



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



“Obtención de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) con catalizadores de óxidos mixtos modificados con tungsteno y fósforo”

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA**

PRESENTA:

IQ. RAÚL MAY LEÓN

DIRECTORES:

DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES (DACB-UJAT)

MC. ADIB ABIU SILAHUA PAVÓN (DACB-UJAT)

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MARQUEZ (DAIA-UJAT)



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

7 de octubre de 2019

Ing. Raúl May León
Pasante de la Maestría en Ciencias
en Química Aplicada
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Obtención de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) con catalizadores de óxidos mixtos modificados con tungsteno fósforo"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Química Aplicada.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'MAVR/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab. México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx
www.ujat.mx

Carta autorización

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de maestría: **Obtención de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) con catalizadores de óxidos mixtos modificados con tungsteno y fosforo**, de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con la que la universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 10 días del mes de octubre del año 2019.

Autorizo



Raúl May León

172A27009

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por enriquecer mi vida de conocimientos y experiencias, por enseñarme los ideales que nos identifican de cualquier otro estudiante. Día a día mi compromiso será ejercer mi profesión y poner en alto su nombre, no por obligación si no porque es un orgullo portar sus colores.

A la división académica de ciencias básicas por darme los conocimientos y el apoyo para poder culminar una de las etapas más gratificantes en mi vida. Gracias por ser mi hogar durante los últimos años. Cada semestre fue testigo de los mayores retos, esfuerzos y desvelos, en sus aulas se quedan guardados los más valiosos recuerdos y en los pasillos las más grandes sonrisas.

A mis asesores, en especial al Dr. José Gilberto Torres Torres por su confianza, paciencia y sobre todo por ser un buen guía y dirigirme en el desarrollo de este proyecto. Gracias por su apoyo y su tiempo.

A todas aquellas personas (compañeros, técnicos de laboratorio, profesores y demás) por las aportaciones y conocimientos transmitidos con el fin de mejorar el trabajo que he realizado.

DEDICATORIAS

Gracias primero que nada a Dios por tantas bendiciones, por ser el motor de cada uno de mis sueños, por mostrarme que la vida es bella a pesar de las dificultades, por permitirme vivir, sentir y crecer, por ser mi mayor fortaleza y por siempre contar con él. Gracias por darme la mejor familia del mundo y por poner personas que hicieron de mi andar ordinario, un camino extraordinario.

A mis padres por ser mi ejemplo de vida, de lucha y de fé. Gracias por ser mis mejores amigos, por regalarme los abrazos más cálidos y el amor más puro. Papá y Mamá los amo infinitamente.

A Pablo, Lucas, Mary, Isabel y Glori por su amistad. Gracias hermanos, mil gracias por arrancarme una sonrisa, por ser mi complemento. Siempre estaremos juntos, los amo con todo mi corazón.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CONTENIDO

Resumen.....	8
Introducción.....	11
Objetivos.....	13
Objetivo general.....	13
Objetivos particulares.....	13
Justificación de la investigación.....	14
1. Antecedentes.....	16
1.1 Biocombustibles.....	16
1.2 Clasificación de los biocombustibles.....	17
1.2.1 Combustibles primarios.....	17
1.2.2 Biocombustibles secundarios.....	17
1.2.2.1 Primera generación:.....	18
1.2.2.2 Segunda generación:.....	18
1.2.2.3 Tercera generación:.....	18
1.3 Biodiesel.....	18
1.4 Materias primas para la obtención de biodiesel.....	19
1.5 Tecnologías para la producción de biodiesel.....	20
1.6 Reacción de Transesterificación.....	21
1.7 Substancias auxiliares para la reacción de transesterificación.....	23
1.7.1 Alcohol.....	23
1.7.2 Catalizador.....	24
1.8 Obtención de biodiesel vía catálisis heterogénea.....	24
1.9 Ciclo de vida del biodiesel.....	26
2. Metodología experimental.....	29
2.1 Preparación del soporte por el método sol-gel.....	29
2.2 Impregnación de Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -ZrO ₂ con W a 2, 3 y 5% en peso.....	31
2.3 Métodos de caracterización fisicoquímica.....	32
2.3.1 Fisisorción de nitrógeno.....	32
2.3.2 Espectroscopía UV - VIS.....	33
2.3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	33

