

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Dalia Nallely Vázquez Castillo (Nombre del autor de la tesis), mayor de edad, con domicilio ubicado en **Ciudad Madero Tamaulipas**, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada **"Síntesis y caracterización de catalizadores Heterogéneos para su uso en la producción de Biodiesel"** quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se registrará por cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: EL AUTOR Y/O TITULAR, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada **"Síntesis y caracterización de catalizadores Heterogéneos para su uso en la producción de Biodiesel"**, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

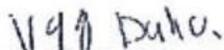
QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de **EL AUTOR Y/O TITULAR**, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA - AUTORIA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a ~~Juani~~ del 10 días del mes de Diciembre de 2020

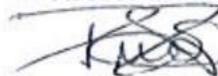
Autor de la Tesis



Dalia Nallely Vázquez Castillo

CVU: 930446

Asesor de la Tesis



Dra. Rebeca Silva Rodrigo

CVU: 6910

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS
PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias de la Ingeniería Química

Presenta

Ing. Dalia Nallely Vázquez Castillo

G12071633

Director de tesis

Dra. Rebeca Silva Rodrigo



"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Cd. Madero, Tam. 04 de diciembre de 2020

OFICIO No. : U.078/20
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. DALIA NALLELY VÁZQUEZ CASTILLO
No. DE CONTROL G12071633
PRESENTE

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

"SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DRA. MÓNICA CRISTINA RODRÍGUEZ PALACIO
VOCAL:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA

DIRECTOR DE TESIS:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA. MÓNICA CRISTINA RODRÍGUEZ PALACIO

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"*

JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo

JAMB 'MCIQ' MACG**



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
JUSTIFICACIÓN.....	2
HIPOTESIS	3
OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 1	5
GENERALIDADES	5
1.1 Biodiesel	5
1.1.2 Biodiesel como alternativa energética	5
1.2 Catalizadores homogéneos.....	6
1.2.1 Catalizadores ácidos homogéneos	6
1.2.2 Catalizadores básicos homogéneos.....	6
1.3 Catálisis heterogénea	7
1.3.1 Catalizadores ácidos heterogéneos	8
1.3.2 Catalizadores básicos heterogéneos.....	8
1.4 Alúmina.....	9
1.4.1 Síntesis de la alúmina.....	13
1.4.2 Alúminas como soporte	15
1.5 Morfología de la alúmina.....	15
1.5.1 Estructura cristalina de γ -Al ₂ O ₃	16
1.5.2 Grupos hidroxilo en superficies de alúmina	18
1.5.3 Sitios ácidos de Lewis en superficies de alúmina.....	19
1.6 Deshidratación de alcoholes	20

1.7 Método sol-gel	21
CAPÍTULO 2	22
ANTECEDENTES	22
CAPÍTULO 3.	24
METODOLOGÍA.....	24
3.1 Síntesis del catalizador.....	25
3.2 Técnicas de caracterización para los catalizadores	29
3.2.1 Área específica (método BET).....	29
3.2.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	30
3.2.3 Difracción de Rayos-X (DRX)	31
3.2.4 Técnica de concentración de sitios ácidos utilizando el método de Espectroscopía de Infrarrojo de Adsorción de Piridina:	32
CAPÍTULO 4	34
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1 Difracción de Rayos X.....	34
4. 2 Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).	40
4.3. Fisisorción de N ₂	45
4.4 Análisis termo gravimétrico.....	49
4.5. FTIR por adsorción de piridina.....	54
CONCLUSIONES	58

ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Descripción	Página
1.1	Estructura enrejada de espinela de la molécula $MgAl_2O_4$	10
1.2	Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio.....	12
1.3	Proceso Sol-Gel.....	15
3.1.	Metodología de la investigación.....	26
3.2	Diagrama del proceso de síntesis del catalizador Al_2O_3	27
3.3.	Diagrama del proceso de síntesis del catalizador $Al_2O_3/(NH_4) H_2PO_4$	29
4.1	Difractograma de los soportes puros por sol gel y comercial.....	33
4.2.	Estructura cúbica centrada caras.....	34
4.3	Difractograma del catalizador de Al_2O_3	35
4.4	Difractograma del catalizador de $Al_2O_3/(NH_4) H_2PO_4$	37
4.5	Difractograma del catalizador de Al_2O_3/H_2SO_4	37
4.6	Difractograma del catalizador de $Al_2O_3/NaOH$	38
4.7	Difractogramas de los soportes puros $\gamma-Al_2O_3$ y $\gamma-Al_2O_3$ comercial Ketjen.....	40
4.8	Espectro de FTIR del soporte gamma alúmina sin dopar.....	41
4.9	Espectro de FTIR de la alúmina fosfatada.....	42
4.10	Espectro de FTIR de alúmina sulfatada.....	45
4.11	Espectro de FTIR de alúmina sódica.....	45
4.12	Isoterma de adsorción de la alúmina pura.....	46
4.13	Distribución de tamaño de poro.....	47
4.14	Isoterma de adsorción-desorción de la Al_2O_3 sol-gel y la Al_2O_3	49
4.15	Termograma del catalizador de $Al_2O_3/(NH_4) H_2PO_4$	50
4.16	DSC del catalizador de $Al_2O_3/(NH_4) H_2PO_4$	51
4.17	Termograma del catalizador de Al_2O_3/NaO	52
4.18	DSC del catalizador de $Al_2O_3/NaOH$	52
4.19	Termograma del catalizador de Al_2O_3/H_2SO_4	53
4.20	DSC del catalizador de Al_2O_3/H_2SO_4	54
4.21	Espectro IR de adsorción de piridina de la alúmina sol-gel.....	55
4.22	Espectro IR de adsorción de piridina de la alúmina comercial.....	55

4.23 Espectros IR del soporte Al ₂ O ₃ preparada por el método sol-gel y Al ₂ O ₃ comercial Ketjen.	56
4.24 Espectro IR del soporte γ -Al ₂ O ₃ preparado por el método sol-gel calcinado y sin calcinar.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

No. Tabla	Descripción	Página
4.1	Tamaño de cristalito.....	32
4.2	Propiedades texturales de los soportes.....	38
4.3	Valores de acidez de los soportes.....	48
4.4	Valores de acidez de la alúmina sol gel.....	54
A.1	Pesos moleculares de los compuestos precursores de Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ /H ₂ SO ₄ ,	65
A3.	Ecuaciones para la síntesis de los soportes.....	65
A.5.	Ecuaciones para la síntesis del catalizador Al ₂ O ₃ con H ₂ SO ₄ al 20%.....	67
A6.	Ecuaciones para la síntesis del catalizador Al ₂ O ₃ con NH ₄ H ₂ PO ₄ al 1%	66
B1.	Bandas características en la alúmina pura.....	68
B2.	Bandas características en la alúmina fosfatada.....	68
B3.	Bandas características en la alúmina sulfatada.	69
B4.	Bandas características en la alúmina sódica.	69

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme guiado en la vida y haberme permitido llegar a hasta este momento tan importante en mi carrera. A mis padres quienes me dieron vida, educación, apoyo y consejos, a mi hermana que siempre estuvo presente alentándome y motivándome. A mis compañeros de estudio, a mis maestros y amigos, quienes sin su ayuda nunca hubiera podido hacer esta tesis. A todos ellos se los agradezco desde el fondo de mi alma.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, doy infinitamente gracias a Dios, por permitirme llegar a esta etapa de mi vida, por darme la fuerza y valor para concluir estos estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada con número 930446 que me permitió realizar los estudios de mi Maestría.

Un agradecimiento especial a la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por haberme aceptado como estudiante a trabajar en su línea de investigación, gracias por la confianza depositada para realizar este proyecto. A mi comité tutorial, la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, la Dra. Mónica Cristina Rodríguez Palacio y al Dr. José Aarón Melo Banda, por la retroalimentación recibida en el momento preciso. A la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre por sus consejos y apoyo.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta por el apoyo en las caracterizaciones de los materiales en la técnica TGA y DSC.

Al Dr. Ricardo García Alamilla por el apoyo en las caracterizaciones de los materiales realizados mediante IR.

A mis compañeros y amigos del laboratorio que han hecho de estancia más agradable. Nadia Dinora Soriano, Sandra Mtz, y la M.C. Mónica Báez Briones. A mis padres y mi hermana (Mayemia Castillo, Guillermo Vázquez, Tania Vázquez) que me han brindado un apoyo incondicional en este trayecto de mi vida ya que sin ellos no me habría sido posible concluir este proyecto.

RESUMEN

Los combustibles fósiles como el diésel y la gasolina han sido indispensables para la vida humana a lo largo de muchos años, sin embargo, son recursos no renovables y las fuentes se están agotando, además de representar un peligro para el medio ambiente debido a la gran cantidad de gases de efecto invernadero que estos liberan durante el proceso de combustión. La transesterificación de aceites vegetales no comestibles es una de las opciones más significativas para la producción de biodiesel, siendo los catalizadores básicos homogéneos los más empleados a nivel industrial, sin embargo, estos catalizadores presentan desventajas asociadas a la separación del catalizador al finalizar la reacción y a la necesidad de etapas de purificación, lo que incrementa los costos del producto final, aumentando los daños al medio ambiente debido a los efluentes consumidos.

Por tal motivo en el presente trabajo se desarrollaron catalizadores ácidos y básicos heterogéneos a partir de tri-sec-butóxido de aluminio y alcohol etílico, con ácido sulfúrico, fosfato de amonio e hidróxido de sodio, con una concentración de 20%, 1% y 20% respectivamente. La síntesis de éstos catalizadores se realizó mediante el método sol-gel, para así obtener un xerogel que posteriormente se sometió a una temperatura de calcinación de 700 °C, obteniendo los catalizadores de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_2\text{PO}_4$, materiales que se infiere que son catalíticamente aptos para la reacción de transesterificación

Los catalizadores obtenidos posteriormente fueron caracterizados para evaluar sus propiedades físicas y químicas mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarrojo, Fisisorción de Nitrógeno, Análisis Termo gravimétrico y Espectroscopia Infrarrojo por adsorción de piridina.

. La incorporación de cada uno de los dopantes modificó sus propiedades de texturas como es el tamaño del cristalito, aumentando notoriamente la cristalinidad al ser dopado con el hidróxido de sodio en comparación con los otros dos compuestos. Al dopar la alúmina con el ion fosfato y el ion sulfato, los átomos de dopaje fueron incorporados a la estructura de la

alúmina y generando estructuras con iones de aluminio con simetría tetraédrica, produciendo una interacción de alúmina dopante que estabilizó la estructura de la alúmina. De acuerdo con la técnica de fisisorción de nitrógeno ésta presenta un área específica de $282 \text{ m}^2/\text{g}$ que con respecto a lo reportado en literatura y comparándolo con la alúmina comercial, representa un área favorable demostrando así que la vía sol- gel es un camino óptimo para su preparación, favoreciendo así, la conversión de reactivos a productos durante la reacción de transesterificación.

ABSTRACT

Fossil fuels such as diesel and gasoline have been indispensable for human life for many years, however, they are non-renewable resources and the sources are being depleted, in addition to representing a danger to the environment due to the great amount of greenhouse gases that they release during the combustion process. The transesterification of inedible vegetable oils is one of the most significant options for the production of biodiesel, with homogeneous basic catalysts being the most widely used at an industrial level, however, these catalysts have disadvantages associated with the separation of the catalyst at the end of the reaction and the need for purification stages, which increases the costs of the final product, increasing the damage to the environment due to the effluents consumed.

For this reason, in the present work, heterogeneous acid and basic catalysts were developed from aluminum tri-sec-butoxide and ethyl alcohol, with sulfuric acid, ammonium phosphate and sodium hydroxide, with a concentration of 20%, 1% and 20% respectively. The synthesis of these catalysts was carried out using the sol-gel method, in order to obtain a xerogel that was subsequently subjected to a calcination temperature of 700 ° C, obtaining the catalysts of $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_2\text{PO}_4$, materials that are inferred to be catalytically suitable for the transesterification reaction.

The catalysts obtained later were characterized to evaluate their physical and chemical properties by means of the techniques of X-ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Nitrogen Physisorption, Thermogravimetric Analysis and Infrared Spectroscopy by pyridine adsorption.

The incorporation of each of the dopants modified their textural properties such as the size of the crystallite, notably increasing the crystallinity when doped with sodium hydroxide compared to the other two compounds. By doping the alumina with the phosphate ion and the sulfate ion, the doping atoms were incorporated into the structure of the alumina and generating structures with aluminum ions with tetrahedral symmetry, producing a doping alumina interaction that stabilized the structure of the alumina. According to the nitrogen

physisorption technique, it presents a specific area of 282 m² / g, which, compared to what is reported in the literature and compared to commercial alumina, represents a favorable area, thus demonstrating that the sol-gel route is an optimal path. for its preparation, thus favoring the conversion of reagents to products during the transesterification reaction.

INTRODUCCIÓN

Entre los grandes problemas que enfrenta la sociedad en la actualidad se encuentra la contaminación ambiental y entre sus principales causas destaca el uso excesivo de combustibles fósiles, como el diésel y la gasolina que han sido utilizados a lo largo de muchísimos años por la humanidad.

La razón por la que éstos representan un daño al medio ambiente es que mediante el proceso de combustión generan una gran cantidad de gases de efecto invernadero como óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, dióxidos de carbono, entre otros que éstos a su vez contribuyen al calentamiento global, además no hay que olvidar que estos son recursos no renovables por lo que no es tanto el tiempo estimado para que estos se agoten.

Es por este motivo que se han ido buscando nuevas alternativas para sustituir este tipo de combustibles, entre los que destaca el biodiesel que es un líquido que se obtiene a partir de aceites, vegetales, grasas animales, la biomasa de algunos microorganismos unicelulares y de aceites comestibles. Es técnicamente competitivo y puede ayudar a mejorar la calidad del medio ambiente ya que es un líquido biodegradable.

La forma más común para obtener el biodiesel es mediante una reacción de transesterificación, lo que significa que el glicerol contenido en los aceites es sustituido por un alcohol ante la presencia de un catalizador. Los catalizadores más utilizados a nivel industrial son los homogéneos, como el hidróxido de sodio y el ácido sulfúrico, sin embargo, estos presentan ciertas desventajas como la difícil separación del catalizador al finalizar la reacción, los costos que esto general y el no poder reutilizar el catalizador al finalizar la reacción. Los catalizadores soportados han demostrado ser altamente competitivos, su principal propósito es conseguir una buena dispersión de la fase activa y buena estabilidad contra la sinterización, en lo que respecta a la estabilidad de su estructura ya que puede prepararse con una amplia gama de propiedades texturales. A modo de ejemplo la alúmina que es uno de los soportes más altamente empleados a nivel industrial,

Por tanto, en los últimos años se ha prestado particular atención en el estudio de éste tipo de catálisis. En este trabajo se plantea sintetizar cuatro catalizadores heterogéneos utilizando gamma alúmina como soporte principal, tratándose de alúmina pura, alúmina sulfatada, alúmina sódica y alúmina fosfatada, esperando que estos cuenten con las propiedades

adecuadas para favorecer a la reacción de transesterificación y se pueda llegar a un rendimiento óptimo en la obtención biodiesel. Los cuatro catalizadores serán caracterizados mediante distintas técnicas que serán mencionadas más a detalle en lo que procede al trabajo, esto con el fin de poder evaluar sus propiedades físicas y químicas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los combustibles denominados fósiles o tradicionales, constituyen un alto porcentaje de fuentes de energía utilizadas por la sociedad. Una de las principales causas de la contaminación del aire es la quema de combustibles fósiles, al efectuarse la combustión de éstos, se liberan gases como dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos aromáticos, óxidos de azufre, los cuales son dañinos para el medio ambiente. Por lo que se puede decir que su extracción y combustión aumentan la proporción de gases de efecto invernadero. Su procesado también libera gases tóxicos que no sucede con los combustibles obtenidos de la biomasa.

Además de todo esto, los combustibles fósiles, son recursos no renovables, por lo que al acabarse éstos, se requerirá sustituirlos con fuentes nuevas de energía, ya que constituyen una parte muy importante para la sociedad. Debido a esto se han estado buscando otras alternativas como la obtención de biocombustibles provenientes de recursos renovables.

En el presente trabajo se van a preparar cuatro catalizadores heterogéneos de alúmina (pura, sufaltada, fosfatada y sódica) que la literatura reporta que pueden ser eficientes en la reacción de transesterificación y posteriormente evaluar sus propiedades fisicoquímicas mediante distintas técnicas de caracterización.

JUSTIFICACIÓN

La presente investigación se enfocará en el estudio y la preparación de catalizadores ácidos-básicos heterogéneos, que puedan ser utilizados en la obtención de biodiesel mediante una reacción de transesterificación. El tema de los combustibles biodegradables, como el biodiesel se ha hecho muy popular debido a las grandes ventajas que este presenta en el sector ambiental, ya que al ser un biocombustible más limpio que se obtiene a partir de lípidos

naturales ayuda a reducir la contaminación generada por los combustibles fósiles (gases de efecto invernadero como CO₂, SO₂, CO o HC), los cuales representan el 80% de la energía utilizada en el mundo.

El catalizador heterogéneo usado en la reacción de transesterificación está ganando ventaja ante catalizador homogéneo, debido a la fácil separación de la mezcla al final de la reacción, lo que reduce costos en comparación con una reacción homogénea, a la fácil recuperación del catalizador que permite volver a utilizarlo, además de que son robustos a temperaturas altas y por consiguiente permite trabajar a temperaturas muy diversas por lo que mejora la velocidad de reacción y su rendimiento final.

El soporte de la alúmina, especialmente el de la forma gamma se emplea ampliamente en el sector industrial y presenta muy buenos resultados en la reacción de transesterificación, debido a que presenta una alta área superficial específica, un tamaño de partícula pequeño y actividad catalítica en su superficie, una alta basicidad puede favorecer la reacción de transesterificación, por lo que van a ser probado catalizadores tanto básicos como ácidos para posteriormente analizar sus propiedades fisicoquímicas mediante diferentes técnicas de caracterización.

Por todo lo mencionado anteriormente, se considera importante el enfoque de investigación al estudio de nuevos catalizadores heterogéneos ácidos y/o básicos soportados en gamma alúmina para la producción de biodiesel y de esta manera apoyar el cuidado de la contaminación ambiental para un futuro más sostenible.

HIPOTESIS

En el presente trabajo se pretende obtener cuatro catalizadores heterogéneos ácidos y básicos de alúmina pura, sulfatada, fosfatada y sódica, que en base a sus propiedades fisicoquímicas puedan ser empleados en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar catalizadores heterogéneos ácidos y básicos para la obtención de biodiesel y evaluar sus propiedades fisicoquímicas mediante diferentes técnicas de caracterización para su posterior uso en la reacción de transesterificación

Objetivos específicos

Preparar catalizadores de alúmina pura, sulfatada, fosfatada y sódica mediante el método sol-gel.

Evaluar las propiedades texturales de los catalizadores obtenidos mediante la técnica de Área específica (método BET).

Determinar las estructuras de las moléculas de los catalizadores obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

- Determinar la cristalinidad de los catalizadores obtenidos mediante la técnica de Difracción de rayos-X (DRX).
- Evaluar la acidez de los catalizadores obtenidos utilizando el método de Espectroscopia de Infrarrojo de Adsorción de Piridina

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 Biodiesel

El biodiesel se puede definir cómo un combustible alternativo obtenido a partir de grasas animales, aceites vegetales, ya sean sin usar o quemados. Dicha obtención se realiza por una reacción química llamada transesterificación u otro proceso que se denomina esterificación.

El producto final está mezclado con un alcohol (por lo regular metanol) y puede ser usado en vehículos ya sea en ciertas proporciones diésel-biodiesel o haciendo ciertas modificaciones al motor sí que quiere usar solo ^[1]

La fabricación de biodiesel es sencilla, y no responde a economías de escala: Se parte de un aceite vegetal, o grasa animal, a los que se somete a un proceso de transesterificación. Como resultante de este proceso se obtiene biodiesel, y un subproducto conocido como glicerol. Este último se utiliza como desengrasante, aceite soluble para máquinas y herramientas, alimento balanceado, jabón, edulcorante, o para la obtención de glicerina. La transesterificación se logra mezclando el aceite vegetal, o la grasa animal, con un alcohol liviano y un catalizador. Al cabo de un tiempo de reposo, se separan por decantación el biodiesel, y el glicerol. Si fue correctamente elaborado, el biodiesel que se obtiene solo requiere filtrado antes de ser usado. Se lo puede almacenar igual que el diésel. ^[2]

1.1.2 Biodiesel como alternativa energética

Actualmente, todas las formas de producir energía tienen algún efecto sobre el ambiente, sin embargo, hay algunas que pueden perjudicar menos que otras, tal es el caso de los biocombustibles como el biodiesel que es biodegradable, no tóxico y con bajo perfil de emisiones contaminantes. Tiene una alta densidad energética (alto poder calorífico), pueden ser manejados, transportados y almacenados de manera simple, pues es líquido, no es inflamable ni explosivo; es el único combustible líquido que la naturaleza ofrece directamente, sin que sean necesarios procesos complejos y onerosos de transformación o acondicionamiento ^[3].

El biodiesel es 100% biodegradable, y su toxicidad es inferior a la de la sal de mesa. Su combustión genera, de acuerdo con el precursor que se utilice, un olor similar al de las galletas dulces, o al de las papas fritas. El alcohol se utiliza en una proporción del 15 al 25%, y el catalizador es menos del 1.5% del volumen procesado. Preferentemente se utilizan alcoholes metílicos o etílicos, e hidróxidos de sodio o de potasio. El glicerol que se obtiene puede venderse tal cual, transformarse en otros productos de mayor valor agregado, o ser refinado para obtener glicerina. La venta del glicerol generalmente cubre el costo del alcohol, catalizador, la electricidad, y la mano de obra. Debido a todas estas ventajas se está considerando una alternativa contra la contaminación ambiental y como alternativa energética para sustituir a los combustibles fósiles. ^[4]

2. Catalizadores homogéneos

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 necesitan un tratamiento previo para llevar a cabo la transesterificación, además de que necesitan un tratamiento posterior para eliminar restos del catalizador ^[5].

1.2.1 Catalizadores ácidos homogéneos

La catálisis homogénea para la producción de biodiesel a nivel industrial se ha desarrollado utilizando usualmente ácido sulfúrico (H_2SO_4), esta práctica ha mostrado la desventaja de la corrosión producida a los equipos implicados en el proceso ^[6, 7]. Debido a esto, se han utilizado con mayor frecuencia los catalizadores básicos como el hidróxido de sodio (NaOH) en niveles que van de 0.75 a 1.5 % en peso ^[8].

