

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química



TESIS

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y/O BÁSICOS HETEROGÉNEOS
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE JATROPHA
CURCAS**

**Que para obtener el Grado de
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Presenta
I.Q. MÓNICA FABIOLA BRIONES BÁEZ
G00070469**

**Director de Tesis
DRA. REBECA SILVA RODRIGO**

**Co-Director de Tesis
DRA. LIZ DEL CARMEN CRUZ NETRO**

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tams, a **27 de Marzo de 2019**

OFICIO No: U1.087/19
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. MÓNICA FABIOLA BRIONES BÁEZ
No. DE CONTROL G00070469
P R E S E N T E

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

***PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y/O BÁSICOS HETEROGÉENOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE JATROPHA CURCAS**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

| | | |
|------------------------|--------|-----------------------------------|
| PRESIDENTE: | DRA. | REBECA SILVA RODRIGO |
| SECRETARIO: | M.T.A. | LIZ DEL CARMEN CRUZ NETRO |
| VOCAL: | M.B. | MÓNICA CRISTINA RODRÍGUEZ PALACIO |
| SUPLENTE: | DR. | JOSÉ AARÓN MELO BANDA |
| DIRECTORA DE TESIS: | DRA. | REBECA SILVA RODRIGO |
| CO-DIRECTORA DE TESIS: | M.T.A. | LIZ DEL CARMEN CRUZ NETRO |

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"



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



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB "MAQ" mdcos"



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1 | |
| GENERALIDADES | 18 |
| 1.1 Biocombustibles | 18 |
| 1.1.1 Generaciones de Biocombustibles..... | 18 |
| 1.2 Propiedades fisicoquímicas de los aceites | 20 |
| 1.3 Biodiésel | 21 |
| 1.4 Transesterificación..... | 22 |
| 1.4.1 Catálisis homogénea | 23 |
| 1.4.2 Catálisis heterogénea | 23 |
| 1.4.3 Catálisis Enzimática | 23 |
| 1.4.3.1 Consideraciones para el diseño de los catalizadores | 25 |
| 1.5.1 Precipitación | 28 |
| 1.5.2 Impregnación | 28 |
| 1.5.3. Método de fusión térmica | 29 |
| 1.5.4. Método sol-gel..... | 29 |
| 1.6 Circonia | 30 |
| 1.7 SBA-15 | 32 |
| 1.7.1 Síntesis del SBA-15..... | 33 |
| 1.8. Jatropa como materia prima | 33 |
| | |
| CAPÍTULO 2 | |
| ANTECEDENTES | 35 |
| | |
| CAPÍTULO 3 | |
| METODOLOGÍA..... | 38 |
| 3.1 Síntesis de la ZrO ₂ | 39 |
| 3.2 Síntesis de la SBA-15 pura..... | 43 |
| 3.3. Síntesis “ <i>in situ</i> ” de SBA-15-B(x)..... | 45 |
| 3.4 Reacción de Transesterificación..... | 45 |
| 3.5 Técnicas de caracterización | 48 |
| 3.5.1. Difracción de rayos X | 49 |
| 3.5.2. Difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS) | 50 |
| 3.5.3. Técnica de concentración de sitios ácidos utilizando el método de espectroscopia de infrarrojo con adsorción de piridina | 51 |
| 3.5.4. Fisisorción de Nitrógeno | 53 |
| 3.5.5. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier | 54 |
| 3.5.6. Microscopia Electronica de Barrido (SEM) | 55 |
| 3.5.7. Análisis Termo gravimétrico | 55 |
| 3.5.8 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas | 56 |
| | |
| CAPÍTULO 4 | |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 57 |
| 4.1 Difracción de rayos X..... | 57 |
| 4.2 Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAXS) | 59 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3 Espectroscopia de Infrarrojo con adsorción de piridina. | 60 |
| 4.3.1 Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de adsorción de CO ₂ | 64 |
| 4.4 Propiedades Texturales | 65 |
| 4.4.1. Área específica, diámetro y volumen de poro | 65 |
| 4.4.2 Isotermas de adsorción-desorción..... | 66 |
| 4.5 Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR). | 75 |
| 4.5 Microscopia Electrónica de Barrido | 80 |
| 4.6 Análisis TGA-DSC de los catalizadores ZrO ₂ , ZrO ₂ -Na y ZrO ₂ -SO ₄ | 82 |
| 4.7 Cromatografía de gases acoplado a masas..... | 85 |
| 4.8 Rendimiento de Biodiesel..... | 90 |
| | |
| CAPÍTULO 5 | |
| CONCLUSIONES | 91 |
| CAPÍTULO 6 | |
| BIBLIOGRAFIA | 93 |

INDICE DE FIGURAS

| Figura | Descripción | Página |
|---------------|--|---------------|
| 1.1. | Transesterificación de un aceite a biodiésel | 22 |
| 1.2. | Proceso sol-gel | 30 |
| 1.3. | Fases Cristalinas de la ZrO_2 : Cubica (a), tetragonal (b), y monoclinica (c). | 31 |
| 1.4. | Esquema de canales micro y mesoporosos que conforman el SBA-15. | 32 |
| 1.5. | Formación del SBA-15 | 33 |
| 1.6. | Planta de <i>Jatropha Curcas</i> (Piñon mexicano) | 34 |
| 3.1 | Metodología de Investigación | 38 |
| 3.2 | Diagrama de síntesis de una ZrO_2 | 41 |
| 3.3 | Diagrama de síntesis de la ZrO_2 -Na y ZrO_2SO_4 | 42 |
| 3.4 | Diagrama de síntesis de la SBA-15 pura | 44 |
| 4.1 | Difractograma de la ZrO_2 pura | 57 |
| 4.2 | Difractograma de la ZrO_2 - SO_4 | 58 |
| 4.3 | Difractograma de la ZrO_2 -Na | 59 |
| 4.4. | Gráficos de Dispersión de Rayos X a ángulo bajo (SAX) | 60 |
| 4.5. | FTIR con adsorción de piridina de la ZrO_2 - SO_4 | 61 |
| 4.6. | Espectro de FTIR del soporte SBA-15 puro | 62 |
| 4.7. | Espectro FTIR correspondiente al soporte SBA-15-B (0.5) | 63 |
| 4.8. | Espectro de soporte SBA-15-B (1.0) | 63 |
| 4.9. | FTIR con adsorción de CO_2 de la ZrO_2 -Na | 65 |
| 4.10 | Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente al soporte ZrO_2 | 67 |
| 4.11. | Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente al catalizador ZrO_2 -Na | 68 |
| 4.12. | Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente al catalizador ZrO_2 - SO_4 | 68 |
| 4.13. | Distribución de tamaño de poro de soporte ZrO_2 | 69 |
| 4.14. | Distribución de tamaño de poro de soporte ZrO_2 -Na | 70 |
| 4.15. | Distribución de tamaño de poro de soporte ZrO_2 - SO_4 | 70 |
| 4.16. | Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente del soporte SBA-15 | 71 |
| 4.17. | Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente del soporte SBA-15 (0.5) | 72 |
| 4.18. | Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente del soporte SBA-15 (1.0) | 72 |
| 4.19. | Distribución de diámetro de poro de la SBA-15. | 73 |
| 4.20. | Distribución de diámetro de poro de la SBA-15-B (0.5) | 74 |
| 4.21. | Distribución de diámetro de poro de la SBA-15-B (1.0) | 74 |
| 4.22. | Espectro de FTIR del soporte SBA-15 puro | 75 |
| 4.23. | Espectro de FTIR del soporte SBA-15-B (0.5) | 76 |
| 4.24. | Espectro de FTIR del soporte SBA-15-B (1.0) | 77 |
| 4.25. | Espectro IR de la ZrO_2 | 78 |
| 4.26. | Espectro IR de la ZrO_2 - SO_4 | 79 |
| 4.27. | Espectro FTIR de la ZrO_2 -Na | 80 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.28. | Micrografías SEM a) SBA-15 a 5000 aumentos b) SBA-15 a 3500 aumentos | 80 |
| 4.29. | Micrografías SEM a) SBA-15 B (0.5) a 12,000 aumentos b) SBA-15 B (0.5) a a 3500 aumentos. | 81 |
| 4.30 | Micrografías SEM a) SBA-15 B (1.0) a 9,500 aumentos b) SBA-15 B (1.0) a a 5,500 aumentos. | 82 |
| 4.31. | Análisis TGA-DSC del catalizador ZrO_2 | 83 |
| 4.32. | Análisis TGA-DSC del catalizador ZrO_2-Na . | 84 |
| 4.33. | Análisis TGA-DSC del catalizador ZrO_2-SO_4 | 85 |
| 4.34. | Cromatograma del biodiesel ZP | 87 |
| 4.35. | Cromatograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZN | 87 |
| 4.36. | Cromatograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZS | 88 |
| 4.37 | Cromatograma de Biodiesel obtenido con catalizador SBA-15 | 88 |
| 4.38 | Cromatograma de Biodiesel obtenido con catalizador SBA-15 B (0.5) | 89 |
| 4.39 | Cromatograma del Biodiesel obtenido con el catalizador SBA-15 B (1.0). | 89 |

INDICE DE TABLAS

| Número | Descripción | Página |
|--------|--|--------|
| 1.1. | Características fisicoquímicas de los aceites y producción de biodiésel | 20 |
| 3.1. | Soportes SBA-15 modificados con Boro, y cantidades de ácido bórico añadidas. | 45 |
| 3.2. | Propiedades químicas del aceite de jatropha curcas de Veracruz | 45 |
| 3.3. | Composición de ácidos grasos de aceite de jatropha (%) (jatropha curcas) | 46 |
| 3.4. | Variables en el proceso de transesterificación | 48 |
| 3.5. | Bandas Características a la adsorción de Piridina por centros ácidos | 53 |
| 4.1. | Análisis de acidez total en el catalizador ZrO_2-SO_4 | 61 |
| 4.2. | Acidez Total en los soportes SBA-15 puro, SBA-15-B (0.5) y SBA-15-B (1.0). | 64 |
| 4.3. | Propiedades texturales de los catalizadores a base de circonio | 66 |
| 4.4. | Propiedades texturales de los catalizadores a base de SBA-15 | 66 |
| 4.5. | Rendimiento de Biodiesel % | 90 |

Índice de abreviaturas

| Abreviaturas | Significado |
|-----------------------------------|---|
| AGL | Ácidos grasos libres |
| B | Brönsted |
| BaO | Óxido de Bario |
| BET | Brunauer Emmet Teller |
| BJH | Barret Joyner Halenda |
| B-O | Boroxol |
| C ₃ H ₈ O | 1- propanol |
| CH ₄ | Metano |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| CuO | Óxido cúprico |
| DRX | Difracción de rayos X |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido |
| DSC | Calorimetría Diferencial de barrido |
| FTIR | Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| H ₃ BO ₃ | Ácido bórico |
| HCL | Ácido clorhídrico |
| IP | Índice de peróxido |
| IR | Infrarrojo |
| IUPAC | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada |
| IY | Índice de yodo |
| L | Lewis |
| MgO | Óxido de Magnesio |
| MoO ₂ | Óxido de Molibdeno |
| N ₂ O | Óxido de nitrógeno |
| Na | Sodio |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| nm | Nanómetros |
| Pd | Paladio |
| Pd/carbón | Paladio carbón |
| pH | Potencial de Hidrógeno |
| Py | Pyridina |
| Pluronic 1 2 3 | Poli óxido de etileno - poli óxido de propileno – poli óxido de etileno |
| Pt | Platino |
| Pt/Al ₂ O ₃ | Platino alúmina |
| Rpm | Revoluciones por minuto |
| SAX | Dispersión de rayos X a bajo ángulo |
| SBA-15 | Soporte Mesoporoso Santa Bárbara Amorfa No.15 |
| SBA-15 B (0.1) | SBA-15 con 1.0 % en peso de Boro |
| SBA-15 B (0.5) | SBA-15 con 0.5 % en peso de Boro |
| SEM | Microscopia Electrónica de Barrido |

| | |
|--|-----------------------------|
| SI-O | Óxido de Silicio |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TGA | Análisis Termogravimétrico |
| TiO ₂ | Dióxido de Titanio |
| ZN | |
| ZP | Óxido de circonio sódico |
| Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ | Óxido de circonio puro |
| ZrO ₂ | Propóxido de circonio |
| ZrO ₂ Na | Óxido de circonio |
| ZrO ₂ SO ₄ | Óxido de circonio sódico |
| ZS | Óxido de circonio sulfatado |

DEDICATORIA

A mis padres, Ma. De los Ángeles Báez Mendoza y Delfino Briones Quezada (†) por guiarme y enseñarme valores para seguir adelante a pesar de las adversidades.

A mi esposo Horacio Antonio Rivera Rodríguez por el amor, apoyo y la comprensión.

A mis hermanos, Julio Cesar y Guadalupe quienes siempre me han brindado su apoyo incondicional.

A mis compañeros y amigos que apoyaron y acompañaron en esta etapa de mi vida, Lucero Ledesma, Rodolfo Baca, Jaime Sosa, Armando Balboa, Diego Ramos, Diego Quiñones, Mónica Martínez, Karla Solís, Liz Maldonado, Oscar Márquez, Juan Abraham, Miguel Goytortua, Jonathan Malpica, Virginia Loredo, Mayra Juárez.

A mis profesores que han incentivado a seguir adelante con su ejemplo y dedicación.

A la Dra. Rebeca Silva, que como directora de tesis, me ha orientado y apoyado, y me ha servido de ejemplo por su lealtad, honestidad, fortaleza, y dedicación que demuestra todos los días.

Finalmente a todas las personas que estuvieron presentes en esta etapa de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada con número 605320 que me permitió realizar los estudios de mi Maestría.

Al proyecto de Investigación financiado por TecNM con número 6685.18-P

Al Dr Juan Navarrete Bolaños del Instituto Mexicano del Petróleo por los análisis de FTIR con adsorción de piridina.

Al Dr José Manuel Mata Padilla del CIQA (Centro de Investigación en Química Aplicada) Saltillo, Coahuila por los análisis SAXS.

A la doctora Rebeca Silva Rodrigo directora de este proyecto.

A la Dra. Liz del Carmen Cruz Netro, codirector de ésta tesis por las facilidades y apoyo brindado.

A la Dra. Mónica Cristina Rodríguez Palacio por su gran apoyo en la estancia realizada.

Al Dr. José Aron Melo Banda por el apoyo en los equipos y materiales.

A la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y M.C. Josué Francisco Pérez Sánchez, por su gran apoyo y asesoría invaluable, en la técnica cromatografía de gases acoplado a masas.

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

Al Dr. Ricardo García Alamilla y Dra. María Isabel Arregoita por el apoyo en las caracterizaciones de los materiales realizados mediante IR.

RESUMEN

El aumento de la contaminación causada por el uso de combustibles derivados del petróleo, aunado a que cada vez se encuentran menos yacimientos, ha surgido la necesidad de obtener energías más limpias que suplan el uso de los combustibles. Una alternativa para sustituir los combustibles en el caso del Diesel es utilizar Biodiesel. Este trabajo se centra en la obtención de Biodiesel. El biodiesel es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de aceites vegetales o grasas animales.

La primera parte de este trabajo se centró en la obtención de catalizadores a base de circonio dopados con 20% en Sodio (Na) o ion sulfato. La circonia (ZrO_2) es un material utilizado en la industria de la cerámica debido a sus propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. Esta puede presentar tres fases o estructuras cristalinas típicas, la fase monoclinica, la fase tetragonal y la fase cúbica, dependiendo de la temperatura de calcinación del material. Siendo la fase tetragonal la más representativa para la catálisis heterogénea. La estabilización de la fase tetragonal se puede obtener por el método sol gel. Se han realizado varios estudios sobre el uso del óxido de circonio como catalizador ácido sólido para la transesterificación de diferentes materias primas debido a su fuerte acidez superficial. La propiedad de la acidez puede incluso ser realizada recubriendo la superficie, con aniones como sulfato y tungsteno y también puede formar sitios básicos fuertes utilizando Sodio, o Litio.

El SBA-15 es un material a base de silicio tienen la característica de tener una pared gruesa por tal motivo tienen una gran estabilidad térmica e hidrotérmica, son materiales mesoporosos con una gran área específica y con un arreglo hexagonal de poros cilíndricos y rectos de tamaño uniforme, ha sido utilizado en la obtención de Biodiesel.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante análisis de Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Espectroscopia de Infrarrojo con Adsorción de Piridina, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Termogravimétrico (TGA), y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización, permiten ver que los catalizadores a base de SBA-15, tanto de referencia como modificados, contienen propiedades

del material silíceo SBA-15. La incorporación del Boro aumenta la acidez y en el caso de la incorporación de 0.5 % en Boro contribuye a la estabilización de la acidez al aumentar la temperatura, así como también contribuye el acortamiento de las cuerdas típicas del SBA-15 lo que contribuiría a la disminución en los problemas de difusión en la reacción. En el caso de los catalizadores a base de circonio, al utilizar la circonia sulfatada contribuye al aumento de área superficial del material, así como el aumento de la acidez. En el caso de la circonia dopada con Na, se encuentran sitios básicos fuertes, pero disminuye el área superficial del material.

Estos catalizadores se llevaron a reacción para la obtención de Biodiesel usando como la materia prima aceite de *Jatropha curcas*. La reacción se llevó a cabo a 60 °C con una relación molar alcohol-aceite de 20:1, con un tiempo de reacción de 2 h, con una agitación de 800 rpm. Terminada la reacción se separa el Biodiesel de la Glicerina y se recupera el catalizador.

El Biodiesel Obtenido se caracterizó mediante cromatografía de gases acoplado a masas, se observó la composición de ésteres metílicos de ácidos grasos del Biodiesel, el Biodiesel obtenido utilizando el catalizador ZrO_2Na tiene mayor selectividad de ácido oleico, seguido por la circonia sulfatada. Así mismo el catalizador que proporcionó un mayor rendimiento para la obtención de Biodiesel fue la SBA-15 (0.5) con rendimientos de 54%, 53.3% y 30 %, en segundo lugar fue el Biodiesel obtenido con el catalizador ZrO_2Na este tuvo rendimientos de 54%, 45% y 30% respectivamente, utilizando 5%, 2.5% y 1% de catalizador respectivamente, el tercer lugar lo obtuvo la ZrO_2SO_4 con un 40% usando 5% de catalizador.

ABSTRACT

The increase in pollution caused by the use of petroleum-based fuels, together with the fact that there are fewer and fewer deposits, has created the need to obtain cleaner energies that suppose the use of fuels. An alternative to replace the fuels in the case of Diesel is to use Biodiesel. This work focuses on obtaining Biodiesel. Biodiesel is a mixture of alkyl esters of long chain fatty acids obtained from vegetable oils or animal fats.

The first part of this work focused on obtaining zirconium-based catalysts doped with 20% Na or SO₄. Zirconia (ZrO₂) is a material used in the ceramic industry due to its refractory properties and resistance to corrosion. This can present three phases or typical crystalline structures, the monoclinic phase, the tetragonal phase and the cubic phase, depending on the calcination temperature of the material. The tetragonal phase being the most representative for heterogeneous catalysis. The stabilization of the tetragonal phase can be obtained by the sol gel method. Several studies have been carried out on the use of zirconium oxide as a solid acid catalyst for the transesterification of different raw materials due to its strong surface acidity. The property of the acidity can even be enhanced by coating the surface, with anions such as sulfate and tungsten and can also form strong base sites using Na, or Lithium.

The SBA-15 is a material based on silicon have the characteristic of having a thick wall for such reason have a great thermal and hydrothermal stability, are mesoporous materials with a large specific area and with a hexagonal array of cylindrical pores and straight size uniform, has been used in obtaining Biodiesel.

The synthesized catalysts were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), Nitrogen Fissorization (BET), Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Infrared Spectroscopy with Pyridine Adsorption, Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA)), and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

The results obtained by the characterization techniques allow to see that the catalysts based on SBA-15, both reference and modified, contain properties of the siliceous material SBA-15. The incorporation of Boron increases the acidity and in the case of the incorporation of 0.5% in Boro contributes to the stabilization of the acidity by increasing the temperature, as

does the shortening of the typical strings of the SBA-15, which would contribute to the decrease in diffusion problems in the reaction. In the case of zirconium-based catalysts, the use of sulphated zirconia contributes to the increase in surface area of the material, as well as the increase in acidity. In the case of zirconia doped with Na, strong basic sites are found, but the surface area of the material decreases.

These catalysts were reacted to obtain Biodiesel using *Jatropha curcas* oil as the raw material. The reaction was carried out at 60 ° C with an alcohol-to-oil molar ratio of 20: 1, with a reaction time of 2 h, with an agitation of 800 rpm. After the reaction, the Biodiesel is separated from the Glycerin and the catalyst is recovered.

The Biodiesel Obtained was characterized by gas chromatography coupled to masses, the fatty acid methyl ester composition of Biodiesel was observed, it is noted that the Biodiesel obtained using the ZrO₂Na catalyst has greater selectivity of oleic acid, followed by sulfated zirconia. Likewise, the catalyst that provided the highest yield for the production of Biodiesel was SBA-15 (0.5) with yields of 54%, 53.3% and 30%, in second place it was the Biodiesel obtained with the ZrO₂Na catalyst, this had yields of 54 %, 45% and 30% respectively, using 5%, 2.5% and 1% catalyst respectively, the third place was ZrO₂SO₄ with 40% using 5% catalyst.

Introducción

El petróleo ha sido la principal fuente energética durante mucho tiempo, pero el inminente agotamiento de los combustibles fósiles, la contaminación ambiental producida por el uso de estos combustibles, además que no se han descubierto nuevos yacimientos que generen un cambio importante en la producción de combustibles, ha surgido la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que suplan el uso de combustibles fósiles y que puedan cubrir la demanda energética de la población.

Una alternativa es el uso de energías renovables; entre estos tipos se encuentran la solar la eólica, la hidráulica, la biomasa, y la geotérmica.

La biomasa es aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, susceptible de ser aprovechada energéticamente para producir biocombustibles como el biodiésel y el bioetanol.

El biodiésel es un recurso capaz de satisfacer la demanda de combustibles destinados al transporte, el cual puede ser obtenido mediante el uso del aceite de *Jatropha curcas* como materia prima.

El aceite proveniente de la planta *Jatropha* contiene triglicéridos, estos reaccionan con metanol en una reacción conocida como transesterificación o alcoholisis. La transesterificación produce metil ésteres (biodiésel) y el glicerol.

El catalizador heterogéneo usado en la reacción de transesterificación está ganando ventaja ante catalizador homogéneo debido a la fácil separación de la mezcla de reacción y reutilización, además de que mejora la velocidad de reacción y su rendimiento final.

En este trabajo se utilizó como materia prima para la obtención de biodiésel, aceite de *Jatropha* comercial, este fue obtenido por prensado a partir de la semilla de Veracruz y mediante la reacción de transesterificación se obtuvo el biodiésel utilizando catalizadores heterogéneos circonia pura, circonia sódica, circonia sulfatada, SBA-15 pura, SBA-15 dopada con 5 % de Boro y SBA-15 dopada con 1% de Boro, para mejorar la velocidad de reacción y rendimiento final.

Planteamiento del problema

En los últimos 300 años, las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso han aumentado sin precedentes. Las concentraciones atmosféricas de los gases de efecto invernadero, dióxido de carbono CO₂, metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) han aumentado desde 1750 debido a las emisiones derivadas principalmente de los combustibles fósiles en aproximadamente 40%, 150 % y el 20 %^[1].

Aunado a la problemática ambiental, el costo de los combustibles se ha incrementado debido a que cada vez es más difícil y costoso extraer el petróleo, además que han disminuido considerablemente las reservas petroleras. Debido a ello, existe la necesidad de crear combustibles limpios que no contaminen el medio ambiente. El biodiésel producido a partir de aceites vegetales, grasas animales, algas y microalgas, es considerado como una alternativa para sustituir el uso de combustibles fósiles.

El aceite de *Jatropha curcas* tiene una gran importancia en la producción de Biocombustibles ya que de este se obtiene un aceite no comestible que no compite con los aceites destinados al consumo humano, por ello esta investigación se basa en optimizar el proceso de obtención de biodiesel a partir de este.

Justificación

El 80% de la energía utilizada en el mundo proviene de los recursos fósiles, la contaminación causada por el uso de estos tipos de combustibles, ha llevado a los países a desarrollar alternativas que generen el uso de energías renovables. Una manera de sustituir a los combustibles fósiles en el área del transporte, es utilizando biocombustibles provenientes de cultivos como el árbol de *Jatropha curcas*, debido a que son combustibles renovables que no producen gases de efecto invernadero,

Una de las áreas de oportunidad en el desarrollo de biocombustibles utilizando como materia prima aceite de *Jatropha curcas*, es mejorar el proceso de obtención de biodiesel empleando catalizadores heterogéneos que tienen la ventaja que al terminar la reacción de transesterificación no necesita etapas de lavado para separar el catalizador de la mezcla obtenida de la reacción.

Hipótesis

Es posible obtener el biodiésel usando como materia prima aceite de *Jatropha curcas*, mediante el uso de los catalizadores heterogéneos circonia sódica, circonia sulfatada, SBA-15 pura, SBA-15 dopada con 5 % de Boro y SBA-15 dopada con 1% de Boro y que esté presente características similares al diésel usado convencionalmente.

Objetivos

Objetivo general

Obtener biodiésel a partir de aceite de aceite de *Jatropha* con catalizadores sólidos heterogéneos soportados en óxido de circonio, sintetizados por el método de sol-gel y catalizadores SBA-15 pura, SBA-15 dopada con 0.5 % de Boro y SBA-15 dopada con 1% de Boro.

Objetivos específicos

- Preparar catalizadores de ZrO_2 , ZrO_2-Na y ZrO_2-SO_4 mediante el método Sol-Gel.
- Evaluar las propiedades estructurales y químicas de los catalizadores obtenidos mediante técnicas de caracterización (Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de rayos X, Espectroscopía FTIR, Espectroscopía FTIR con adsorción de piridina, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Obtener biodiésel empleando la reacción de transesterificación, utilizando metanol y catalizadores ZrO_2 , ZrO_2-Na , ZrO_2-SO_4 , SBA-15 pura, SBA-15- B (0.5) y SBA-15-B (1.0).
- Determinar el grado de conversión de la reacción mediante cromatografía de gases acoplado a masas.