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	34
2.3.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	35
2.3.6 Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
2.3.7 Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO ₂) ...	36
3. Resultados de la caracterización fisicoquímica	37
3.1 Fisisorción de nitrógeno	37
3.2 Espectrofotometría UV-Vis.....	41
3.3 Difracción de rayos X(DRX)	43
3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	45
3.5 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	47
3.6 Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	50
3.7 Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO ₂)	53
4. Conclusiones.....	57
Referencias bibliográficas	60

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
 México.

Resumen

El presente trabajo de tesis, con carácter experimental, se enfocó principalmente a la síntesis y evaluación de catalizadores de óxidos mixtos, modificados con tungsteno y fósforo, para posibles aplicaciones en la obtención de biodiesel.

Durante el desarrollo del proyecto, se sintetizaron una serie de compuestos, con una determinada relación molar. Estos sólidos fueron sintetizados por medio del método sol-gel. Posteriormente por la técnica de impregnación vía húmeda, los materiales fueron impregnados con tungsteno al 2, 3 y 5 % en peso, finalmente repetimos el mismo procedimiento para impregnar fósforo 15 % en peso.

Las muestras fueron sometidas a calcinación a 500°C para originar los óxidos mixtos correspondientes (Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2), que junto al material impregnante (W y P), les confieren de propiedades ácidas y básicas al catalizador.

La siguiente etapa consistió en la caracterización de las muestras frescas e impregnadas y calcinadas con la finalidad de comprender y conocer sus propiedades fisicoquímicas. Los sólidos se caracterizaron por diferentes técnicas tales como: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), DRX, espectroscopia UV-Vis, Fisisorción de N_2 , TPD- CO_2 , TGA-DSC y FTIR, para posibles aplicaciones en la elaboración de biodiesel, un producto útil para la sociedad. [1]

Lista de figuras

Figura 1. Esquema del ciclo de vida del biodiesel.....	27
Figura 2. Diagrama para la síntesis de $Al_2O_3 -TiO_2-ZrO_2$ por el método Sol-Gel. .	30
Figura diagrama de impregnación de a $Al_2O_3 -TiO_2-ZrO_2$ con tungsteno.....	31
Figura 4. Equipo de fisisorción de nitrógeno	32
Figura 5. Equipo de ultravioleta visible	33
Figura 6. Equipo de difracción de rayos X (DRX).....	34
Figura 7. Equipo de Microscopía electrónica de barrido	34
Figura 8. Equipo de Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	35
Figura 9. Equipo de Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) simultaneo	36
Figura 10. Equipo de Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD- CO_2)	37
Figura 11. Isotermas de Absorción-Desorción del soporte y catalizadores que contienen tungsteno, calcinados a 500 °C.....	38
Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores que contienen fosforo impregnado.....	39
Figura 13. Distribución de poros del soporte y todos los catalizadores calcinados a 500°C.....	40
Figura 14. Espectros Uv-Vis del soporte y todos los Catalizadores	42
Figura 15. Difractogramas del soporte y catalizadores que contienen tungsteno .	43
Figura 16. Difractogramas de los catalizadores que contienen fosforo impregnado	44
Figura 17. Mapeo elemental por MEB y análisis EDS del soporte y catalizadores	46
Figura 18. Espectros infrarrojos del soporte y catalizadores que contienen tungsteno	49
Figura 19. Espectros infrarrojos de los catalizadores que contienen fosforo impregnado.....	50
Figura 20. Análisis térmico de $Al_2O_3 -TiO_2-ZrO_2$	51
Figura 21. Análisis térmico de $Al_2O_3 -TiO_2-ZrO_2$ con 2,3 y 5% en peso de tungsteno.....	52
Figura 22. Análisis térmico de $Al_2O_3 -TiO_2-ZrO_2$ con 2,3 y 5% en peso de tungsteno y 15% en peso de fósforo.	53
Figura 23. Perfil de TPD de CO_2 del soporte y catalizadores.....	56
Figura 24. Distribución de fuerzas de sitios básicos del soporte y catalizadores ..	56