1.2.2 Catalizadores básicos homogéneos

Los catalizadores básicos homogéneos proporcionan velocidades de reacción mayores que los catalizadores heterogéneos. Sin embargo, los procesos de separación son considerablemente costosos debido a que tienden a formar emulsiones y requieren del uso de

1 a 6 % en peso de catalizador para alcanzar buenos rendimientos (hasta un 98 %) [9, 10]. Cuando se utilizan estos catalizadores se debe tener control en las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad de catalizador básico, para reducir al máximo la saponificación. Los catalizadores básicos se utilizan a temperaturas que suelen estar entre 40 y 75 °C [11, 12]. Los catalizadores básicos como hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH) comúnmente se utilizan para la producción de biodiesel. La ventaja al utilizar KOH en relación con el NaOH es que la glicerina resultante del proceso es menos tóxica, lo que ha permitido el uso de este subproducto para producir fertilizantes artificiales [13, 14].

1.2 Catálisis heterogénea

Los catalizadores heterogéneos se clasifican en dos grupos: ácidos y básicos. Algunos estudios recientes se han enfocado en la viabilidad técnica y económica para la producción de biodiesel a través de transesterificación heterogénea [15]. Es importante señalar que los catalizadores heterogéneos pueden ser diseñados para dar una mayor actividad y selectividad en diversas reacciones y en el caso de la producción de biodiesel, ayudan a llevar a cabo la esterificación y transesterificación al mismo tiempo. Estos catalizadores pueden ser incorporados en un reactor de flujo continuo ayudando a optimizar el proceso de obtención de biodiesel, ésta importante ventaja ayuda a minimizar los costos de separación y purificación del biocombustible. Además, que los catalizadores heterogéneos tienden a separarse fácilmente del producto y en algunas ocasiones pueden reutilizarse. A continuación, se presenta algunos factores por los cuales se prefiere utilizar catalizadores heterogéneos. [16, 17]

- Después de la reacción el catalizador puede ser recuperado.
- Es posible utilizar en operación continua la metodología del proceso.
- Bajo costo del catalizador.
- Es posible reutilizar el catalizador

Generalmente los catalizadores heterogéneos están compuestos por óxidos de metales alcalinotérreos, los cuales son solubles en solventes orgánicos, También pueden ser algunos metóxidos los cuales producen una mínima cantidad de jabones. Otro tipo de catalizadores

heterogéneos pueden ser: resinas de intercambio iónico y compuestos metálicos soportados sobre alúmina o sílice [18, 19].

1.3.1 Catalizadores ácidos heterogéneos

En la catálisis heterogénea son importantes una serie de parámetros de funcionamiento tales como: temperatura, cantidad del catalizador, agitación, relación molar alcohol-aceite, la presencia de impurezas y el tiempo de reacción. En la catálisis ácida heterogénea además de los factores anteriormente mencionados se tiene que tener un catalizador con superficie hidrofóbica, con una alta concentración de sitios ácidos y un sistema interconectado de poros [98]. En los procesos de obtención de biodiesel utilizando catalizadores ácidos heterogéneos se han manejado tiempos de reacción de 0.5 a 5 h, presiones que van desde 0.1 a 5 MPa y temperaturas que pueden variar entre 30 y 200 °C [58-62]. Una desventaja de los catalizadores ácidos heterogéneos es que se pueden obtener porcentajes de conversión bajos de hasta 26 %, debido a una pobre actividad catalítica, pero esto se puede contrarrestar con el aumento de la temperatura de reacción [20]. Algunas ventajas del uso de catalizadores ácidos heterogéneos son:

- Las reacciones de esterificación y transesterificación se producen simultáneamente.
- Se favorece a la eliminación de agua en la etapa de lavado de biodiesel.
- La separación entre el catalizador y el producto se lleva a cabo fácilmente.
- Los porcentajes de conversión con catalizadores ácidos heterogéneos pueden llegar a ser mayores del 95% [21, 22].

1.3.2 Catalizadores básicos heterogéneos

Las zeolitas básicas y óxidos de metales alcalinotérreo son algunos catalizadores básicos que se han desarrollado para la producción de biodiesel. El óxido de calcio (CaO) ha llamado la atención debido a su alta basicidad, baja solubilidad en metanol y la posibilidad de ser obtenido a partir de la calcinación de piedra caliza e hidróxido calcio. Usando CaO, aceite de soya y metanol se han obtenido rendimientos de hasta un 93 % de ésteres metílicos después de 1 h de reacción a una temperatura de reflujo de 60 °C [23].

1.3 Alúmina

La alúmina es el soporte más ampliamente usado debido a que no es caro, es estructuralmente estable y porque este puede ser preparado con una amplia variedad de tamaños de poros y distribuciones de tamaño de poro. Los materiales comerciales están disponibles con áreas específicas en el rango de 100 a 600 m² /g hacia abajo para alúmina esencialmente no porosa. Un número de diferentes fases cristalinas pueden existir. A pesar de un estudio detallado y extenso, métodos de control de estructuras finales no están completamente comprendidos, y la preparación de alúminas para propósitos catalíticos todavía involucra el arte considerable respecto a la precipitación, añejamiento, secado y calcinación.

Las alúminas son generalmente preparadas por deshidratación de varios hidróxidos de aluminio, pero incluso si el hidróxido es un gel, este es fácilmente convertido a una forma cristalina en el añejamiento o calentamiento. La forma cristalina particular obtenida depende más bien de una manera complicada en tiempo – temperatura – historia ambiental para el cual el hidróxido es sujeto, y de esta manera puede ser difícil de controlar, especialmente a gran escala.

Las alúminas pueden también contener varias cantidades de impurezas, tales como el sodio y el hierro, tal como el resultado del proceso de preparación. Para usos catalíticos estas impurezas son perjudiciales, y los fabricantes de catalizadores o sus proveedores pueden sufrir al hacer una alúmina de muy alta pureza por un proceso especial empezando con un aluminio metálico de alta pureza o componentes con aluminio. Tales alúminas son varias veces más costosas que las alúminas preparadas de la bauxita y son usados mayormente para reformación catalítica.

Lo más importante de las alúminas para el uso como soportes son las alúminas de transición. La gama alúmina (γ -Al₂O₃) es la de mayor interés desde que esta tiene una alta área específica y es relativamente estable sobre el rango de temperatura de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas. La eta alúmina (η -Al₂O₃) ha sido de interés en el pasado debido a que esta es inherentemente más ácida que la gama alúmina (γ -Al₂O₃), por lo tanto, llegó a ser un soporte útil en la reformación catalítica. En el presente, sin embargo, la acidez en la reformación catalítica es más precisamente controlada por la adición de cantidades por

minuto de un cloruro en agua sobre un catalizador basado en gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), y hoy en día existen pocos usos para la eta alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Ambas alúminas de transición, tanto la gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como la eta alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) tienen una forma cristalográfica en la cual los átomos de oxígeno son ordenados similarmente como en la espinela de la molécula MgAl_2O_4 , pero la forma eta es más distorsionada que la forma gama, como se muestra en la figura 1.1.

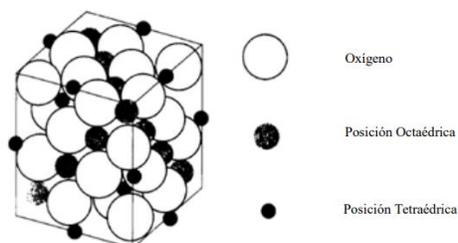


Figura 1.1 Estructura enrejada de espinela de la molécula MgAl_2O_4 . [24, 25]

Todos los iones de oxígeno en la estructura de espinela son equivalentes, formando un arreglo cúbico empaquetado cerrado. Los iones de oxígeno son mucho más grandes que los cationes, y el último ajuste en dos tipos de brechas, octaédricas (rodeada por seis átomos) y tetraédrica (rodeada por cuatro átomos), que existen entre los iones de oxígeno en la estructura. Un gran número de óxidos mixtos existen en la estructura de espinela, la cual es expresada en la forma general $\text{MIIM}_2\text{IIIIO}_4$. Algunos óxidos simples también forman esta estructura, por ejemplo, Mn_3O_4 , Fe_3O_4 y CO_3O_4 .

Cristalográficamente, la relación atómica de metal total a los átomos de oxígeno es 3:4 para una espinela, pero sólo 2:3 para alúmina, lo cual en una verdadera estructura de espinela podría ser pensado como “ AlAl_2O_4 ”. Por lo tanto, para una alúmina tanto eta como gama, una porción de brechas metálicas están vacías y hay varios grados de desorden. Esto puede ser una razón por la mayor solubilidad y formación de componentes entre los cationes metálicos pesados y la gama alúmina que entre los cationes metálicos pesados y la sílice, lo cual ocurre hasta el calentamiento.

En particular, los aluminatos y estructuras de tipo espinela pueden ser formados entre la gama alúmina y un catalizador soportado en éste. Estos componentes de superficie pueden tener muy poca actividad catalítica. Los aluminatos reaccionan más fácilmente con otras especies presentes durante un cambio de fase, un fenómeno que parece ser observado para sólidos en general y es en ocasiones denominado el efecto Hedvall. La absorción por

infrarrojo revela la existencia de al menos cinco tipos de grupos OH, las propiedades de los cuales dependen de su ambiente inmediato. Sobre el calentamiento, el agua es desprendida, dejando tras el dominio de óxidos y grupos oxidrilo. Esta irregularidad estadística es la fuente de las distribuciones de carga y por lo tanto de variaciones en la acidez.

La figura 1.2, muestran las principales secuencias de transformación que pueden ocurrir sobre el calentamiento de alúminas hidratadas. La gama alúmina es formada de la bohemita (AlOOH), también denominada alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) monohidratada, o de la pseudobohemita. La bohemita a su vez puede ser formada de la gibsite [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$] u otra forma cristalina del hidróxido de aluminio (por ejemplo, la bayerita o $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$., también denominada nostrandita).

El conjunto de condiciones requeridas es tal que se favorezca una transformación hidrotérmica en lugar de un proceso de secado o calcinación. Esto es críticamente relatado a la presión parcial de vapor de agua en la localización donde la transformación toma lugar. La conversión a bohemita es por lo tanto favorecida por un ambiente húmedo, presión superatmosférica, una velocidad de calentamiento rápida, y tamaños de partícula grandes.

Las últimas dos condiciones de operación minimizan la tasa promedio de pérdida de agua por difusión desde la partícula. A presiones bajas, la rho alúmina ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) puede ser formada (también a veces denominada como alúmina rehidratable), que puede ser convertida por rehidratación a pseudobohemita. La pseudobohemita, también denominada como bohemita gelatinosa, tiene un patrón de rayos X similar a la bohemita, pero tiene un alto contenido de agua.

Esta es una elección frecuente como un precursor para la preparación de soportes de catalizadores, comparado a la bohemita, esta puede ser convertida a gama alúmina a bajas temperaturas ($300\text{ }^\circ\text{C}$ vs $450\text{ }^\circ\text{C}$) y la gama alúmina formada puede ser muy estable a esas temperaturas.

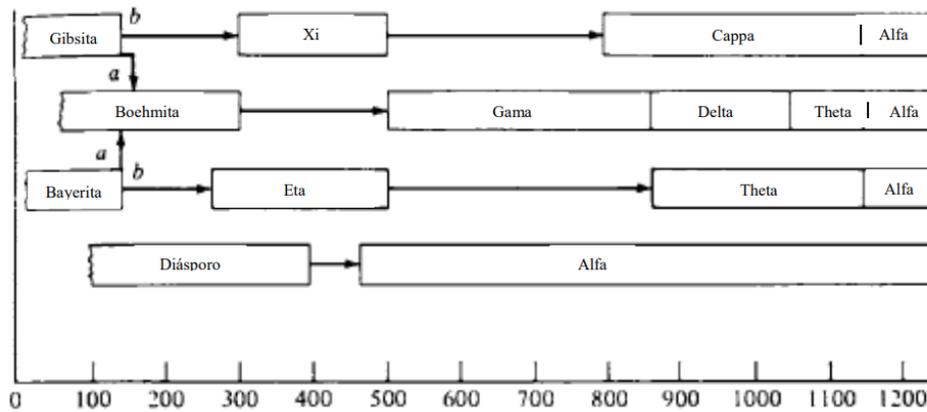


Figura 1.2 Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio. [24, 25]

Las interconversiones entre las diferentes fases de la alúmina pueden ocurrir más o menos durante las diferentes etapas de precipitación, añejamiento, secado, y calcinación, la mayoría de las alúminas comerciales consisten de una mezcla de fases. Esto es usualmente de una importancia secundaria, pero esto no es sorprendente que las alúminas suministradas por diferentes fabricantes pueden ser encontradas que varíen considerablemente en su comportamiento como soportes de catalizadores, en maneras que puede ser difícil relacionarlas a diferencias identificables.

Por muchos propósitos, la forma actual de la alúmina es menos importante que el área específica y la distribución de tamaño de poro. Estos son determinados por varios factores.

En primera instancia, estos son el tamaño de partícula de cristalitos en un precipitado, y su aglomeración. El último puede ser afectado por peptización (control de dispersión por variación del pH), añejamiento, etc. La manipulación mecánica y métodos de secado y calcinación son muy importantes. La calcinación controlada o tratamiento hidrotérmico pueden eliminar la mayoría de los poros finos sin pérdida excesiva de área.

La gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tiene una alta área específica (típicamente alrededor de 100 a 600 m^2/g). Además de calentarse hasta 850 °C, ya sea para uso o regeneración, se convierte en delta alúmina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Cerca de la temperatura de 1100 °C esta es convertida a la forma theta alúmina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cual entonces va a alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con colapso de la estructura y la formación de un material denso con baja área específica. La forma theta puede ser estabilizada por la adición de óxidos de tierras raras u otros aditivos. La naturaleza de varios aditivos e impurezas presentes en el ambiente pueden tener un efecto marcado en la

estabilidad a alta temperatura. Termodinámicamente, la forma hexagonal de la alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) es la forma estable en todas las temperaturas, y las estructuras tales como γ , η , etc., son frecuentemente referidas como alúminas de transición. Estas no son estructuras hidratadas, y son más o menos cristalinas.

Para muchas reacciones, la temperatura máxima alcanzada en el reactor o sobre la regeneración no excede de 500 °C a 600 °C. La forma gama alúmina generalmente tiene una buena estabilidad bajo estas condiciones. Para algunas aplicaciones, tales como el control de contaminación, donde las reacciones de oxidación a muy altas temperaturas son requeridas, los soportes catalíticos que son razonablemente estables a temperaturas altas como 1000 °C pueden ser necesarias.

Las alúminas formadas a temperaturas cercanas a 300 °C o más no están hidratadas, pero contienen pequeñas cantidades de agua en su constitución, lo cual es gradualmente liberada en el calentamiento a temperaturas altas. La conversión de grupos OH en agua en el calentamiento deja atrás una estructura con átomos de aluminio expuestos que se comportan como un ácido de Lewis. Las alúminas de alta área de interés como soportes típicamente exhiben una intrínseca acidez débil, lo cual puede ser mejorada por rastros de impurezas comunes tales como cloruros, óxidos de hierro, o sulfatos, estos pueden ser encontrados en alúminas producidas por el proceso de Bayer. La acidez más fuerte puede ser producida mediante la incorporación deliberada de halógenos tales como cloruros o fluoruros en la estructura para catalizar la reacción de varios hidrocarburos como en la reformación catalítica. Entre los nuevos métodos de preparación de la gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la síntesis sol gel es un método de particular interés, ya que este método permite la preparación de la gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tanto con un área específica alta y grandes tamaños de poro, siempre que los parámetros de preparación como la temperatura y la proporción de los reactantes se elijan correctamente [24, 25].

1.4.1 Síntesis de la alúmina

Para obtener alúminas de estructuras mesoporosas se recurre a la metodología sol-gel para la obtención de materiales más limpios y resistentes. El proceso sol-gel proporciona una alternativa de preparación de películas delgadas, vidrios, y materiales catalíticos. Partiendo

de un precursor molecular, se puede obtener una cadena de un óxido mediante reacciones de polimerización. Estas reacciones ocurren en solución y el término “sol-gel” se refiere a la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos húmedos, independientemente de la forma final del producto. Este es un proceso en multietapas que involucra procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, polimerización, secado y densificación. El proceso puede iniciar a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o solventes orgánicos en agua o solventes orgánicos.

El método se inicia usando como precursores compuestos organometálicos, los alcóxidos son la clase de precursores más ampliamente utilizados en el método sol-gel. En la figura 1.3 se presenta un esquema del método sol-gel.

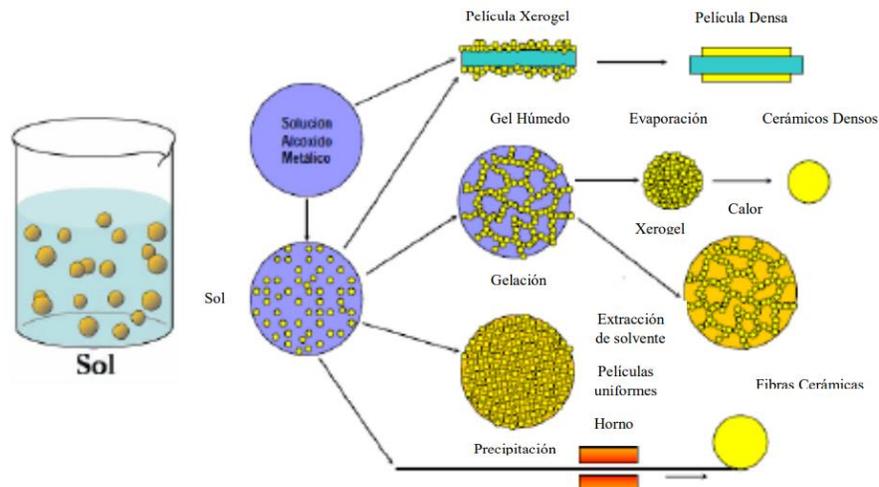


Figura 1.3 Proceso Sol-Gel. [18]

- 1- Hidrólisis: Se inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente. La reacción sucede porque un ión hidroxilo se une al átomo metálico cuando el alcóxido reacciona con el agua.
- 2- Polimerización: En esta etapa ocurren reacciones de condensación entre moléculas adyacentes en las cuales son eliminados H_2O y $R-OH$.
- 3- Gelación: Las cadenas de polímeros se unen para formar cadenas en tres dimensiones.
- 4- Secado: El agua y alcohol son removidos del sistema a temperaturas moderadas ($<100^\circ C$).

- 5- Deshidratación: Para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada son necesarias temperaturas entre 400 °C a 800 °C.
- 6- Densificación: Las temperaturas típicamente alrededor de los 1000 °C ocasionan la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso.

La síntesis de la gama alúmina en el presente trabajo se realizará utilizando el método sol-gel, ya que este método ofrece varias ventajas en comparación con otros métodos, tales como: mayor homogeneidad, alta pureza, menores temperaturas de procesamiento, menores tiempos de reacción, distribución más uniforme en sistemas de multicomponentes, fácil preparación de capas delgadas, mejor control morfológico y de tamaño de partícula en la síntesis de polvos.

1.4.2 Alúminas como soporte

Las alúminas son muy buenos soportes de catalizador debido a su capacidad para dispersar la fase soportada, su alta estabilidad térmica (dependiendo de la fase cristalina) y su precio moderado. La capacidad de dispersarse está asociada con el carácter ácido básico de las superficies de Al_2O_3 . La impregnación o deposición de la fase activa, o de su precursor, sobre la superficie de soporte es una verdadera reacción química. La alúmina, con sus grupos OH de superficie muy estables, su acidez de Lewis y la muy alta polaridad de los pares ácido-base superficiales, proporciona sitios específicos para anclar especies catiónicas, aniónicas y metálicas ^[26].

1.4 Morfología de la alúmina

Han sido reportadas un gran número de diferentes tipos de alúminas polimorfas. Las alúminas amorfas, denominadas como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o a veces $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, también se pueden preparar mediante reacciones convencionales en fase líquida ^[27], mediante la descomposición de algunos hidróxidos, o mediante procedimientos sol-gel destinados a la preparación de materiales mesoporosos. En varios casos, los espectros IR ^[28], y Raman han demostrado que las alúminas amorfas pueden contener impurezas procedentes de los precursores; por ejemplo, se han encontrado iones oxalato en alúmina amorfa anódica. Los espectros IR

también han indicado la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las alúminas amorfas. La adsorción de moléculas de sonda básicas como la piridina reveló la presencia de sitios ácidos de Lewis de resistencia media, mientras que faltan los sitios ácidos fuertes de Lewis típicos de las alúminas de transición [29, 30].

El análisis de la región de las vibraciones esqueléticas en los espectros de una muestra preparada por síntesis de combustión sugiere que la coordinación predominante de los iones Al_3^+ es superior a cuatro veces [31]. Una serie de investigaciones recientes de muestras preparadas de manera diferente coinciden en que, además de los iones tetra y hexacoordinados, los iones Al_3^+ pentacoordinados a menudo pueden estar presentes e incluso ser predominantes [32, 33]. Las muestras de alúmina amorfa pueden exhibir diversos grados de desorden, dependiendo de las condiciones de preparación [34].

Las alúminas amorfas tienen una estabilidad térmica moderada en atmósferas secas, es decir, hasta temperaturas de menos de 700 C. Sin embargo, se informa que la estabilidad térmica de la alúmina amorfa aumenta significativamente con la disminución del tamaño de partícula [35]. Tras el tratamiento hidrotérmico, tienden a convertirse fácilmente en bayerita, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [36, 37].

Las alúminas amorfas parecen tener solo una actividad moderada como catalizadores ácido-base [38]. Sorprendentemente, se ha informado que tienen propiedades redox [39]. En resumen, las alúminas amorfas hasta ahora no han mostrado una alta actividad para ninguna reacción catalítica, y debido a su limitada estabilidad estructural, también se espera que tengan poca estabilidad como catalizadores. Sin embargo, pueden servir como materiales de referencia en el campo de la catálisis.

Se informa que varias alúminas mesoporosas tienen paredes amorfas [40], pero el material de la pared puede cristalizarse en condiciones apropiadas.