Capítulo 1

Generalidades

1.1 Biocombustibles

Desde tiempos inmemorables se usó la biomasa como una forma de energía, proveniente de los troncos y ramas de los árboles, que al ser quemados obtenían luz y calor, esta energía era utilizada para la cocción de los alimentos y protegerse de los fríos. Con la llegada de la revolución industrial, se utilizaron como combustibles para la producción de vapor en trenes y automóviles. Con la llegada del auge petrolero, fueron sustituidos por gasolinas y diésel. Para el alumbrado público se utilizaron lámparas de aceite de ballena que fueron posteriormente reemplazadas por el queroseno.

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

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

1.1.1 Generaciones de biocombustibles

Primera Generación

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

Las ventajas de los biocombustibles de primera generación son su facilidad de procesamiento y sus bajas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero. Su desventaja es

el desvío de los recursos alimenticios hacia la producción de energéticos, lo cual resulta en el aumento de precios.

Segunda Generación

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

Tercera Generación

Las materias primas son vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y de alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos. Se les denomina como cultivos energéticos

Algunos de estos insumos son los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, así como las algas verdes y verde azules.

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

Cuarta Generación

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

Esta generación todavía se encuentra en desarrollo, pero por lo pronto se sabe que se puede obtener etanol ^[2].

1.2 Propiedades fisicoquímicas de los aceites.

Los aceites pueden ser caracterizados según sus propiedades físicas, (densidad, viscosidad, punto de fusión, índice de refracción) o químicas (índice de acidez, índice de yodo, índice de peróxido, índice de saponificación, índice de éster) ^[3]. En la tabla 1.1 se pueden observar las características fisicoquímicas y sus efectos en la producción.

Tabla 1.1 Características fisicoquímicas de los aceites y producción de biodiésel ^[3].

| Efectos sobre el proceso de producción | | |
|--|--|------------------------------|
| Índice de acidez | Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina produciendo jabones. | Definen tipo de tratamiento. |
| Contenido de fósforo | Genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiésel. | |
| Contenido de agua | Genera hidrólisis del aceite, producción de AGL y, en presencia del catalizador, producción de jabones. | |
| Efectos sobre la calidad del biodiésel mismo | | |
| Índice de peróxido | Alto IP indica proceso de oxidación en marcha. Biodiésel ya en proceso de degradación oxidativa. | |
| Índice de yodo | Alto IY puede indicar menor punto de fusión y mejores propiedades de flujo en frío. Bajo IY indica mejor estabilidad a la oxidación y polimerización (menor riesgo de formación de sólidos), y mayor número de cetano (mejor calidad de combustión). | |
| Contenido de insolubles | Insolubles en el aceite resultan en insolubles en el biodiésel, que pueden causar problemas de motor. | |

1.3 Biodiésel

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

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

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

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

El biodiésel es un biocombustible líquido compuesto de alquíl- ésteres de alcoholes de cadena corta como etanol y metanol, con ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de biomasa renovable: aceites vegetales, grasas animales y aceites de microalgas ^[4]. Es utilizado en los motores de los automóviles en forma pura o mezclado con el diésel convencional, y tiene características fisicoquímicas similares al del diésel derivado del petróleo.

El biodiésel tiene las principales ventajas de ser una fuente de energía potencialmente renovable y biodegradable, durante su combustión produce menos emisiones nocivas de sulfuros, hidrocarburos aromáticos y partículas de hollín ^[25], posee propiedades lubricantes que reducen el desgaste de los motores, es un producto seguro para su transporte y manejo debido a su elevado punto de inflamación 150 °C y baja volatilidad ^[6]. Además, el biodiésel

puede utilizar la infraestructura actual de almacenamiento y distribución del diésel del petróleo [3].

Existen diversas metodologías para la producción de biodiésel algunas de ellas son: uso directo de aceites o mezclas de biodiésel con diésel fósil, micro emulsiones, pirolisis y transesterificación [5]. De las cuatro técnicas la conversión química o transesterificación de aceites es la solución más factible al problema de altas viscosidades [7].

1.4 Transesterificación

La transesterificación consiste en la reacción de un triglicérido con un alcohol para formar alquil ésteres y glicerol. La transesterificación ocurre por pasos los triglicéridos primero se convierten a diglicéridos; después a monoglicéridos y al final produce metil ésteres, que es el biodiésel y el glicerol [1]. Pero se debe tener cuidado al realizar este proceso debido a que la presencia de agua en el reactante produce una cantidad de jabón que a temperatura ambiente tiende a solidificarse, produciendo una masa que es difícil de recuperar.

El objetivo principal de realizar la reacción de transesterificación es reducir la viscosidad, por ese motivo se deben obtener moléculas en forma de cadena larga muy parecidas a las moléculas de los hidrocarburos y así la viscosidad no causaría daño en los motores de los automóviles. La figura 1.1 muestra la reacción de transesterificación de un aceite hasta obtener metil ésteres y glicerina [6].



Figura 1.1 Transesterificación de un aceite a biodiésel.

Para realizar la transesterificación se requieren de 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido para producir un mol de glicerol y 3 moles de metil ésteres, pero para los procesos

industriales se utiliza metanol en exceso, 6 moles por cada mol de triglicérido, para asegurar que la reacción sea orientada a la producción de metil ésteres (biodiésel).

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

- Catálisis homogénea
- Catálisis Heterogénea
- Catálisis Enzimática

1.4.1 Catálisis homogénea

Los catalizadores homogéneos alcalinos, como el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio, requieren de un contenido bajo de ácidos grasos libres, menos impurezas y menos agua, de no ser así necesitan un tratamiento previo para llevar a cabo la transesterificación, además de que necesitan un tratamiento posterior para eliminar restos del catalizador^[3].

Los catalizadores homogéneos ácidos como el H_2SO_4 se utilizan para realizar la transesterificación en aceites con un gran contenido de ácidos grasos libres con un pre tratamiento, para después llevar a cabo la catálisis alcalina, también se puede realizar directamente, pero esta reacción es extremadamente lenta^[3].

1.4.2 Catálisis Enzimática

Los catalizadores enzimáticos como las lipasas son capaces de catalizar la transesterificación de los triglicéridos, el glicerol puede ser removido fácilmente, los AGL pueden ser convertidos totalmente en biodiesel y la presencia de agua no es problemática. Sin embargo los costos de producción de las lipasas aún son muy costosos^[3].

1.4.3 Catálisis heterogénea

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad a la cual una reacción química se acerca al equilibrio, sin ser consumida en el proceso, la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de reacciones intermedias, que en su ausencia serian difíciles o prácticamente imposibles de lograr, así también como la utilización

de un catalizador adecuado sirve para mejorar la selectividad de una reacción, cambiando el rendimiento hacia el producto deseado.

Los catalizadores heterogéneos son aquellos en el que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante generalmente son catalizadores sólidos^[45]. Se distinguen dos tipos de catalizadores másicos y soportados. Los másicos están exclusivamente constituidos por sustancias activas, aunque no por esto presentan centros activos en cualquier punto de su masa. Ejemplos de estos catalizadores, son la cromita de zinc, el molibdato de cobalto, las zeolitas, etc,. En los catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en un principio se supone inerte. Ejemplos de estos catalizadores son Pt/Al₂O₃, Pd/carbón etc. algunos catalizadores másicos pueden ser empleados como soportes de diversas sustancias activas. Alúminas de transición, sílice-alúmina amorfa y zeolitas.

Los catalizadores heterogéneos suelen estar formados por tres componentes:

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

2.- Promotor: este término hace referencia a sustancias que a veces se añaden en la preparación del catalizador y que no tienen por ellas mismas actividad catalítica, siendo su papel principal aumentar la actividad o la selectividad de la fase activa para una determinada reacción o bien estabilizarla, muchos promotores aumentan el número de centros activos por lo cual la actividad catalítica es mayor. Según la función que ejercen pueden clasificarse en dos grupos: texturales y químicos. Los texturales inhiben el crecimiento de las pequeñas partículas de la fase activa durante la utilización del catalizador, evitando la disminución de la superficie específica de este (la adición de alúmina a catalizadores de níquel en los procesos de reformado de hidrocarburos)^[48]. Los promotores químicos son aditivos que mejoran la actividad y selectividad de la fase catalítica^[46].

3.- Soporte. Es un portador de elevada área superficial, que sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa. Los soportes más comunes que suelen utilizarse son

metales nobles Pt, Pd, óxidos metálicos MoO₂, CuO, alúmina ZrO₂, BaO, MgO, TiO₂, zeolitas, carbón activo etc.

1.4.3.1. Consideraciones para el diseño de catalizadores

Entre los factores que determinan de una forma macroscópica el diseño de un nuevo catalizador heterogéneo, pueden destacarse las siguientes propiedades catalíticas, a) Actividad para la reacción b) Selectividad c) Estabilidad d) Área superficial y distribución de poros e) propiedades químicas f) propiedades físicas g) Regeneración y h) precio disponibilidad de materias primas ^[47].

Actividad.- Es la cantidad del reactante que se transforma al entrar en contacto con el catalizador. Evidentemente un catalizador que presenta una actividad elevada, permite llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo tiempo de contacto; como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuye el aporte de energía y puede reducirse el tamaño del reactor ^[47].

Selectividad.- Es la cantidad o velocidad de producción de uno de los productos con relación total de productos. Es decir cuánto producto deseado se forma con respecto al no deseado, el rendimiento es un término usado industrialmente que se refiere a la cantidad de producto que se forma por la cantidad de reactante que se consume en la operación global del catalizador ^[49]. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de productos indeseables y en general, un mayor costo de operación ^[47].

Estabilidad.- Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial su actividad y selectividad durante un tiempo lo suficientemente largo para su aplicación industrial, se expresa también como el tiempo de vida útil del catalizador ^[49]. Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse. En general, el fenómeno de envenenamiento es un problema de selectividad de adsorción. Es decir, los venenos se adsorben sobre el catalizador fuertemente y en forma

preferencial, impidiendo así que las moléculas de los reactivos tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos. En otras ocasiones los venenos no solo originan la eliminación de centros catalíticamente activos sino que, actuando como nuevos centros, catalizan la reacción a productos indeseables [47].

Área superficial y distribución de poros Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales y por tanto se verán en principio favorecidas por catalizadores de área elevada; sin embargo, conviene tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre entrada y salida de reactantes y productos de la reacción. Por tanto, se ha de llegar a un compromiso entre la distribución de tamaño de los poros y la superficie total del catalizador, donde intervienen fenómenos de transferencia de materia y calor y la cinética de la propia reacción química. Por otro lado, en un gran número de reacciones, áreas superficiales elevadas facilitan la degradación del producto a obtener. En estos casos se prefiere el uso de catalizadores de superficie relativamente baja, con objeto de conseguir valores de selectividad adecuados al producto deseado [47].

Propiedades Químicas Las propiedades químicas dependen directamente de la composición superficial, estado de oxidación de la superficie y estructura superficial de las fases catalíticas. Entre ellas se encuentran la composición química, concentración de centros activos y la acidez [46].

La acidez desempeña un papel muy importante en la catálisis, tales como craqueo, isomerización, polimerización etc.,. Existen dos tipos de acidez Brönsted y Lewis. Un sitio ácido de Brönsted es aquel capaz de ceder un protón, y un sitio ácido de Lewis es un sitio superficial capaz de aceptar electrones.

Propiedades físicas En los reactores de lecho fijo el catalizador debe soportar el peso de la columna que constituye la masa catalítica en el interior del reactor. La determinación de la resistencia a la compresión, se realiza mediante equipos especiales y se acostumbra expresar su valor en kg/cm^2 . Los catalizadores deben también presentar una buena resistencia a la abrasión y erosión: en los reactores de lecho fijo, los gases reactivos y diluyentes, pasan a través de la masa catalítica a elevadas velocidades, lo que en algunas ocasiones provoca su

deterioro. Los catalizadores deben presentar también resistencia al impacto, para evitar su deterioro durante la carga del reactor. Por otro lado, las características de los procesos en que se emplean catalizadores, imponen a estos una morfología determinada; es decir, los catalizadores deben producirse con la forma y tamaño que resulten más convenientes a las particularidades del proceso.

En relación con las propiedades térmicas, en general se busca que los catalizadores presenten una buena conductividad, de que los intercambios de calor, tanto para ceder calor al sistema, como para eliminarlo, sean favorecidos.

En ocasiones la fase activa del catalizador puede presentar una presión de vapor relativamente grande en las condiciones de operación. Para evitar la pérdida del compuesto activo, se recurre a soluciones que dependen de las características del catalizador^[47].

Regenerabilidad La actividad de un catalizador, es decir, el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa (actividad específica, tiende a disminuir con el tiempo de empleo. Esta variación decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente, se llama “envejecimiento”. Una tercera forma de desactivación, es la originada por el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador^[47]. La estructura y textura de los catalizadores son termodinámicamente inestables a la temperatura a la cual se les emplea y ésta es la razón fundamental de envejecimiento. Las causas más comunes de éste fenómeno son; la recristalización de la masa catalítica, el aumento del tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área activa expuesta, la reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hacen evolucionar a formas inactivas y la pérdida de materia activa^[47].

Diversos fenómenos de desactivación son parcialmente reversibles. En estos casos, mediante tratamientos denominados de regeneración o reactivación, puede conseguirse la recuperación total o parcial de las propiedades iniciales del catalizador.

Las operaciones de regeneración más frecuentes son: quemado de los depósitos de carbón, desorción de las impurezas depositadas mediante arrastre con corrientes gaseosas y adición de reactivos ^[47].

1.5. Métodos más utilizados para la preparación de catalizadores

1.5.1. Precipitación

Este método consiste en depositar un hidróxido mediante la precipitación de una sal soluble del metal sobre el soporte que se mantiene en suspensión en la disolución. Esta precipitación se realiza principalmente por modificación del pH de la disolución, ocurriendo sobre la superficie del soporte, por ser la zona de la superficie con pH más elevado. La precipitación debe realizarse en toda la superficie tanto externa como interna, por lo que debe homogeneizarse la disolución mediante una buena agitación, y debe evitarse una precipitación rápida que ocurriera fuera del soporte, para ello el cambio del pH debe ser homogéneo en toda la disolución, por lo que en lugar de añadir álcalis suele emplearse la descomposición de la urea, que proporciona hidroxilos de forma continua y homogénea. El precursor obtenido (soporte con el precipitado) se lava para eliminar el álcali o la urea sobrante y una vez seco, se calcina para obtener el catalizador, la temperatura de calcinación puede proporcionar distintas especies sobre la superficie, por lo que su selección debe ser cuidada para minimizar la pérdida de fase activa ^[46].

1.5.2. Impregnación

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

La velocidad a la que se realiza el secado proporciona diferentes perfiles de distribución de la fase activa en la partícula del soporte. El precursor una vez seco, se calcina para descomponer la sal y obtener la fase activa. La temperatura de calcinación debe seleccionarse de forma muy precisa, ya que las fases activas interactúan en mayor o menor grado con la superficie de los soportes ^[46].

1.5.3. Método de fusión térmica

Consiste, como su nombre lo indica, en la fusión de los componentes del catalizador (incluyendo promotores) en un horno eléctrico a una temperatura aproximada de 1600°C. Seguidamente, se enfría y la mezcla sólida es pulverizada para darle el tamaño de partícula deseado. En esta etapa, el catalizador tiene una porosidad muy baja que es incrementada de manera significativa por la reducción que ocurre en el reactor ^[42].

1.5.4. 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 ^[8]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un Xerogel o Aerogel. Los Aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (el solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los Xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada ^[10]. La

ventaja del proceso de síntesis del método sol-gel es que se pueden obtener materiales de alta pureza a muy baja temperatura.

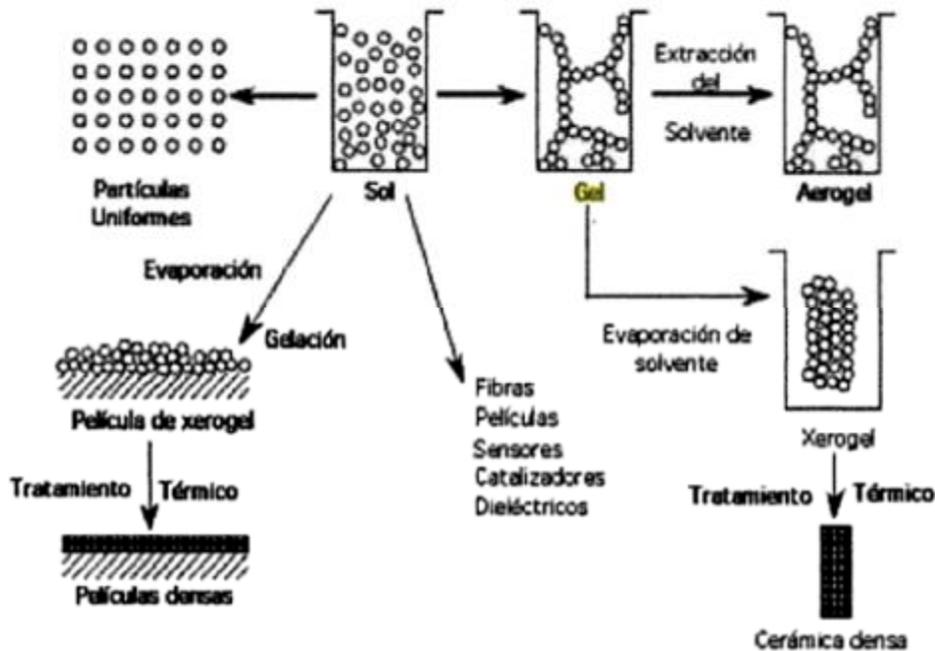


Figura 1.2 Proceso sol-gel [9].

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 biodiésel 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 biodiésel sea más rentable [3].

1.6 Circonia

La circonia (ZrO_2) es un material utilizado en la industria de la cerámica debido a sus propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. Esta puede presentar tres fases o estructuras cristalinas típicas (figura 1.3) dependiendo de la temperatura de calcinación del material.

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

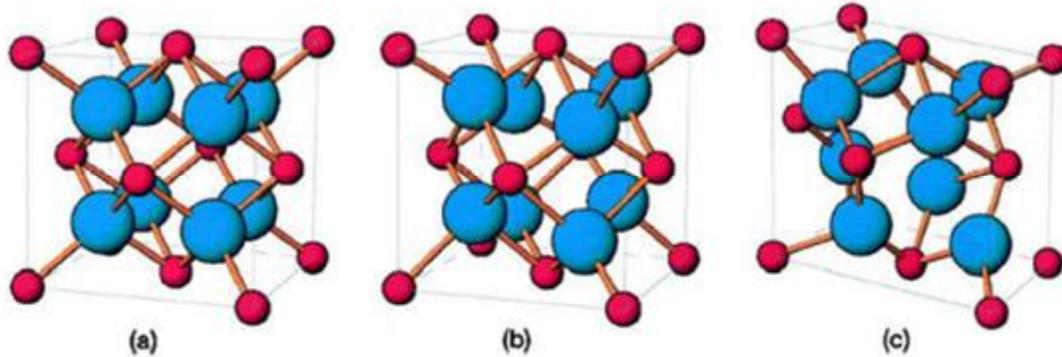


Figura 1.3 Fases Cristalinas de la ZrO_2 : Cubica (a), tetragonal (b), y monoclinica (c).

La fase monoclinica es estable termodinamicamente a la temperatura ambiente hasta $1170^{\circ}C$, la tetragonal es estable de $1170^{\circ}C$ hasta $2370^{\circ}C$ y la cubica estable hasta su punto de fusion, $2650^{\circ}C$.

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

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

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

Se han realizado varios estudios sobre el uso del óxido de circonio como catalizador ácido sólido para la transesterificación de diferentes materias primas debido a su fuerte acidez superficial. La propiedad de la acidez puede incluso ser realzada recubriendo la superficie, con aniones como sulfato y tungsteno. Esto puede hacerse impregnando ZrO_2 con solución acuosa ácida como H_2SO_4 para convertirse en circonia sulfatada, se han obtenido resultados prometedores en la transesterificación de aceites ^[11].

En la síntesis de biodiesel se han estudiado los efectos de metales alcalinos como Li, Na, y K utilizando como soporte circonia, se reportó una alta actividad para la $NaZrO_2$ y una actividad ligeramente inferior para el catalizador $LiZrO_2$, con una temperatura de calcinación de 600-700 °C ^[12].

1.7 SBA-15

La palabra SBA deriva de la universidad de procedencia Santa Bárbara University en la Ciudad de California (Santa Bárbara Amorphous No.15 fue sintetizada por los profesores D. Zhao y G. Stucky. Estos materiales a base de silicio tienen la característica de tener una pared gruesa por tal motivo tienen una gran estabilidad térmica e hidrotérmica, son materiales mesoporosos con una gran área específica y con un arreglo hexagonal de poros cilíndricos y rectos de tamaño uniforme ^[13].

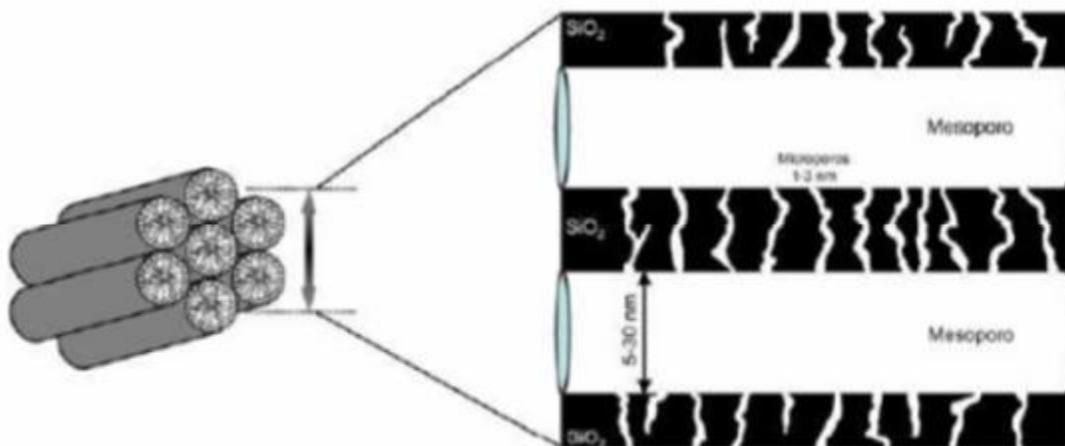


Figura 1.4 Esquema de canales micro y mesoporosos que conforman el SBA-15.

1.7.1 Síntesis del SBA-15

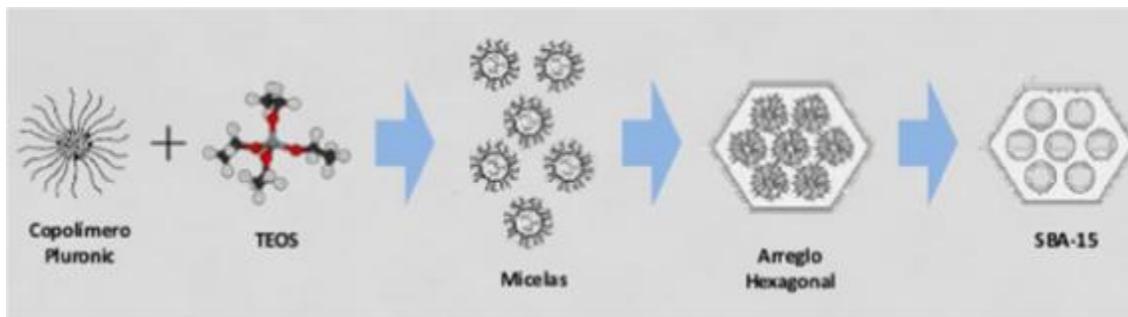


Figura 1.5 Formación del SBA-15

En primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Seguidamente se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la formación de una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal. En la figura 1.5 se esquematizan las etapas de síntesis de SBA-15 ^[14].

1.8 *Jatropha curcas* como materia prima

La especie *Jatropha curcas* es una planta perteneciente a la familia de las euforbiáceas, es un arbusto o árbol pequeño originario de América pero ampliamente cultivado en países de Asia y África; es reconocida por ser un excelente cultivo debido a que se adapta fácilmente a zonas áridas, semiáridas y de alta pluviosidad, además, tiene pocas plagas y enfermedades. Es próspera en suelos de baja fertilidad y en terrenos baldíos permite recuperar nutrientes, restaurar y rehabilitar suelos afectados por la erosión y mejorar la captura de carbono por el suelo ^[15,16]. La *Jatropha curcas* tiene diferentes aplicaciones como el control de plagas, también ha sido utilizada en procesos de fitorremediación de suelos contaminados principalmente por aceites lubricantes usados en los automóviles. La planta ofrece una alternativa de recuperación del suelo rentable y viable con el medio ambiente.

Extractos obtenidos de la semilla, las hojas, la corteza y el aceite de *Jatropha curcas* han mostrado acción eficaz como purgante natural. La actividad antiinflamatoria y la utilización como tratamiento del reumatismo ha sido evidenciado mediante la utilización de las hojas de la planta sobre la región afectada. Los tallos de *J. curcas* se han utilizado para elaborar cepillos de dientes con el fin de fortalecer las encías, reducir y evitar la presencia de abscesos. La raíz se ha utilizado para el tratamiento de la neumonía, la sífilis y como abortivo, y desinflamatorio local las semillas son la base de muchos medicamentos que se utilizan para la ascitis, la gota y enfermedades de la piel. El látex se ha utilizado para promover la curación de heridas, úlceras y como astringente en cortes y contusiones ^[17].