Lista de tablas

Tabla 1 principales materias para biodiesel.(Atabani et al., 2012).....	19
Tabla 2. Resultados obtenidos del Área específica, diámetro de poro y volumen de poro del soporte y catalizadores obtenidos por el método BET.	40
Tabla 3. Datos del análisis elemental, calculado por MEB-EDS.	47
Tabla 4. Distribución de fuerza y densidad de sitios básicos.	54

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Introducción

En la actualidad más del 50% del consumo de energía a nivel mundial proviene de combustibles fósiles, entre las consecuencias principales de este consumo desmedido se encuentran el cambio climático causado por el hombre y el impacto a la salud. En México el principal sector de consumo energético es el transporte con un 49%, seguido del industrial con un 28% siendo la gasolina y el diésel los principales combustibles utilizados [1] [3]

Durante las últimas décadas, las nuevas legislaciones en materia ambiental se han hecho más estrictas al exigir nuevos límites permisibles de contaminantes o bien la eliminación total de estos. Ya que se vive en un mundo muy dinámico, en el cual la población ha crecido rápidamente, incrementando con ello sus necesidades. La tecnología, por lo tanto, ha avanzado en forma exponencial mientras se hacen investigaciones en busca de materiales útiles y amigables para la vida moderna. En la antigüedad se empleaban los materiales encontrados a flor de tierra, los cuales eran analizados y, de acuerdo con su composición, se empleaban en diferentes procesos. Hoy en día los científicos diseñan materiales los cuales podríamos llamar bajo pedido, ya que cumplen con las características y propiedades requeridas para cada aplicación. Dentro de esta clasificación de materiales podemos encontrar a los catalizadores sólidos.[2] [4].

En nuestro estudio se propuso obtener catalizadores heterogéneos a base de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ modificado con tungsteno y fósforo con propiedades ácido-básicas para posibles aplicaciones catalíticas en la obtención de biodiesel.

El biodiesel es un combustible elaborado a partir de cultivos oleaginosos, aceites vegetales, reciclados y grasas. Se ha propuesto como una posible alternativa sustentable y apropiada a los combustibles derivados de petróleo. La American Society for Testing and Materials (ASTM), define al biodiesel como éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables,

aceites vegetales o grasas animales [5]. En los últimos treinta años este biocombustible ha tenido un auge en su utilización sobre el diésel fósil tradicional debido a los problemas de encarecimiento y contaminación que genera este último [6]. El método más extendido para producir monoalquiléster a partir de las grasas y aceites de origen natural, es la reacción de transesterificación, la cual consiste en hacer reaccionar los triglicéridos de las grasas y aceites naturales con alcohol, y producir ésteres lineales de bajo peso molecular; estos nuevos ésteres presentan propiedades físicas muy similares al combustible diésel fósil [7].

La reacción de transesterificación debe ser catalizada para disminuir el tiempo de reacción y para esto se pueden usar un variado número de compuestos como bases, ácidos, y muy recientemente, enzimas naturales (Lipasas) [8], ya que ofrecen cortos tiempos de reacción con rendimientos aceptables y tecnología económica.

La transesterificación es una reacción reversible y para dirigirla hacia los productos se agrega alcohol en exceso. El exceso de alcohol que ha de adicionarse, así como la concentración del catalizador a utilizar, y la temperatura y tiempo de reacción, son condiciones que hay que establecer experimentalmente para cada tipo de aceite (triglicérido) a utilizar. [8]

La catálisis heterogénea, tiene las ventajas de simplificar el proceso de purificación del biodiesel, reutilizar el catalizador y la posibilidad de llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación y esterificación. [9]

Objetivos

Objetivo general.

Obtener y caracterizar catalizadores de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ modificados con tungsteno y fósforo con potenciales para la producción de biodiesel.

Objetivos particulares.

- Obtener por el método sol-gel los catalizadores de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$.
- Dopar el soporte con tungsteno a diferentes porcentajes y fosforo por el método de impregnación.
- Caracterizar los materiales sintetizados por: (MEB), (DRX), UV-Vis, Fisorción de N_2 , TPD- CO_2 , TGA-DSC y FTIR.
- Estudiar el efecto que tiene impregnar tungsteno y fosforo sobre las propiedades texturales y estructurales de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Justificación de la investigación.