1.5.1 Estructura cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Como se indicó anteriormente, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es, por definición, el producto sólido de la descomposición de la bohemita, el oxihidróxido denotado como $\gamma\text{-AlOOH}$. Desde la investigación inicial de Verwey [45] y el trabajo posterior de Lippens y de Boer [41], la estructura de γ -alúmina se ha descrito convencionalmente como una espinela cúbica

defectuosa (o no estequiométrica). La estructura de espinela cúbica (Figura 3.9) es típica de los compuestos con estequiometría AB_2O_4 y pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y el número de unidades de fórmula en la celda unitaria, Z , es 8. La estructura se caracteriza por una subcapa reticulada cúbica (ccp) de aniones de óxido, con iones A_2^+ y B_3^+ que ocupan huecos tetraédricos (Td) y octaédricos (Oh), con las posiciones Wyckoff 8a y 16d respectivamente.

Los iones Al_3^+ ocupan parcialmente los sitios Td (8a) y Oh (16d) y, debido a que algunas de las posiciones de cationes permanecen vacantes, $\gamma-Al_2O_3$ se considera una espinela defectuosa. Los porcentajes de cationes en las posiciones Td y Oh pueden variar teóricamente en un rango significativo. Los valores extremos que se pueden alcanzar son posiciones de 25% Td y 75% Oh si los sitios exclusivamente Td están vacantes, o posiciones de 37.5% Td y 62.5% Oh si los sitios exclusivamente Oh están vacantes. Las investigaciones sobre la distribución de cationes y vacantes en modelos tipo espinela de $\gamma-Al_2O_3$ sugieren que las estructuras de espinela con sitios octaédricos vacantes deberían ser más estables que las estructuras con sitios tetraédricos vacantes [42, 43].

La posición de los cationes de aluminio se puede determinar experimentalmente mediante espectros de RMN ^{27}Al (Figura 3.8) y mediante análisis de Rietveld de patrones de dispersión de neutrones y rayos X [44]. Los resultados indican que en $\gamma-Al_2O_3$, 25–33% de todos los iones Al_3^+ están en posiciones tetraédricas, mientras que el resto está casi exclusivamente en posiciones octaédricas, con algunos iones Al_3^+ en cinco veces [45, 46] o coordinación tetraédrica altamente distorsionada.

En principio, la desviación de la estequiometría de cationes de la estructura de la espinela podría compensarse con la presencia de protones y (un número menor de) Al_3^+ , como una solución alternativa a la presencia de Al_3^+ y vacantes. De hecho, como señaló Soled [47], las superficies de $\gamma-Al_2O_3$ siempre están en gran parte hidroxiladas, y la deshidroxilación solo se logra a una temperatura tan alta que ya se está produciendo la transformación de fase a $\theta-Al_2O_3$ o $\alpha-Al_2O_3$.

La estructura denominada "espinela de hidrógeno" es otra posibilidad que se propuso sobre la base de mediciones espectroscópicas [48] y respaldada por resultados de química computacional [49, 50]. En la espinela de hidrógeno, los protones ubicados en la masa equilibran la deficiencia de cationes de $\gamma-Al_2O_3$ con respecto a la estequiometría de la espinela. Se han propuesto estructuras adicionales en la literatura.

Los resultados de varios análisis, incluido el refinamiento de Rietveld de los patrones XRD, sugieren que una fracción de los cationes de aluminio puede ocupar "posiciones no espinelas" ^[51], específicamente los sitios de la red de óxido de ccp que están desocupados en espinelas estequiométricas. Estos sitios sin espinela son otros sitios con coordinación Td (8b y 48f) u Oh (16c). La estructura de la mayoría de las muestras de γ -Al₂O₃ en realidad parece estar distorsionada tetragonalmente ^[52], por lo que la distorsión disminuye al aumentar la temperatura ^[53].

En los últimos años, se utilizaron métodos modernos de química teórica para abordar el problema de la estructura de γ -Al₂O₃. Digne y col. y Krokidis y col., ^[54] propusieron un modelo de estructura caracterizado por un retículo de óxido de ccp distorsionado ortorrómbicamente y posiciones catiónicas sin espinas, con un 25% de los iones Al₃₊ en posiciones tetraédricas y sin vacantes estructurales. Según los cálculos de estos autores, esta estructura no espinela debería ser más estable que las posibles estructuras tipo espinela.

Además, la mayoría de los autores en la actualidad tienden a excluir explícitamente la estructura de "espinela de hidrógeno", que, según los cálculos, es menos estable que otras estructuras. Sin embargo, la diferencia de energía libre puede ser muy pequeña (unidad de fórmula 0–0.2 eV / Al₂O₃) ^[55].

Las variaciones en la estabilidad termodinámica de la estructura en masa no son necesariamente lo suficientemente significativas como para determinar cuál de los polimorfos existe en condiciones particulares. Recientemente se hizo evidente que la contribución de la superficie a la energía total y, por lo tanto, la estabilidad es mayor que la del volumen, siempre que los cristalitos sean pequeños (es decir, en el caso de polvos finos). Además, las transformaciones de fase pueden proceder tan lentamente que la cinética puede tener un papel más destacado que la estabilidad termodinámica para determinar cuáles de los polimorfos de alúmina existen realmente.

1.5.2 Grupos hidroxilo en superficies de alúmina

Los espectros IR de las alúminas amorfas muestran la presencia de grupos hidroxilo con bandas de aproximadamente 3780–3795, 3730–3750 y 3680 cm⁻¹ ^[56, 57]. La mayoría de las investigaciones espectroscópicas IR se han dedicado a los grupos hidroxilo superficiales de

γ - Al_2O_3 . Al menos cinco bandas son usualmente discernibles en la región de vibración de estiramiento hidroxilo de los espectros IR de γ - Al_2O_3 . Estas bandas se ubican típicamente en aproximadamente 3790, 3770, 3740–3720, 3700–3660 y 3580 cm^{-1} . Todo el patrón es complejo, y algunas bandas evidentemente tienen una subestructura que indica más de un componente. Curiosamente, los espectros de diferentes muestras de γ - Al_2O_3 tienden a ser comparables, a pesar de los diferentes procedimientos de preparación y morfologías.

Es posible la deshidroxilación parcial de la fase γ - Al_2O_3 ; sin embargo, la temperatura debe permanecer en el rango en el que la fase es estable, es decir, no debe exceder los 750°C. A medida que aumenta la temperatura de desgasificación, las bandas de absorción en los números de onda por debajo de 3700 cm^{-1} disminuyen progresivamente en intensidad hasta que casi desaparecen, mientras que las bandas a frecuencias más altas parecen ser estables [58, 59].

1.5.3 Sitios ácidos de Lewis en superficies de alúmina

La actividad catalítica de las alúminas de "transición", en particular de γ -, η -, δ -, y θ - Al_2O_3 , está en la mayoría de los casos (es decir, reacciones) indudablemente relacionada con la acidez de Lewis de un pequeño número de iones de aluminio de baja superficie coordinada. La acidez de Lewis está asociada con la naturaleza iónica del enlace Al-O superficial (301).

Las variaciones entre estos polimorfos con respecto a la actividad catalítica para reacciones catalizadas por ácido [60] surgen principalmente de variaciones en el área superficial y la morfología, ya que la calidad de los sitios ácidos es muy similar según los experimentos espectroscópicos. Por ejemplo, γ - Al_2O_3 generalmente es ligeramente menos activo que η - Al_2O_3 , pero ambos son más activos que δ - Al_2O_3 o θ - Al_2O_3 , que generalmente tienen áreas de superficie más bajas. Los sitios de ácido de Lewis se han caracterizado ampliamente por la adsorción de moléculas de sonda combinadas con análisis por espectroscopia o calorimetría.

La densidad superficial de los sitios ácidos de Lewis más fuertes tiende a disminuir ligeramente al aumentar el tiempo y la temperatura de recocido; es decir, la temperatura máxima utilizada durante la calcinación de la alúmina puede desempeñar un papel.

Con base en resultados espectroscópicos, la mayoría de los autores están de acuerdo en que existen al menos tres tipos diferentes de sitios ácidos de Lewis (con una resistencia al ácido débil, media y alta) en las alúminas de transición ^[61].

Los espectros de piridina adsorbidos en γ -Al₂O₃ muestran tres componentes para la banda 8a en 1623, 1616-1610 y 1595-1590 cm⁻¹, que generalmente se atribuyen a tres especies diferentes adsorbidas en tres sitios diferentes de Lewis. Algunos autores simularon la adsorción de piridina en grupos de óxido de aluminio y encontraron que los cambios calculados de los modos vibracionales de piridina adsorbidos en iones Al₃⁺ tri-coordinados (dando un complejo tetraédrico) están de acuerdo con los medidos experimentalmente para piridina adsorbida en los sitios de Lewis más fuertes ^[62, 63]; El acuerdo se observó para el modo 8a a 1623 cm⁻¹ y el modo 19b a 1455 cm⁻¹.

Liu y Truitt ^[64] enfatizaron la proximidad de los sitios de ácido de Lewis a los grupos OH superficiales en γ -Al₂O₃. Lundie y col. ^[65] identificaron cuatro sitios de ácido de Lewis diferentes en η -Al₂O₃, con cationes de aluminio octaédrico coordinada insaturada que constituyen los sitios ácidos más débiles y cationes de aluminio tetraédrico coordinada insaturada que constituyen los tres sitios ácidos más fuertes.

Con base en experimentos espectroscópicos, la mayoría de los autores ^[66, 67] sugieren que los cationes de aluminio tetraédricos insaturados, es decir, iones Al₃⁺ tricoordinados, deberían constituir los sitios de Lewis más fuertes en las alúminas.

Por lo tanto, la catálisis de ácido de Lewis ocurre en condiciones húmedas, siempre que la basicidad y la volatilidad de los reactivos sea comparable o superior a la del agua. Las moléculas con tales propiedades compiten con los sitios de absorción de agua y agua, y se deben considerar los equilibrios de absorción-desorción de todas las especies involucradas.

Las moléculas como los alcoholes ligeros pueden adsorberse en los sitios de Lewis al desplazar los grupos de agua e hidroxilo ^[68].

1.5 Deshidratación de alcoholes

La acidez de Lewis de la alúmina permite la descomposición catalítica de ésteres como los triglicéridos ^[69, 70] sin inducir mucho coque. Considerando además su fuerte actividad para la descomposición de alcoholes, la alúmina puede ser un material catalítico adecuado

para la formación de hidrocarburos a partir de compuestos oxigenados. Un inconveniente menor del uso de alúmina para esta química es su alta actividad catalítica para la cetonización de ácidos.

1.6 Método sol-gel

El método sol- gel se empezó a utilizar 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 sol-gel 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 éste 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. 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 atmosfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada ^[71]. La ventaja del proceso de síntesis del método sol-gel es que se pueden obtener materiales de alta pureza a muy baja temperatura.

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.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En 2009, Ernesto Zuleta y col., ^[72] prepararon cuatro catalizadores soportados en alúmina (hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) y carbonatos (carbonato de sodio y carbonato de potasio) para la obtención de biodiesel, observaron que todos los catalizadores presentaron una caída en el área superficial en comparación con la alúmina, la cual presentó un área superficial de 141.32. Obtuvieron rendimientos de 94% y 96% respectivamente.

En 2009, Rios y col., ^[73] estudiaron el caso específico del Hidróxido de Potasio soportado en γ -alúmina ($\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como catalizador para producir biodiesel y encontraron que genera una pureza alta de éste (86%) y también un rendimiento alto (88%).

En el 2009 Mónica Becerra y col., ^[74], investigaron el uso de catalizadores sólidos básicos activos y estables que contribuyeran al desarrollo de sistemas de reacción heterogéneos para producción limpia de biodiesel. Prepararon y evaluaron en la transesterificación de triacetina tres tipos de catalizadores: CaO , $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con Na y K, y MgO modificado con Na, Li, Rb y Cs. la impregnación de $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$ con Na y K ni la modificación del MgO con Na, Li, Rb y Cs condujeron a sólidos básicos estables. La actividad mostrada por estos catalizadores en reacciones de transesterificación se debe a la presencia de iones metálicos disueltos.

En 2011 Apanne y col., prepararon catalizadores de $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y KOH/NaY mediante la impregnación del soporte Al_2O_3 con una solución acuosa de KOH . Estos catalizadores heterogéneos se estudiaron para la producción de biodiesel obteniendo con los catalizadores $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 25% de KOH y con KOH/NaY al 25% de KOH , a un 91% de rendimiento, concluyendo que un soporte con una alta basicidad contribuye a una alta actividad catalítica y al lixiviado de las especies activas del catalizador ^[75].

En 2015, Jesús Olivia Montes y col., ^[76] utilizaron hidróxido de potasio soportado en γ -alúmina como catalizador ($\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel, obtuvieron un área superficial de 136.11 y 118.76 para la alúmina sin dopar y dopada respectivamente, una estructura cristalina y un rendimiento de 76.6% de biodiesel.

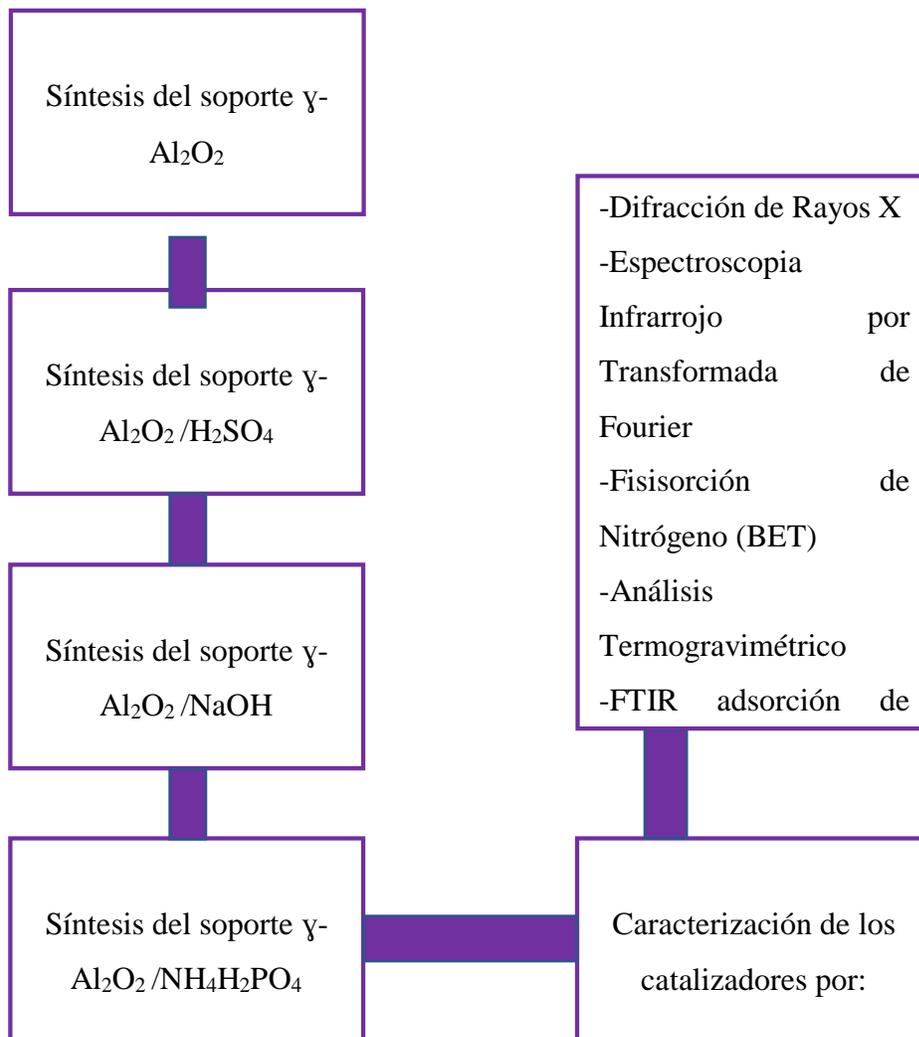
En 2015 Sharon y col., ^[77] utilizaron NaOH como catalizador para la obtención de biodiesel a partir de aceite palmico colectada de diferentes restaurantes y probada con diésel en diferentes proporciones (25%, 50% y 75%) en motores diésel de inyección directa a velocidad constante para el análisis de perfil de rendimiento, emisión y combustión. Los porcentajes 25% y 50% mostraron rendimientos similares al diésel convencional. La densidad de humo en 75% y 100% fueron más bajas que el diésel (19% y un 10% a plena carga), así como las emisiones de CO (52.9% y 35.2%) y HC (38.09% y 19.05%). Las emisiones de NOx fueron mayores para las mezclas de biodiesel, en 75% mostró menor cantidad de emisión durante la prueba.

En 2016 Enguilo y col., ^[78] Desarrollaron una metodología detallada para soportar óxido de calcio (CaO) sobre gamma alúmina (γ -Al₂O₃). Evaluaron el sistema catalítico resultante en la transesterificación de aceite de cártamo para la obtención de biodiesel. Obtuvieron que durante la primera etapa se demostró que el soporte seleccionado (γ - Al₂O₃) no presentó actividad catalítica en la reacción. La gamma alúmina no presenta actividad catalítica, el catalizador soportado mostró un rendimiento de 99% con 4 horas de reacción. (método precipitación secuencial).

En 2018 Kansedo y col., ^[79] comparó el rendimiento de la circonia sulfatada (con soporte de Al₂O₃ y sin soporte) con el catalizador comercial KSF en la obtención del biocombustible a partir de aceite de palma y aceite de mango. Como resultado, la circonia sulfatada dio una alta actividad catalítica (83% de conversión) que con el catalizador KSF (80% de conversión).

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales que se utilizaron y el procedimiento que se llevó a cabo para la síntesis de cada uno de los cuatro catalizadores preparados, también se describen los métodos de caracterización que se emplearon para determinar sus propiedades fisicoquímicas.



3.1 Síntesis del catalizador

La síntesis del catalizador se llevó a cabo por medio del método sol gel, tomando como referencia lo reportado por Vázquez y col. (1994), en donde se utilizó como material precursor el tri-sec-butoxido de aluminio ($C_{12}H_{27}AlO_3$) (en una relación molar alcohol/alcóxido de 14.2). Se añadirá ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), fosfato de amonio ($NH_4H_2PO_4$) e hidróxido de sodio para la catálisis ácida y básica respectivamente, usando un 20% del ion sulfato, 1% del ion fosfato y 20% del ion sodio para cada catalizador. Las figuras 3.2-3.5 describen el procedimiento de las síntesis.

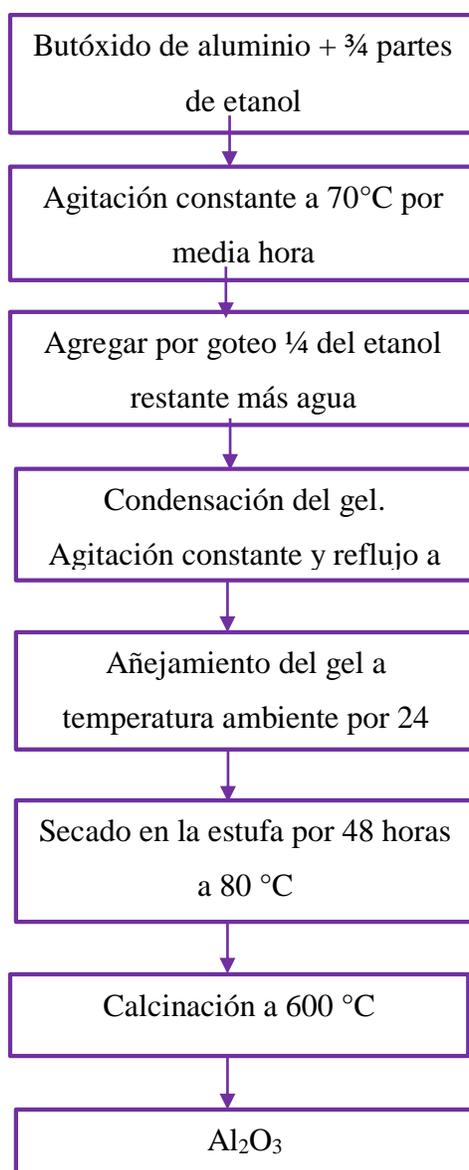


Figura 3.2. Diagrama del proceso de síntesis del catalizador Al_2O_3

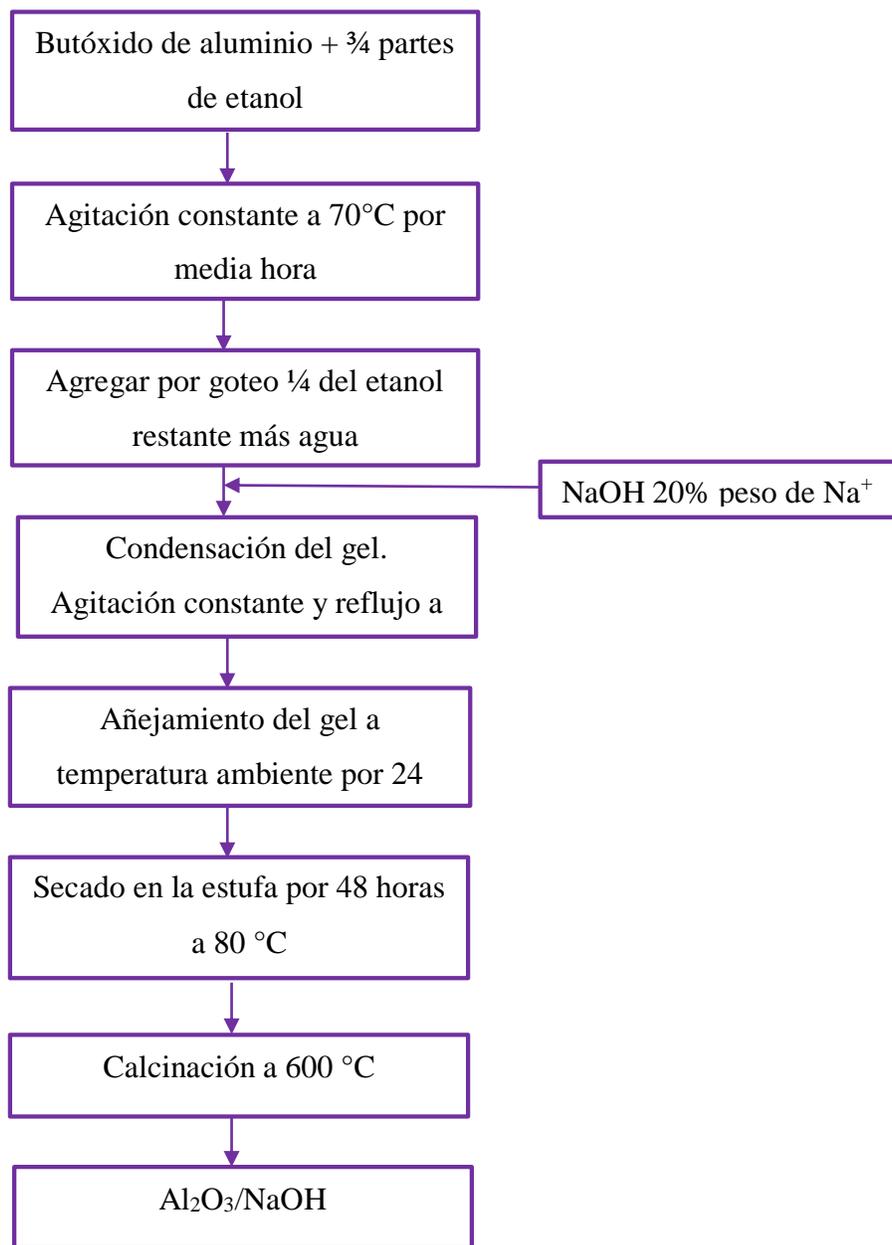


Figura 3.3. Diagrama del proceso de síntesis del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$