Las semillas de *Jatropha*, especialmente *J. pohliana*, *J. gossypifolia* y *Jatropha curcas*; tienen un alto contenido de aceite, lo cual ha permitido que estas especies se consideren como cultivos potenciales para la producción de biodiesel ^[18]. Las semillas de *Jatropha curcas* contienen entre 30 y 22 % de proteína y entre 60 a 66% de lípidos ^[17]. La composición mayoritaria de este aceite es de 64 % de triacilgliceroles, 12 % de compuestos hidrocarbonados y 9 % de ácidos grasos libres, entre los que se encuentran el oleico, linoleico, palmítico y esteárico ^[19]. A pesar de que este aceite tiene una composición similar a la de muchos aceites comestibles no se ha comercializado por sus efectos tóxicos atribuidos a los ésteres de forbol; estos metabolitos han sido encontrados en diferentes partes de la planta ^[17].



Figura 1.6 Planta de *Jatropha curcas* (piñón mexicano)

Capítulo 2

Antecedentes

En 2006, Jatutong Jitputti y col. ^[20], reportaron que la circonia sulfatada da resultados prometedores en la transesterificación de aceite de palma y aceite de coco crudo con un rendimiento de éster metílico de hasta 90.3% y 86.3%, respectivamente. Sin embargo, cuando se utilizó ZrO_2 no sulfatado como catalizador en lugar de circonia sulfatada solo el 64.5% (aceite de semilla de palma) y 49.3% (aceite de coco crudo) de éster metílico se obtuvieron respectivamente.

En 2016 Patricia Guevara-Fefery col. ^[21], Obtuvieron y caracterizaron la calidad y el rendimiento del producto obtenido a partir de *J. sotoi-nunyezii*, comparativamente con las variedades comerciales de *Jatropha curcas* tóxica y no tóxica. El aceite de semillas de *J. curcas* tóxica, *J. curcas* no tóxica y *J. sotoi-nunyezii* fue transesterificado para producir biodiésel, y se determinó su composición química (ésteres metílicos de ácidos grasos) por CG-EM. Las semillas de *J. sotoi-nunyezii* tuvieron mayor contenido de aceite con respecto a las de *J. curcas* tóxica y no tóxica (43.5%, 32.5% y 33.3% respectivamente). La eficiencia de conversión en un biodiésel fue mayor en *J. sotoi-nunyezii* con un 87.2%. La composición química del biodiésel de *J. sotoi-nunyezii* con respecto al de *J. curcas* (tóxica y no tóxica) es la mayor concentración de ésteres metílicos insaturados, particularmente linoleato de metilo. Esta información se ha traducido en los valores de los parámetros de calidad, el índice de yodo y el número de datos que se comparan con las normas de calidad como la EN 14214, indican que el biodiésel de *J. sotoi-nunyezii* es más susceptible a la oxidación con respecto al biodiésel de *J. curcas* (tóxica y no tóxica). Por otro lado, el valor calculado de la entalpía de combustión del biodiésel de *J. sotoi-nunyezii* y *J. curcas* (tóxico y no tóxico) es similar al del diésel.

En 2019, Pingbo Zhang y col. ^[22], estudiaron la actividad catalítica de dos tipos de catalizadores sólidos ácidos dopados con átomos de estaño con ácido sulfónico incorporados al SBA-15, en la reacción de esterificación de ácido oleico a biodiesel. Ambos catalizadores obtuvieron una conversión mayor al 90% en 8 hrs de reacción a 80°C, pero el catalizador o-Sn-SBA-15-SO₃H tuvo un mejor comportamiento debido a que después de 6 ciclos de

reaccion, todavía se obtenía una conversión del 85% indicando su buena reusabilidad y posibilidad de aplicaciones industriales.

En 2012, Walter G. Morales y col. ^[23], prepararon cuatro catalizadores óxido de zirconio, zirconia sulfatada, zirconia dopada con cerio-sulfato y óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado, evaluaron sus propiedades superficiales y actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite crudo de semilla de algodón, la zirconia sulfatada resulto prometedora, obtuvieron una conversión del 98% con 1% p/p de catalizador y una relación molar 1:30 de aceite metanol a 200°C de temperatura por un periodo de 2 horas de reacción con una agitación constante de 650 rpm, le siguió en importancia los catalizadores óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado, este obtuvo una conversión del 97.62% en la primera reacción, en el segundo reciclo mantuvo una conversión de 91.75 % y 83.40 % en el tercer reciclo.

En 2016, Gonzalo Aguila y col. ^[24], estudiaron el efecto del metal alcalino, (Li, Na y K) y la temperatura de calcinación (500, 600 y 700 °C) en la actividad catalítica en la producción de biodiesel con un contenido constante de metal de 10% p/p utilizando ZrO_2 como soporte. La actividad catalítica en la obtención de biodiesel a partir de aceite de canola comercial, se realizó utilizando un reactor tipo batch con temperatura, presión y agitación controlada. Las condiciones de operación fueron 60°C, 1 atm y 110 rpm, con una relación alcohol-aceite de 36:1 y 6% p/p de catalizador. La temperatura de calcinación óptima fue de 600°C, para los 3 catalizadores. La ZrO_2 -Na obtuvo la más alta actividad siguiendo la ZrO_2 -Li y por último la ZrO_2 -K, Este resultado es atribuido a que la ZrO_2 -Na presento una basicidad superior a comparación de los otros catalizadores.

En 2014, Javier S. Acevedo Campos y col. ^[31], sintetizaron nanoparticulas de zirconia vía microondas estas se utilizaron como soporte de catalizadores sólidos. El hidróxido de zirconio se preparó por el método sol-gel, la zirconia se sulfato con una solución de ácido sulfúrico y se utilizó como catalizador en la producción de biodiesel. Se observó que la zirconia sin sulfatar obtuvo un rendimiento bajo de 32.3%, al sulfatar la zirconia el rendimiento aumento hasta 85.2%.

En 2011, S. Hawash y col. ^[26] sintetizaron el catalizador óxido de calcio activado con carbonato de amonio como un catalizador súper básico para la transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* para la obtención de biodiesel. Estudiaron el efecto de la relación molar metanol- aceite, el contenido de agua, el tiempo de reacción y la relación masa de catalizadores a aceite. Los resultados experimentales revelaron que una relación molar 12:1 aceite, y la adición de 1.5 % de catalizador de óxido de calcio, la temperatura de reacción de 70°C, con 2% de contenido de agua en el aceite produjo más del 95% de rendimiento de biodiesel después de 3 horas de tiempo de reacción.

El óxido de calcio activado con carbonato de amonio fue un catalizador eficiente con un alto rendimiento en la reacción de transesterificación y la fuerza de la base CaO aumento más de 26.5 veces después de sumergirla en solución de carbonato de amonio (12 % en peso) después la mezcla se sometió a agitación por 30 min a temperatura ambiente la mezcla, después filtraron y secaron el precipitado a 110°C, el sólido se secó se molió y se tamizó, seguida de calcinación a 900°C por 1.5 horas.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se describirán los procedimientos empleados para sintetizar los diferentes catalizadores, así como también el procedimiento para llevar a cabo la reacción de transesterificación en la obtención de biodiesel y las técnicas de caracterización que se utilizaron en los catalizadores y el biodiesel. La metodología que se usó para realizar el presente trabajo se muestra en la figura 3.1.

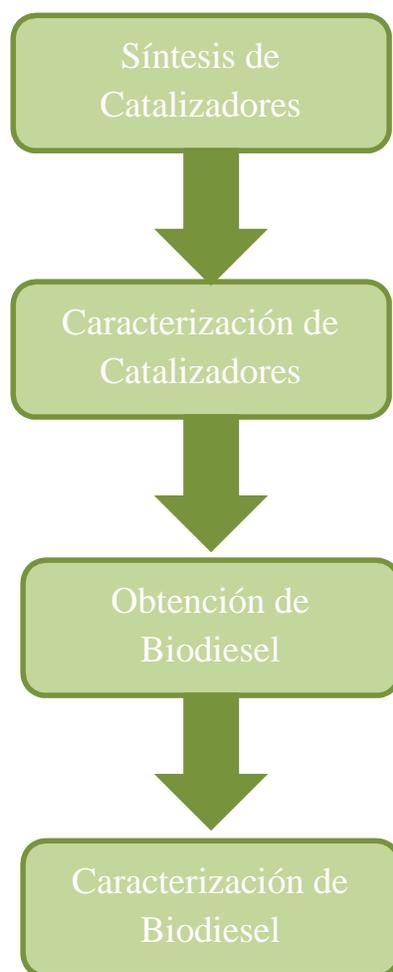


Figura 3.1. Metodología de investigación.

3.1 Síntesis de la ZrO₂

Para la síntesis de los soportes ZrO₂, ZrO₂-Na y ZrO₂SO₄^[43] se utilizaron los reactivos con las especificaciones siguientes:

- Propóxido de circonio IV [Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄] (marca Aldrich 70% en peso en solución de 1-propanol).
- 1-Propanol (C₃H₈O) (marca Aldrich al 99.7%).
- Ácido sulfúrico H₂SO₄; Monterrey al 98.08%.
- Hidróxido de sodio (NaOH) (marca) Merck al 99%.
- Agua desionizada.

Las relaciones molares utilizadas durante la síntesis de todos los materiales fueron Alcohol/Alcoxido de 12 y Agua /Alcoxido de 8.

Se pesaron $\frac{3}{4}$ partes de alcohol, las cuales se homogenizan con el propóxido de circonio IV dentro de una unidad aislada del medio ambiente, en el cual se deja pasar previamente durante 15 min un gas inerte, dado que el alcóxido reacciona al contacto con la humedad del medio. Los reactivos fueron vertidos en un embudo de separación para su posterior utilización.

La $\frac{1}{4}$ parte de alcohol restante fue homogenizada con el agua necesaria para la síntesis en un matraz de 3 bocas, colocado dentro de un sistema que provee calentamiento y agitación.

Después de una hora se le adiciona por goteo lento la solución del alcohol y el alcóxido preparado en la cámara inerte. Después de terminada la adición del alcóxido, la reacción prosigue y se mantiene a una temperatura de 70°C reflujo y agitación constante hasta completar la gelificación por espacio de 2 horas. Se deja en reposo por espacio de 24 horas. El gel obtenido fue secado a 120 °C en una estufa por 24 horas.

Los materiales sulfatados y sodicos siguen la misma metodología anterior, con la diferencia que se le adicionó durante la síntesis del material con la solución de agua y $\frac{1}{4}$ parte de 1- propanol que se encuentra dentro del matraz de 3 bocas (adición in situ), 20% peso de ion sulfato en el caso de la ZrO₂SO₄ y 20% peso de Na para la ZrO₂-Na.

La calcinación es una de las etapas de activación de catalizador ya que tanto las condiciones de calcinación como las de reducción: temperatura, tiempo de tratamiento y el tipo de atmosfera, determinan en alguna forma el tamaño de la partícula promedio, el área superficial, el área metálica, el estado químico del metal y su dispersión ^[43].

La calcinación de todos los materiales, se realizó en un horno con temperatura programable, marca Thermolyne modelo 21100. Los materiales se colocaron dentro de una canoa de cuarzo, la cual está situada dentro de un reactor de cuarzo en el horno. Los sólidos fueron calcinados en atmosfera de aire de grado extraseco, con flujo de 40 ml/min. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 3°C/min, con rampas de calentamiento en 100°C y 300°C durante 1 h, y 600°C durante 3 horas. Los óxidos obtenidos se enfriaron en corriente de aire hasta la temperatura ambiente, después se almacenaron en un desecador para su posterior utilización.

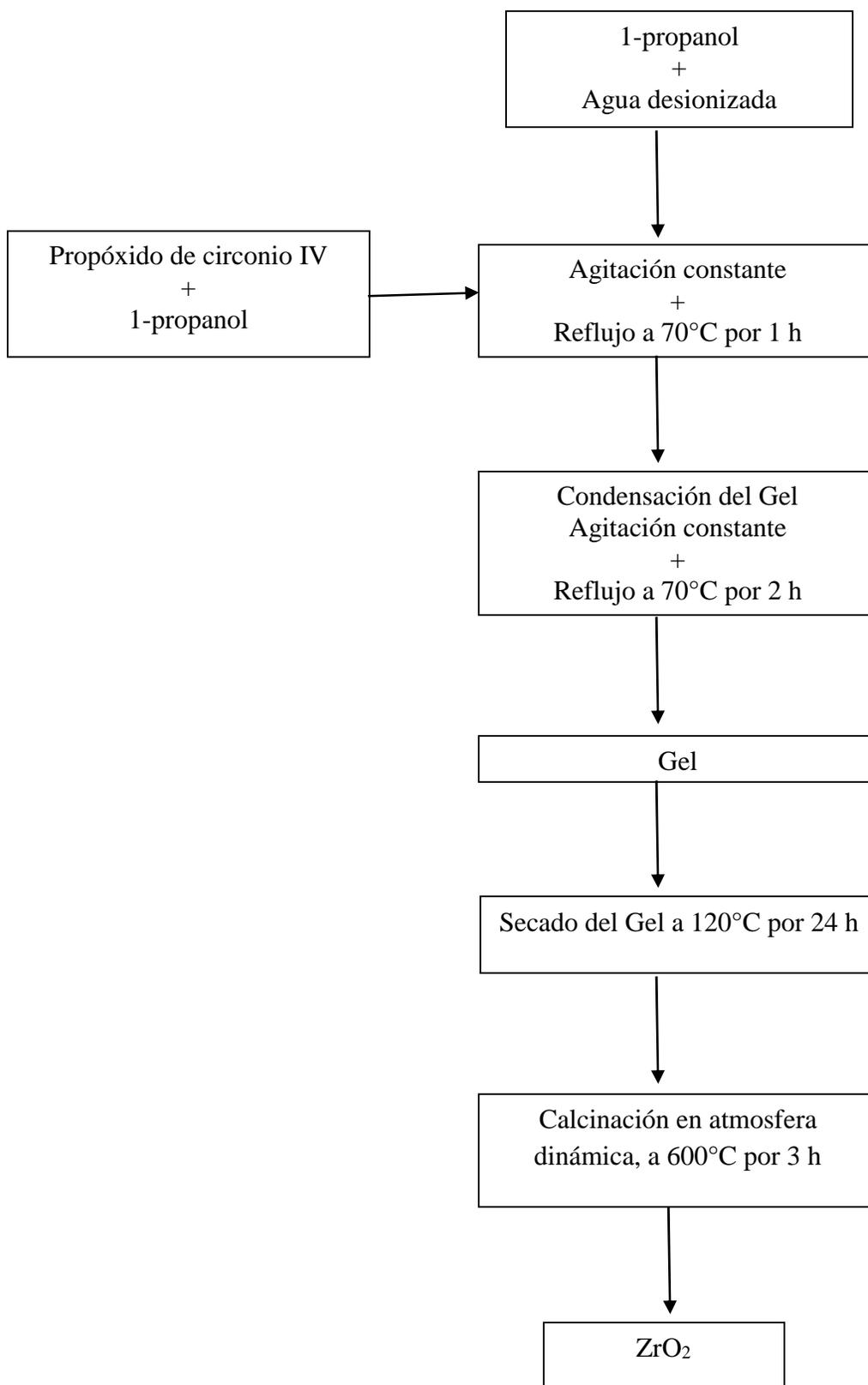


Figura 3.2 Diagrama de síntesis de una ZrO₂.

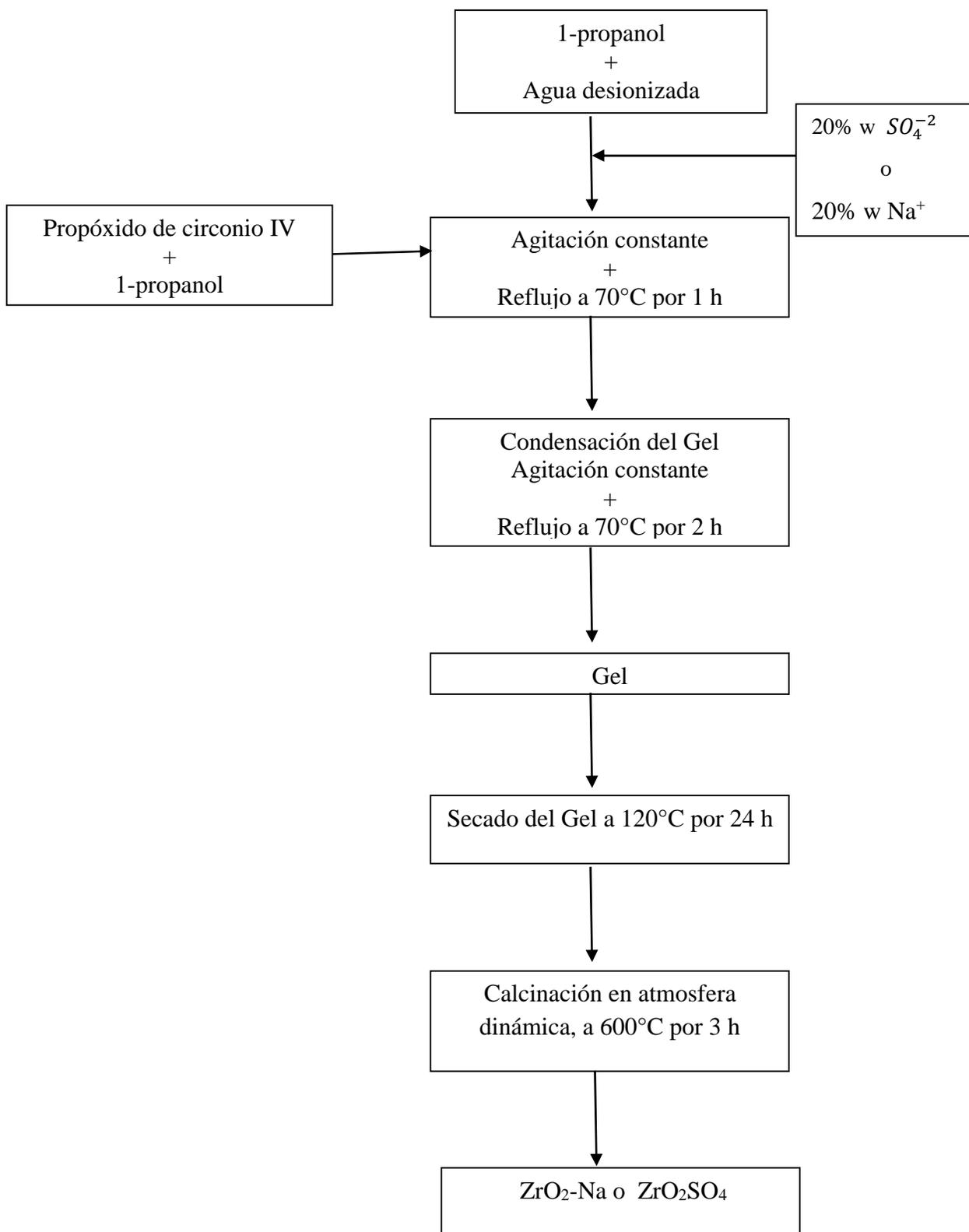


Figura 3.3 Diagrama de síntesis de la ZrO_2-Na y ZrO_2SO_4 .

3.2 Síntesis de la SBA-15 pura

Los soportes utilizados para la reacción de transesterificación fueron los sintetizados por la M. en C. Virginia Loredó Pong en el 2017 ^[27].

El soporte de SBA-15 se preparó como una referencia, utilizando los siguientes reactivos:

- Pluronic 123 (Poli óxido de etileno - poli óxido de propileno – poli óxido de etileno, marca Sigma Aldrich)
- TEOS (Tetraetil Ortosilicato, 98%, marca Sigma Aldrich)
- Agua desionizada
- Ácido clorhídrico (37%, marca Fermont)

El procedimiento que se desarrollo es el siguiente ^[27]:

- 1) Pesar 1.7361 g de Pluronic 123, y medir 52.08 ml de HCl y 12.152 ml de agua des ionizada.
- 2) Disolver el Pluronic 123 en las cantidades medidas de agua y de HCl manteniendo en agitación constante por 5 horas a 45°C hasta disolver completamente el Pluronic.
- 3) Adicionar 3.7152 ml de TEOS como fuente de sílice y mantener la temperatura a 45°C y la agitación constante por 24 horas.
- 4) Después de 24 horas, la solución se coloca en botes de teflón para añejamiento. Se ajusta la estufa a 90°C y ahí se conservan los botes por 24 horas.
- 5) Posterior al añejamiento, la solución obtenida se lava con agua des ionizada, obteniendo dos diferentes fases, una incolora y un precipitado blanco las veces que sean necesarias hasta tener un pH de 7 en la solución incolora. El precipitado blanco obtenido se seca a una temperatura de 100°C por 24 horas.
- 6) Cuando se obtiene la muestra seca, se muele en un mortero de ágata y se coloca en la mufla para calcinación a calentamiento de 300°C por una hora y luego a 550°C por 6 horas en una rampa de 3°C/min en atmósfera dinámica.

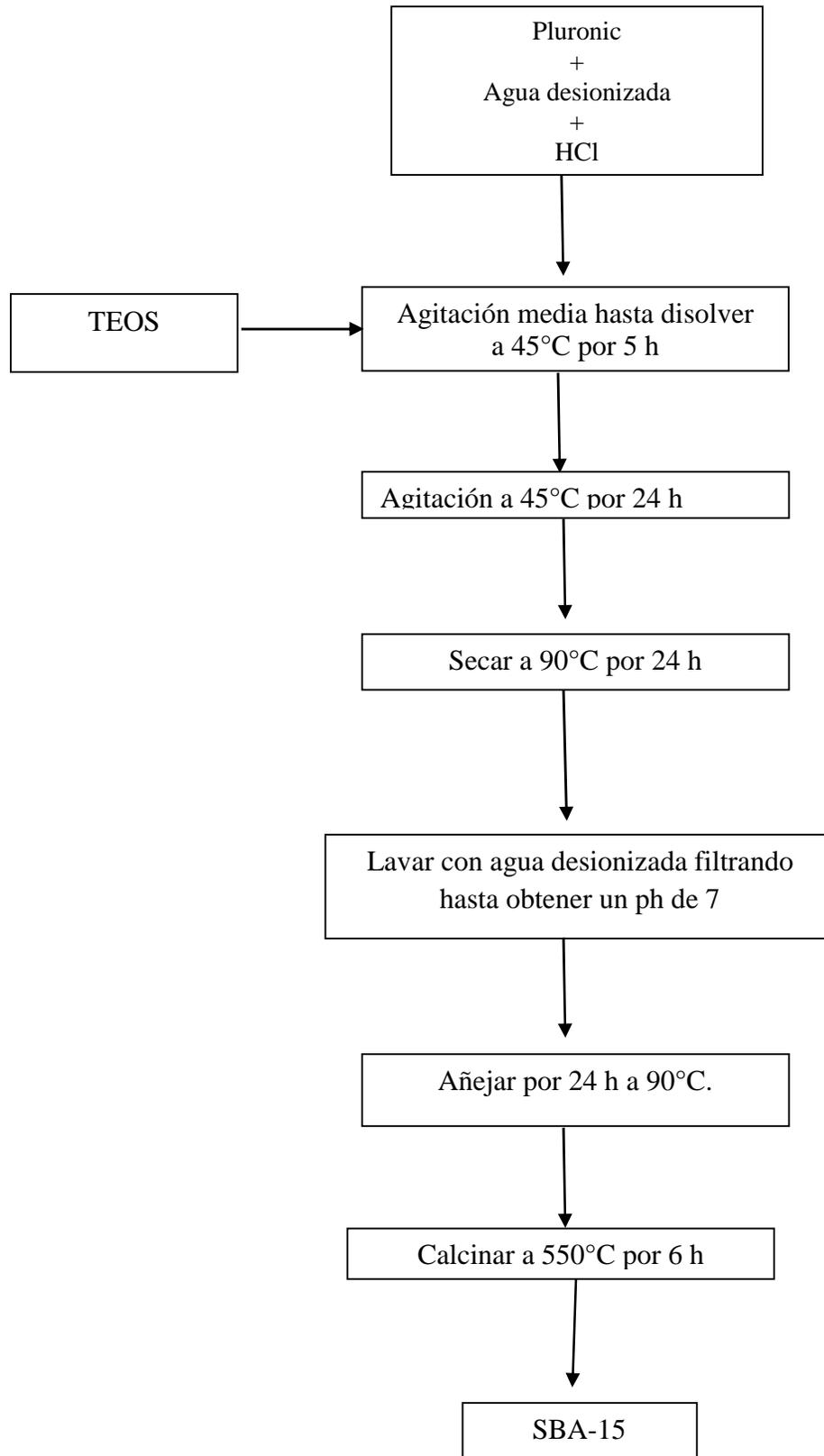


Figura 3.4 Diagrama de síntesis del SBA-15 pura

3.3. Síntesis “*in situ*” de SBA-15-B(x).

Se modificó el proceso de síntesis para obtención de SBA-15 mencionado en el apartado 3.2, adicionando como fuente de boro el ácido bórico sólido (H_3BO_3), para obtener soportes SBA-15-B(x) [28,29].

Las cantidades de ácido bórico pesadas para incorporar de manera “*in situ*” el Boro en la matriz de SBA-15, así como la nomenclatura de los materiales sintetizados se mencionan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Soportes SBA-15 modificados con Boro, y cantidades de ácido bórico añadidas.

| Material | Descripción | Ácido bórico añadido (gr) |
|---------------|---------------------------------|---------------------------|
| SBA-15 B(0.5) | SBA-15 con 0.5% en peso de Boro | 0.1341 |
| SBA-15 B(1.0) | SBA-15 con 1.0% en peso de Boro | 0.2695 |

3.4 Reacción de Transesterificación

Para la reacción de transesterificación se utilizó como materia prima aceite *Jatropha* comercial, este fue obtenido por presando a partir de la semilla de Veracruz y cumple con la NORMA MEXICANA NMX-F-590-SCFI-2009 DE ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES. Las especificaciones químicas del aceite de *Jatropha curcas* son las siguientes [35].