En los últimos años se han desarrollado soportes catalíticos con base en óxidos mixtos de metales; en particular, en los soportes de circonio y titanio se ha encontrado buena selectividad para diversas reacciones de ciclización, aromatización e isomerización, las cual depende de las propiedades fisicoquímicas del soporte, entre las cuales destacan sus propiedades texturales, estructurales, así como su acidez y/o basicidad. La ruta más empleada para la síntesis de estos soportes catalíticos es la de precipitación, aunque el proceso sol-gel ofrece un mejor control de los parámetros de síntesis, obteniéndose materiales más homogéneos, puros y con propiedades térmicas y texturales finales controladas. Las propiedades térmicas y estructurales de un soporte catalítico son determinantes en las propiedades catalíticas que éstos posean, ya que éstas se verán afectadas al variar parámetros como área específica, temperatura de cristalización, estructura porosa, y sitios ácidos-básicos.

Siguiendo con la búsqueda de nuevos materiales catalíticos, el presente trabajo reporta el estudio de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ para el alojamiento de iones de tungsteno y fosforo, así como del efecto de la temperatura de calcinación (500°C) sobre las propiedades texturales, estructurales y básicas del óxido mixto sintetizado por el método sol-gel, como parte de la síntesis de soportes mesoporosos, adentrándose a encontrar catalizadores con potenciales para la producción de biodiesel que reúnan las mejores características fisicoquímicas.

Actualmente, entre los principales problemas que enfrenta la humanidad, destacan el deterioro ambiental y la crisis energética. Una de las principales causas de la contaminación del aire es la quema de combustibles fósiles, ya que la combustión de los mismos produce grandes cantidades de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno), óxidos de azufre, hidrocarburos no quemados y cenizas finas. Además, este recurso natural es una fuente energética no renovable y, a últimas fechas, se ha informado que las reservas mundiales tarde o temprano

se agotarán. Se estima que el petróleo se acabará en 41 años, el gas natural en 63 años y el carbón en 218 años [10]. Por estas razones, hay interés en el desarrollo de fuentes de combustible alternativas y más limpias. Estudios recientes indican que existen otras fuentes energéticas, las cuales tienen emisiones extremadamente bajas y que parecen tener el potencial para convertirse en fuentes de sustitución de energía para la propulsión de automóviles, entre ellas destaca el biodiesel. [10].

El biodiesel se describe químicamente como una mezcla de ésteres de alquilo (metilo y etilo, principalmente), con cadenas largas de ácidos grasos. Estas cadenas, al estar oxigenadas, le otorgan al motor una combustión mucho más limpia. Este combustible puede utilizarse puro (B100, conocido como "gasoil verde"), o en mezclas de diferentes concentraciones con el diésel de petróleo. La mezcla más utilizada en nuestros días es a 20%, es decir, 20 partes de biodiesel y 80 partes de petrodiesel. Cuando es utilizado como aditivo, sus concentraciones normalmente no superan 5%. [11]

La manera más común de sintetizar biodiesel es mediante una reacción de transesterificación, en la cual el triglicérido reacciona con un alcohol (metanol, etanol, propanol o butanol), en presencia de un catalizador. [7].

Es necesario contar con catalizadores para que ocurra la reacción que produce el biodiesel. Estos catalizadores pueden ser ácidos (homogéneos o heterogéneos), básicos (homogéneos o heterogéneos) [12]

1. Antecedentes

1.1 Biocombustibles

La bioenergía se define como la energía que se obtiene de la biomasa, es decir que se produce a partir de materiales orgánicos, los cuales pueden tener su origen en cultivos energéticos, productos y subproductos pesqueros, acuícolas, residuos forestales, residuos orgánicos municipales (basura orgánica), grasas y aceites de origen vegetal o animal [14].

Los biocombustibles son un recurso bioenergético y en este trabajo de tesis se define el biodiesel derivado a partir de aceite de palma africana.