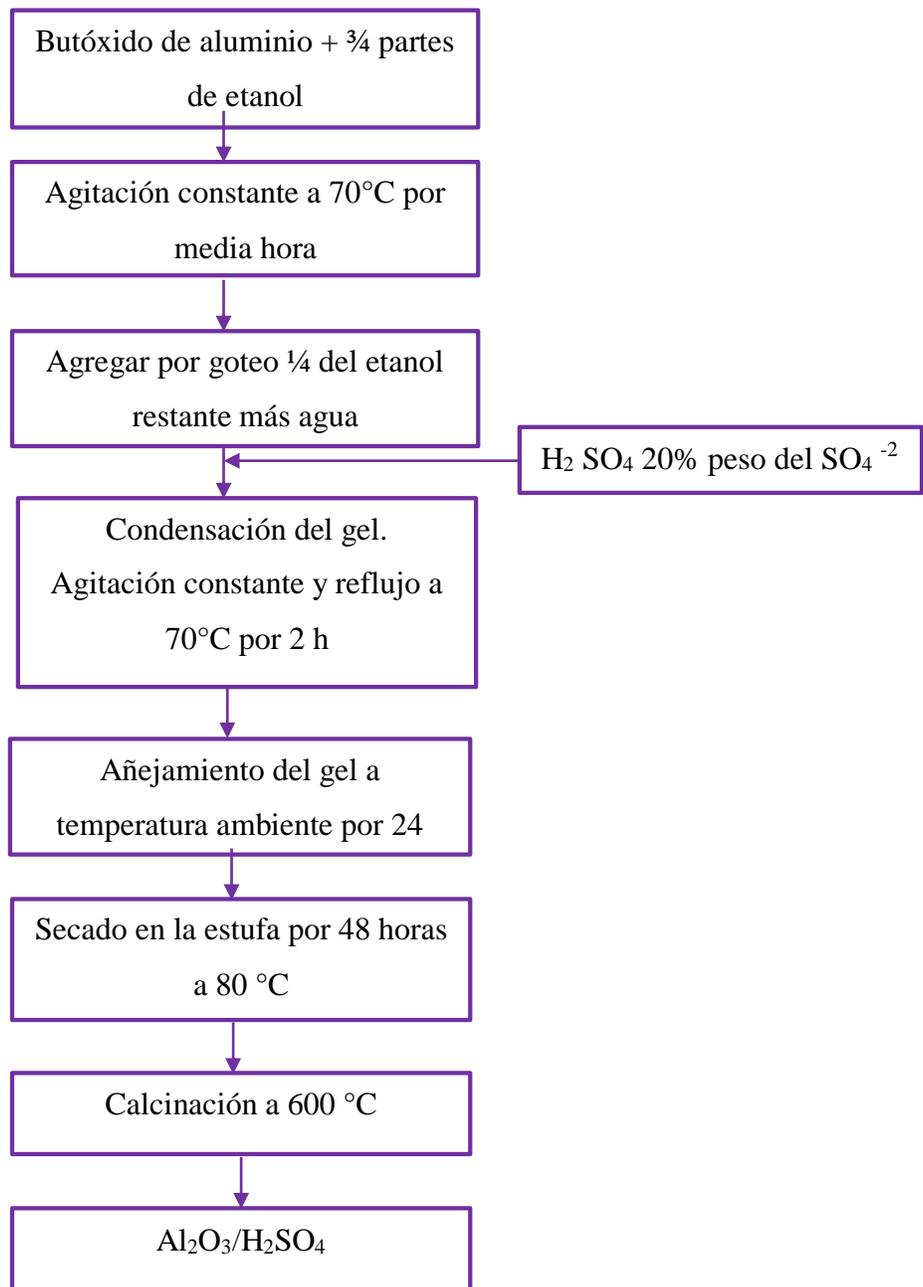


Figura 3.4. Diagrama del proceso de síntesis del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

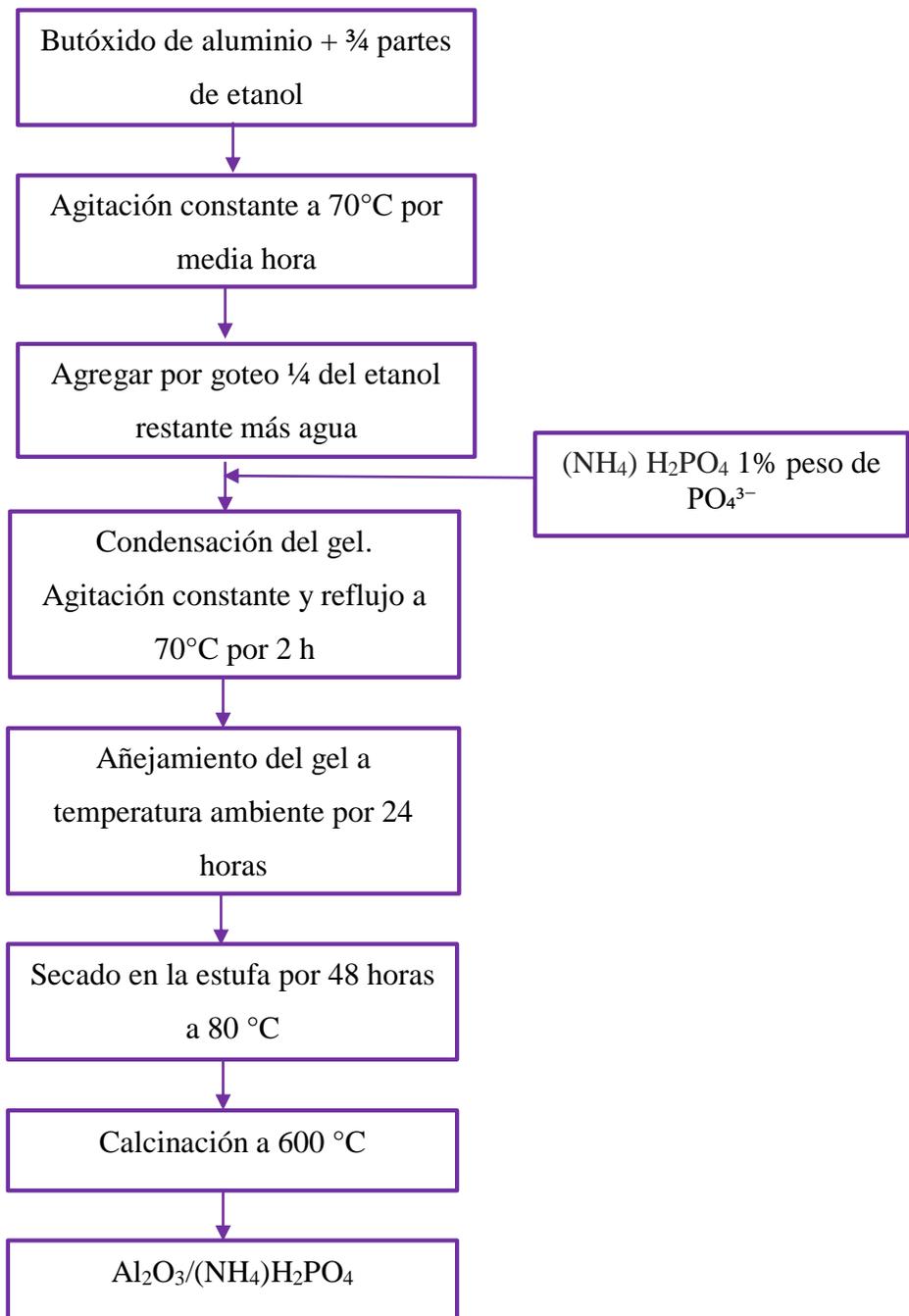


Figura 3.5. Diagrama del proceso de síntesis del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$

A continuación, se muestra el procedimiento para la síntesis del catalizador

- 1.- Mezclar en atmósfera inerte los reactivos tri-sec-butóxido de aluminio y $\frac{3}{4}$ partes del volumen total de etanol anhidrido y depositarlos en un matraz de reacción de tres bocas con agitación de 650 rpm durante 30 min. A temperatura ambiente.
- 2.- En un embudo de separación añadir la $\frac{1}{4}$ parte volumen de etanol anhidrido y agua desionizada, para el caso de la alúmina sódica se agregó 20% en peso del ion Na^+ , para la alúmina sulfatada se añadió 20% en peso del ion SO_4^{-2} y para la alúmina fosfatada se añadió 1% en peso del ion PO_4^{3-} .
- 3.- Cubrir el matraz de reacción con fibra de vidrio como aislante térmico y mantener el reactor en una parrilla de agitación a 70 °C y agitación de 650 rpm por 30 minutos, asegurando una de las bocas con un refrigerante a contra flujo.
- 4.- Con el embudo de separación agregar por goteo lento la solución agua desionizada-etanol para la alúmina pura, mismo procedimiento para la alúmina sulfatada, fosfatada o sódica, agregando el respectivo reactivo por cada una.
- 5.- Reposar la solución a temperatura ambiente por 24 horas
- 6.- Decantar el etanol superficial y dejar la solución en una estufa a 80 °C por 48 hrs.
- 7.- Sacar la muestra de la estufa y molerla en un mortero de ágata.
- 8.- Calcinar el polvo resultante en un horno a 600 ° C.
- 9.-

3.2 Técnicas de caracterización para los catalizadores

Una vez obtenidos los materiales se evaluarán las propiedades químicas y físicas de los catalizadores obtenidos mediante las siguientes técnicas.

3.2.1 Área específica (método BET)

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar para la determinación de la superficie específica de un catalizador.

La fisiorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase

gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

La fisisorción de nitrógeno prueba las propiedades de la textura del material, histéresis. Las propiedades texturales, como el área específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro, de los soportes y catalizadores serán determinados mediante la fisisorción de N₂ (BET) utilizando un Analizador de adsorción física marca Quantachrome modelo iQ, tanto para la rama de adsorción como desorción a la temperatura de nitrógeno líquido

El procedimiento del análisis es el siguiente: se pesarán alrededor de 60 mg de la muestra a analizar, ésta se coloca en la estación de degasificación 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.

3.2.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

El principio de funcionamiento 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 esta un compuesto dado, de tal manera que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente.

Las muestras se pueden analizar tanto en fase gaseosa como en fase sólida o líquida. Pudiendo en este último caso tratarse de un líquido puro o una disolución. En general, la muestra se soporta entre dos placas de un material transparente a la radiación infrarroja

(cloruro sódico o bromuro potásico) que posteriormente se sitúan directamente en la trayectoria del haz de luz.

La acidez de la superficie, así como, la afinidad de la superficie para adsorber los reactivos y los productos serán estimadas por la espectroscopia de infrarrojo usando transformadas de Fourier (FTIR).

El equipo a utilizar para este para esta prueba es un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras serán secadas para eliminar humedad y después soportadas en pastillas de KBr.

3.2.3 Difracción de Rayos-X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos-X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ .

Este análisis es capaz de proporcionar un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. En particular, el método de difracción de rayos x de polvo es un método analítico que entrega información cualitativa y cuantitativa sobre compuestos presentes en una muestra sólida. Este método se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción (patrón). Además, es utilizada en la identificación de formas alotrópicas y en el polimorfismo.

La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ . Se utiliza esta técnica para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras y el tamaño de las partículas siguiendo la ecuación de Scherrer (Ec. 1).

$$dp = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

..... (Ec.3.1)

Donde:

k: Constante de Scherrer (0.9).

λ : Longitud de onda de rayos-X (1.5406 Å para el ZrO₂).

β : Amplitud a la media altura del pico de difracción.

θ : Ángulo de dispersión.

Esta técnica de caracterización permite conocer la estructura cristalina del material, la existencia de especies químicas presentes en el catalizador, y su estado de dispersión sobre el soporte, además de una estimación del tamaño promedio de cristales.

Este análisis es capaz de proporcionar un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos

El equipo utilizado fue el Difractómetro D505 marca Siemens, las condiciones fueron las siguientes: SAXS (barrido $0.5 < 2\theta < 10$, con un paso de 0.01° y con un tiempo de conteo por paso de 2 segundos), WAXS (barrido $10 < 2\theta < 80$, con un paso de 0.02° y con un tiempo de conteo por paso de 1 segundo).

3.2.4 Técnica de concentración de sitios ácidos utilizando el método de 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. Se utiliza para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos de Brönsted y Lewis existentes en la superficie de un sólido.

Obtenido el biodiesel se caracterizará por medio de la técnica de cromatografía de gases acoplada a un espectrofotómetro de masas.

Para la determinación de acidez total y tipos de sitios ácidos de las muestras catalíticas se utilizará un espectrómetro de infrarrojo marca Termo Fisher Nicolet 710SX. El procedimiento del análisis es el siguiente: se preparan pastillas utilizando alrededor de 150

mg del material, a continuación, 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)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En éste capítulo, se muestran los resultados obtenidos de los catalizadores de alúmina pura, alúmina sulfatada, alúmina sódica y alúmina fosfatada, caracterizados por las técnicas de fisisorción de DRX, FTIR, Fisisorción de nitrógeno (BET), Análisis termogravimétrico y FTIR por adsorción de piridina. En la tabla 4.1 se muestra la nomenclatura para cada uno de los cuatro catalizadores sintetizados por el método sol-gel.

Tabla 4.1. Nomenclatura de los catalizadores preparados

Nombre del catalizador	Nomenclatura
Alúmina pura	ASDP
Alúmina sódica	AS
Alúmina sulfatada	ASF
Alúmina fosfatada	AF

4.1 Difracción de Rayos X

En la figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos X de la γ -alúmina, sintetizada por el método sol-gel y la γ -alúmina comercial Ketjen, se muestran picos intensos de los planos $d_{[311]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ en 37° , 46° y 67° respectivamente, de la escala 2θ . Además, indica que el soporte presenta una cristalinidad relativa debido a los grados de intensidad que presentan los picos.

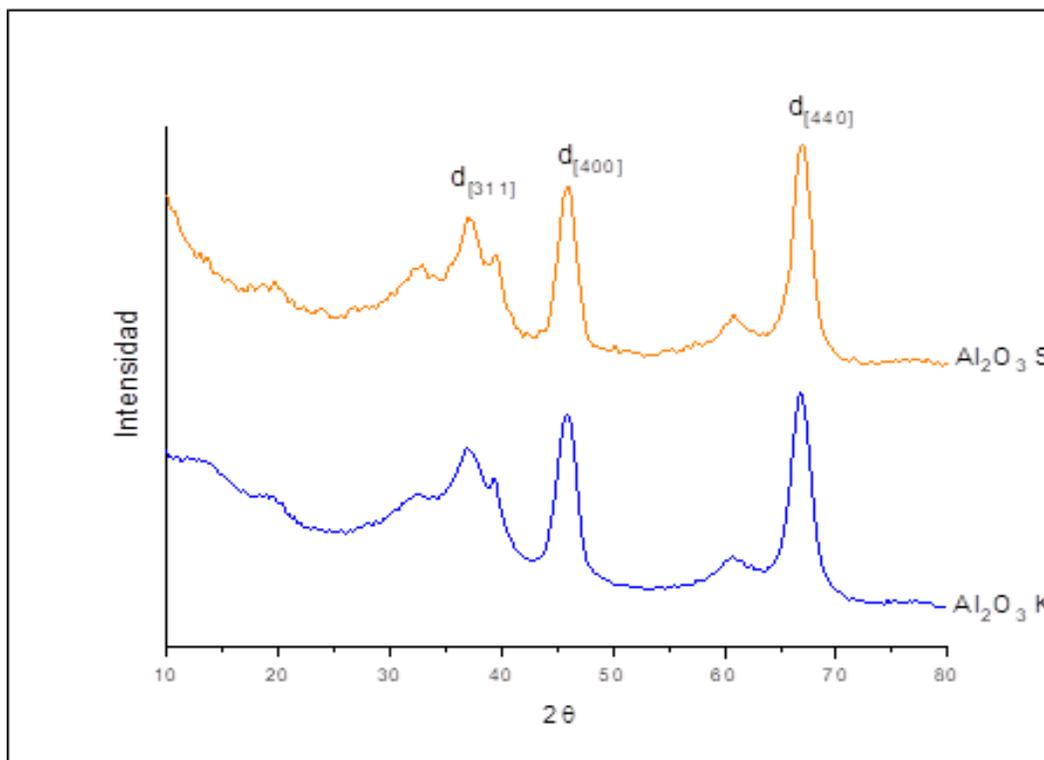


Figura 4.1. Difractogramas de los soportes puros γ - Al_2O_3 preparada por el método so-gel y γ - Al_2O_3 comercial Ketjen.

Para los catalizadores ASDP, ASF, AF Y AS se identificó el patrón que corresponde la γ -alúmina cuyo arreglo es cúbico centrado en las caras, figura 4.2. En esta se muestra que la estructura cubica centrada en las caras (CCF) contiene dos tipos de huecos o posiciones intersticiales: los huecos octaédricos, que son los más grandes y hay uno por cada átomo de oxígeno, y los huecos tetraédricos, de menor tamaño, de los cuales hay dos por cada átomo de oxígeno. De esta forma la estructura de la Al_2O_3 puede describirse como un empaquetamiento CCF, los iones Al^{+3} se colocan en los intersticios octaédricos, de tal forma que cada uno está rodeado por seis iones de O^{-2} . Debido a que las cargas deben compensarse, sólo se ocupan las dos terceras partes de los huecos, de tal forma que una tercera parte de los huecos permanecen vacíos [82, 83].

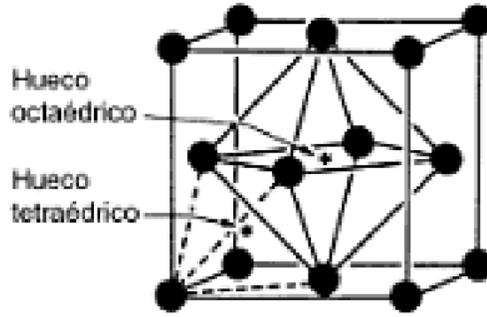


Figura 4.2. Estructura cúbica centrada en caras ^[82]

Como se puede observar en el patrón de rayos X que se muestra en la figura 4.3 la alúmina muestra un patrón de difracción típico con picos presentados en los planos d [111], d [220], d [311], d [400], y d [440] a 21°, 32°, 37°, 46°, y 67° respectivamente, en escala 2θ, correspondiendo a la γ -Al₂O₃ con estructura cúbica centrada en la cara (CCU) de acuerdo con la tarjeta JCPDS 29-0063 ^[45]. Estos planos se pueden apreciar en los cuatro catalizadores, lo que indica que se logró obtener la fase gamma y que la temperatura de calcinación fue la adecuada.