Tabla 3.2 Propiedades químicas del aceite de *Jatropha curcas* de Veracruz.

| Especificaciones | Valores reportados * | | Aceite de Veracruz |
|-------------------------------|----------------------|--------|--------------------|
| | Mínimo | Máximo | |
| AGL % | --- | 8.0 | 0.4 |
| Húmedad y materia volátil % | --- | 0.5 | 0.4 |
| Color | --- | Típico | Típico |
| Impurezas Insolubles, en % | --- | 0.1 | 0.1 |
| Materia insaponificable, en % | --- | 0.9 | 0.7 |

| | | | |
|----------------------------------|-----|----------|----------|
| Índice de refracción a 20°C nD | --- | 1.471 | 1,464 |
| Índice de yodo cgI2/g | 95 | 110 | 98 |
| Índice de saponificación mgKOH/g | 185 | 210 | 188 |
| Densidad relativa | --- | 0.916 | .860 |
| Aceite mineral | --- | Negativo | Negativo |

Tabla 3.3 Composición de ácidos grasos de aceite de *Jatropha* (%) (*Jatropha curcas*)

| Ácidos grasos | Mínimo | Máximo | Aceite veracruz |
|--|--------|--------|-----------------|
| Ácido mirístico C14:0 | 0 | 1.4 | 0.4 |
| Ácido palmítico C16:0 | 3 | 17 | 12.3 |
| Ácido 9 cis palmitoleico 9 cis C16:1 | 0.7 | 0.9 | 0.5 |
| Ácido margárico C17:0 | .1 | .1 | .1 |
| Ácido esteárico C18:0 | 1 | 10 | 5 |
| Ácido oléico cis 9 cis, C18:1 | 34 | 64 | 47 |
| Ácido linoleico 9,12 cis C18:2 | 18 | 45 | 36 |
| Ácido linolénico 9 cis,12 cis, 15 cis C18:3 | - - | 0.2 | 0.1 |
| Ácido araquídico C20:0 | - - | 0.2 | 0.1 |
| Ácido 9 cis -C20:1 | - - | 0.1 | 0.1 |
| Ácido behénico C22:0 | 0.4 | 0.7 | 0.5 |
| Ácido lianocérico | - - | 0.1 | 0.1 |
| Ácido 15 cis C24:1 | - - | 0.1 | 0.1 |

El proceso de transesterificación fue basado en el trabajo de Gonzalo Ávila y col., 2006.

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

Antes de llevar a cabo la reacción, el aceite de *Jatropha* se calienta a una temperatura de 100°C por 1 h para evitar la presencia de humedad.

Después de ese tiempo se disminuye la temperatura a 60° C, al aceite contenido en metanol el reactor se le añade el porcentaje de catalizador para cada reacción y el metanol con una relación molar metanol-aceite de 20:1. La temperatura se mantiene a 60°C por 2 h y agitación constante a 800 rpm.

Terminada la reacción el biodiesel y el subproducto de reacción (glicerina) se vierten en un matraz de separación, y se deja en reposo por 24 h. La glicerina y el catalizador quedan en la parte inferior del matraz y el biodiesel con el metanol en exceso en la parte superior, posteriormente se separa el biodiesel de la glicerina mediante el proceso de centrifugación.

Este proceso se realiza por 10 min a 6000 rpm para separar el remanente de catalizador que haya quedado suspendido. Al agregarle metanol en exceso, el biodiesel contiene aún restos de metanol, el cual es evaporado a 68°C para obtener el biodiesel puro que puede ser utilizado en los motores de combustión interna.

La transesterificación se llevó a cabo con 6 diferentes tipos de catalizadores y se varió la cantidad de catalizador utilizada en la reacción, los porcentajes de catalizador utilizados fueron 1%, 2.5 y 5% del aceite de *Jatropha*. La tabla 3.4 muestra el orden aleatorio de cada muestra, así como las variables que tuvieron un papel importante en el trabajo.

Tabla 3.4 Variables en el proceso de transesterificación.

| No. Corridas | Catalizador | Relación molar alcohol-aceite | Porcentaje de catalizador añadido (%) | Cantidad de catalizador (g) |
|--------------|---------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | ZP | 20:1 | 5 | 0.90 |
| 2 | ZN | 20:1 | 5 | 0.90 |
| 3 | ZS | 20:1 | 5 | 0.90 |
| 4 | SBA-15 | 20:1 | 5 | 0.90 |
| 5 | SBA-15 B(0.5) | 20:1 | 5 | 0.90 |
| 6 | SBA-15 B(1.0) | 20:1 | 5 | 0.90 |
| 7 | ZP | 20:1 | 2.5 | 0.441 |
| 8 | ZN | 20:1 | 2.5 | 0.441 |
| 9 | ZS | 20:1 | 2.5 | 0.441 |
| 10 | SBA-15 | 20:1 | 2.5 | 0.441 |
| 11 | SBA-15 B(0.5) | 20:1 | 2.5 | 0.441 |
| 12 | SBA-15 B(1.0) | 20:1 | 2.5 | 0.441 |
| 13 | ZP | 20:1 | 1 | 0.172 |
| 14 | ZN | 20:1 | 1 | 0.172 |
| 15 | ZS | 20:1 | 1 | 0.172 |
| 16 | SBA-15 | 20:1 | 1 | 0.172 |
| 17 | SBA-15 B(0.5) | 20:1 | 1 | 0.172 |
| 18 | SBA-15 B(1.0) | 20:1 | 1 | 0.172 |

3.5 Técnicas de caracterización

Se evaluaron las propiedades químicas y físicas de los catalizadores obtenidos mediante las siguientes técnicas.

- Difracción de rayos X.

- Difracción de rayos x a bajo ángulo (SAX).
- Técnica de concentración de sitios ácidos utilizando el método de espectroscopia de IR de adsorción de piridina.
- Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de adsorción de CO₂ por Infrarrojo.
- Fisisorción del nitrógeno.
- Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier.
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Análisis termogravimétrico.
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Obtenido el biodiésel se caracterizara por medio de la técnica Cromatografía de gases acoplado a masas.

3.5.1 Difracción de Rayos X

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

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots\dots\dots \text{Ecn. 3.1}$$

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

[2].

3.5.2. Difracción de rayos x a bajo ángulo (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (Small Angle X-ray Scattering) es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero. Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión. La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra. Una parte de ellos emitirá radiación coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente tendremos un máximo, que es lo que detectamos. El máximo de la intensidad estará en la dirección de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia). Consideremos un objeto de longitud del orden del angstrom. La interferencia constructiva ocurrirá cuando la diferencia de camino sea igual a una longitud de onda λ . Para un objeto de tamaño mayor, la interferencia constructiva de las ondas producidas por dos electrones ubicados en extremos opuestos del objeto ocurrirá para un ángulo 2θ menor que antes, ya que la diferencia de camino es menor. Los objetos que tengan dimensiones características del orden de los nanómetros mostrarán máximos a ángulos muy pequeños. La forma de la curva de dispersión puede ser calculada si conocemos la forma del ente dispersante. Si se conoce la función distribución de electrones $p(r)$ en el ente dispersante, la curva de dispersión será:

$$I(k) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\text{sen} kr}{kr} dr \dots\dots\dots \text{Ecn 3.2.}$$

Dónde:

$$k = 4\pi \frac{\text{sen } \theta}{\lambda} \dots\dots\dots \text{Ecn. 3.3}$$

Para partículas pequeñas consideramos que tienen densidad electrónica uniforme. Cuando tratamos con materiales reales debemos considerar que nuestro ente dispersante está inmerso en otro. Es por eso que la densidad electrónica que nos dará la curva de dispersión es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no existiese diferencia entre las densidades, no tendríamos dispersión. A esta densidad electrónica efectiva se la suele llamar “contraste”.

En los sistemas muy diluidos el análisis es sencillo, ya que las intensidades producidas por cada ente dispersante simplemente se suman. No es ese el caso donde los sistemas presentan

heterogeneidades, o son más densos. El problema del SAXS es deducir forma, tamaño, masa y densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Uno debe proponer un modelo que pueda describir al sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente.

Una magnitud relevante en el análisis de un experimento SAXS es el invariante Q , definido como: $Q = \int_0^{\infty} k^2 I(k) dk$, que permanece constante ante deformaciones o corrimientos del sistema.

La forma de la curva de dispersión tiene dos zonas características: la de Guinier, que está ubicada en la zona de pequeños valores de k , y la de Porod, que está ubicada para valores de $k \rightarrow \infty$. La curva de dispersión de todo ente dispersante sigue una ley k^{-4} a grandes valores de k .

Es una técnica analítica que mide las intensidades de rayos X dispersados en una muestra como función del ángulo de dispersión. Las mediciones se realizan en ángulos muy pequeños, generalmente, en el rango de 0,1 a 5 grados ^[52]

3.5.3. Técnica de concentración de sitios ácidos utilizando el método de espectroscopia de infrarrojo con 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.

La adsorción de piridina (py) permite realizar el estudio de la acidez de soportes y catalizadores obteniéndose el número y población de centros Lewis y Brönsted presentes en la superficie ^[40], detectándose estas cantidades mediante un FT-IR. La piridina es una molécula sonda ampliamente utilizada en espectroscopia de IR para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido y la fuerza de estos centros haciendo incrementos de temperaturas hasta su desorción. Su basicidad debido a los electrones

desapareados del nitrógeno, permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas ^[40]. En la tabla 3.4 se muestran la asignación de bandas características a la adsorción de piridina por centros ácidos. A partir de su espectro de IR, en la zona de 1000-1700 cm⁻¹, se pueden distinguir los iones piridinio, formados cuando la piridina interacciona con un protón (centro ácido Brönsted), o con un catión de la superficie (centro de Lewis), la piridina adsorbida físicamente por fuerzas de Van der Waals y la unida por puentes de hidrógeno.

Siendo las interacciones:

Mf= Muy fuerte, F= fuerte, D= débil, V= variable.

Y el tipo de enlace:

^a Modo de Combinación stretch C-C

^b N-H Modo stretch

^c C-H Asignación amplia modo stretch

^d O-H Modo stretch, muy amplio en especies de enlace H₂

Las distintas muestras se evacuan a 200°C, durante 1 hora, en corriente de N₂; a continuación, se inyecta piridina en el sistema 35°C, registrándose en cada inyección los espectros de FT-IR hasta espectro constante (ml de piridina). Seguidamente se procede a la desorción de piridina, registrándose los espectros a temperaturas crecientes, por ejemplo (50, 100, 200, 300 y 400°C). Los calentamientos a cada temperatura se realizan por espacio de 1 hora.

Tabla 3.5. Bandas Características a la adsorción de Piridina por centros ácidos ^[41].

| Centros | Uniones | Bandas Características en el Espectro cm ⁻¹ |
|------------|--|---|
| Brönsted | Protonación para formar ion piridínio PyH ⁺ . | 1485-1500 (Mf) ^d , 1540 (F) ^d , 1610-1620 (F) ^d , 1640 (F) ^d 3090 (D) ^d , 3115 y 3150 (D) ^d , 3190 y 3260 (D) ^d |
| Lewis | Interacción del par de electrones de N con centro deficitario de la red. | 1448-1503 (V) ^a , 1450-1470 (Mf), 1580-1585 (V) ^a 1600-1630 (F) ^a , 3090 (D) ^c , 3115 (D) ^c , 3150 (D) ^c |
| Fisiorbida | Enlace de hidrógeno con grupos OH- deficitarios. | 1600-1580, 1447-1440 |

3.5.4. Fisiorción de Nitrógeno

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

La fisiorción consiste en poner un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del

gas que se transforma en líquido. Con el volumen adsorbido de nitrógeno y la presión relativa se determina una isoterma de adsorción y esta nos ayuda a determinar el área superficial, distribución de tamaño de poro y volumen de poros.

3.5.5. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja, también conocida como FTIR (Fourier Transform Infra-Red). Estudia los fenómenos de interacción entre la radiación de origen infrarrojo y la materia. Esencialmente la energía de la radiación, localizada en determinada longitud de onda del infrarrojo, es absorbida por una molécula (o parte de ella) que se encuentra vibrando en su estado basal a la misma longitud de onda que la radiación infrarroja incidente, provocando con ello un cambio en la intensidad de la vibración ^[50].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800-10 cm^{-1} . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano o próximo: 12500-4000 cm^{-1} , IR medio: 4000-650 cm^{-1} ; IR lejano: 650-10 cm^{-1} , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. Una de las ventajas de este análisis es que la muestra requiere una mínima preparación y no se destruye ^[51].

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

De una Espectroscopia de Infrarrojo se obtienen datos de:

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

3.5.6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La muestra generalmente es recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, que le otorga propiedades conductoras

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, nos proporciona una imagen con más alta resolución. La señal de retrodispersados genera una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio muestra una imagen con menor resolución pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

3.5.7. Análisis Termo gravimétrico (TGA)

El análisis térmico se basa en la medida de las propiedades químicas o físicas de un material en función de la temperatura. El análisis TGA sirve para determinar la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura en una atmosfera controlada, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad, ayuda a caracterizar materiales que pueden presentar pérdidas de peso debido a la oxidación, descomposición o deshidratación.

El análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite determinar la energía absorbida o desprendida por una muestra cuando se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Todos los procesos físicos y químicos llevan asociados una variación de entalpía por lo que provocan respuesta en DSC. Las transiciones que pueden estudiarse por DSC incluyen: cambios físicos (fusión, cristalización, transición vítrea, cambios de fase...) y reacciones químicas (deshidrataciones, descomposiciones, oxidaciones, etc.

Entre las aplicaciones más importantes del DSC se encuentran:

- § Estudio del comportamiento de una muestra durante la fusión.
- § Estudio de reacciones químicas y determinación de las entalpías de transición.
- § Determinación de la temperatura de transición vítrea de polímeros.
- § Determinación de la cristalinidad de polímeros.
- § Determinación de la pureza de una muestra.
- § Estudio de transiciones de fase y elaboración de diagramas de fase
- § Estudio de polimorfismo
- § Estudios de estabilidad a la oxidación

3.5.8. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

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

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

Tiene muchas aplicaciones, en la industria evalúa la pureza de los productos y reactantes de una reacción, analiza los componentes de las gasolinas, las mezclas de refinería, de los gases de combustión.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los catalizadores sintetizados se analizó por DRX. Los patrones de DRX de la ZrO_2 pura se presentan como referencia para compararlos con los catalizadores ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na .

En la figura 4.1, se presenta el diagrama de DRX de una ZrO_2 pura. El material presenta dos fases cristalinas la tetragonal en su mayoría y la monoclinica. La fase tetragonal con líneas de difracción localizadas en $2\theta = 30.05, 35.25, 50.46, 60.05$ y 62.5° correspondientes a los planos cristalográficos (101), (110), (112), (211) y (202) y la fase monoclinica con líneas de difracción $2\theta = 24.4, 28.28, 31.28, 38.82, 41.04, 45.25, 53.88, 55.53, 65.80^\circ$ correspondientes a los planos cristalográficos (011), (111), (-111), (021), (121), (202), (-202), (013) y (-222). Acorde con lo reportado en las tarjetas JCPDS 80-2155C y 7-7430M^[44].

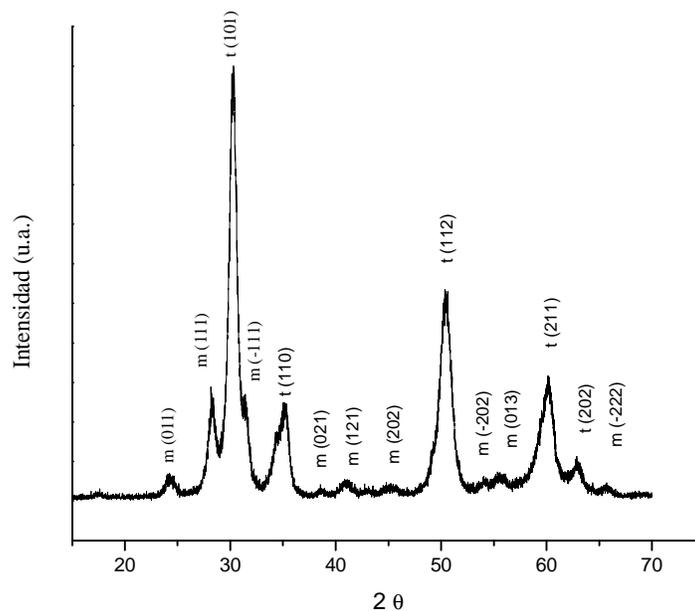


Figura 4.1 Difractograma de la ZrO_2 pura

Se observa que el material sulfatado con el 20 % en peso del ion $-\text{SO}_4^{-2}$ fig. 4.2, presenta la fase tetragonal de la circonia al coincidir con las líneas de difracción de rayos X características de esta fase. Las fases cristalinas de la $\text{ZrO}_2\text{-Na}$ fig. 4.3 tienen una menor intensidad que la $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ pero presenta la cristalinidad de la fase tetragonal y la fase monoclinica en menor proporción. Se puede observar que la incorporación del ion sulfato y el sodio no afectan la estructura cristalina del material al contrario orientan la fase cristalina en mayor proporción a la fase tetragonal. Lo anterior demuestra que los tratamientos ácidos y básicos a las muestras no causaron daño a la estructura cristalina de los materiales, aunado al procedimiento utilizado el método sol-gel contribuye a estabilizar la fase activa de la circonia, debido a que se utilizó una temperatura de calcinación adecuada a 600°C .

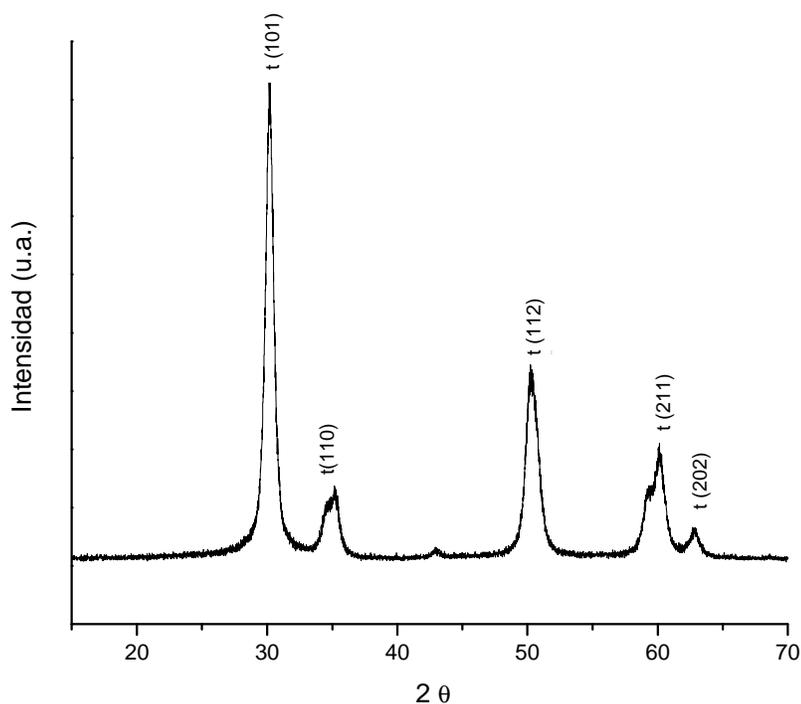


Figura 4.2 Difractograma de la $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$

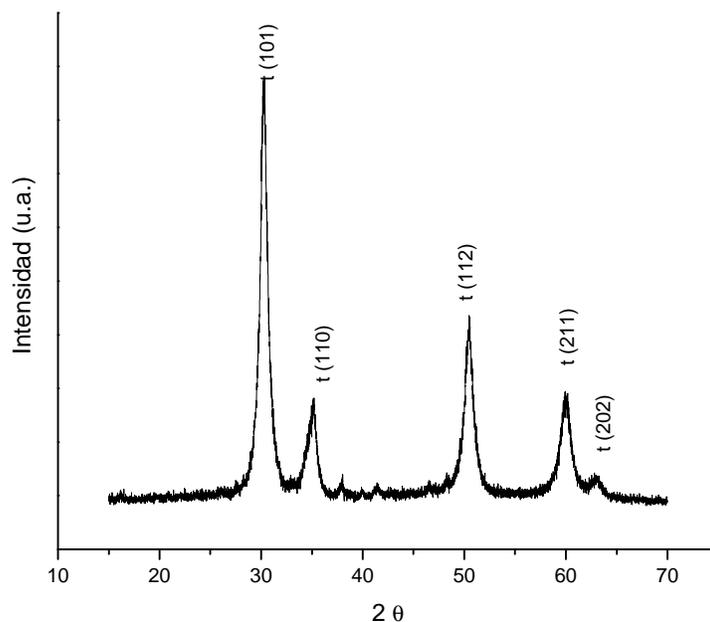


Figura 4.3 Difractograma de la ZrO_2-Na

4.2 Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAXS)

La difracción de Rayos X a ángulo bajo es una técnica muy usada para la caracterización de partículas de SBA-15. Usando difracción de rayos X a ángulo bajo, se pueden observar tres picos característicos en las partículas de SBA-15.

La figura 4.4. muestra los patrones de difracción de rayos x a bajo ángulo SAXS de los soportes SBA-15 pura, SBA-15 B (0.5) Y SBA-15 B (1.0). En los 3 soportes se observa un pico bien definido a $2\theta=1^\circ$ correspondiente al espacio interplanar (100) y dos picos débiles entre 1.5° y 2° correspondientes al espacio interplanar (110) y (200), característicos de la estructura hexagonal típica de materiales mesoporosos SBA-15, se confirma que la estructura hexagonal es mantenida después de la incorporación del Boro^[30].

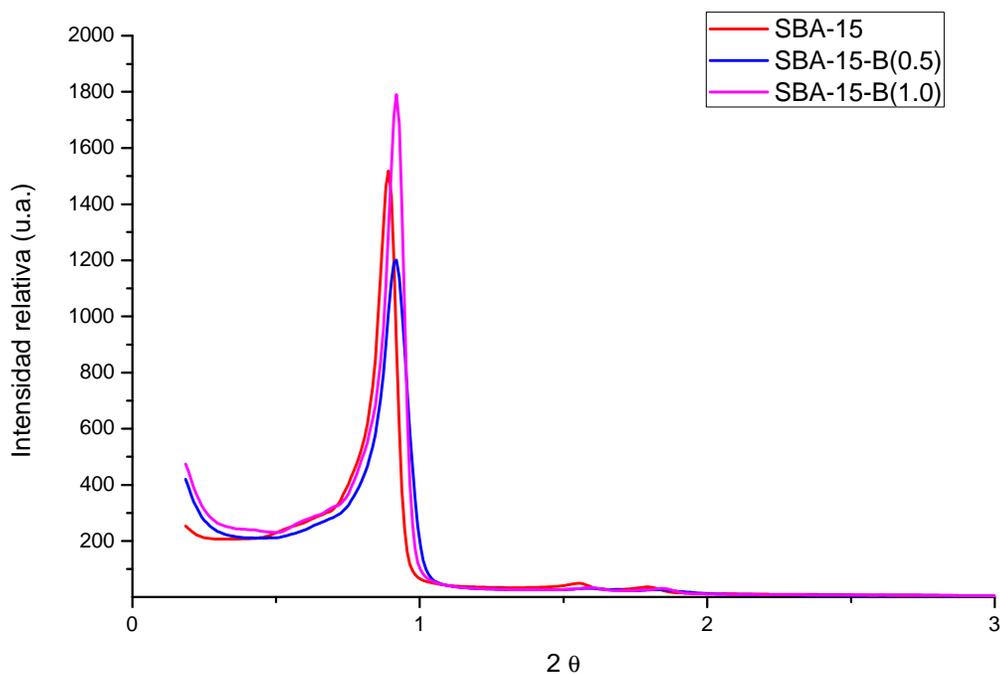


Figura 4.4. Difractograma de los catalizadores a ángulo bajo (SAX).

4.3 Espectroscopia de Infrarrojo con adsorción de piridina.

En la figura 4.5 se presentan los resultados correspondientes al análisis FTIR de adsorción de piridina en el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ a 5 diferentes temperaturas: 50, 100, 200, 300 y 400°C.

El catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ muestra bandas a 1541 cm^{-1} atribuidas a sitios ácidos Brönsted de carácter fuerte (B), también se encuentra una banda a 1489 cm^{-1} atribuida a sitios ácidos Brönsted y Lewis (B + L) y una última banda a 1445 cm^{-1} asignada a piridina coordinada con sitios ácidos Lewis (L) se observa que mientras la temperatura va aumentando, los sitios ácidos van disminuyendo. La actividad catalítica de la circonia sulfatada es principalmente atribuida a los sitios Brönsted, debido a que solo los sitios ácidos Brönsted fueron activos a 60°C en la reacción de transesterificación^[31].

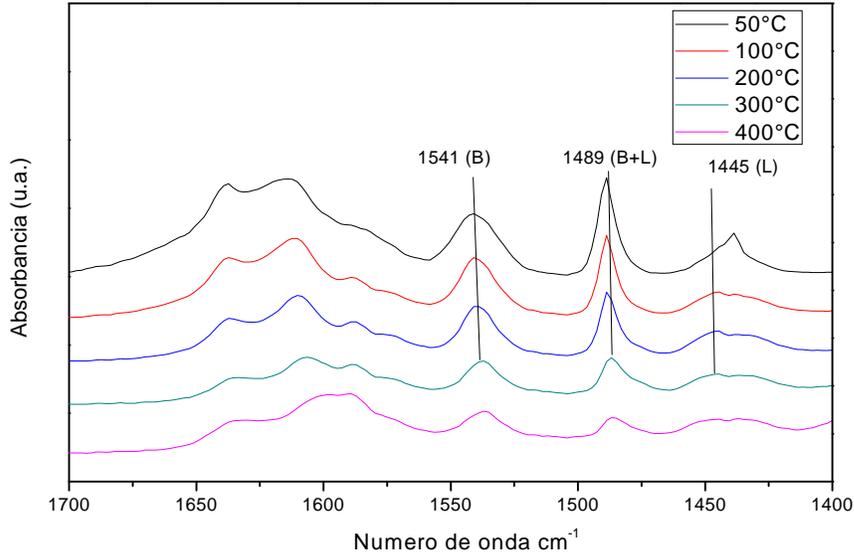


Figura 4.5. FTIR con adsorción de piridina de la ZrO₂-SO₄

En la tabla 4.1 se puede apreciar la acidez total del catalizador circonia sulfatada, en referencias anteriores ^[35], la acidez mayor presentada en el catalizador circonia pura fue medida a la temperatura de 50°C y fue de 183 cm⁻¹. Se puede apreciar que al agregar el ion sulfato a la ZrO₂ la acidez aumenta hasta 1298 cm⁻¹ y disminuye a una temperatura de 400°C hasta 586 cm⁻¹ la pérdida de la acidez al aumentar la temperatura, no afectará la reacción de transesterificación debido a que la reacción transcurrirá a 60 °C.