El aceite de palma africana o palma de aceite es el mayor recurso en volumen de triglicéridos en el mundo. Como su nombre indica, el aceite de palma es aceite derivado del árbol de palma de aceite. El aceite de palma es el material de interés para la producción de biodiésel. El aceite de palma se caracteriza por altos contenidos de ácidos saturados (38 a 52%) y monoinsaturados (32 a 40%). El aceite es semisólido a temperatura ambiente. El perfil de ácidos grasos del aceite de palma no le permite a los ésteres satisfacer los requerimientos de flujo frío sin invernalización en las regiones templadas (NREL, 2003). Es una planta del trópico húmedo, que es la mejor opción para las tierras bajas de las regiones tropicales y ayuda a prevenir la erosión.

El Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, (INIFAP) informa que existen en el país, “alrededor” de 2.5 millones de hectáreas con buen potencial para su cultivo, localizadas en los estados de Chiapas, Campeche, Guerrero, Michoacán, Oaxaca, Quintana Roo, Tabasco y Veracruz.

En el año 2004, se encontraban bajo cultivo en nuestro país, 36,374 has, en Chiapas, Veracruz, Campeche y Tabasco, de las cuales 30,603 son de temporal, destacando los rendimientos de Chiapas con un poco más de 18 toneladas de

racimos frescos por hectárea y un precio medio rural de \$ 628 por tonelada de fruta fresca.

1.2 Clasificación de los biocombustibles

Existen diversos biocombustibles, sólidos, líquidos, o gaseosos, a los cuales se les clasifica de acuerdo con el insumo o materia prima necesaria para su síntesis y por la tecnología empleada para su producción

Los biocombustibles primarios y secundarios, son la clasificación en términos más generales que se le ha dado en la actualidad.

1.2.1 Combustibles primarios

Son aquellos que se obtienen a partir de insumos sin procesar, es decir, es la biomasa natural sin modificarla en su estructura química. Por ejemplo: la leña, las virutas de madera y los pellets (aserrín comprimido). Este tipo de combustibles se queman directamente y usualmente se utilizan como combustible para cocinar, en la producción de electricidad y calor. [3]

1.2.2 Biocombustibles secundarios

Consisten en modificar los combustibles primarios, es decir, procesando la biomasa; estos pueden ser sólidos (carbón vegetal), líquidos (etanol y biodiesel) o en forma de gases (biogás e hidrógeno). La aplicación que tienen estos biocombustibles es demasiado amplia, desde ser utilizados para el transporte, hasta ser usados en diversos procesos industriales que involucran altas temperaturas.

Dependiendo de la tecnología aplicada para su obtención, así como de la materia prima, los biocombustibles secundarios a su vez, se dividen en primera, segunda y tercera generación.[3]

1.2.2.1 Primera generación:

La fermentación (para azúcares y carbohidratos), transesterificación (para los aceites y grasas), y la digestión anaerobia (para los desperdicios orgánicos).[14][15]

1.2.2.2 Segunda generación:

Ejemplos, el bagazo de la caña de azúcar, el rastrojo de maíz (tallo, hojas y olote), paja de trigo, aserrín, hojas y ramas secas de árboles, etcétera).

1.2.2.3 Tercera generación:

Estos vegetales están los pastos, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas verdes y verde-azules.[17]

1.3 Biodiesel

Etimológicamente el termino biodiesel proviene del griego bio:vida y del vocablo diésel en honor a Rudolf Diesel y se encuentra referido a un diésel equivalente, es decir, a un combustible procesado partiendo de fuentes biológicas.