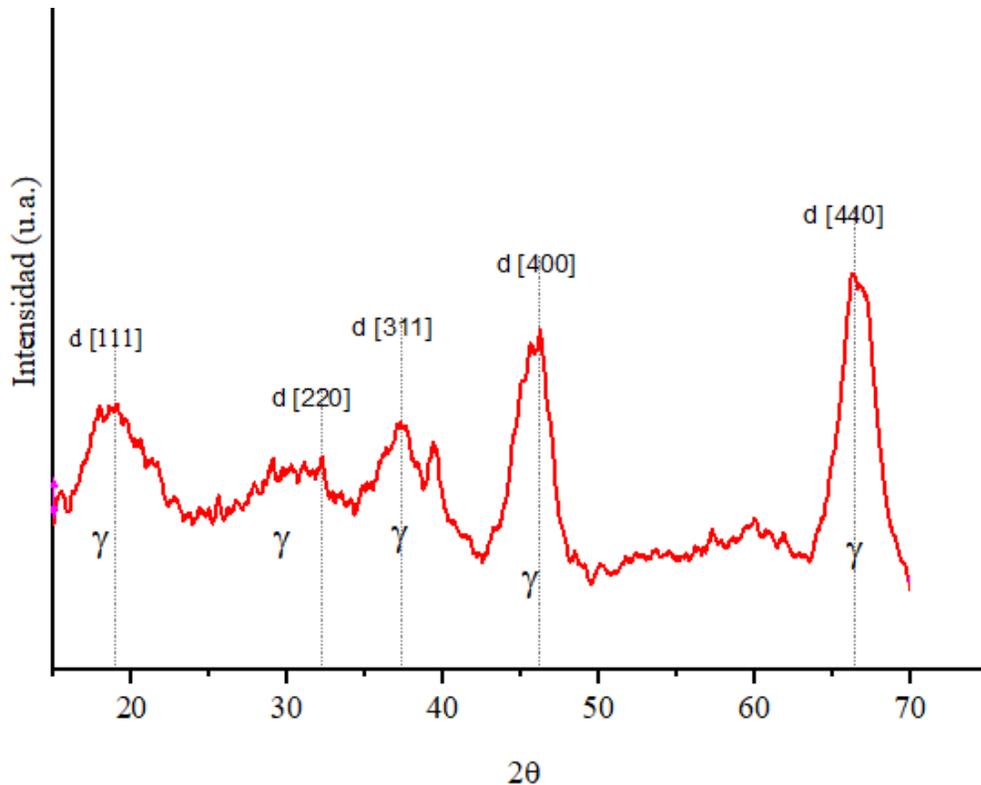


Figura 4.3 Difractograma del catalizador de ASDP

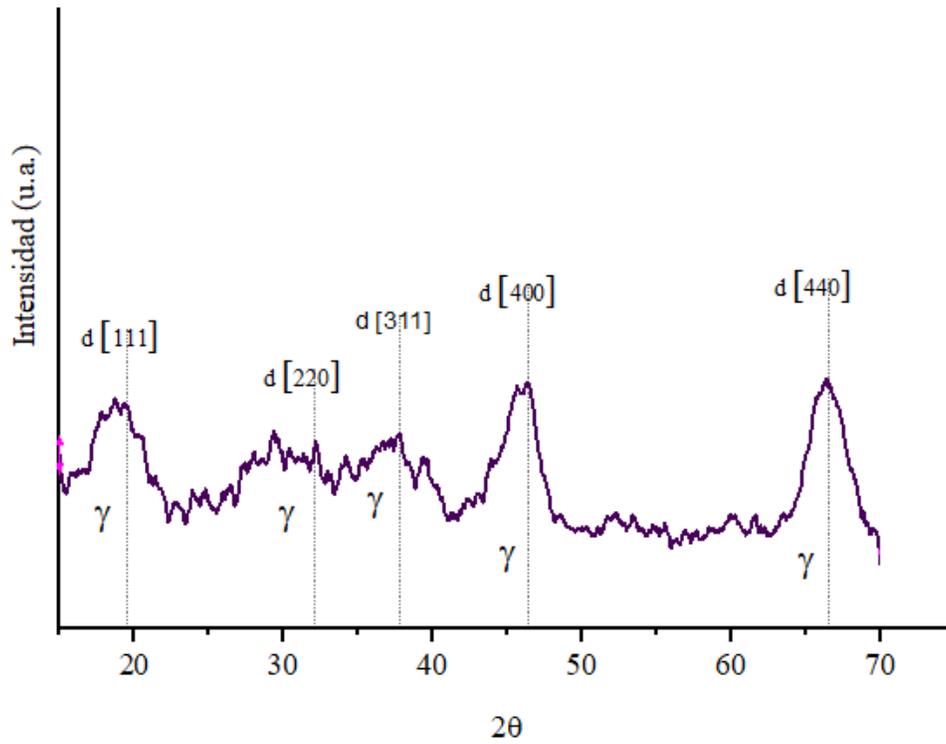


Figura 4.4 Difractograma del catalizador de AF

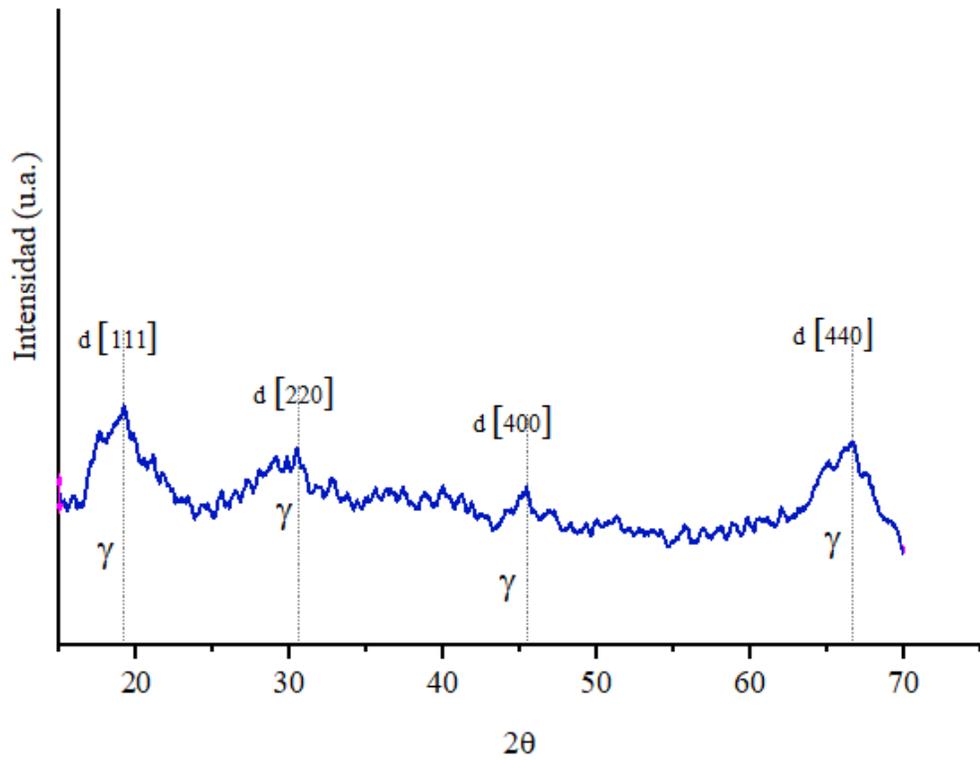


Figura 4.5 Difractograma del catalizador de ASF

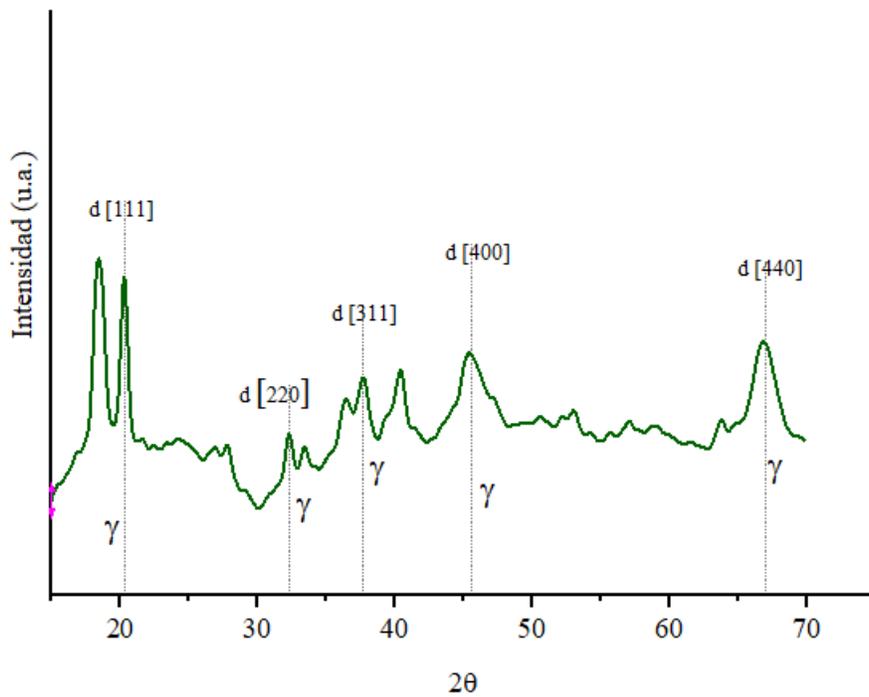


Figura 4.6 Difractograma del catalizador de AS

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar dado que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño del cristalito. . El tamaño de partícula es importante, ya que es uno de los varios parámetros que afectan el desempeño del catalizador.

Por este motivo se calculó el tamaño de partícula para cada uno de los catalizadores utilizando la ecuación de Scherrer ^[84, 85] y los resultados obtenidos a partir de la ecuación 1 para cada uno de ellos se muestran en la tabla 2.

$$dp = k \lambda / (B \cos\theta) \dots\dots Ecuación 4.1$$

Donde:

dp= Diámetro del cristalito. k= Constante de Scherrer, donde el valor fue obtenido a partir de $2 (\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.9$ [25].

λ = Longitud de onda de la radiación, 0.154 nm.

B= Es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

θ = Ángulo de difracción.

Tabla 4.2. Tamaño de cristalito

Catalizador	dp (nm)
ASDP	4.00
ASF	2.40
AS	6.00
AF	3.00

Se usó la señal con la intensidad más alta ($2\theta \approx 67$) para todos los patrones de DRX, que correspondían al plano cristalino 440. De acuerdo con los resultados obtenidos se observa una disminución en el valor medio del tamaño de cristalito de la ecuación de Scherrer para

la muestra de ASF en comparación con alúmina pura, lo que podría atribuirse a la disposición desordenada de los cristalitos muy pequeños formando los poros. (ASDP), mientras que el valor para AS fue mayor. Por lo tanto se puede atribuir que la inclusión del hidróxido de sodio durante el proceso sol-gel influyó en el tamaño medio de cristalito γ - Al_2O_3 .

4. 2 Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).

En la alúmina sol-gel como se aprecia en la figura 4.7 se encuentra una intensa banda a los 3490 cm^{-1} de un estiramiento vibracional de los iones OH del agua residual y solvente en el gel producido, mientras que a los 1626 cm^{-1} se genera una banda débil debido a su vibración de torsión. El estiramiento vibracional del enlace Al-OH se encuentra en la banda a 1523 cm^{-1} .^[86] Finalmente en la zona de la huella dactilar se localiza una banda a los 886 cm^{-1} correspondiente al enlace característico Al-O-Al.

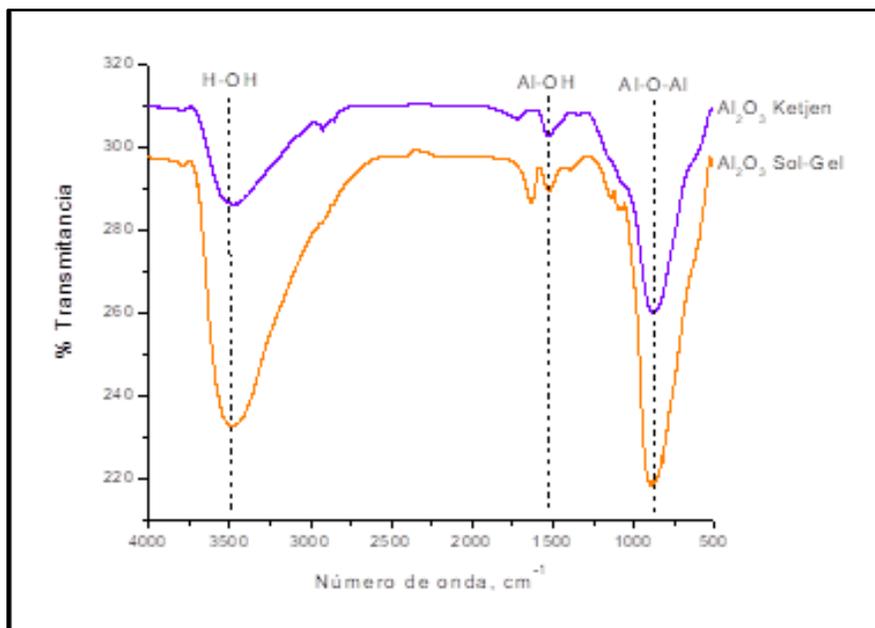


Figura 4.7. Espectros IR del soporte Al_2O_3 preparada por el método sol-gel y Al_2O_3 comercial Ketjen.

La figura 4.8 muestra el comportamiento de la alúmina calcinada contra la alúmina sin calcinar, donde la alúmina calcinada presenta una mejor definición del espectro; en la

alúmina sin calcinar se observan bandas a 1400, 1067 cm^{-1} y tres más en la región que corresponde al exceso de OH por el exceso de etanol que se elimina al calcinar, ya que la alúmina sin calcinar presenta las bandas del trisecbutóxido de aluminio excedente.

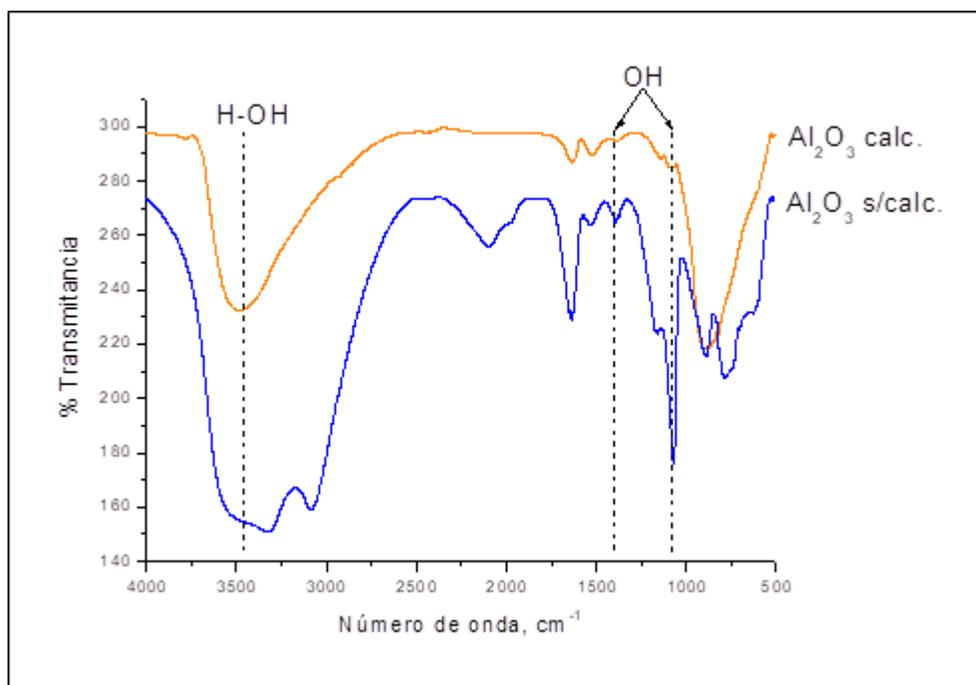


Figura 4.8. Espectro IR del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por el método sol-gel calcinado y sin calcinar.

En la figura 4.9 se muestra el espectro de absorción IR correspondiente a la gamma alúmina sin dopar (ASDP) calcinada a 700 $^{\circ}\text{C}$, ésta presenta vibraciones de los iones OH, y los enlaces de C-H, Al-OH y Al-O. Las vibraciones de los iones OH del agua residual y el solvente en el gel son presentadas por una banda muy intensa a 3457 cm^{-1} , mientras que la vibración de flexión de los mismos generó una banda a 1630 cm^{-1} . La pequeña banda que se observa a 2963 cm^{-1} fue producida por la vibración de flexión asimétrica de la banda CH en los grupos alcóxido no condensados. Así mismo las vibraciones de estiramiento del las enlace Al-OH cm^{-1} dio lugar a la bada de 1525 cm^{-1} . Las bandas 802 y 618 cm^{-1} son probablemente producidas por las vibraciones de los enlaces Al-O correspondientes a iones de aluminio con simetría tetraédrica.

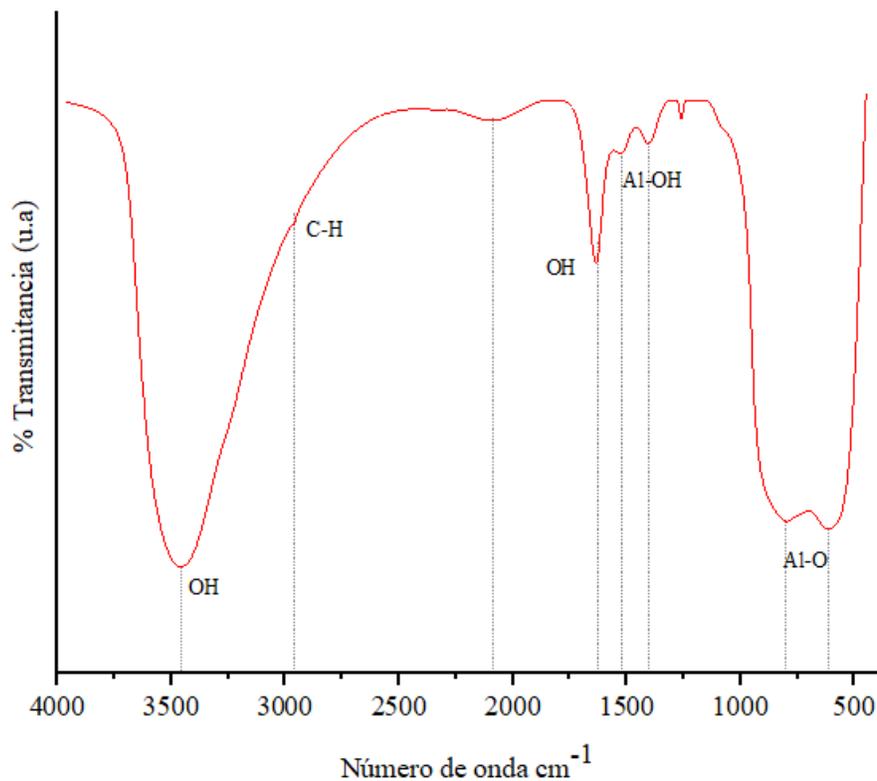


Figura 4.9. Espectro de FTIR del catalizador ASDP

El espectro de infrarrojo de alta energía de la alúmina dopada con fosfato de amonio (AF) presentado en la figura 4.10 fue muy similar a la observada en la alúmina sin dopar. Los iones OH produjeron las mismas bandas reportadas en ésta. La banda de 2963 cm⁻¹ se desplazó a 2900. La banda de 2963 producida por las vibraciones asimétricas de los grupos C-H se desplazó a 2900 cm⁻¹. La banda a 1525 cm⁻¹ observada en la alúmina sin dopar producida por las vibraciones de las bandas de Al-OH permaneció igual. Las bandas de 802 cm⁻¹ y 618 cm⁻¹ que se presentan en la alúmina sin dopar se movieron a energías mayores, este desplazamiento fue producido por un enlace fuerte de Al-O teniendo una mayor estabilidad en la estructura que en la alúmina sin dopar.

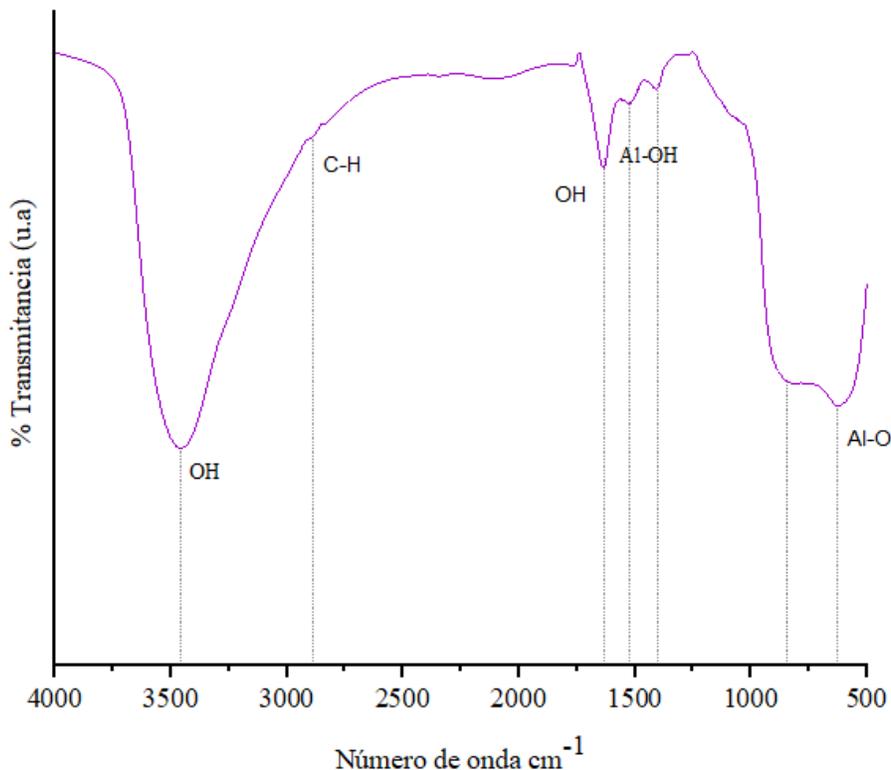


Figura 4.10. Espectro de FTIR del catalizador AF

En la figura 4.11 se presenta el espectro de IR de la alúmina sulfatada (ASF). El espectro de alta energía fue similar al igual que en la alúmina fosfatada al de la alúmina sin dopar, sólo que éste se desplazó a una región de menor energía debido a que éste estabilizó los grupos OH causando que la banda producida por sus vibraciones de estiramiento se mueva a 3435.

La banda a 1640 cm⁻¹ fue producida por las vibraciones de flexión de los iones OH sin embargo al dopar la alúmina con ácido sulfúrico se produjeron cambios notables, por ejemplo la banda a 1525 cm⁻¹ observada en la alúmina sin dopar desapareció indicando la ausencia de Al-OH [87,88,90,91]. La banda a 1140 cm⁻¹ se produjo debido a las bandas de Al-O. La banda a 2963cm⁻¹ desapareció completamente indicando que la reacción del tri-secbutóxido de aluminio fue completada y que la cantidad de grupos residuales de butóxido fueron bajas.

Las bandas en la región de baja energía 802 cm⁻¹ y 618 cm⁻¹ se movieron a energías mayores de 843 cm⁻¹ 623 cm⁻¹. Éste desplazamiento fue debido a una banda Al-O teniendo

una mayor estabilidad en la estructura que la alúmina sin dopar.

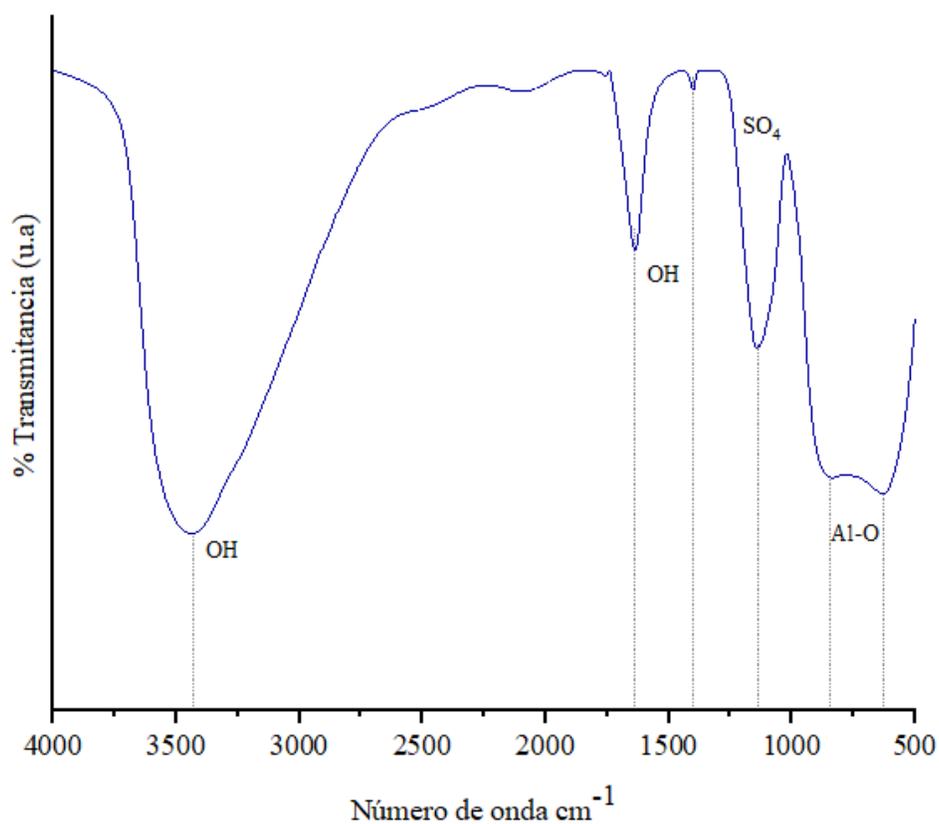


Figura 4.11 Espectro de FTIR del catalizador ASF

Para el caso de la alúmina sódica (AS) que se muestra en la figura 4.12 las vibraciones de los iones OH del agua residual y del solvente son presentadas por la banda a 3288 cm⁻¹ y su vibración de flexión generó una banda a 1638 cm⁻¹. La banda a 2963 cm⁻¹ desapareció completamente indicando que la reacción se completó. A parece una banda 1100 cm⁻¹ que corresponde probablemente a la interacción de la alúmina con el sodio, por presencia de estructuras tetraédicas del aluminio. Aparecen bandan en la región de menor energía a 585 cm⁻¹ y 769 cm⁻¹.