Tabla 4.1 Análisis de acidez total en el catalizador ZrO₂-SO₄

| Temperatura | Acidez $\left(\frac{\mu \text{ mol piridina}}{\text{g catalizador}}\right)$ | | |
|-------------|---|-------|--------------|
| | Brønsted | Lewis | Acidez Total |
| 50°C | 810 | 488 | 1298 |
| 100°C | 692 | 441 | 1133 |
| 200°C | 585 | 389 | 974 |
| 300°C | 378 | 319 | 697 |
| 400°C | 297 | 289 | 586 |
| 500°C | 0 | 0 | 0 |

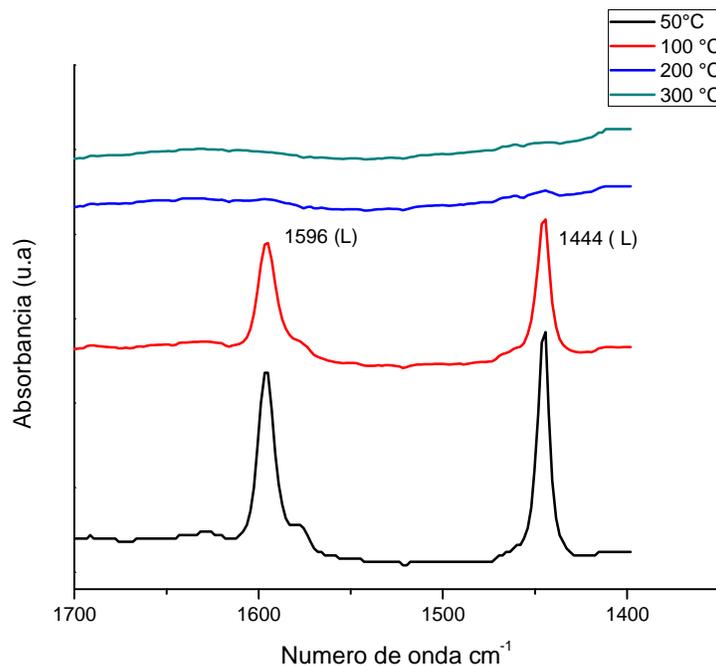


Figura 4.6. Espectros FTIR de adsorción de piridina de soporte SBA-15 a temperaturas de; 50, 100, 200 y 300°C

La figura 4.6 muestra el análisis de FTIR de adsorción de piridina de la SBA-15 pura se observan bandas a 1596 y 1444 cm^{-1} a 50 y 100°C correspondientes a sitios ácidos Lewis [32], pero en los espectros de las muestras desorbidas a 200 y 300°C las bandas desaparecen, indicando que la acidez Lewis ya no está presente en el SBA-15 puro a esas temperaturas.

La figura 4.7 muestra el análisis FTIR de desorción de piridina de la SBA.15-B (0.5) este material tiene las mismas bandas características de sitios ácidos Lewis a 1444 y 1594 del SBA-15 puro, pero al agregarle el boro contribuye a que las bandas permanezcan presentes aunque en menor proporción hasta los 300 °C, indicando que no hay pérdida de acidez como en el caso de la SBA-15 pura.

Una banda marcada en 1405 cm^{-1} permanece en todas las temperaturas de desorción, esta banda es atribuida a los grupos boroxol (B-O) [29], por lo que se comprueba la presencia del Boro en el material sin que afecte el aumento de la temperatura.

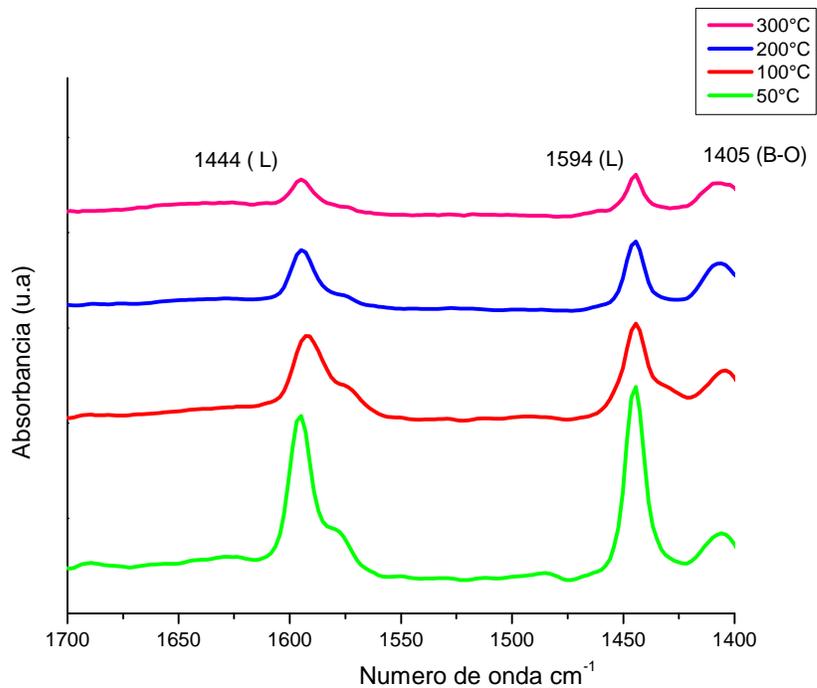


Figura 4. 7. Espectros FTIR de desorción de piridina de soporte SBA-15-B (0.5) a diferentes temperaturas; 50, 100, 200 y 300°C.

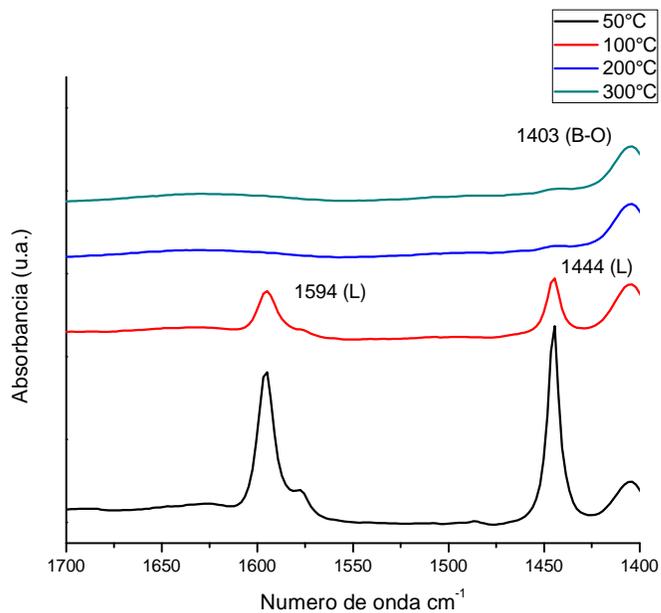


Figura 4.8. Espectros FTIR de desorción de piridina de soporte SBA-15-B (1.0) a diferentes temperaturas; 50, 100, 200 y 300°C.

En la figura 4.8 se observa el espectro correspondientes al análisis FTIR de desorción de piridina del soporte SBA-15-B (1.0), este material presenta las bandas características de la SBA-15 pura a 1594 cm^{-1} y 1444 cm^{-1} , a comparación del soporte SBA-15-B (0.5), este material no conserva los sitios ácidos Lewis a 200°C y 300°C , pero conserva la banda característica a 1403 cm^{-1} correspondiente a los grupos Boroxol (B-O) permaneciendo en todas las temperaturas de desorción.

Tabla 4.2 Acidez Total en los soportes SBA-15 puro, a diferentes concentraciones.

| SOPORTE | SBA-15 | | | SBA-15 B(0.5) | | | SBA-15 B (0.1) | | |
|---------|--|---|---|--|---|---|--|---|---|
| | Lewis $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Brønsted $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Acidez Total $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Lewis $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Brønsted $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Acidez Total $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Lewis $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Brønsted $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ | Acidez Total $\left(\frac{\mu\text{mol pyr}}{\text{g}}\right)$ |
| 50 | 854 | 0 | 854 | 1220 | 0 | 1220 | 854 | 0 | 854 |
| 100 | 254 | 0 | 254 | 514 | 0 | 514 | 534 | 0 | 534 |
| 200 | 0 | 0 | 0 | 354 | 0 | 354 | 0 | 0 | 0 |
| 300 | 0 | 0 | 0 | 195 | 0 | 195 | 0 | 0 | 0 |

La tabla 4.2 muestra la acidez total de los soportes SBA-15 puro, SBA-15-B (0.5) y SBA-15-B (1.0) en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte. El soporte SBA-15 puro tiene una acidez tipo Lewis de $854\text{ }\mu\text{mol pyr/g}$ a 50°C , al aumentar la temperatura a 100°C la acidez disminuye a $254\text{ }\mu\text{mol pyr/g}$. La SBA-15 modificada con 0.5 % peso de Boro, presenta la mayor acidez Lewis de $1220\text{ }\mu\text{mol pyr/g}$ a 50°C al aumentar la temperatura la acidez disminuye hasta $195\text{ }\mu\text{mol pyr/g}$ a 300°C . El soporte SBA-15 modificado con 1.0% de Boro presenta una acidez Lewis de $854\text{ }\mu\text{mol pyr/g}$ a 50°C y disminuye hasta 534 a 100°C , sin embargo la disminución es menor que en el soporte SBA-15 puro, el aumento de acidez se le atribuye a la adición del Boro, contribuyendo en mayor proporción en el soporte SBA-15 B (0.5).

4.3.1 Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de adsorción de CO_2 .

En la figura 4.9 se presentan los resultados de Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de Adsorción de CO_2 por Infrarrojo, se observan 3 picos, el pico en la región 1359 cm^{-1} corresponde a especies carbonatos monodentados, a 1472 cm^{-1}

pertenece a especies ion carbonato y el pico a 1594 cm^{-1} es atribuida a carbonatos bidentados b-CO_3^{-2} [33], con el aumento de la temperatura, la intensidad de las bandas para b-CO_3^{-2} primero aumentan y luego disminuyen, indicando mayor presencia de basicidad a menor temperatura.

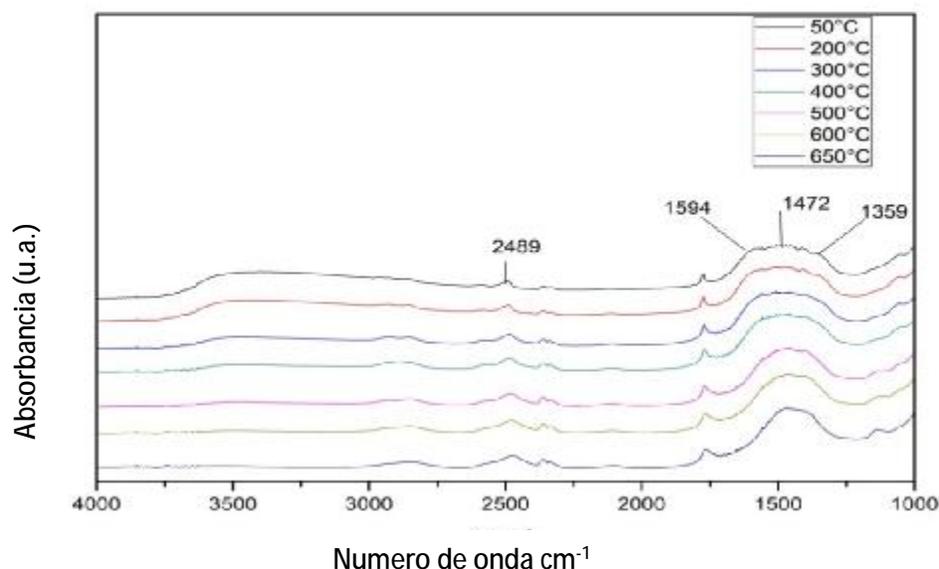


Figura 4.9 FTIR con adsorción de CO₂ de la ZrO₂-Na

4.4 Propiedades Texturales

4.4.1. Área específica, diámetro y volumen de poro.

La caracterización de las propiedades texturales, se llevó a cabo por la técnica de fisisorción de Nitrógeno por el método Brunauer-Emmett-Teller. En la Tabla 4.3 se pueden observar las propiedades texturales de los materiales sintetizados se observa que el valor de área específica de la ZrO₂ pura es inferior al de la ZrO₂-SO₄, la ZrO₂ pura tiene un valor de área específica de 41 m²/g a comparación de la ZrO₂-SO₄ que alcanzó un valor de área específica de 114 m²/g. En el caso de la ZrO₂-Na el área específica disminuye hasta 28 m²/g.

Tabla 4.3 Propiedades texturales de los catalizadores a base de circonio.

| Material | As (m ² /g) | Vp (cm ³ /g) | Dp (Å) | Tamaño del cristal (nm) |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|--------|-------------------------|
| ZrO ₂ | 41 | 0.097 | 61 | 5.5 |
| ZrO ₂ -SO ₄ | 115 | 0.140 | 96 | 6.40 |
| ZrO ₂ -Na | 28 | 0.101 | 38 | 5.70 |

El área específica del SBA-15 puro tiene un valor mayor de 739 m²/g, a comparación de los soportes impregnados con Boro, al aumentar la cantidad de Boro el área superficial disminuye. El área específica del material SBA-15-B (0.5) es de 672 m²/g y de la SBA-15-B (1.0) es de 659 m²/g. En esta tabla 4.4 se puede apreciar que existe una correlación entre el área específica y el volumen de poro, ya que cuando es volumen de poro aumenta, el área también aumenta.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los catalizadores a base de SBA-15.

| Material | As (m ² /g) | Vp (cm ³ /g) | Dp (Å) |
|----------------|------------------------|-------------------------|--------|
| SBA-15 | 739 | .901 | 49 |
| SBA-15 B (0.5) | 672 | .704 | 42 |
| SBA-15 B(1.0) | 659 | .672 | 41 |

4.4.2 Isotermas de adsorción-desorción.

En la figura 4.10 se presenta la isoterma de adsorción-desorción de la ZrO₂ pura, corresponde a una isoterma del tipo III, se obtienen a partir de sólidos no porosos o sólidos con macroporos, aunque también existe la posibilidad de que las muestras tengan algo de mesoporoso en su estructura morfológica [39], se aprecia un ciclo de histéresis del tipo III, característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfolología de tipo rendija [34].

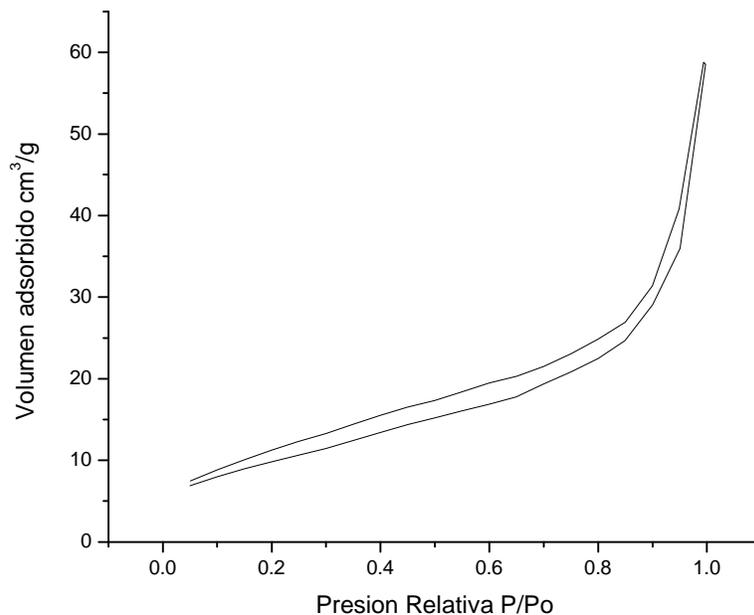


Figura 4.10 Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente al soporte ZrO_2 .

El catalizador ZrO_2-SO_4 presenta un área superficial mayor a comparación de la ZrO_2 , lo que puede favorecer la reacción de transesterificación, a comparación de ZrO_2-Na el área superficial se reduce. En la Fig. 4.11 y 4.12 se observan las isothermas de adsorción-desorción del tipo III características de sólidos no porosos o sólidos con macroporos, aunque también existe la posibilidad de que las muestras tengan algo de mesoporoso en su estructura morfológica^[36]. Todos los catalizadores presentan ciclos de histéresis H3, consistentes con la formación de partículas agregadas o aglomeradas teniendo los poros una forma de hendidura de tamaño o forma no uniforme^[34].

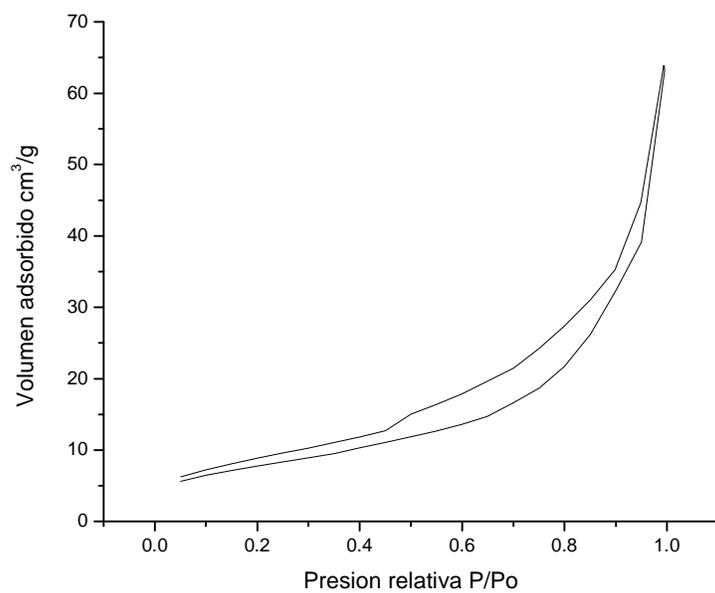


Figura 4.11 Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente al catalizador ZrO₂-Na

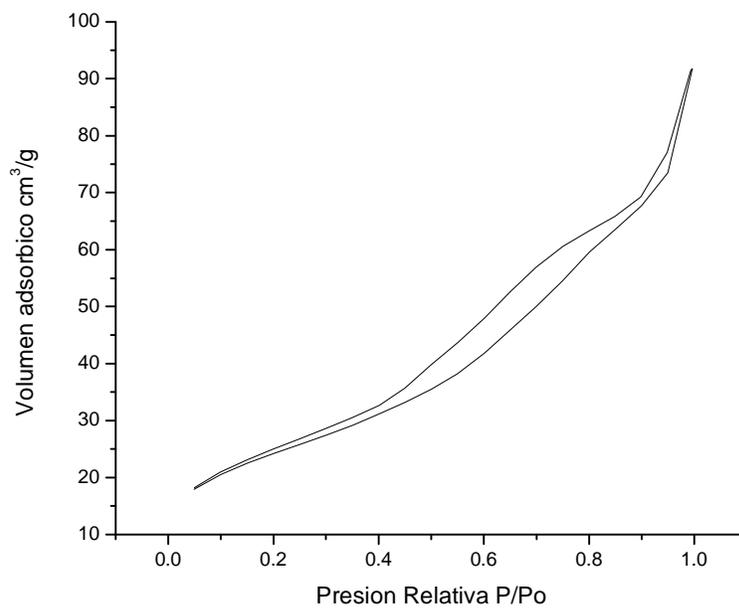


Figura 4.12 Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente al catalizador ZrO₂-SO₄

En la figura 4.13 se muestra la distribución de tamaño de poro de la ZrO_2 , esta es multimodal presentando tamaño de poro poco uniforme en el cual se aprecian que existen microporos, mesoporos y macroporos, presentando un diámetro de poro de 69 Å, el cual está dentro del rango de los materiales mesoporosos de acuerdo a la IUPAC.

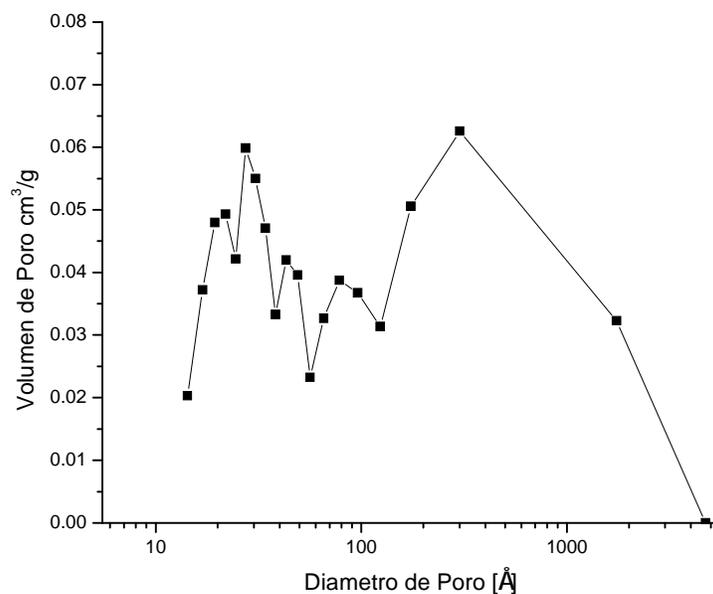


Figura 4.13 Distribución de tamaño de poro de soporte ZrO_2

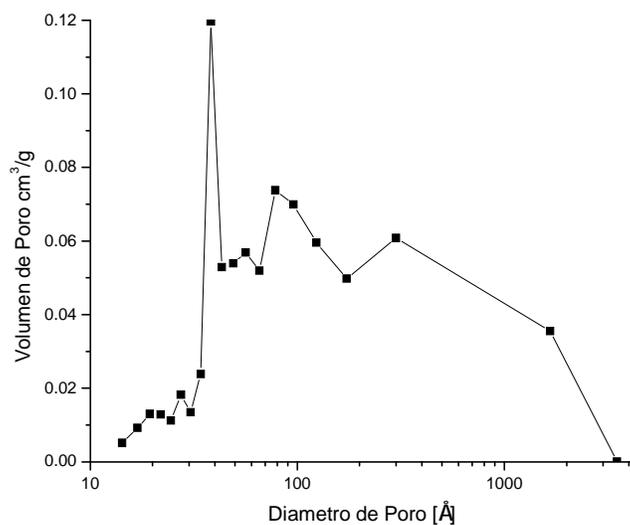


Figura 4.14 Distribución de tamaño de poro de soporte ZrO_2-Na

En la figura 4.14 se muestra que la distribución del diámetro de poro de la ZrO_2-Na esta presenta un pico bien definido en el rango de los materiales mesoporosos y otros de menor proporción en el rango de los microporos y macroporos, es un material multimodal con tendencia a los mesoporos.

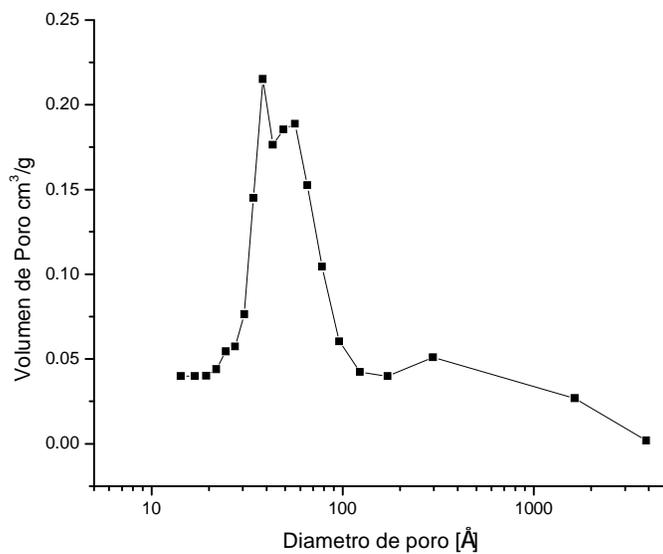


Figura 4.15 Distribución de tamaño de poro de soporte ZrO_2-SO_4

El catalizador ZrO_2-SO_4 muestra en la figura 4.15 una distribución de tamaño de poro multimodal (microporos, mesoporos y macroporos) presentando picos bien definidos en el rango de los materiales mesoporos presentando un diámetro de poro de 96 \AA .

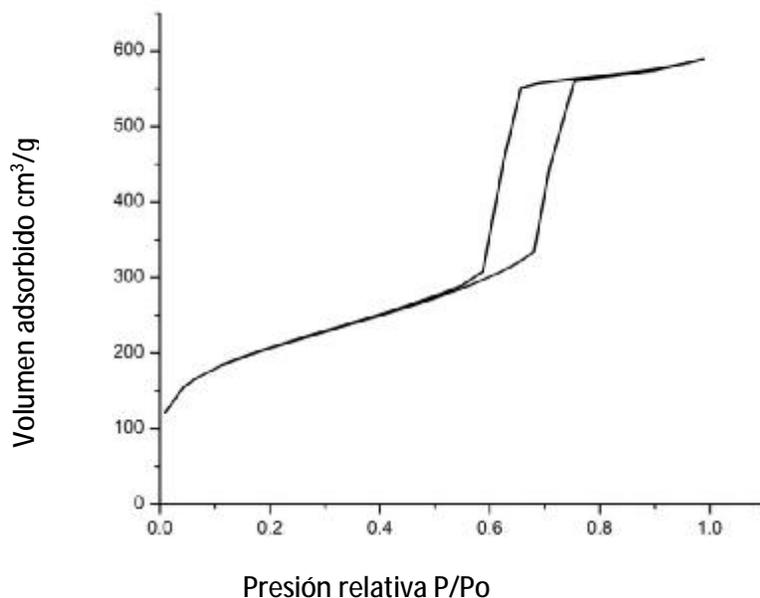


Figura 4.16 Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente del soporte SBA-15.