De acuerdo a la ASTM D 6751 (American Society of Testing Materials), biodiesel es aquel combustible que se encuentra conformado por esterres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de recursos naturales como las grasas animales y los aceites vegetales. A nivel comercial este biocombustible es obtenido a través de un proceso de transesterificación, en donde los aceites son convertidos a sus respectivos (m)-etil ésteres en presencia de un alcohol. Esta reacción es catalizada por bases, ácidos o enzimas, siendo el glicerol el subproducto de la reacción. [18]

Los esterres del biodiesel se caracterizan tanto por sus propiedades físicas como combustibles, incluyendo su viscosidad, índice de yodo, densidad, índice de acidez, volatilidad, calor de combustión, etc. Este biocombustible posee propiedades fisicoquímicas muy similares al diésel producido a partir del petróleo, por lo que puede ser usado en su forma pura o mezclado. En la actualidad es usado como un

aditivo del combustible en una mezcla del 20% (B20) con diésel de petróleo para motores de ignición y compresión; pueden utilizarse otros niveles de mezcla dependiendo del costo del combustible y de las ganancias deseadas.[19]

El uso del biodiesel ofrece ventajas importantes sobre el diésel convencional; por ejemplo, en términos de medio ambiente, presenta la ventaja de ser biodegradable ya que en un lapso aproximado de un mes puede desaparecer, evitando la contaminación en la tierra y acuíferos; proviene de fuentes renovables, posee un alto número de cetano (el diésel mexicano presenta un índice de cetano de 52, mientras que el biodiesel de 48 a 55, respectivamente.), presenta un bajo contenido de azufre y toxicidad, disminuye la relación de volatilidad/ flamabilidad lo que facilita su transporte, manejo y almacenamiento.[20]

1.4 Materias primas para la obtención de biodiesel

La materia prima para el proceso de fabricación de biodiesel resulta ser variada, siendo los principales constituyentes las grasas animales y distintos tipos de aceites vegetales. Hoy en día, debido a las recientes investigaciones, se está empleando también el uso de aceites reciclados. En general, las materias primas pueden ser divididas en 4 grupos principales, los cuales se presentan en la tabla 1. Resaltando las más usadas.[21]

Tabla 1 principales materias para biodiesel.[21]

Aceites comestibles	Aceites no comestibles	Grasas animales	Otras fuentes
Soya (Glicine max)	Jatropha Curcas	Manteca de cerdo	Bacterias
Colza (Brassica napus)	Mahua (Madhuca indica)	Sebo	Algas (Cynobacteria)
Cártamo	Pongamia	Grasas de aves	Microalgas
Salvado de arroz	Camelia	Aceite de pescado	Tarpenés
Cebada	Semillas de algodón	Grasa de pollo	Hongos
Sésamo (Sesamum indicum)	Karanja		
Maní	Camaru		
Sorgo	Cynara cardunculus		
Trigo	Abutilon muticum		
Maíz	Neem (Azadirachta indica)		

Coco	Jjoba (<i>simmodsia chinensis</i>)		
Canola	<i>Passiflora edulis</i>		
Palma (<i>Elaeis guineensis</i>)			
Girasol (<i>Helianthus annus</i>)			

1.5 Tecnologías para la producción de biodiesel

Los aceites crudos (extraídos directamente de las semillas) presentan una elevada viscosidad, esta impide su uso directo en motores porque pueden dañarlo.[22]

Existen procedimientos que permiten no solo reducir esta propiedad sino también su baja volatilidad y los compuestos poliinsaturados que se encuentran asociados mayormente a los problemas en el uso de aceites vegetales, con la finalidad de aproximar las propiedades a las del gasóleo y mejorar la calidad del biodiesel producido.

Uno de los procedimientos más simples que existe son las diluciones. Estas consisten principalmente en diluir los aceites vegetales en el diésel para reducir su viscosidad y mejorar el rendimiento en el motor. No requiere ningún proceso químico.[23]

Por otro lado, la pirolisis es un método que ha sido estudiado. Consiste en la descomposición térmica de los triglicéridos produciendo alcanos, alquenos, alcadienos, aromáticos y ácidos carboxílicos, mediante calor o con ayuda de un catalizador en ausencia de aire o de oxígeno. La pirolisis de los aceites vegetales puede producir un producto con alto número de cetano, baja viscosidad y una aceptable cantidad de azufre, sin embargo los contenidos de ceniza y residuos de carbón, así como punto de fluidez, no son permitidos.