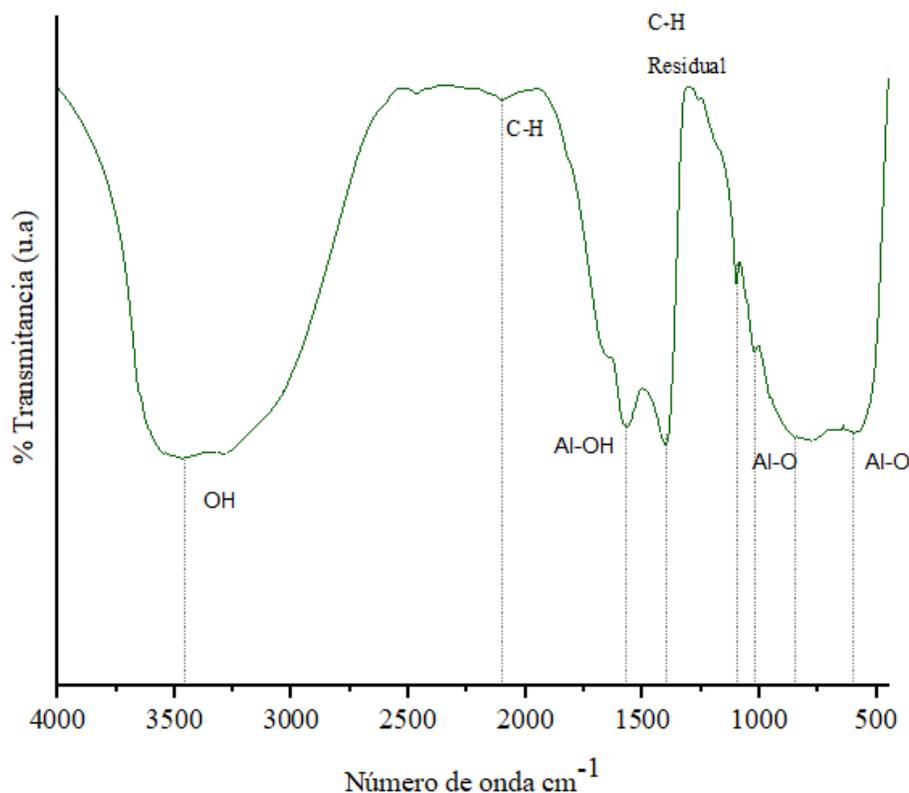


Figura 4.12 Espectro de FTIR del catalizador AS

4.3. Fisisorción de N₂

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno, se pueden conocer las propiedades texturales del material, así como el tipo de histéresis, el área superficial, el volumen, diámetro y tipo de poro

En la figura 4.13 se muestra se muestra la isoterma de adsorción-desorción del catalizador de gamma alúmina (ASDP) calcinado a 700 °C. Como se puede observar presenta una isoterma de tipo V, lo que indica que es un sólido mesoporos con histeresis de tipo H1 a un rango de presión relativa de .7 a .9 el cual, de acuerdo con la bibliografía revisada sugiere una amplia distribución de tamaó de poro con tamaño y forma uniforme^[89].

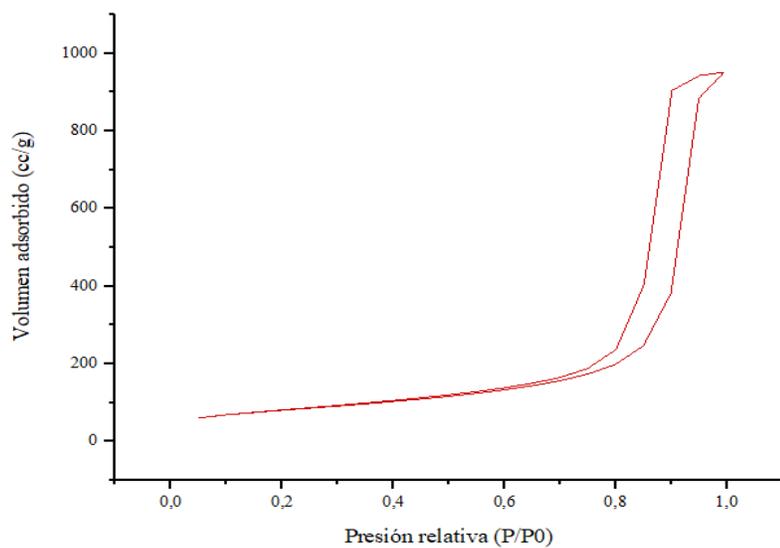


Figura 4.13 Isoterma de adsorción del catalizador ASDP

Presenta además una distribución del diámetro de poro (figura 4.14) de 176 A confirmando que se trata de un material mesoporoso debido a que se encuentra en el rango de 20 A a 500 A y exhibe un carácter monomodal, lo que sugiere que contiene un solo tipo de poro, además indica que el mesoporo es relevante ya que hay mayor difusividad en el material y a mas alta difusividad hay mayor conversión de reactivos a productos. Este material presenta un área superficial de 280, éste número de área según lo reportado en bibliografía se encuentra en un rango favorable.

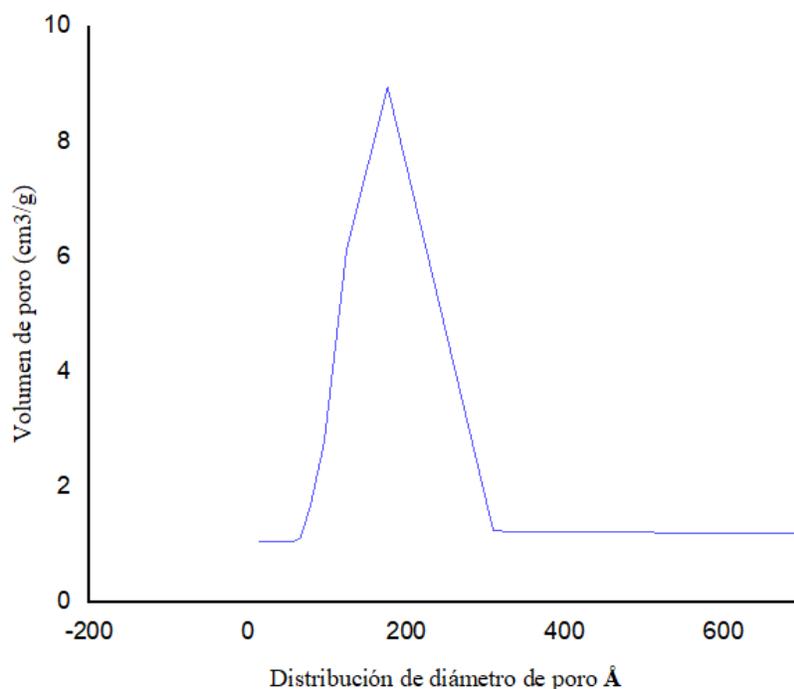


Figura 4.14 Distribución de tamaño de poro del catalizador ASDP

Todos los materiales presentados en la tabla 4.3 corresponden a mesoporos ya que según la IUPAC los diámetros de poro se encuentran en un intervalo de 20-500 Å, y estos materiales se encuentran en un intervalo de 35-209 Å. La alúmina preparada por el método sol-gel presenta un aumento en sus propiedades texturales en comparación con la alúmina comercial Ketjen ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$), corroborando que mediante el método sol-gel el área específica puede ser variada dependiendo de las condiciones de reacción y así obtener materiales con mejores propiedades ^[92].

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los soportes.

Soportes	Si/Al	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$	-	182	0.4	143
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$	-	238	1.2	209

Las isotermas de ambas, la alúmina industrial ketjen y la alúmina por sol gel son del tipo V esto indica que son materiales mesoporosos, con histéresis tipo H1 (figura 4.15.), la

distribución de diámetro de poro fue uniforme, con un comportamiento unimodal indicando un solo tipo y tamaño de poro y estructura homogénea.

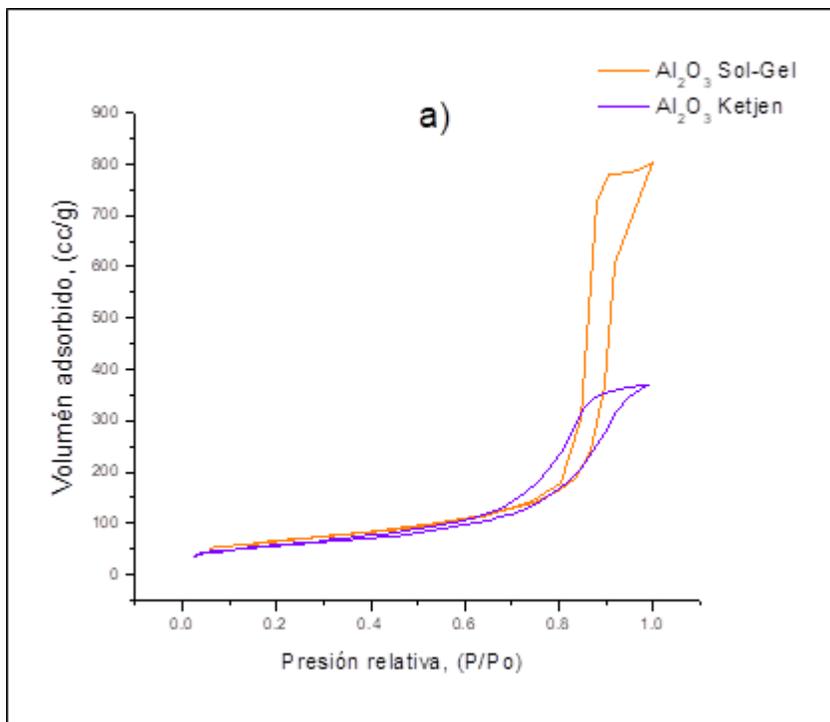


Figura 4.15. a) Isotherma de adsorción-desorción de la Al_2O_3 sol-gel y la Al_2O_3 comercial y

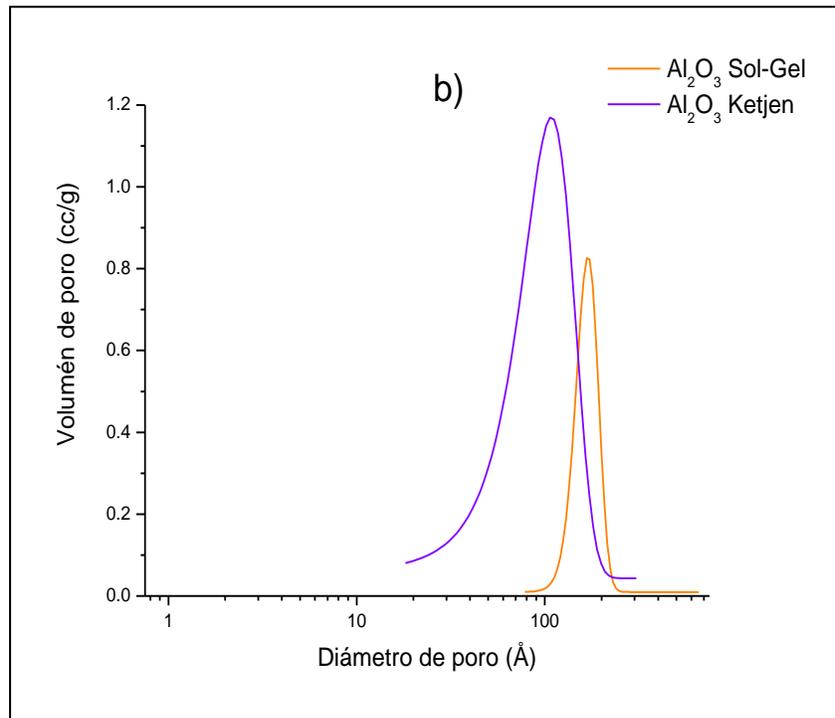


Figura 4.16. b) Distribución del diámetro de poro de la Al_2O_3 sol-gel.

4.4 Análisis termo gravimétrico

La figura 4.16. muestra el TGA de la alúmina fosfatada (AF) donde se muestran 2 etapas importantes de pérdida de peso durante el proceso térmico de la fase gamma. La primera etapa presenta una pérdida de peso de 7.85% entre 20 °C y 130 °C, presentada por un pico endotérmico, que es atribuida a la desorción de especies orgánicas y fisisorción de agua, lo anterior concuerda con el trabajo de otros investigadores que han reportado que la alúmina en un rango de temperatura entre 70 °C y 130 °C presenta efectos endotérmicos atribuidos a el agua fisisorbida con pérdida de peso de un 7% a 12%. En la zona 2 se puede observar que hubo una pérdida de peso de 12 % en el rango de temperatura de 300 °C a 500 °C y se debe a la combustión de especies orgánicas restantes, el proceso fue endotérmico y se puede apreciar el DSC en la figura 4.17 ^[43]. De acuerdo a la secuencia de fase formada después del tratamiento térmico de la bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la boehmita ^[48] se forma entre 100 °C a 300 °C

[93] y después de esta temperatura la fase cristalina gamma-alúmina empieza a parecer [94]. Klopogge y col. demostraron que la deshidroxilación de la boehmita se lleva a cabo a los 250 °C y se completa a los 450 °C [95].

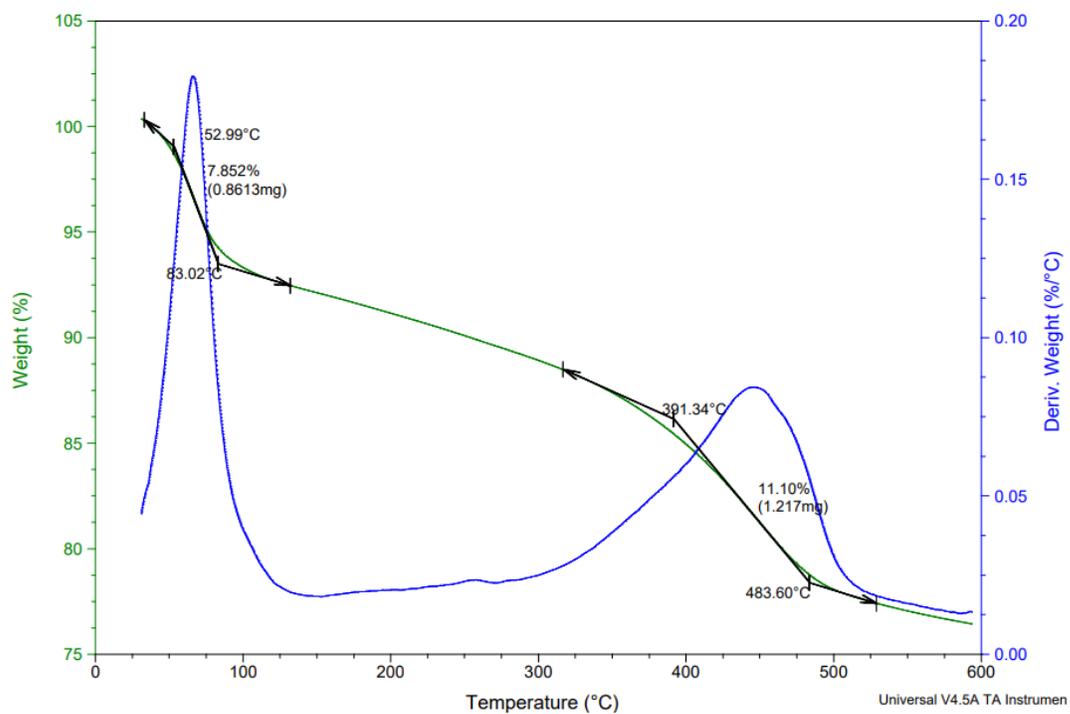


Figura 4.17. Termograma del catalizador AF

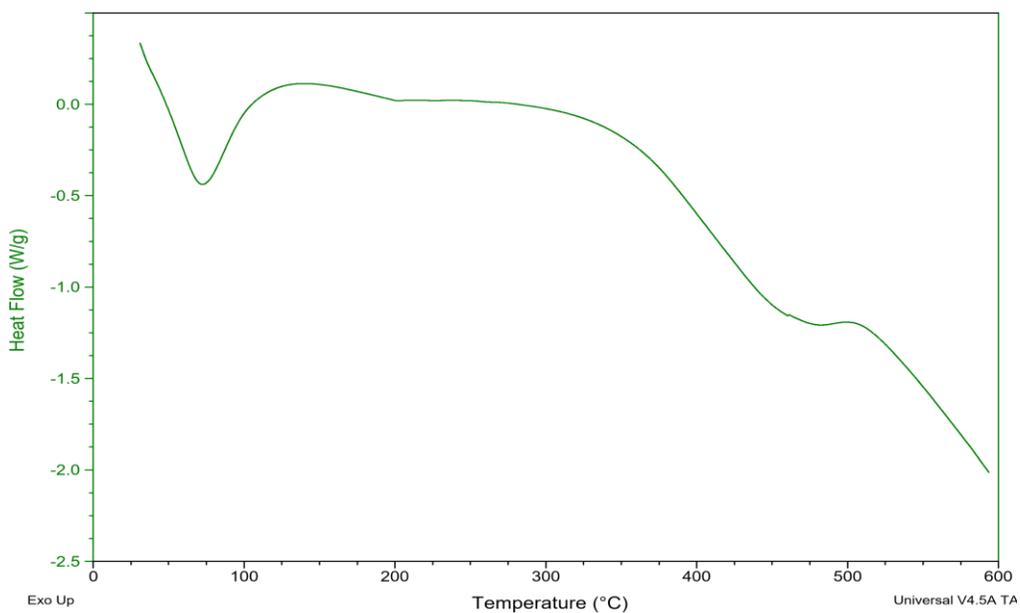


Figura 4.17. DSC del catalizador AF

En la figura 4.18 se muestra el termograma del catalizador de alúmina Sódica (AS), con 3 zonas importantes de pérdida de peso. En la primera zona, entre 100°C y 220°C, la pérdida de peso es de 9.67% debido a un efecto endotérmico (figura 4.15), por la pérdida de agua fisisorbida en el xerogel. En la segunda zona se registró la mayor pérdida de peso, 13.29%, observada en el rango de temperatura entre 100 °C y 230 °C, que solo muestra un pico endotérmico a 252 °C, esto se debe según lo reportado en literatura ^[95] solo a una desorción de moléculas de agua quimisorbida. La tercera y última etapa está en un rango de 453 °C a 529 °C, con una pérdida de peso de 6.92% y se debe a la combustión de las especies orgánicas restantes.