En la figura 4.16 se observa la isoterma de adsorción desorción de la SBA-15 pura, esta corresponde a una isoterma del tipo IV, característica de materiales mesoporosos. Se aprecia un tipo de Histéresis que se caracteriza por un ciclo de adsorción y desorción prácticamente verticales y paralelas, característico de materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

La Isotherma de Adsorción-Desorción del soporte SBA-15-B (0.5) se observa en la figura 4.17 y corresponde a una isoterma tipo IV, característico de los sólidos mesoporosos típico de una SBA-15. Histéresis tipo I, con tipo de poro cilíndrico. Se puede concluir que la adición del Boro en 0.5%, no afecta el tipo mesoporoso de la SBA-15.

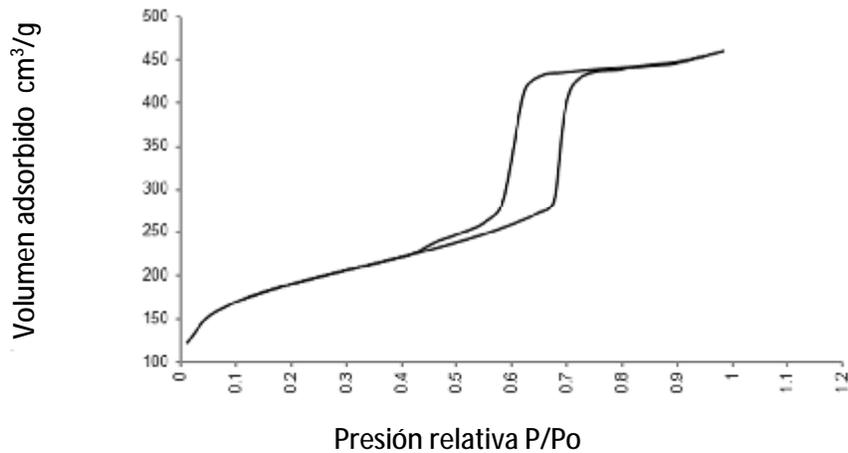


Figura 4.17 Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente del soporte SBA-15 (0.5).

La figura 4.18 muestra la Isotherma de Adsorción-Desorción del material SBA-15-B (1.0), correspondiente al soporte SBA-15 modificado con 1% peso de Boro. La isoterma es de tipo 4, representativa de los materiales mesoporosos, así mismo presenta una Histéresis tipo I, característica de los sólidos con poros de forma cilíndrica, lo que coincide con la forma porosa de la SBA-15 pura, de este modo se observa que la adición de Boro a la matriz de sílice no modifica el carácter mesoporoso del material.

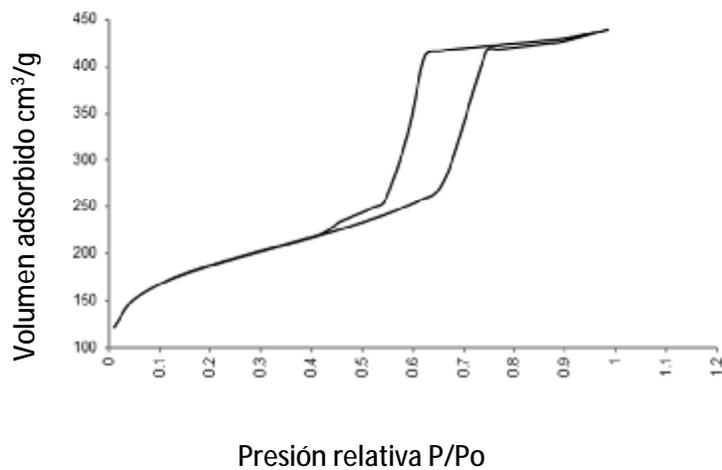


Figura 4.18 Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente del soporte SBA-15 (0.5)

La figura 4.19 presenta la distribución diferencial BJH del volumen de poro con el diámetro de poro del soporte de SBA-15, donde se refleja que el material posee un perfil monomodal, con un diámetro de poro promedio de 69 Å, el cual está dentro del rango del diámetro de los materiales mesoporosos (20 a 500 Å).

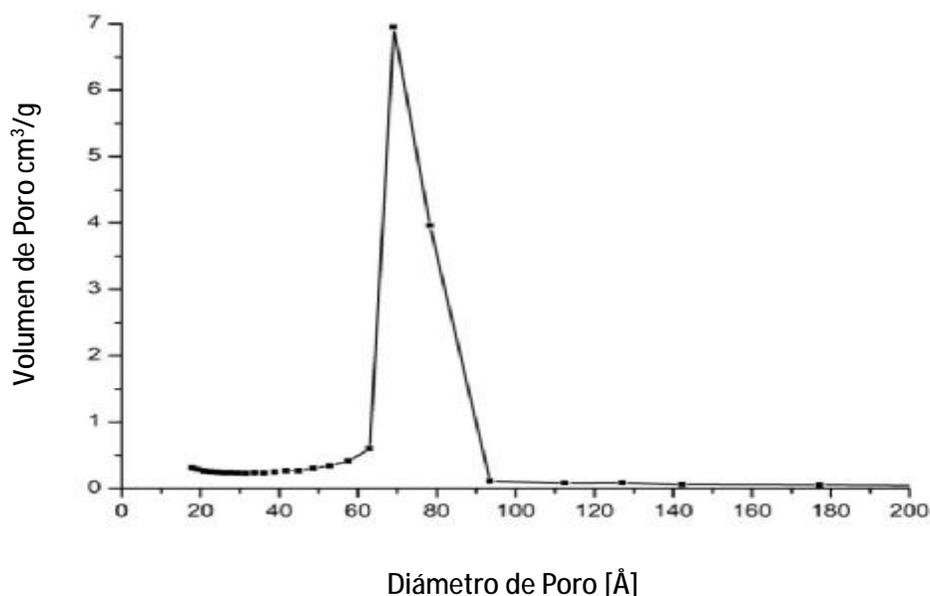


Figura 4.19 Distribución de diámetro de poro de la SBA-15.

En la figura 4.20 y 21 se observa la distribución de diámetro de poro del material SBA-15 B (0.5), y SBA-15-B (1.0) la adición del boro no afecta el carácter monomodal del SBA-15, siendo todavía un material mesoporoso. El tamaño más grande del poro facilita la difusión de moléculas voluminosas tales como ácido graso de cadena larga, este fenómeno puede dar impacto significativo en la actividad catalítica de la conversión de los reactivo [22].

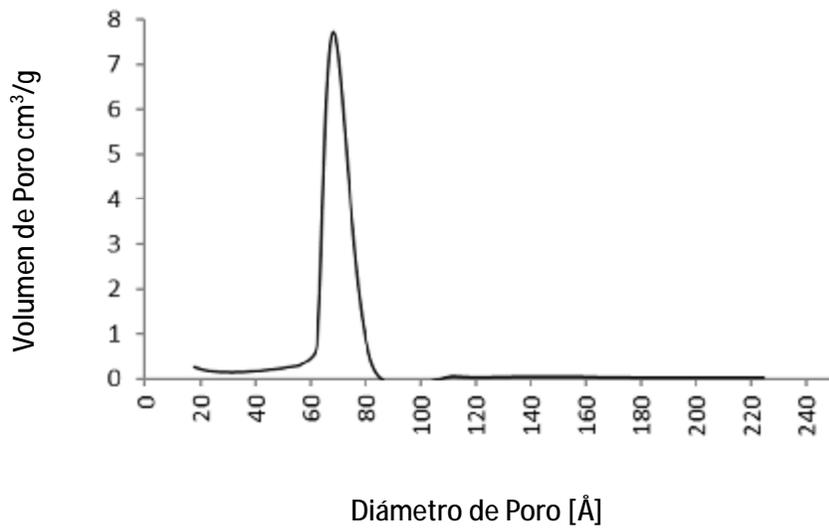


Figura. 4.20 Distribución de diámetro de poro de la SBA-15-B (0.5)

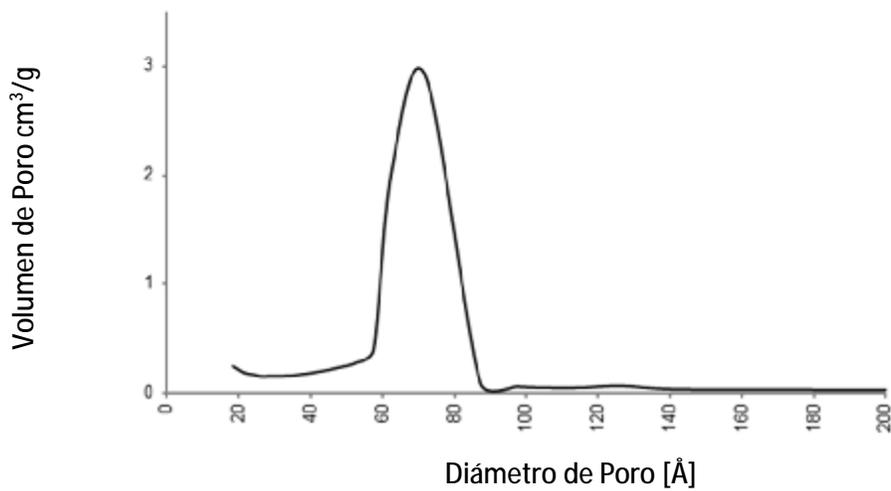


Figura. 4.21 Distribución de diámetro de poro de la SBA-15-B (1.0)

4.5 Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).

La identificación cualitativa de los grupos funcionales fue llevada a cabo con la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR). La figura 4.22 muestra el espectro Infrarrojo de la SBA-15 pura. El espectro muestra una banda alrededor de los 807 cm^{-1} correspondiendo al óxido de silicio tetraédrico (Si-O) [36], el pico a los 959 cm^{-1} corresponde a los grupos no condensados (Si-OH), una banda intensa se encuentra a los 1060 cm^{-1} característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión de la (Si-O-Si), a 1634 cm^{-1} aparece una banda de flexión atribuida al agua fisisorbida del material [37], desde 2900 cm^{-1} hasta 3800 cm^{-1} presenta una banda de estiramiento atribuida a OH de silanoles y agua (Si-OH) [38].

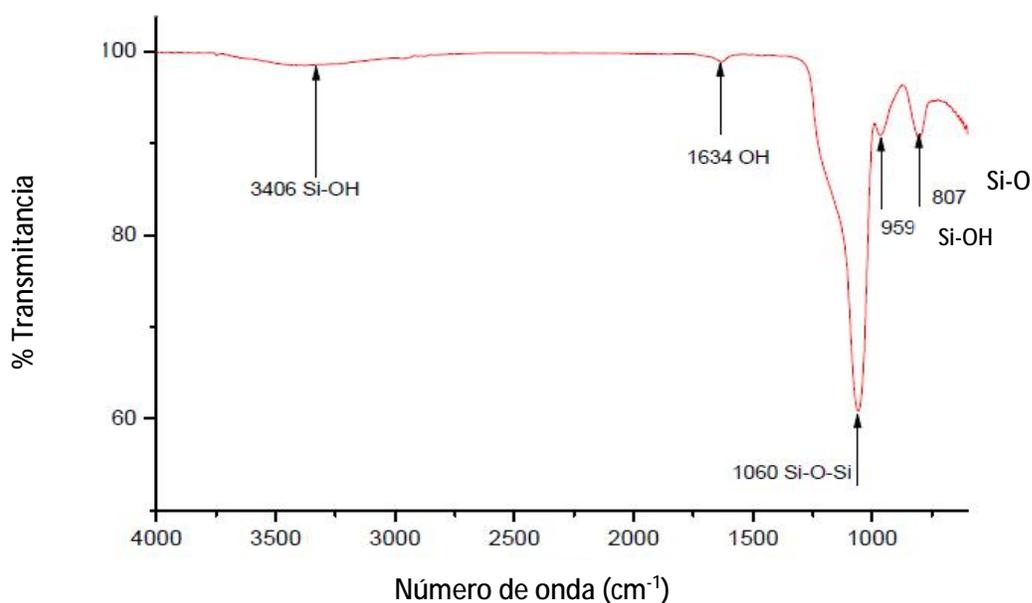


Figura 4.22 Espectro de FTIR del soporte SBA-15 puro

La figura 4.23 muestra el espectro Infrarrojo de la SBA-15-B (0.5). De igual manera que la SBA-15 pura muestra una banda alrededor de los 806 cm^{-1} correspondiendo al óxido de silicio tetraédrico (Si-O) ^[35], el pico a los 959 cm^{-1} corresponde a los grupos no condensados (Si-OH), una banda intensa se encuentra a los 1057 cm^{-1} característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión de la (Si-O-Si), a 1642 cm^{-1} aparece una banda de flexión atribuida al agua fisisorbida del material ^[36], desde 2900 cm^{-1} hasta 3800 cm^{-1} aparece una banda de estiramiento atribuida a OH de silanoles y agua (Si-OH) ^[37].

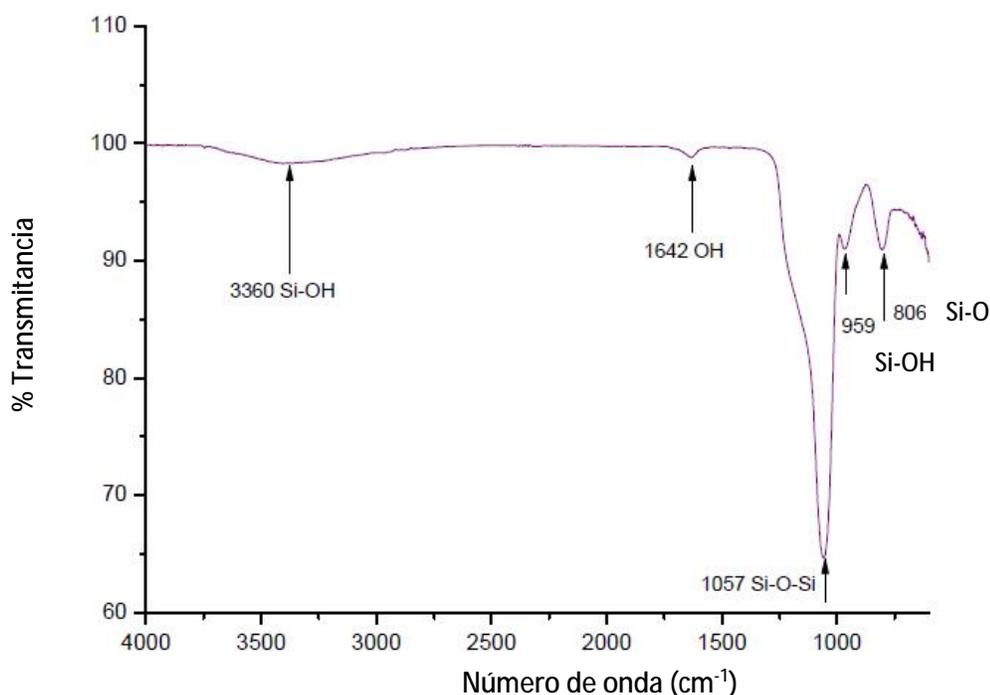


Figura 4.23 Espectro de FTIR del soporte SBA-15-B (0.5)

El espectro del soporte SBA-15-B (1.0) es similar a los anteriores muestra una banda alrededor de los 807 cm^{-1} correspondiendo al óxido de silicio tetraédrico (Si-O) ^[36], el pico a los 965 cm^{-1} corresponde a los grupos no condensados (Si-OH), una banda intensa se encuentra a los 1056 cm^{-1} característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión de la (Si-O-Si), a 1624 cm^{-1} aparece una banda de flexión atribuida al agua fisisorbida del material ^[36], desde 2900 cm^{-1} hasta 3800 cm^{-1} aparece una banda de estiramiento atribuida a OH de silanoles y agua (Si-OH) ^[37].

En los espectros impregnados con Boro se esperaba encontrar en la región de los 1400-1500 cm^{-1} , un estrechamiento característico del enlace B-O, sin embargo, la adición del Boro fue en cantidades muy pequeñas (0.5 y 1.0 % peso), no se aprecia esta banda, la cual es fácilmente apreciable en materiales con cantidades de Boro añadidas a partir de 20% en peso [32].

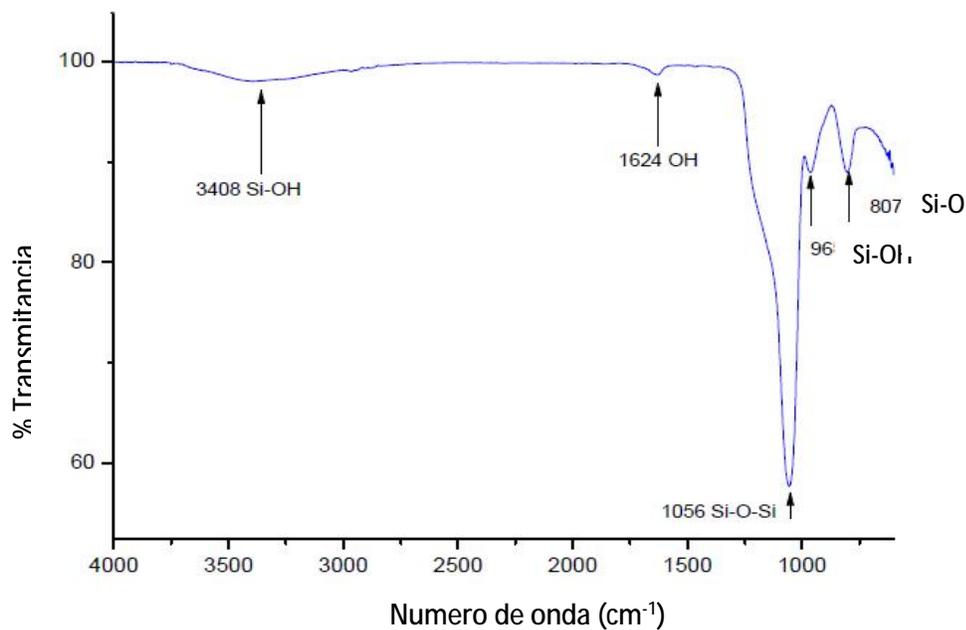


Figura 4.24 Espectro de FTIR del soporte SBA-15-B (1.0).

La figura 4.25 presenta los espectros IR de la circonia pura calcinada y sin calcinar, mostrando una fuerte banda de absorción localizada entre 3000 y 3700 cm^{-1} es asignada a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O-H y la banda situada a 1620 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de deformación tipo tijera del agua adsorbida físicamente. La señal de flexión a 1350 cm^{-1} es característica de enlaces C-H, identifica materia orgánica retenida en el sólido aun después de la calcinación y por último la señal ubicada entre 500 y 800 cm^{-1} corresponde a estiramientos ZrO indicando la formación del óxido de circonio. Se hace notorio que las señales OH disminuyen después de la calcinación lo que indica que el material a sido calcinado correctamente y la formación del óxido de circonio.

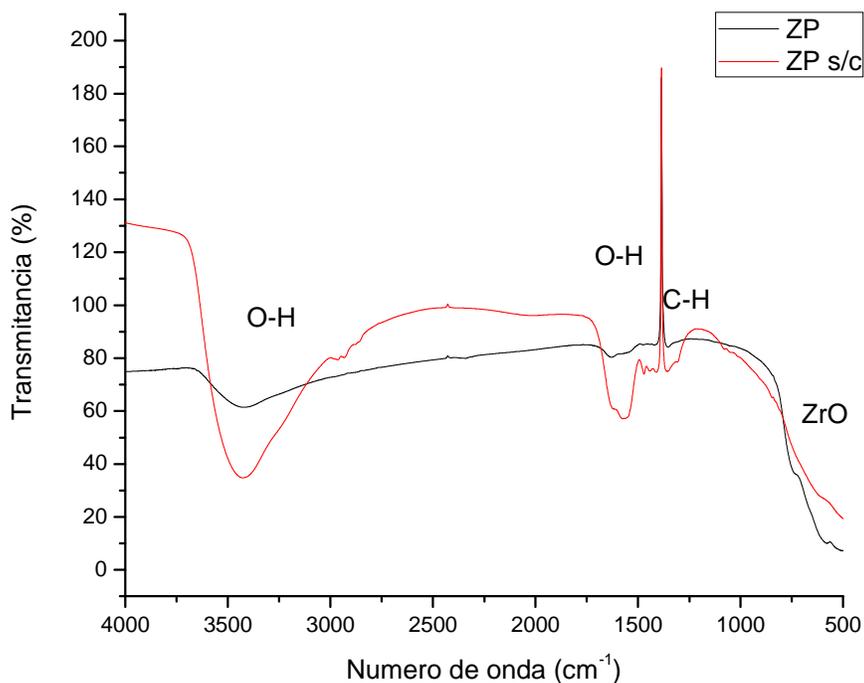


Figura 4.25 Espectro IR de la ZrO_2

La figura 4.26 muestra espectro IR de la ZrO_2-SO_4 calcinada y sin calcinar, esta presenta una banda de estiramiento O-H entre 3000 y 3700 cm^{-1} , la señal ubicada entre 500 y 750 cm^{-1} corresponde a estiramientos de Zr-O confirmando la formación del óxido de circonio, la presencia de ion sulfato es confirmada por el apareamiento de bandas entre 900 y 1300 cm^{-1} , estas bandas disminuyen ligeramente después del proceso de calcinación existe también la presencia de un pequeño hombro a 1400 cm^{-1} característico de los iones sulfato de carácter covalente con estiramiento de vibraciones asimétricas del tipo S=O presentando estas bandas después de la calcinación.

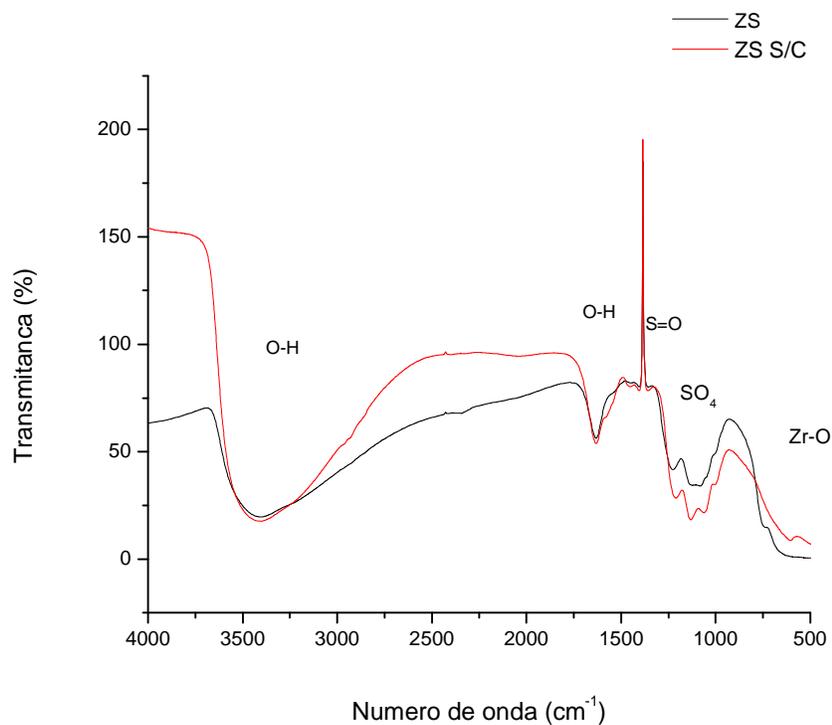


Figura 4.26 Espectro IR de la ZrO_2-SO_4

En el espectro FTIR figura 4.27 del catalizador ZrO_2-Na se muestran bandas de vibración de los modos de alargamiento de las especies O-H del solvente, agua hidroxilado en 3425 y 1635cm^{-1} . A 1350cm^{-1} se encuentra una banda de absorción correspondiente a las vibraciones tijeras CH_3 y extensión de los grupos C-H. La banda de absorción localizada a 1050cm^{-1} , es característica de vibraciones de alargamiento de los grupos C-C y C-O, estas se deben a especies metoxi puente. La señal ubicada entre 500 y 800cm^{-1} corresponde a estiramientos ZrO indicando la formación del óxido de circonio ^[33].

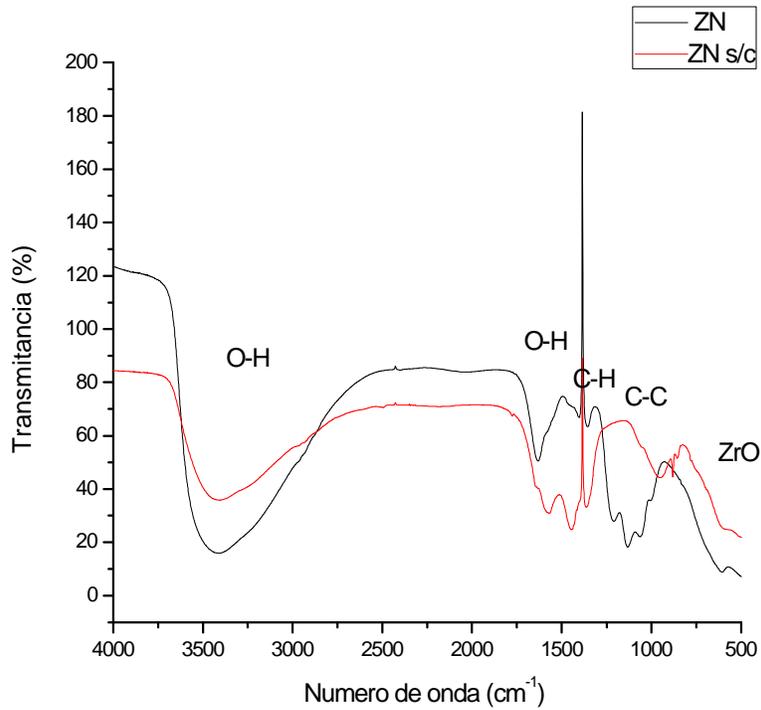


Figura 4.27 Espectro FTIR de la ZrO_2 -Na

4.6 Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio de la morfología de los soportes sintetizados SBA-15, SBA-15 B (0.5) y SBA-15 B (1.0) se realizó mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) colocando los materiales en cinta de carbono, obteniéndose los siguientes resultados presentados en las figuras 4.28, 4.29 y 4.30.