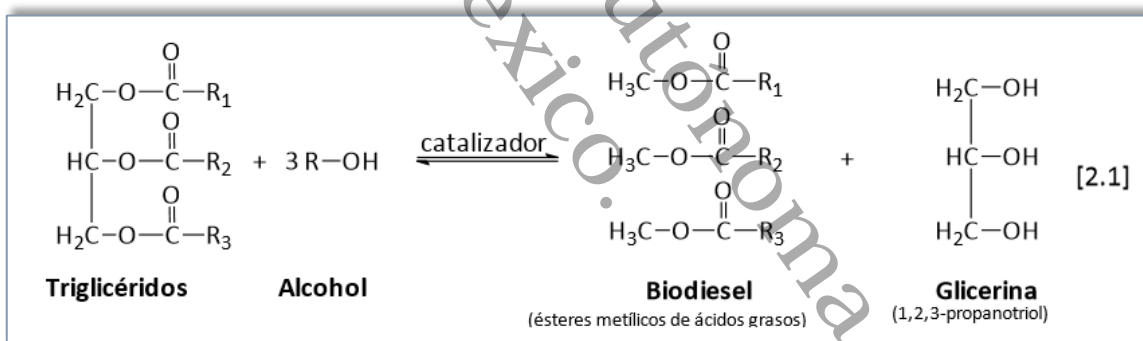
Las micro-emulsiones son otra manera para reducir la viscosidad de los aceites. Una micro-emulsión es definida como una dispersión coloidal en equilibrio donde se utilizan solventes como el metanol, etanol, hexanos y butanol. Con estos solventes

se ha logrado cumplir con el requisito de viscosidad máxima para el combustible diésel; sin embargo, producen un biodiesel con un bajo número de cetano lo que ocasiona que la combustión que se lleva a cabo en el motor sea incompleta.

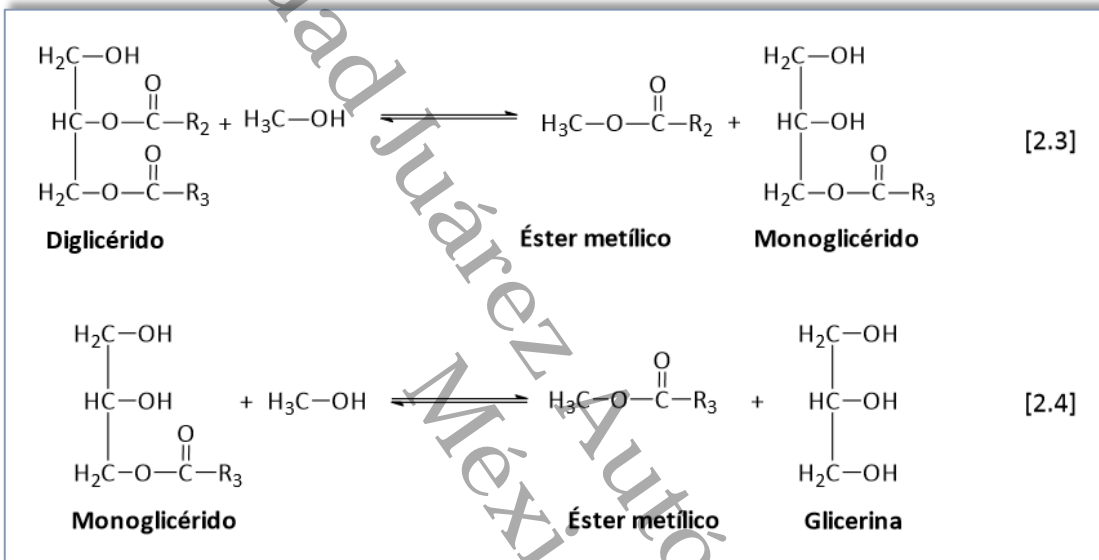
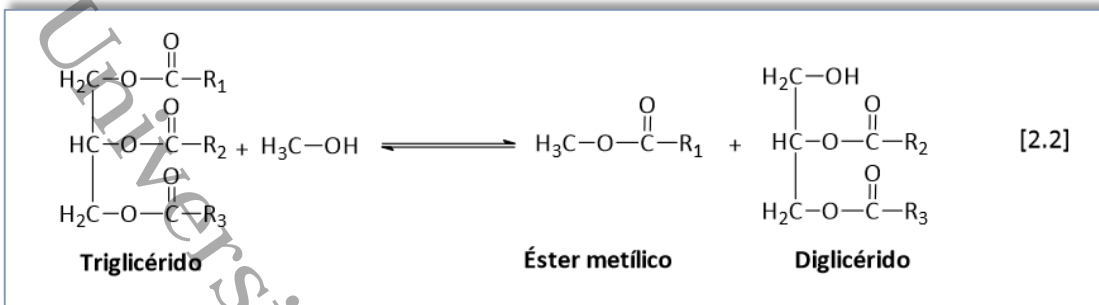
En la actualidad, la transesterificación es el método más común y el más estudiado para la obtención de este biocombustible, además de ser el más empleado a escala industrial para la conversión de aceites vegetales a biodiesel.[5]