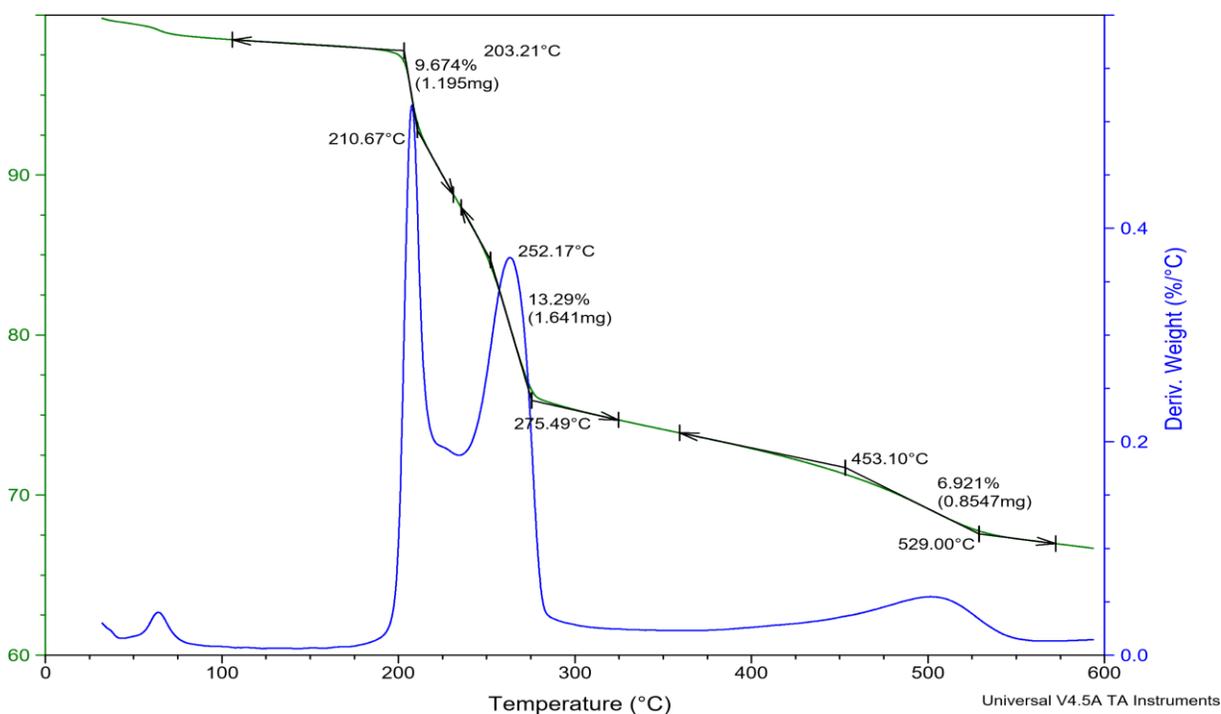


Figura 4.18. Termograma del catalizador de AS

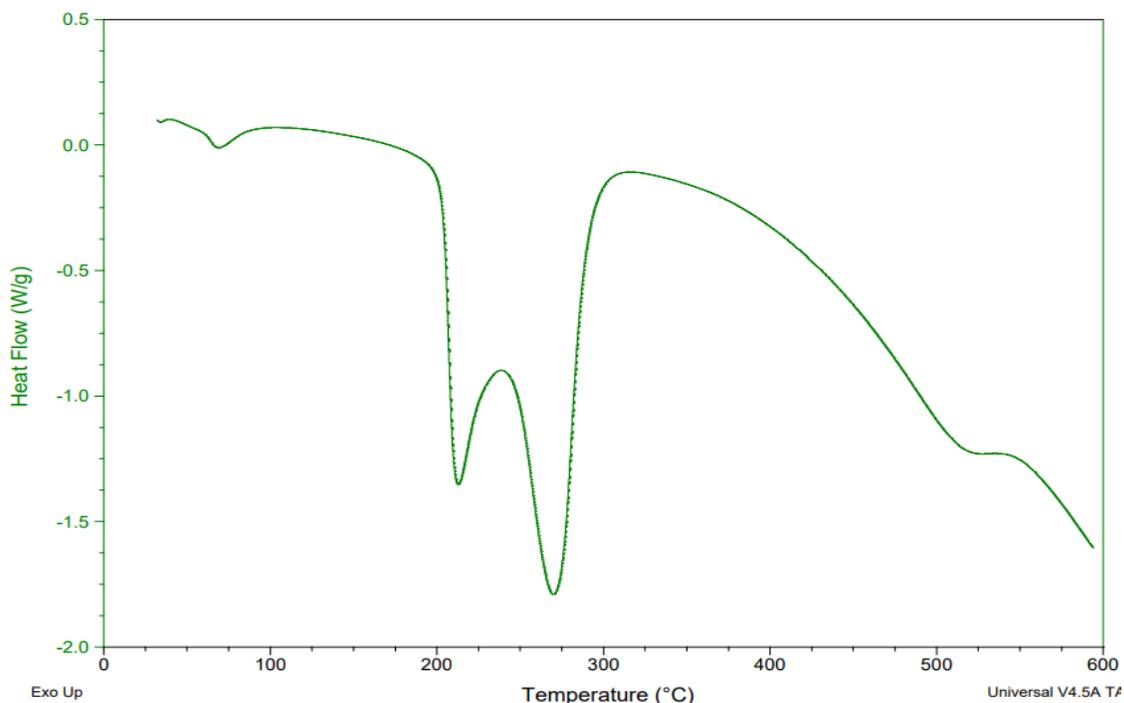


Figura 4.19. DSC del catalizador AS

En la figura 4.20 se muestra el catalizador de la alúmina sulfatada (AS), donde se pueden apreciar dos zonas con pérdida de peso notable. En la primera zona que coincide con el pico endotérmico DSC (figura 4.21) se muestra una pérdida de peso de 10.05 %, en un rango de temperatura de 55 °C a 100 °C, esta se debe a la desorción de moléculas de agua quimisorbidas junto con la combustión de residuos orgánicos de moléculas. En la segunda zona aparece una pérdida de peso de 10%, en el rango de temperatura de 253 °C a 341 °C se produce por la deshidroxilación de la muestra en la transformación de oxihidróxido en óxido y un segundo proceso de combustión de moléculas orgánicas ocluidas ^[96].

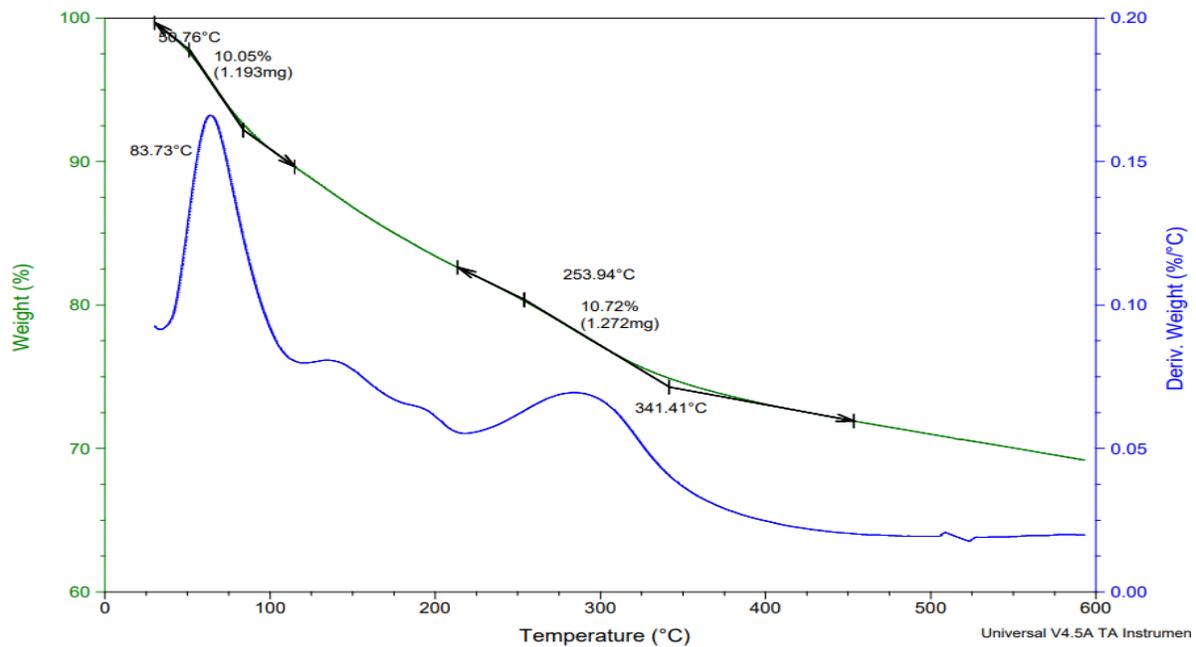


Figura 4.20. Termograma del catalizador AS

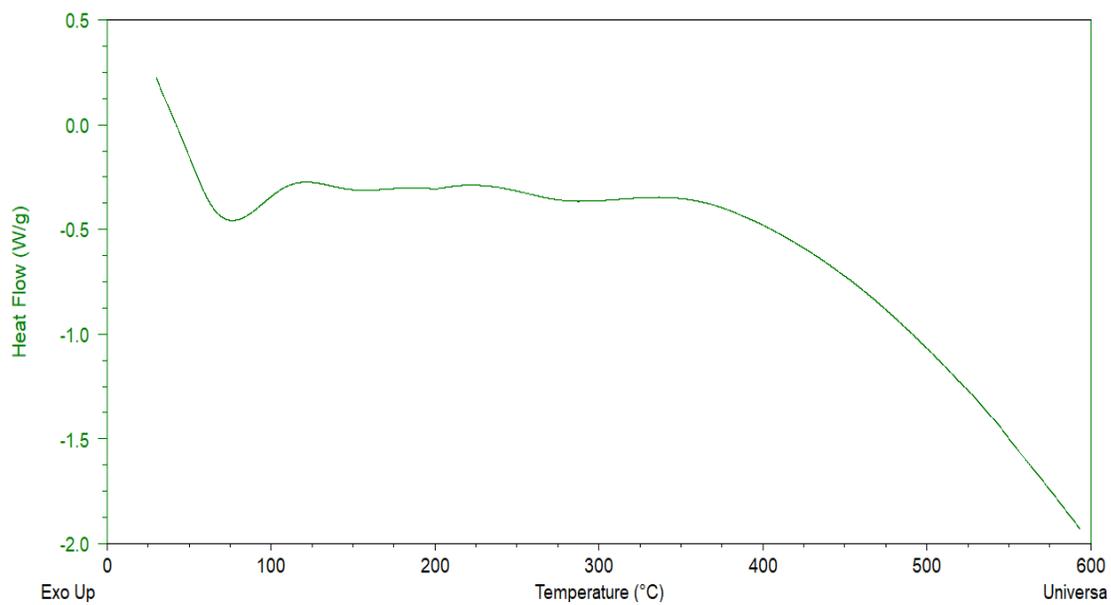


Figura 4.21. DSC del catalizador de alúmina sulfatada

4.5. FTIR por adsorción de piridina

En la figura 4.22 y 4.23 se muestran los espectros IR de piridina de la alúmina sol-gel y comercial respectivamente; presentan sitios ácidos Lewis a 1613 y 1450 cm^{-1} , además del pico característico del sitio Brønsted-Lewis a 1490 cm^{-1} , se observa que la intensidad de los picos se vuelve más prominente conforme aumenta la temperatura de desorción de piridina mostrando un carácter de fuerza ácida más fuerte.

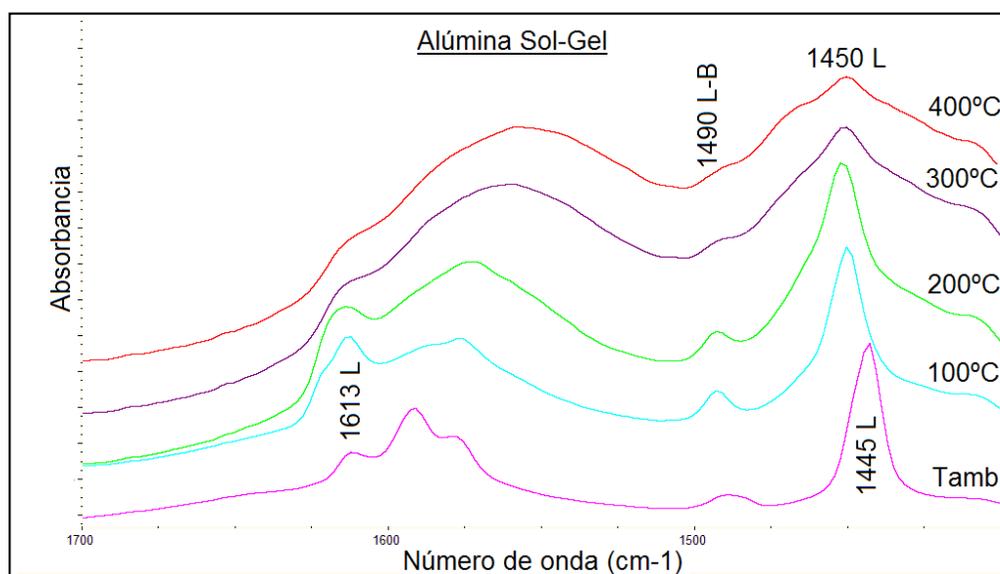


Figura 4.22. Espectro IR de adsorción de piridina de la alúmina sol-gel

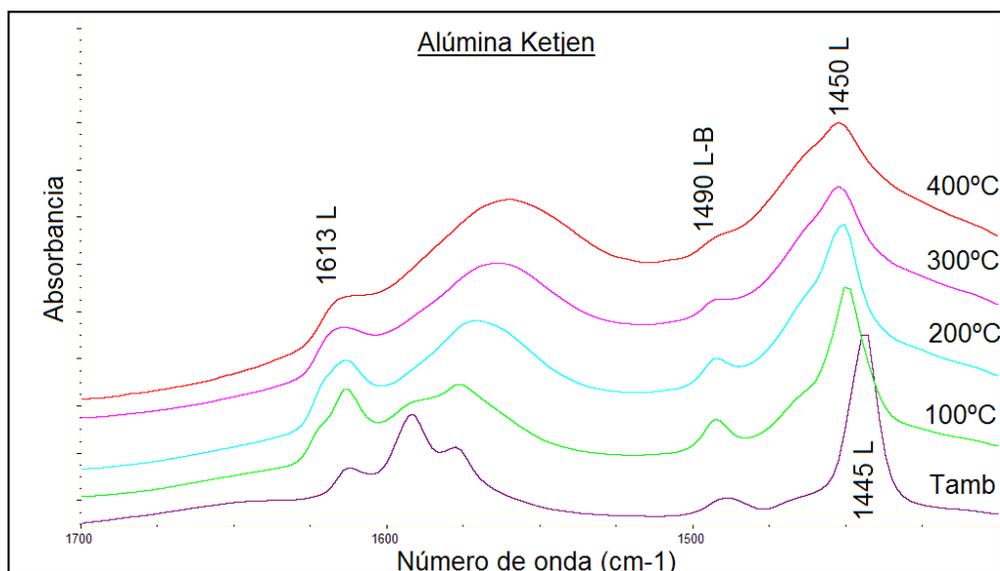


Figura 4.23. Espectro IR de adsorción de piridina de la alúmina comercial.

En la tabla 4.4 se muestran los valores de acidez en micromoles/g, se observa que conforme aumenta la temperatura va disminuyendo los valores de acidez dichos resultados se comentaron en las figuras 4.23 de los espectros IR de adsorción de piridina lo cual indica que su fuerza de acidez es media.

Tabla 4.4. Valores de acidez de la alúmina sol-gel

Soporte	Acidez (Micromoles/g)				
	T _{amb}	100°C	200°C	300°C	400°C
Al ₂ O ₃	872	449	366	335	316

En la alúmina sol-gel (figura 4.24) se encuentra una intensa banda a los 3490 cm⁻¹ de un estiramiento vibracional de los iones OH del agua residual y solvente en el gel producido, mientras que a los 1626 cm⁻¹ se genera una banda débil debido a su vibración de torsión. El estiramiento vibracional del enlace Al-OH se encuentra en la banda a 1523 cm⁻¹.^[86] Finalmente en la zona de la huella dactilar se localiza una banda a los 886 cm⁻¹ correspondiente al enlace característico Al-O-Al.

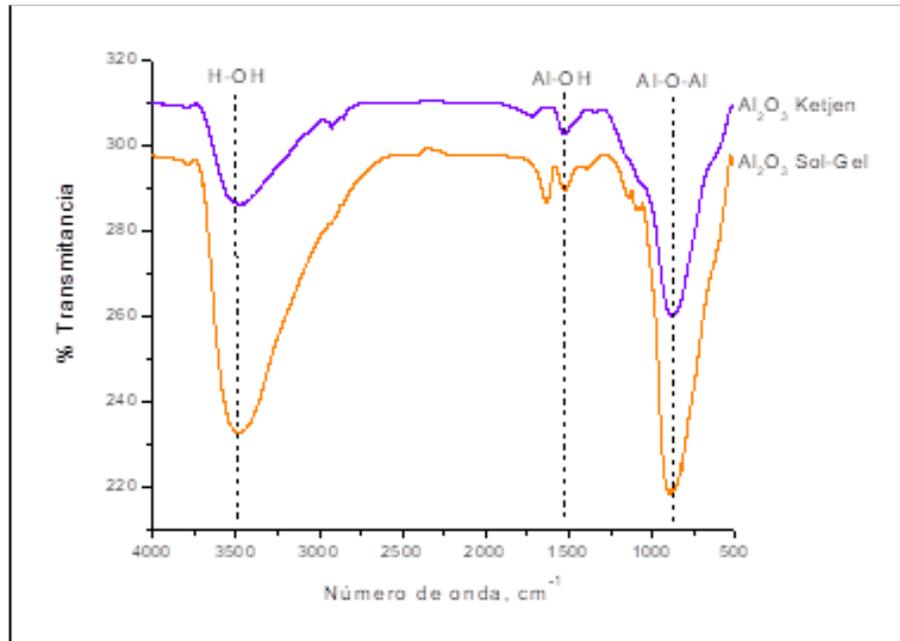


Figura 4.24. Espectros IR del soporte Al_2O_3 preparada por el método sol-gel y Al_2O_3 comercial Ketjen.

La figura 4.25. muestra el comportamiento de la alúmina calcinada contra la alúmina sin calcinar, donde la alúmina calcinada presenta una mejor definición del espectro; en la alúmina sin calcinar se observan bandas a 1400, 1067 cm^{-1} y tres más en la región que corresponde al exceso de OH por el exceso de etanol que se elimina al calcinar, ya que la alúmina sin calcinar presenta las bandas del trisecbutóxido de aluminio excedente.

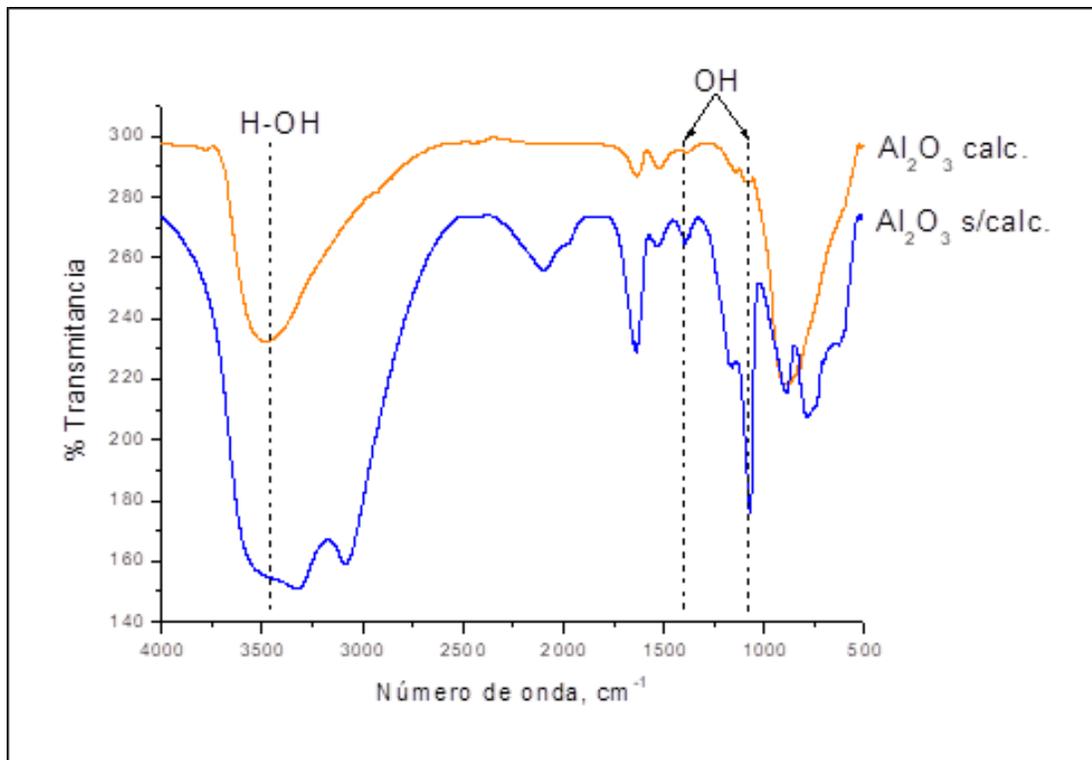


Figura 4.25. Espectro IR del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por el método sol-gel calcinado y sin calcinar.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar cuatro catalizadores heterogéneos soportados en alúmina. Se logró obtener la fase cúbica de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) mediante el método de sol-gel por dopaje in situ. La incorporación de cada uno de los dopantes modifica sus propiedades de texturas como es el tamaño del cristalito donde el catalizador AS ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) con 2.4 nm y AF ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) con 3 nm, fueron de menor tamaño comparado contra el catalizador de AS ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$) con 6 nm. Basado en los resultados de DRX se identificó la fase gamma en cada catalizador a una temperatura de 600.

La calcinación de los materiales contribuye a la reducción de las bandas de los grupos O-H indicando la eliminación de humedad para favorecer el proceso de transesterificación y evitar la saponificación. Al dopar la alúmina con el ion fosfato y el ion sulfato, los átomos de dopaje fueron incorporados a la estructura de la alúmina y generando estructuras con iones de aluminio con simetría tetraédrica, produciendo una interacción de alúmina dopante que estabilizó la estructura de la alúmina, observando que al incorporar el ion fosfato y el ion sulfato gana mayor estabilidad en comparación con la alúmina sódica.

. La alúmina preparada por el método sol-gel presenta un aumento en sus propiedades texturales en comparación con la alúmina comercial Ketjen, presentando un área superficial de $182\text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con la preparada por el método sol-gel $238\text{ m}^2/\text{g}$, corroborando de esta forma que el método sol-gel dependiendo de las condiciones de reacción puede presentar mejores propiedades.

BIBLIOGRAFÍA

- 1)-Amaro, H.M., Guedes, A.C. y Malcata, “Advances y perspectives in using microalgae to produce Biodiesel” *Applied Energy* 88 (10): 3402-3410 F.X. 2011.
- 2)“El biodiesel como combustible alternativo “Central BiodieseCentral Biodiesel,1 (2008)
- 3) Cabello, A., *Energías Alternativas: Solución para el Desarrollo Sustentable*, Adnuma, Chile (2006) 1-17
- 4) Ricardo G. Carlstein , “El biodiesel como combustible alternativo” *Central biodiesel* (2008) 1-2
- 5) Paula Castro, Javier Coello, Liliana Castillo, “Opciones para la producción y uso del Biodiesel en Perú” *Soluciones prácticas* (2007)
- 6) Barbosa, L.; Mosquera, A. Producción de biodiesel mediante el uso de catalizadores heterogéneos una alternativa factible. *Ingeniator*, 2011, 1, 13-26. 27.
- 7) Canakci M.; Jon Van, G.; Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers*. 1999, 42.5, 1203-1210.
- 8) Koçar, G.; Nilgün, C. An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013, 28, 900-916.
- 9) Noiroj, K.; Intarapong, P.; Luengnaruemitchai, A.; Jai-In, S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renew. Energ.* 2009, 34, 1145-1150.
- 10) Sharma, Y.C.; Bhaskar S.; Korstad, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: a review. *Fuel* 2011, 90, 1309-1324.
- 11) Leung, D.Y.; Xuan W.; Leung, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energ.* 2010, 87, 1083-1095.
- 12) Arévalo, P.;Ulloa, J.; Astudillo, S. Obtención de biodiesel a partir de grasa bovina. *La granja*. 2008, 8, 9-16.
- 13) Meher, L.C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2006, 10, 248-268.