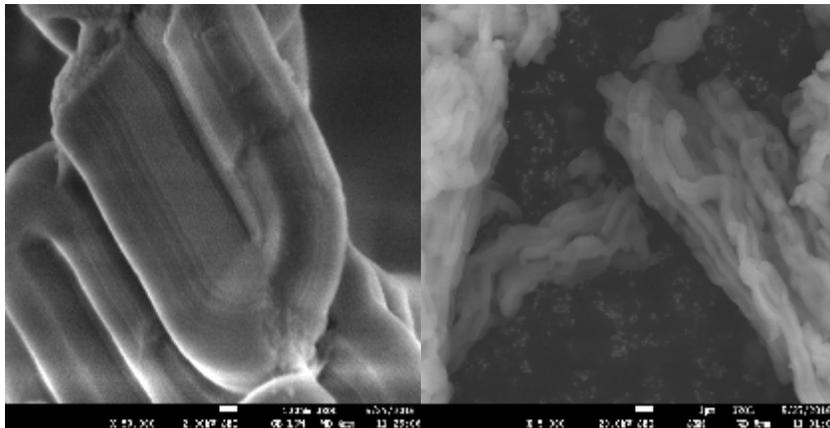


Figura.4.28 Micrografías SEM a) SBA-15 a 5,000 aumentos b) SBA-15 a 3,500 aumentos.

La imagen 4.28 a) se observa la microscopia del soporte SBA-15 a 5,000 aumentos, se observa claramente una de las cuerdas y a 3,500 aumentos b) presenta las cuerdas largas típicas del sólido SBA-15, las cuáles son claras y uniformes.

En la figura 4.29 se presenta la morfología de la SBA-15 modificada con 0.5% en peso de Boro a 12,000 y 3,500 aumentos respectivamente. El cambio originado por la funcionalización con Boro es prácticamente nulo en este soporte, dado que la forma cilíndrica se ve conservada, y la longitud de las cuerdas se acorta levemente.

En el soporte SBA-15 figura 4.30 modificada con 1% en peso de Boro, el cambio es más notorio, en las imágenes a) 9,500 aumentos y b) 5,500 aumentos, se tienen cuerdas de sólido cortas, pero aun con la forma cilíndrica.

La adición del Boro modifica la morfología de la estructura SBA-15, las cuerdas se acortan al adicionar más cantidad de Boro, lo que puede disminuir los problemas de difusión, en trabajos anteriores se observa que al adicionar cantidades mayores al 20% en peso de Boro ocasiona la polimerización de grupos Boroxol.

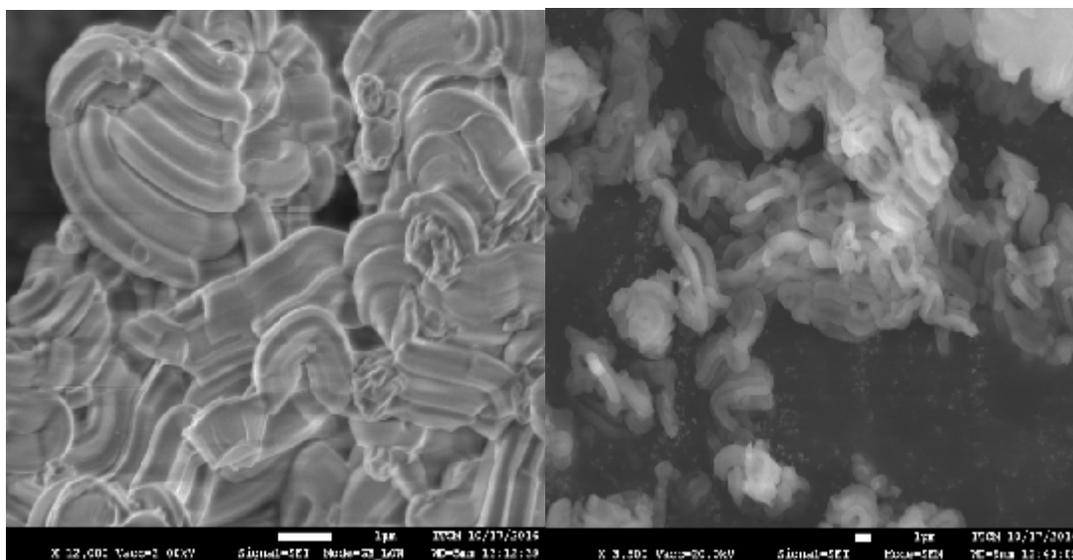


Figura 4.29 Micrografías SEM a) SBA-15 B (0.5) a 12,000 aumentos b) SBA-15 B (0.5) a a 3,500 aumentos.

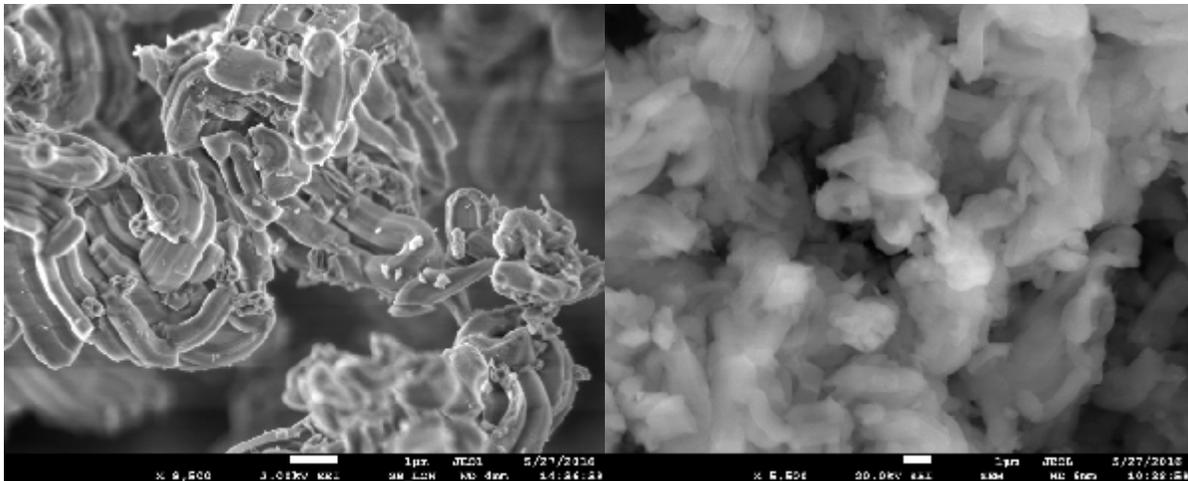


Figura 4.30 Micrografías SEM a) SBA-15 B (1.0) a 9,500 aumentos b) SBA-15 B (1.0) a 5,500 aumentos.

4.7 Análisis TGA-DSC de los catalizadores ZrO_2 , ZrO_2-Na y ZrO_2-SO_4 .

En la figura 4.31 se muestran los análisis térmicos TGA y DSC del soporte ZrO_2 , en la línea correspondiente al análisis TGA se observa una pérdida de peso total del 25 %, la pérdida de peso hasta $300^\circ C$ se debe a la remoción del agua fisisorbida y estructural de la circonia, la segunda pérdida de peso ocurre de $300^\circ C$ hasta $400^\circ C$ y es atribuida a la descomposición del hidróxido de zirconio a ZrO_2 , con respecto al análisis DSC se observa un pico endotérmico correspondiente a la eliminación de agua superficial, y aparece un segundo pico a $442^\circ C$ relacionado a la cristalización de la metaestable fase tetragonal de la circonia^[38,39].

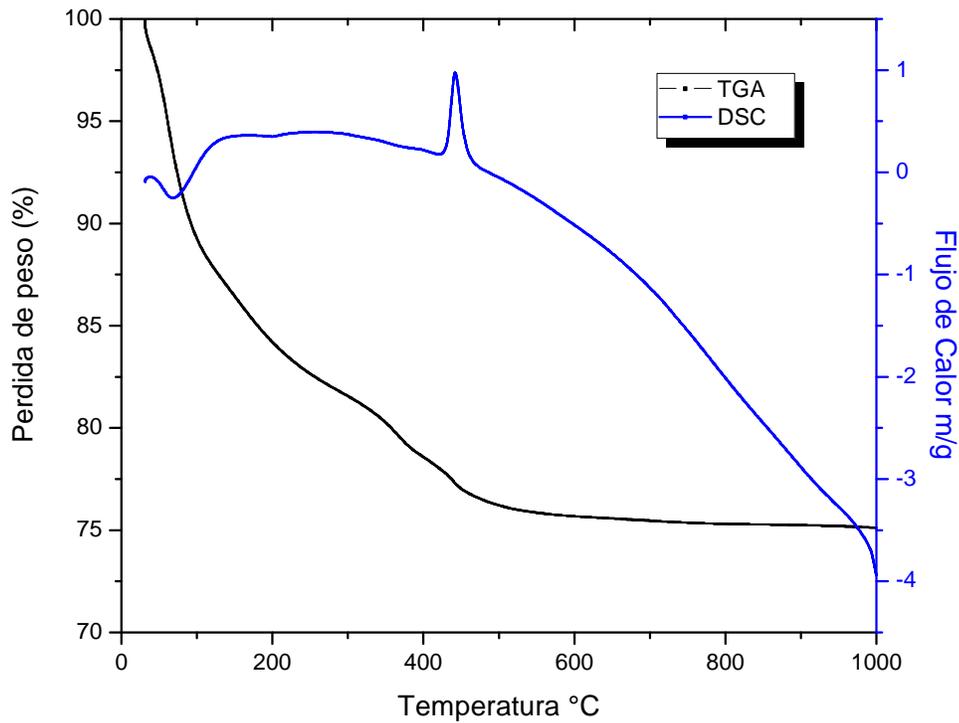


Figura 4.31 Análisis TGA-DSC del catalizador ZrO_2

Se puede observar en la figura 4.32 el análisis DSC-TGA del catalizador ZrO_2-Na . El análisis DSC muestra dos picos endotérmicos a $70^\circ C$ y a $719^\circ C$ el primer pico se atribuye a la eliminación del agua superficial de la zirconia dopada con 20% de ion sodio, el pico a $719^\circ C$ está relacionado con la rápida cristalización en circonia tetragonal metaestable. Con respecto a la curva del análisis se tiene una pérdida de peso total de 24%, la primera pérdida de peso se debe a la eliminación del agua fisisorbida y estructural de la circonia sódica. La segunda pérdida de peso de 300 hasta $400^\circ C$ se debe a la descomposición de los grupos hidroxilos, la promoción a ZrO_2-Na [38].

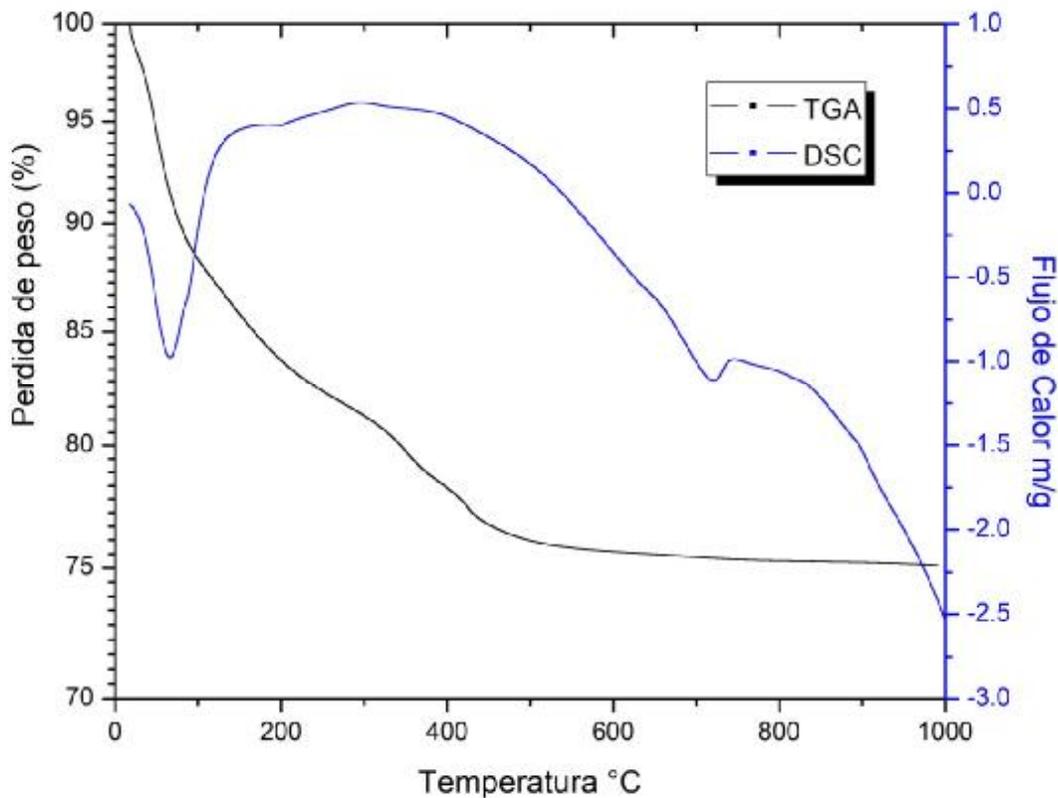


Figura 4.32 Análisis TGA-DSC del catalizador ZrO₂-Na.

En la Figura. 4.33. se muestra en el análisis DSC del catalizador ZrO₂-SO₄ un pico endotérmico que termina en los 180°C este corresponde a la pérdida de agua fisisorbida, después a los 250°C aparece un pico endotérmico de muy baja intensidad, este es atribuido al proceso de deshidroxilación y por último a los 680°C se presenta un pico relacionado a la descomposición del ion sulfato a ion SO₃. En el análisis TGA el soporte tiene una pérdida de peso mayor que las anteriores esta fue de 37%, la primer pérdida hasta los 200°C corresponde a la pérdida de peso del agua fisisorbida y solventes ocluidos en el material, la segunda pérdida de peso se atribuye a la pérdida de los grupos hidroxilos y por último la pérdida de peso a los 622°C se debe a la descomposición del ion sulfato a ion SO₃⁻¹.

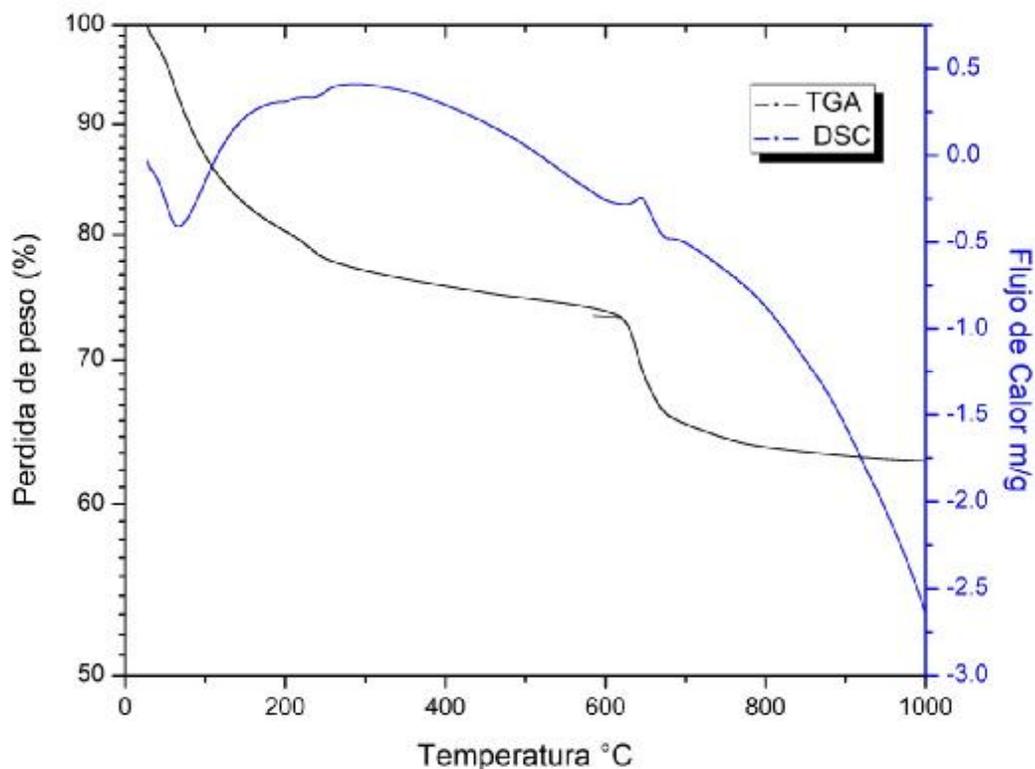


Figura 4.33 Análisis TGA-DSC del catalizador ZrO₂-SO₄.

4.8 Cromatografía de gases acoplado a masas

La Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. La separación de dichas sustancias depende de la diferente distribución de las sustancias estudiadas entre las fases móvil y estacionaria que conforman el sistema. Una vez separadas las sustancias son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación, el cual puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar^[40].

El biodiesel fue analizado de forma cualitativa empleando un espectrómetro de masas PerkinElmer Clarus 680, con un flujo de arrastre de 1.2 ml/min y una temperatura del inyector

de 280°C, esta técnica permitió separar los componentes del biodiesel para su posterior identificación.

En la figura 4.34 se presenta el análisis de cromatografía de gases acoplado a masas del biodiesel obtenido utilizando 1, 2.5, y 5 % del catalizador de circonia pura, se puede observar que predomina el ácido oleico en los 3 muestras, y con el catalizador circonia pura 5 % se obtuvo mayor intensidad y área de ácido oleico.

En la figura 4.35 se presenta el cromatograma del biodiesel obtenido con el catalizador circonia sódica en este se puede observar que tiende a formar más componentes, pero predominando el ácido oleico, se obtuvo mayor conversión de biodiesel usando el 5 % de catalizador en la reacción.

El cromatograma del catalizador circonia sulfatada figura 4.36 es muy parecido al de circonia pura, con la tendencia a formar ácido oleico al igual que en los anteriores se obtuvo mayor conversión de biodiesel con el 5 % de catalizador.

Utilizando SBA-15 figura 4.37 presenta la misma tendencia que con el biodiesel obtenido con los catalizadores anteriores a diferencia que el catalizador con mayor cantidad de formación de ácido oleico fue con la concentración de catalizador de 1%.

El cromatograma figura 4.38 utilizando SBA-15 B (1.0) como catalizador presenta mayor formación de ácido oleico y se obtuvo la mayor conversión a biodiesel utilizando el 5 % de catalizador.

En la figura 4.39 el cromatograma pertenece al catalizador SBA-15 B (0.5) como se presentó en los casos anteriores mayor formación de ácido oleico y mayor conversión de biodiesel con el 5 % de catalizador.

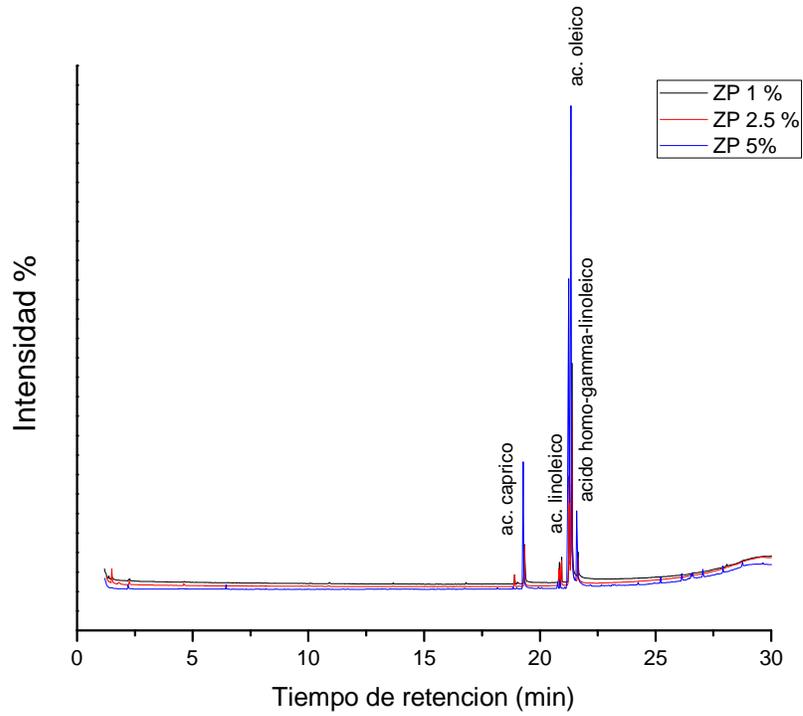


Figura 4.34 Cromatograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZP.

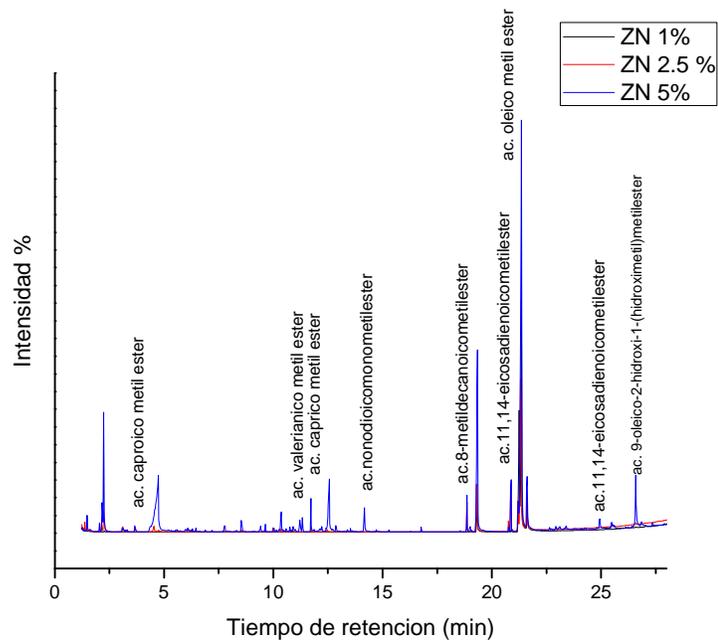


Figura 4.35 Cromatograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZN.

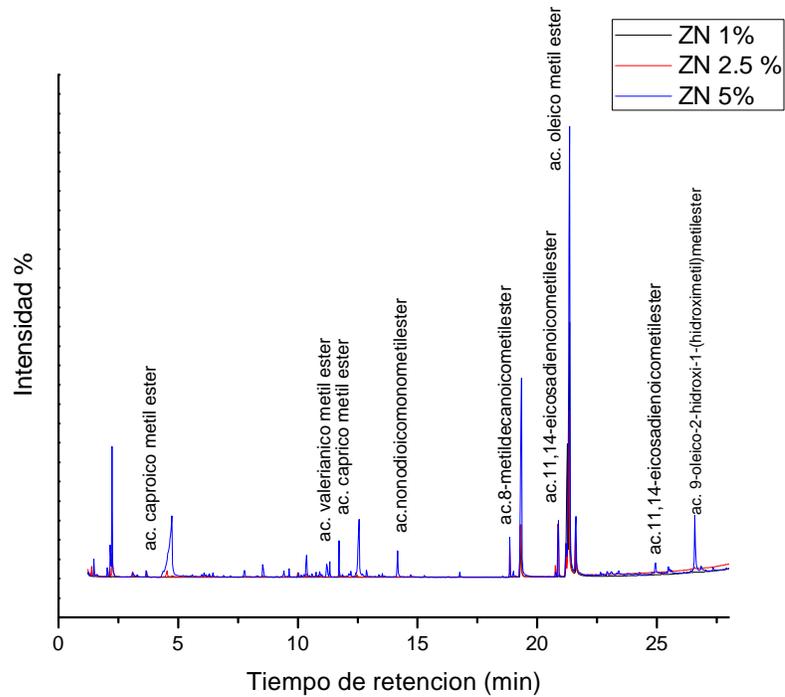


Figura 4.36 Cromatograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZS

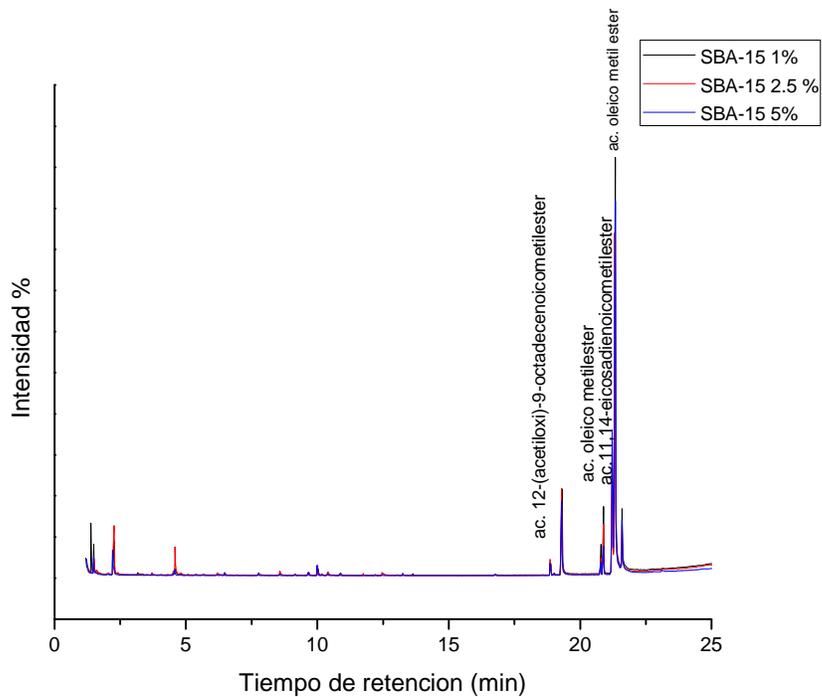


Figura 4.37 Cromatograma de Biodiesel obtenido con catalizador SBA-15.