- 14) Gamba, M.; Lapis, A. AM.; Dupont, J. Supported ionic liquid enzymatic catalysis for the production of biodiesel. *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 160-164.
- 15) Al-Zuhair, S.; Fan Wei Ling; Lim Song Jun. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Process. Biochem.* 2007, 42, 951-960.
- 16) Tagusagawa, C.; Tagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Efficient utilization of nanospace of layered transition metal oxide HNbMoO₆ as a strong, water-tolerant solid acid catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 7230-7231. 49.
- 17) Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.; Suwannakaran, K.; Brucer, D.A.; Goodwin, J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5353-5363
- 18) Ramadhas, A.; Sakunthalai, S.; Chandrashekar, M. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel.* 2005, 84, 335-340.
- 19) Kulkarni, M.G.; Ajay, K.D. Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 2901-2913.
- 20) Ferrari, F.; Ludwig, R.; Macini, N. Análise da viabilidade da produção de biodiesel a partir do uso do algodão. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista.* 2012, 8
- 21) Birla, A.; Shing, B.; Upadhyay, S.N.; Sharma, Y.C. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technol.* 2012, 106, 95-100.
- 22) Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energ. Fuel.* 2007, 22, 207-217.
- 23) Martínez Vicente, G. Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales. *Nuevos métodos de síntesis. Catálisis*
- 24) Carballo Abreu, Leila R; Zanzi Vigouroux, Rolando; Arteaga Crespo, Yasiel (2009). *Biodiesel: una alternativa energética ecosostenible.* Universidad de Pinar del Rio. Cuba, 2009
- 25) Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego, Erika; Torres Castañeda, Harlen Gerardo. *Revista Ingeniería e Investigación* 29 (3) (2009) 17-22
- 26) Toulhoat, H., Raybaud, P. Eds. *Catalysis by Transition Metal Sulphides*; Edition Technip: Paris, France, 2013.
- 27) Pajonk, G.; Repwellin, M.; Teichner, S. *J. Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 1333-1340.
- 28) Abbattista, F.; Delmastro, S.; Gozzelino, G.; Mazza, D.; Vallino, M.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Ramis, G. *J. Catal.* 1989, 117, 42-51.

- 29) Xiong, G.; Elam, J. W.; Feng, H.; Han, C. Y.; Wang, H.-H.; Iton, L. E.; Curtiss, L. A.; Pellin, M.J.; Kung, M.; Kung, H.; Stair, P. C. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 14059–14063.
- 30). Nortier, P.; Fourre, P.; Mohammed Saad, A. B.; Saur, O.; Lavalley, J. C. *Appl. Catal.* 1990, 61, 141–160.
- 31) Abbattista, F.; Delmastro, A.; Gozzelino, G.; Mazza, D.; Vallino, M.; Busca, G.; Lorenzelli, V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86, 3653–3658.
- 32) Lee, S. K.; Lee, S. B.; Park, S. Y.; Yi, S. Y.; Ahn, C. W. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 103, 095501.
- 33) Liza ´rraga, R.; Holmström, E.; Parker, S. C.; Arrouvel, C. *Phys. Rev. B* 2011, 83, 094201.
- 34) Lee, S. K.; Park, S. Y.; Yi, Y. S.; Moon, J. J. *Phys. Chem. C* 2010, 114, 13890–13894.
- 35) Bloch, L.; Kauffmann, Y.; Pokroy, B. *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, 3983–3989.
- 36). Lee, S. K.; Ahn, C. W. *Nature Scientific Reports* 2014, 4, 4200.
- 37) Dressler, M.; Nofz, M.; Malz, F.; Pauli, J.; Ja ´nger, C.; Reinsch, S.; Scholz, G. *J. Solid State Chem.* 2007, 180, 2409–2419.
- 38) Tournier, G.; Lacroix-Repellin, M.; Pajonk, G. M.; Teichner, S. J. *Preparation of Catalysts IV*; In: Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. A., Poncelet, G. Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1987; pp 333–340.
- 39). Hoang-Van, C.; Ghorbel, A.; Teichner, S. J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 437–441.
- 40). Ma ´rquez-Alvarez, C.; Z ´ilkova ´, N.; Pe ´rez-Pariente, J.; C ´ejka, J. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2008, 50, 222–286.
- 41) Al-Zuhair, S.; Fan Wei Ling; Lim Song Jun. *Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. Process. Biochem.* 2007, 42, 951-960.
- 42). Gutie ´rrez, G.; Taga, A.; Johansson, B. *Phys. Rev. B* 2002, 65, 012101.
- 43) P. Schacht, L. Norena-Franco, ´ J. Ancheyta, S. Ram´ırez, I. Hern´andez-P´erez, L.A. Garc´ıa, *Catal. Today* 98 (2004) 115–121
- 44). Zhou, R.-S.; Snyder, R. L. *Acta Crystallogr. B* 1991, 47, 617–630.
- 45). Kim, H. J.; Lee, H. C.; Lee, J. S. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 1579–1583.
- 46). Kim, H. J.; Lee, H. C.; Lee, J. S. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 1579–1583
- 47) Delgado, M.; Delbecq, F.; Santini, C. C.; Lefebvre, F.; Norsic, S.; Putaj, P.; Sautet, P.; Basset, J. M. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 834–843.

- 48) Tsyganenko, A. A.; Smirnov, K. S.; Rzhetskij, A. M.; Mardilovich, P. P. *Mater. Chem. Phys.* 1990, 26, 35–46.
- 49). Sohlberg, K.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 7493–7499.
- 50). Sohlberg, K.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *Chem. Eng. Commun.* 2000, 181, 107–135.
- 51). Smrcok, L.; Langer, V.; Krestan, J. *Acta Crystallogr. C* 2006, 62, i83–i84.
- 52). Levin, I.; Brandon, D. J. *Am. Ceram. Soc.* 1998, 81, 1995–2012.
- 53). Paglia, G.; Buckley, C. E.; Rohl, A. L.; Hart, R. D.; Winter, K.; Studer, A. J.; Hunter, B. A.; Hanna, J. V. *Chem. Mater.* 2004, 16, 220–236.
- 54). Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A.-E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H. J. *Phys. Chem. B* 2001, 105, 5121–5130.
- 55) Abbattista, F.; Delmastro, S.; Gozzelino, G.; Mazza, D.; Vallino, M.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Ramis, G. *J. Catal.* 1989, 117, 42–51.
- 56) Pajonk, G.; Repwellin, M.; Teichner, S. *J. Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 1333–1340.
- 57) El-Nadjar, W.; Bonne, M.; Trela, E.; Rouleau, L.; Mino, A.; Hocine, S.; Payen, E.; Lancelot, C.; Lamonier, C.; Blanchard, P.; Courtois, X.; Can, F.; Duprez, D.; Royer, S. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012, 158, 88–98.
- 58) Finocchio, E.; Busca, G.; Rossini, S. A.; Cornaro, U.; Piccoli, V.; Miglio, R. *Catal. Today* 1997, 33, 335–352.
- 59) Ballinger, T. H.; Yates, J. T., Jr. *Langmuir* 1991, 7, 3041–3045.
- 60) Sung, D. M.; Kim, Y. H.; Park, E. D.; Yie, J. E. *Res. Chem. Intermed.* 2010, 36, 653660.
- 61) Morterra, C.; Magnacca, G. *Catal. Today* 1996, 27, 497–532.
- 62) Nastova, I.; Skapin, T.; Pejov, L. *Surf. Sci.* 2011, 605, 1525–1536.
- 63) Kassab, E.; Castella `-Ventura, M. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13716–13728.
- 64) Liu, X.; Truitt, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 9856–9860.
- 65) Lundie, D. T.; McInroy, A. R.; Marshall, R.; Winfield, J. M.; Jones, P.; Dudman, C. C.; Parker, S. F.; Mitchell, C.; Lennon, D. J. *Phys. Chem. B* 2005, 109, 11592–11601.
- 66) Gribov, E. N.; Zavorotynska, O.; Agostini, G.; Vitillo, J. G.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Zecchina, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 6474–6482.

- 67) Wischert, R.; Cope ´ret, C.; Delbecq, F.; Sautet, P. *Chem. Commun.* 2011, 47, 4890–4892
- 68) Guisnet, M.; Lambertson, J. L.; Perot, G.; Maurel, R. *J. Catal.* 1977, 48, 166–176.
- 69) Vonghia, E.; Boocock, D. G. B.; Konar, Samir K.; Leung, Anna. *Energy Fuel* 1995, 9, 1090–1096.
- 70) Phung, T. K.; Casazza, A. A.; Aliakbarian, B.; Finocchio, E.; Perego, P.; Busca, G. *Chem. Eng. J.* 2013, 215–216, 838–848.
- 71) Mingming Song, Haiyan Pei, Wenrog Hu, Guixia Ma, “Evaluation of the potential of 10 microalgal strains for biodiesel, Biosource” *Technology* 2013. 2-8
- 72) Ernesto Zuleta, Alexander Franco, Sandra Y. Giraldo, Luis A. Ríos. “Evaluación de la producción de biodiesel de aceite de palma africana con catalizadores básicos heterogéneos en comparación con los homogéneos convencionales”. *Memorias del IV Simposio de Química Aplicada – SIQUIA* 2009
- 73) Ríos, L., Castrillón, A., Zuleta, E. “Producción de Biodiesel de Aceite de Palma con Catalizadores Básicos Heterogéneos Comparados con los Homogéneos Convencionales” *Revista del Instituto de Energía, Universidad Nacional de Colombia* 42 (2009) 45-52
- 74) Attilio converti, Alessandro A. Casazza, Erika Y. Ortiz, Patrizia Perego, Marco Del Borghi; “Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella Vulgaris* for biodiesel production”, *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 1146-1151.
- 75) AttilioConvert. “Efecto de la temperatura y la concentración de nitrógeno en el crecimiento y el contenido de lípidos de *Nannochloropsis oculata* y *Chlorella vulgaris* para la producción de biodiesel” *Ingeniería química y procesamiento: Intensificación de procesos* 48 (1146-1151).
- 76) Jesús Oliva-Montes “Producción de biodiesel a partir de grasa animal utilizando catálisis heterogénea” *Revista Iberoamericana de Ciencia* 5 (2015) 95-101
- 77) Sharon, H; Karuppasamy, K;Soban Kumar, D.R; Sundaresan, A. *Renewable Energy* 47 (2012) 160-166
- 78) Vania Nallely Enguilo Gonzaga “Estudio de actividad catalítica de CaO soportado en Al₂O₃ en la obtención de biodiesel a partir de aceite de cártamo” Tesis, universidad autónoma de México facultad de química, (2016) 4-67

- 79) Kansedo, Jibrail B. Synthesis of biodiesel from palm oil and sea mango oil using sulfated zirconia catalyst. Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. July 2009, 20-21
- 80) Phung, T. K.; Casazza, A. A.; Aliakbarian, B.; Finocchio, E.; Perego, P.; Busca, G. Chem. Eng. J. 2013, 215–216, 838–848.
- 81) Toulhoat, H., Raybaud, P. Eds. Catalysis by Transition Metal Sulphides; Edition Technip: Paris, France, 2013.
- 82) Ashby M. F. y Jones D. R. H. “Materiales para ingeniería 2, *Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño*”. Reverté. 202-204, (2009).
- 83) Bilurbina L., Liesa F., “Materiales no metálicos resistentes a la corrosión”. *Marcombo*, 117 (1990).
- 84) Xiao L. S., Peng Q., Hai P. Y., Xi H., Guan Z. Q. “Synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles by chemical precipitation method”. *J. Cent South Univ. Technol.* 12 (5), 536-541 (2005).
- 85) Liu J., Gu F., Hu Y. and Li C. “Flame synthesis of tin oxide nanorods: A continuous and scalable approach”. *J. Phys. Chem. C.* 114, 5867-5870 (2010).
- 86) Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro “X-Ray Diffraction, FTIR and NMR characterization of Sol-Gel Alumina doped with Lanthanum and Cerium”, *Journal of solid state chemistry*, pag. 162-168, 1997.
- 87) Ríos, L., Castrillón, A., Zuleta, E. “Producción de Biodiesel de Aceite de Palma con Catalizadores Básicos Heterogéneos Comparados con los Homogéneos Convencionales” *Revista del Instituto de Energía, Universidad Nacional de Colombia* 42 (2009) 45-52
- 88) Yusuf Chisti, “ Biodiesel from Microalgae”, *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294-306.
- 89) Attilio Converti. “Efecto de la temperatura y la concentración de nitrógeno en el crecimiento y el contenido de lípidos de *Nannochloropsis oculata* y *Chlorella vulgaris* para la producción de biodiesel” *Ingeniería química y procesamiento: Intensificación de procesos* 48 (1146-1151).
- 90) Attilio Converti, Alessandro A. Casazza, Erika Y. Ortiz, Patrizia Perego, Marco Del Borghi; “Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella Vulgaris* for biodiesel production”, *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 1146-1151.

- 91) Ronald Halim, Michael K. Danquah, Paul A. Webley, “Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review”, *Biotechnology Advances* 30 (2012) 709-732.
- 92) T. López, A. Romero, “El proceso sol-gel”, *Contactos* 6, (1992) 69-76.
- 93) P. Schacht, L. Norena-Franco, ~ J. Ancheyta, S. Ramírez, I. Hernández-Pérez, L.A. García, *Catal. Today* 98 (2004) 115–121
- 94) Keysar S., Shter G. E., Hazan Y., Cohen Y., Grader G. S. “Heat treatment of alumina aerogels”. *Chem Mater* (9), 2464-2467 (1997).
- 95) Keysar S., Shter G. E., Hazan Y., Cohen Y., Grader G. S. “Heat treatment of alumina aerogels”. *Chem Mater* (9), 2464-2467 (1997).

Apéndice A. Cálculos de síntesis para los catalizadores

Tabla A1. Pesos moleculares de los compuestos precursores de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Compuesto	Peso Molecular g/g/ml
Tri-sec-butoxido de aluminio	246.32
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	46.07
Agua desionizada (H_2O)	18
Ácido sulfúrico H_2SO_4	98.08
Hidróxido de sodio (NaOH)	40
Fosfato de amonio (NH_4) H_2PO_4	115.03

Tabla A2. Densidades de los compuestos precursores de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Compuesto	Peso Molecular g/g/ml
Tri-sec-butoxido de aluminio	246.32
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	46.07

Agua desionizada (H ₂ O)	18
Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄	98.08
Hidróxido de sodio (NaOH)	40
Fosfato de amonio (NH ₄)H ₂ PO ₄	115.03

Tabla A3. Ecuaciones para la síntesis de los soportes

Ecuaciones para síntesis de los soportes Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ /H ₂ SO ₄ , Al ₂ O ₃ /NaOH, Al ₂ O ₃ /NH ₄ H ₂ PO ₄	
$(m_{C_{12}H_{27}AlO_3}) = \frac{(PM_{C_{12}H_{27}AlO_3})(m_{Al_2O_3})}{PM_{Al_2O_3}}$	Ecn. A.1
$(n_{C_{12}H_{27}AlO_3}) = \frac{m_{C_{12}H_{27}AlO_3}}{PM_{C_{12}H_{27}AlO_3}}$	Ecn. A.2
$n_{C_2H_5OH} = (RM_{C_2H_5OH})(n_{C_{12}H_{27}AlO_3})$	Ecn. A.3
$n_{H_2O} = (RM_{H_2O})(n_{C_{12}H_{27}AlO_3})$	Ecn. A.4
$m_{H_2O} = n_{PM}$	Ecn. A.5
$m_{C_2H_5OH} = n_{PM}$	Ecn. A.6
$(V_{C_2H_5OH}) = m$	Ecn. A.7
$(V_{H_2O})(\rho) = m$	Ecn. A.8

Tabla A.4. Ecuaciones para la síntesis del catalizador Al₂O₃ con Na al 20%

Dopaje del catalizador Al₂O₃ con Na al 20%	
$\text{NaOH} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{NaOH}} + m_{\text{soporte}}}$	Ecn. B.1
$.20 = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{NaOH}} + m_{\text{soporte}}}$	Ecn. B.2
$m_{\text{NaOH}} = m_{\text{NaOH}} \left(\frac{PM_{\text{Na}}}{PM_{\text{NaOH}}} \right)$	Ecn. B.3

Tabla A.5. Ecuaciones para la síntesis del catalizador Al₂O₃ con H₂SO₄ al 20%

Dopaje del catalizador Al₂O₃ con SO₄ al 20%	
$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.4
$.20 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.5
$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \left(\frac{PM_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{PM_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right)$	Ecn. A.6

Tabla A.6. Ecuaciones para la síntesis del catalizador Al₂O₃ con NH₄H₂PO₄ al 1%

Dopaje del catalizador Al₂O₃ con NH₄H₂PO₄ al 1%

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = \frac{m_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}}{m_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4} + m_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.7
$.20 = \frac{m_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}}{m_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4} + m_{\text{soporte}}}$	Ecn. A.8
$m_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4} = m_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4} \left(\frac{PM_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}}{PM_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}} \right)$	Ecn. A.9

Apéndice B. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Tabla B1. Bandas características en la alúmina pura.

Grupo funcional	Número de onda cm^{-1}
OH	3457
	1630
CH	2963
Al-OH	1525
Al-O	802
	618

Tabla B2. Bandas características en la alúmina fosfatada.

Grupo funcional	Número de onda cm^{-1}
OH	3457
	1635
CH	2887

Al-OH	1525
Al-O	842 628

Tabla B3. Bandas características en la alúmina sulfatada.

Grupo funcional	Número de onda cm-1
OH	3435
	1640
SO4	1140
Al-O	843
	625

Tabla B4. Bandas características en la alúmina sódica.

Grupo funcional	Número de onda cm-1
OH	3288
	1638
CH	2100
Al-OH	1573
Al-O	843

Apéndice C. Fisisorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición (203.5 °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. La forma de la isoterma depende de la textura porosa sólida. De acuerdo con la clasificación IUPAC (La Unión Internacional para la Química Pura y Aplicada) seis tipos pueden ser distinguidas, pero solo cuatro son usualmente encontrados en caracterización catalítica.

(1) Sólidos Macroporosos (tipo II) A baja presión relativa la formación de multicapa de la molécula adsorbida es el proceso predominante, mientras que a altas presiones relativas una multicapa de adsorción toma lugar: el adsorbato progresivamente se incrementa hasta que se ha alcanzado la presión de condensación.

(2) Sólidos Mesoporosos (tipo IV) a baja presión el proceso no difiere de los sólidos macroporosos. A alta presión relativa la adsorción en mesoporosos conduce a la formación de multicapas, la condensación toma lugar dando un fuerte incremento en el volumen de adsorción. Muchos óxidos son usados como transportadores y la mayoría de los catalizadores pertenecen a esta clase de sólidos.

(3) Sólidos Microporosos (Tipo I). La adsorción se lleva a presiones relativamente muy bajas por la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. En este caso los poros son llenados sin condensación capilar en la región de presiones relativas (). Ejemplos típicos de microporos son carbones activados, zeolitas y sólidos cristalinos.

(4) Sólidos uniformes ultramicroporosos (tipo VI). La presión a la que la adsorción toma lugar depende de la interacción superficie-adsorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, todo el proceso transcurre a presiones bien definidas. Si la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniformes, se espera una isoterma escalonada, cada paso corresponde a la adsorción en cada grupo de sitios.

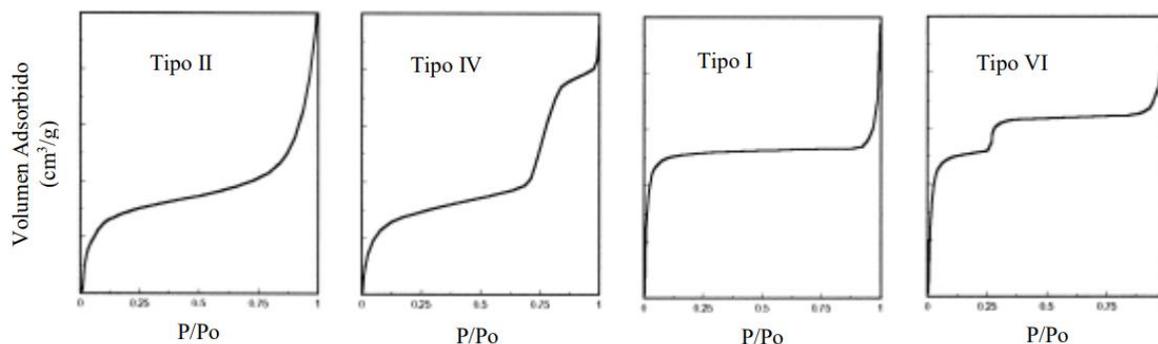


Figura C1. Los cuatro tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de nitrógeno.

La desorción es lo opuesto que la adsorción, pero la evaporación de mesoporosos usualmente sucede a presiones más bajas que la condensación capilar dando una histéresis. Esto es debido a la forma de poro cuatro tipos de histéresis han sido reconocidos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

(1) Histéresis Tipo H1 y H2. Estos tipos son característicos de sólidos consistentes de partículas cruzadas cercanas a canales cilíndricos o hechos por agregados o aglomerados o partículas esféricas. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo H1) o no uniforme (tipo H2). Los portadores y catalizadores mesoporosos más comunes pertenecen a esta clase.

(2) Histéresis tipo H3 y H4. Estas histéresis son usualmente encontradas en sólidos consistentes en agregados o aglomerados de partículas formando poros en forma de hendidura, de tamaño y forma uniforme (tipo H4) y no uniformes (tipo H3). No histéresis. Este es el caso de poros cilíndricos ciegos, forma de cono y forma de cuña.

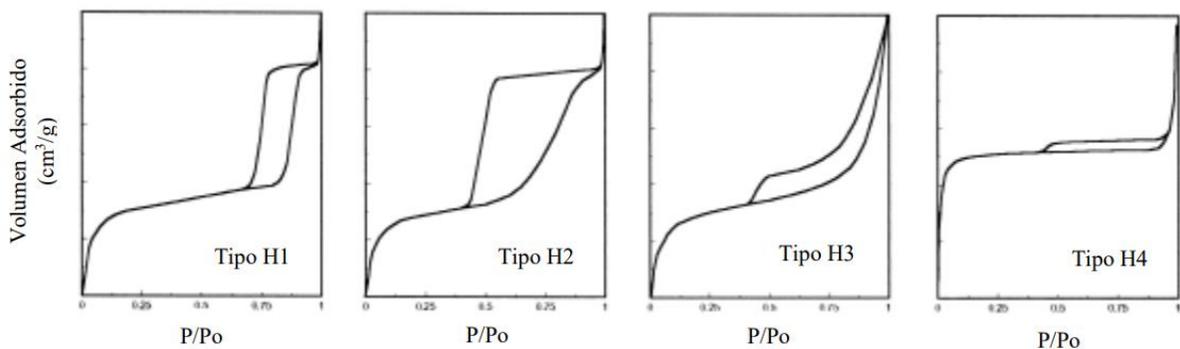


Figura C.2 Las cuatro formas de histéresis de las isothermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno.

Método BET (Área superficial) El método desarrollado por Braunauer Emmet and Teller en 1940, sigue siendo la herramienta más utilizada para determinar el volumen de la monocapa V_m , del adsorbato y la superficie del área del sólido por la ecuación:

$A_s = (V_m / 22414) N_A \sigma$ es el número de Avogadro y σ es el área cubierta por una molécula de nitrógeno. El valor generalmente aceptado es 0.162 nm^2 .