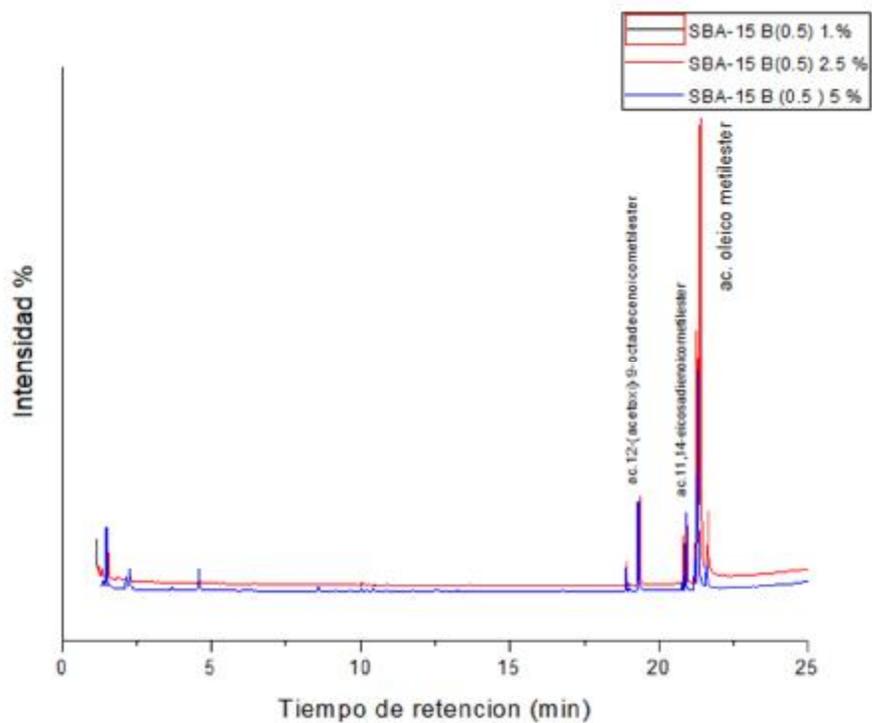


Figura 4.38 Cromatograma de Biodiesel obtenido con catalizador SBA-15 B (0.5).

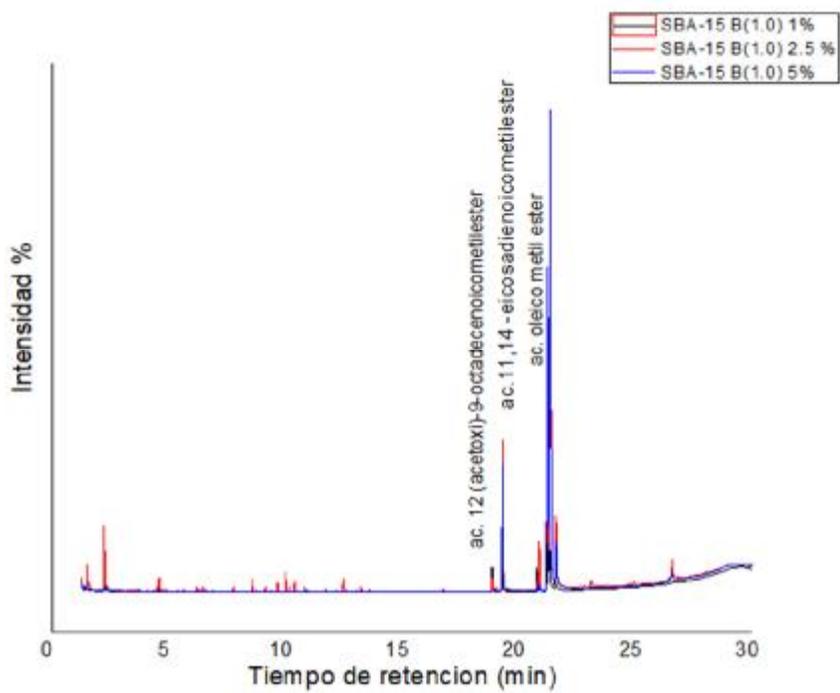


Figura 4.39 Cromatograma del Biodiesel obtenido con el catalizador SBA-15 B (1.0).

4.9 Rendimiento de Biodiesel

El rendimiento del Biodiesel se obtuvo del volumen de aceite agregado para la reacción, respecto al volumen obtenido de la fase liviana (superior), luego del proceso de transesterificación y se muestra en la tabla 4.5.

Se puede observar que el catalizador circonia sódica tuvo un mayor rendimiento de biodiesel, siguiéndolo el catalizador SBA-15 B (0.5).

Tabla 4.5 Rendimiento de Biodiesel (%)

| Rendimiento de Biodiesel (%) | | | |
|-------------------------------------|------|-------|-----|
| Catalizadores | 5 % | 2.5 % | 1 % |
| ZP | 27 | 12.5 | 10 |
| ZN | 54 | 45 | 30 |
| ZS | 40 | 15 | 10 |
| SBA-15 | 37.5 | 35 | 40 |
| SBA-15 (0.5) | 54 | 53.3 | 30 |
| SBA-15 (1.0) | 35.7 | 33.3 | 38 |

Capítulo 5

Conclusiones

La adición del ion sulfato a el catalizador ZrO_2 mejora el área superficial y la acidez, lo que contribuye al proceso de transesterificación, la adición del Na a la ZrO_2 , disminuye el área superficial de la circonia pero la reacción no se ve afectada debido a la fuerte basicidad que adquiere al añadirle el Na.

La adición del (0.5) de Boro al catalizador SBA-15 aumenta la acidez, al aumentar la temperatura la acidez Lewis permanece, así como también contribuye con el acortamiento de las cuerdas típicas del SBA-15, disminuyendo los problemas de difusión durante la reacción de transesterificación, en el caso de la adición del Boro al 1.0 % la acidez no permanece al aumentar la temperatura y no contribuye de manera significativa en el aumento de la acidez.

La Difracción de rayos X de los materiales a base de óxidos de circonio, la adición del Na y el ion sulfato favorece la estabilización de la fase tetragonal, favoreciendo las propiedades mecánicas del material.

En la Técnica DRX a bajo ángulo (SAXS) la adición del Boro a la matriz SBA-15 no modifica la estructura hexagonal característica de este material.

En la Fisisorción de Nitrógeno, del catalizador SBA-15 la adición del Boro fue satisfactoria, se observa una pérdida de área específica de los soportes con contenido de Boro, en el SBA-15 B(0.5) la perdida fue de 9 % y en el SBA-15 B (1.0) fue de 10% , las pérdidas de área específica fueron mínimos y todavía se encuentran en el rango característico del material y además conservando el carácter monomodal del SBA-15, sin comprometer la reacción de transesterificación.

El biodiesel obtenido utilizando el catalizador ZrO_2Na tiene mayor selectividad de ácido oleico, seguido por la circonia sulfatada. Así mismo el catalizador que proporcionó un mayor rendimiento para la obtención de biodiesel fue la SBA-15 (0.5) con rendimientos de 54%, 53.3% y 30 %, en segundo lugar fue el biodiesel obtenido con el catalizador ZrO_2Na este tuvo rendimientos de 54%, 45% y 30% respectivamente, utilizando 5%, 2.5% y 1% de catalizador respectivamente, el tercer lugar lo obtuvo la ZrO_2SO_4 con un 40% usando 5% de

catalizador, el mayor rendimiento en la SBA-15 (0.5) se atribuye al acortamiento de cuerdas del SBA-15, favoreciendo la difusión de los reactantes a través de los poros del catalizador. El bajo índice de ácidos grasos libres de 0.4 influyo en que el rendimiento del biodiesel se orientara hacia la catálisis básica.

El catalizador circonia sódica resulto ser el más prometedor en la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha*, ya que tuvo mayor selectividad a metil ésteres de ácido oleico, aunado a que el índice de acidez del aceite de *Jatropha* es bajo favoreciendo la catálisis alcalina, siguiéndolo el catalizador SBA-15 B (0.5), esta conversión biodiesel se vio favorecido debido a la adición del Boro en la cantidad más significativa de 0.5 % modifico la estructura del material SBA-15 favoreciendo la difusión de los reactivos llevando a una apropiada selectividad.

Capítulo 6

Referencias Bibliográficas

- 1) T. Eren Bilir, Monalisa Chatterjee, Kristie L. Ebi, Yuka Otsuki, Estrada Robert C. Genova, Betelhem Girma, “Cambio climático Impactos, adaptación y vulnerabilidad”. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. (2013) 4-5.
- 2) Carlos Alvares Maciel, “Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional” 359(2009) 63-65.
- 3) Paula Castro, Javier Coello, Liliana Castillo, “Opciones para la producción y uso del Biodiesel en Perú” Soluciones prácticas (2007)
- 4) Robles-Medina, A., González-Moreno, P.A., Esteban-Cerdán, L. y Molina- Grima, E. “Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production”, *Biotechnology Advances*. 27(4)(2009)398-408.
- 5) Balat, M, y Balat, H. “Progress in biodiesel processing”. *Applied Energy*. 6(2010) 1815-1835.
- 6) Demirbas A. 2009. “Political, economic and environmental impacts of biofuels”. *Applied Energy* 86 (2009) 108-117.
- 7) Abdullah, A. Z., Razali, N., Mootabadi, H. Y Salamantina, B, “Critical Technical areas for the future improvement in biodiesel technologies”, *Environmental Research Letters* 2 (2007) 1-6.
- 8) C. J. Brinker, G. W. Scherer, “Sol-Gel Science”. Academic Press, Boston USA. (1990).
- 9) Reyes Gómez Juan. “Aplicación de la Técnica sol- Gel”. Universidad de Colima. (2005).
- 10) Ramírez Palma, María Teresa, Huirache Acuña Rafael, Espinosa Acosta Guillermo, Hernandez Padrón Genoveva. “Estado del arte del proceso sol-gel en México”. *Ciencia Ergo Universidad Autónoma del Estado de México Toluca, México*.17 (2010) 183-188.
- 11) Man Kee Lam, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed. “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel”, *El sevier*. 28 (2010) 500-518.
- 12) Gonzalo Aguila, Daniela Salinas, Romel Jimenez, Sichem Guerrero y Paulo Raya, “ZrO₂-Supported Alkali-metal (Li, Na, K) Catalysts for biodiesel production”. *SciELO*. 61 (2016).
- 13) Pic quart, T. López, R. Gómez, E. Torres, A. Moreno, and J. Garcia. “Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia - Thermal and spectroscopic study”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 76(2004) 755-761.
- 14) David Macias Ferrer, “Temas de nuevos materiales catalíticos MCM 41y SBA-15” Instituto Tecnológico de Cd. Madero.
- 15) Openshaw K. “A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise”. *Biomass Bioenergy*. 19 (2000) 1-15.
- 16) Aderibigbe A, Johnson C, Makkar H, Becker K, Foidl N. “Chemical composition and effect of heat on organic matter and nitrogen degradability and some antinutritional components of *Jatropha* meal”. *Animal Feed Science Technol*. 67 (1997) 223-243.
- 17) Ludy C. Pabón, Patricia Hernández-Rodríguez. “Chemical importance of *Jatropha curcas* and its biological, pharmacological and industrial applications”. *Revista Cubana de Plantas Medicinales Universidad de La Salle*. Bogotá, Colombia. (2012)194-209.
- 18) Oliveira J, Leite P, Souza L, Mello V, Silva E, Rubim J, et al. “Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production”. *Biomass Bioenergy*. 33 (2009) 449-53.
- 19) F.E. Lugo del Ángel, R. Silva- Rodrigo, A. Vázquez Rodríguez, R. García Alamilla, J. Navarrete Bolaños, A. Castillo Mares, J.A. Melo Banda, E. Terres Rojas, J.L. Rivera Armenta.

“Studies on the catalytic Activity of Sulfated Zirconia Promoted with Cerium Oxide” *Advanced Materials Research*. 132 (2010) 149-161.

20) Jaturong Jitputti, Boonyarach Kitiyanan, Pramoch Rangsunvigit, Kunchana Bunyakiat, Lalita Attanatho, Peesamai Jenvanitpanjakul, “Transesterification of crude palm Kernel oil and crude coconut oil by different solid catalyst”. *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61-66.

21) Patricia Guevara-Fefer, Nohemí Niño-García, Yanelly Araceli De-Jesús-Romero, Gerardo Sánchez-Ramos. “*Jatropha sotoi-nunyezii* and *Jatropha curcas*, species from Tamaulipas: a comparison from a biofuels perspective”. *Ciencia UAT Ciudad Victoria*. 11(2016).

22) PingboZhang, HaoWu, MingmingFan, WenjuanSun, PingpingJiang, YumingDong. “Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production”. *El January*. (2019) 426-432.

23) Walter G. Morales, Alfredo Sequeira, Ester Chamorro, Mara Braga, Abilio Sobral, Herminio De Sousa y Eduardo R. Herrero, “Catálisis Heterogénea en la Obtención de Biodiesel”. *Avances de Energías Renovables y Medio Ambiente*. 16 (2012).

24) Gonzalo Águila, Daniela Salinas, Romel Jiménez, Sichem Guerrero y Paulo Araya. “ZrO₂ supported alkali metal (Li, Na, K) catalysts for biodiesel production”. *J. Chil. Chem. Soc.* 61(2016).

25) Luis Carlos Fernández-Linares, Jorge Montiel-Montoya, Aarón Millán-Oropeza y Jesús Agustín Badillo-Corona. “PRODUCTION OF BIOFUELS OBTAINED FROM MICROALGAE”. *Ra. Ximbi*. 8(2012) 101-115.

26) S.Hawash, G.El Diwani, E.Abdel Kader, “Optimization of Biodiesel Production from *Jatropha* Oil By Heterogeneous Base Catalysed Transesterification”. *Engineering Research Division, Chemical Engineering Department National Research Center, Cairo, Egypt* . 3(2011).

27) Virginia Loredo Pong. “Estudio de los Catalizadores de CoMo/SBA-15: Efecto del Boro”. Tesis M.C.I.Q., Instituto Tecnológico de Cd. Madero. (2017).

28) Zhao P, Sheng-Fu S, Ni W, Qian M, Hui L, Heng-Yue L. "Effect of Boron Promoter on the Structure and Hydrodesulfurization Activity of NiP/SBA-15 Catalysts". *Journal of Chemical Physics*. 27 (2011) 1737-1742.

29) Gezer G. "Surface functionalization of SBA-15 particles for celecoxib delivery". School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University Chemistry Department. Thesis to the degree of Master of Science in Chemistry .(2013) 4-47.

30) Sharon Ruthstein, Veronica Frydman, Shifra Kababya, Miron Landau, and Daniella Goldfarb. “Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy”. *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 1739-1748.

31) Javier S. Acevedo Campos, Francisco J. Garza- Mendez, Eduardo M. Sánchez Cervantes, Jose Aguirre Espinosa, “Zirconia Sulfatada como un catalizador para la síntesis de Biodiesel”. *Ingenierías* 2014, Vol XVIII, No. 62.

32) Vesna K. “Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en hidrogenación de Crotonaldehído”. *Universidad de Catambria, Brazil*. 1 (2005) 1-233.

33) Reacción de Aldolización con nanomateriales de ZrO₂ dopados con iones de Li y Na. *Benemérita Universidad de Puebla*.

34) G. Leofanti, M Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. “Surface área and pore texture of catalysts”. *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.

35) Liz del Carmen Cruz-Netro, Rebeca Silva- Rodrigo, Fabiola Erika Lugo del Angel, “Estudio de ZrO₂-SO₄ y ZrO₂-Na para la producción de Biodiesel”. *Research gate. Instituto Tecnológico de Cd. Madero*.

- 36) Lakshi Saikia, D. Srinivas, Paul Ratnasamy. "Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(Salen)-sulfonated SBA-15". *Applied Catalysis A: General*. 309 (2006) 144–154.
- 37) Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*. 279, 548 (1998).
- 38) Chin-Chang Chen, Soofin Cheng, Ling-Yun Jang. "Dual-functionalized large pore mesoporous silica as an efficient catalyst for bisphenol-A synthesis". *Microporous and Mesoporous Materials*. 109 (2008) 258–270.
- 39) Kalliopi A. "Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements". Ed. Taylor and Francis Group, (2006).
- 40) Ryczkowski, J. (2001). "IR Spectroscopy in catalyst". *Catal. Today*. 68 (2001) 263-281.
- 41) Vesna K. "Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en hidrogenación de Crotonaldehído". Universidad de Catambria, Brazil. 1 (2005) 1-233.
- 42) Zambrano, F. "Catálisis *heterogénea*: Fundamentos y aplicaciones. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Agregado. Departamento de Ciencias, Universidad de Oriente, Barcelona. (1998).
- 43) Juan Manuel Hernández-Enríquez, Rebeca Silva-Rodrigo, Ricardo García-Alamilla, Luz Arcelia García-Serrano, Brent Edward Handy, Guadalupe Cárdenas-Galindo, and Arturo Cueto-Hernández. "Synthesis and Physico-Chemical Characterization of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ Mixed Oxides". *J. Mex. Chem. Soc.* 56 (2012) 115-120.
- 44) Juan Manuel Hernández Enríquez, Ricardo García Alamilla, Ulises Páramo García y Rebeca Silva Rodrigo. "Síntesis química, estudios de caracterización y reactividad de un material catalítico a base de $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ". *Quim. nova*. 36(2013) 937-941.
- 45) Jean Miquel, Martín Hernández Luna, José Herce Virgil. "Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos". Universidad Nacional Autónoma de México. (1983)
- 46) Juan R. González Velasco, José A. González Marcos. "Cinética Química aplicada". Editorial Síntesis.
- 47) Jesús Blanco Ricardo Linarte. "Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales". Editorial Trillas México (1976).
- 48) Rosa Maria Claramunt Vallespi, Soledad Esteban Santos. "Catálisis en química orgánica". UNED.
- 49) Luis M Carballo Suarez. "Introducción a la catálisis Heterogénea". Universidad Nacional de Colombia. 7
- 50) Pedro Mondragón Cortez. "Espectroscopia infrarrojo para todos". Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. Primera Edición, julio de 2017.
- 51) Luis Serrano Martínez. Posgrado en ingeniería del agua y del terreno. "Instrumentación y métodos de análisis químico, espectroscopía infrarroja.
- 52) Virginia Loredó Pong. "Estudio de catalizadores de CoMo / SBA15: Efecto del Boro". Instituto Tecnológico de Cd. Madero. Para obtener el grado de MCIQ. (2016).

Apéndice A

Fisisorción de N₂

Esta técnica es la más comúnmente utilizada. El punto de partida es la determinación de la isoterma de adsorción, es el volumen del nitrógeno adsorbido contra la presión relativa.

La forma de la isoterma depende de la textura de sólidos porosos. De acuerdo a la IUPAC se clasifican en 6 tipos de 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 (< 0.3). 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.

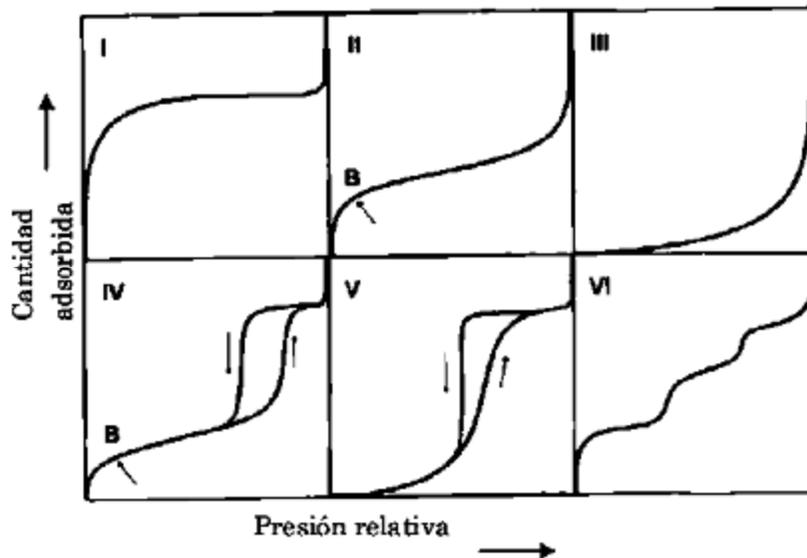


Figura A1.-Las 6 isothermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno.

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

(1) Histeresis 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 mesoporos más comunes pertenecen a esta clase.

(2) Histeresis tipo H3 y H4. Estas histeresis 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).

(2) No histeresis. Este es el caso de poros cilíndricos ciegos, forma de cono y forma de cuña.

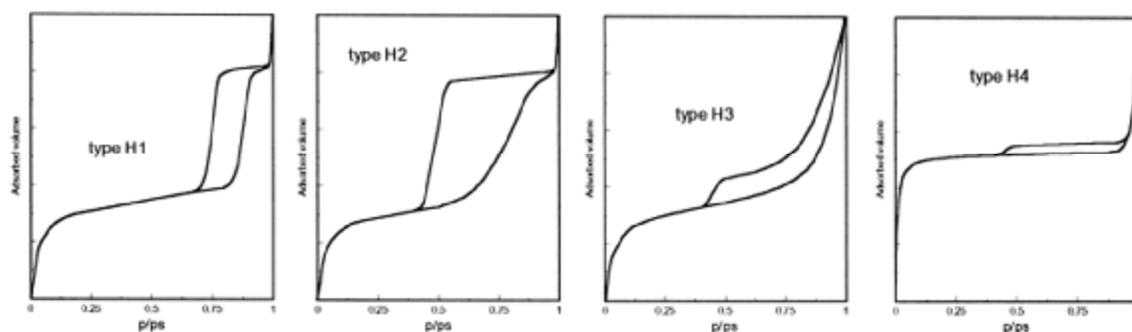


Figura A2. Las cuatro formas de histéresis de isothermas de adsorción usualmente encontradas para la adsorción de nitrógeno.

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:

$$A_S = (V_m / 22414) N_a \sigma$$

N_a es el número de Avogadro y σ es el área cubierta por una molécula de nitrógeno. El valor σ generalmente aceptado es 0.162 nm^2 .

Apéndice B

Cálculos de Síntesis e impregnación

Las ecuaciones para la impregnación de los soportes son las siguientes.

Tabla B1. Pesos moleculares de compuestos precursores de SBA-15 Y SBA-15-B(x)

| Compuesto | Peso Molecular g/gmol |
|--|-----------------------|
| Pluronic 123 (Poli óxido de etileno - poli óxido de propileno – poli óxido de etileno) | 5838.00 |

| | |
|-------------------------------------|--------|
| TEOS (Tetraetil Ortosilicato) | 208.33 |
| Agua desionizada (H ₂ O) | 18.00 |
| Ácido clorhídrico (HCl) | 36.46 |
| Boro (B) | 10.81 |

Tabla B2. Densidades de compuestos precursores de SBA-15 Y SBA-15-B(x)

| Compuesto | Densidad (g/ml) |
|-------------------------------------|-----------------|
| TEOS (Tetraetil Ortosilicato) | 0.933 |
| Agua desionizada (H ₂ O) | 1.00 |
| Ácido clorhídrico (HCl) | 1.18 |

Tabla B3. Ecuaciones para la síntesis de los soportes SBA-15 y SBA-15-B (x)

| Ecuaciones para síntesis de SBA-15 Base molar Si: 0.041 mol |
|---|
| $gr P123 = (P.M.P123)(Moles P123)$ Ec. B1 |
| $ml H_2O = \frac{(P.M.H_2O)(Moles H_2O)}{\rho_{H_2O}}$ Ec. B2 |
| $ml TEOS = \frac{(P.M.TEOS)(Moles TEOS)}{\rho_{TEOS}}$ Ec. B3 |

| |
|--|
| $ml\ HCl = \frac{(P.M.HCl)(Moles\ HCl)}{\rho_{HCl}} \quad Ec.\ B4$ |
| $gr\ H_3BO_3 = (P.M.H_3BO_3)(Moles\ H_3BO_3) \quad Ec.\ B5$ |

Tabla B4. Pesos moleculares de compuestos precursores de ZrO₂, ZrO₂-SO₄ y ZrO₂Na

| Compuesto | Peso Molecular g/gmol |
|--|--------------------------|
| Propóxido de circonio IV | 327.57 |
| 1-propanol (C ₃ H ₈ O) | 60.10 |
| Agua desionizada (H ₂ O) | 18.00 |
| Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄ | 98.08 |
| Hidróxido de sodio (NaOH) | 40.00 |

Tabla B4. Densidades de compuestos precursores de ZrO₂, ZrO₂-SO₄ y ZrO₂Na

| Compuesto | Densidad (g/ml) |
|--|-----------------|
| Propóxido de circonio IV | 1.044 |
| 1-propanol (C ₃ H ₈ O) | 0.79 |
| Agua desionizada (H ₂ O) | 1.18 |
| Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄ | 1.84 |
| Hidróxido de sodio (NaOH) | 2.13 |

Tabla B5. Ecuaciones para la síntesis del catalizador ZrO₂ con Na al 20%

| Impregnación del catalizador ZrO₂ con Na al 20% | |
|---|----------|
| $NaOH = \frac{g_{NaOH}}{g_{NaOH} + g_{soporte}}$ | Ecn. A.1 |
| $0.20 = \frac{g_{NaOH}}{g_{NaOH} + g_{soporte}}$ | Ecn. A.2 |
| $g_{Na} = g_{NaOH} \left(\frac{PM_{Na}}{PM_{NaOH}} \right)$ | Ecn. A.3 |

Tabla B6. Ecuaciones para la síntesis del catalizador ZrO₂ con SO₄ al 20%

| Impregnación del catalizador ZrO₂ con SO₄ al 20% | |
|---|----------|
| $H_2SO_4 = \frac{g_{H_2SO_4}}{g_{H_2SO_4} + g_{soporte}}$ | Ecn. A.4 |
| $0.20 = \frac{g_{H_2SO_4}}{g_{H_2SO_4} + g_{soporte}}$ | Ecn. A.5 |
| $g_{SO_4} = g_{H_2SO_4} \left(\frac{PM_{SO_4}}{PM_{H_2SO_4}} \right)$ | Ecn. A.6 |