1.6 Reacción de Transesterificación

En la reacción de transesterificación de un aceite o grasa animal, los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, produciendo ésteres (biodiesel) y glicerina, tal como se muestra en la reacción [2.1]. Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador en el medio [8]



El proceso global implica una secuencia de tres reacciones reversibles en serie consecutivas (reacciones [2.2] a [2.4]).



En el primer paso, de los triglicéridos se obtiene el diglicérido, a continuación, del diglicérido se produce el monoglicérido y en el último paso, de los monoglicéridos se obtiene la glicerina. Como consecuencia de lo anterior, durante el proceso se liberan tres moléculas de ésteres metílicos, es decir, tres moléculas de biodiesel. La relación estequiométrica entre el alcohol y el aceite es 3:1. Sin embargo, dado el carácter reversible de las reacciones, un exceso del alcohol es apropiado para desplazar la reacción hacia la derecha, es decir, hacia el producto deseado [8]

Las variables más relevantes en este tipo de operación son las siguientes.[24]

- Materia prima;
- Temperatura de la reacción;
- Relación molar alcohol: aceite vegetal;
- Tipo y cantidad del catalizador;
- Velocidad de la agitación.

La temperatura influye claramente en la reacción de transesterificación y en el rendimiento del producto biodiesel. Una temperatura elevada puede disminuir la

viscosidad del aceite, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a una disminución del tiempo de reacción. Sin embargo, algunos autores mostraron que cuando la temperatura de reacción aumenta por encima del nivel óptimo, la conversión en biodiesel disminuye porque elevadas temperaturas de reacción aceleran la reacción de saponificación de los triglicéridos. La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del alcohol para asegurar que este no se pierda por vaporización [24].

1.7 Substancias auxiliares para la reacción de transesterificación

Para que se lleve a cabo la reacción de transesterificación es necesario el uso de sustancias auxiliares: Alcohol para neutralizar los ácidos grasos libres (AGL) y crear un éster de alcohol, y un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento de la conversión a biodiésel. [10]

1.7.1 Alcohol.

Entre los alcoholes que se pueden utilizar en la reacción de transesterificación el metanol y etanol son los alcoholes más comúnmente utilizados. Una diferencia importante es la cantidad de cada alcohol para una transesterificación eficaz. El proceso de éster metílico utiliza 100% exceso molar de alcohol, mientras que el proceso de éster etílico utiliza 70% exceso estequiométrico de etanol (ambos 100% puro). En términos de volumen, más etanol que metanol es requerido por litro de aceite causando un importante aumento en el costo de producción. Además, el metanol tiene varias ventajas; las más importantes son su bajo precio y la elevada reactividad. El metanol se encuentra fácilmente disponible en forma pura absoluta, para que la formación de hidrólisis y jabón debido al agua contenida en el alcohol pueda reducirse. La etanólisis en cambio consume más energía que la metanólisis, también presenta mayores problemas en cuanto a la separación de la fase de ésteres y la fase de glicerol dependen más del agua que interfiere [25]

1.7.2 Catalizador.

Una opción que se ha explorado es el uso de zirconia sulfatada y el óxido de titanio sulfatado se han estudiado para catalizar la transesterificación de aceites vegetales debido a su superacidez. Estos catalizadores han mostrado buenas actividades catalíticas y buena estabilidad cuando se usan para catalizar la esterificación y la transesterificación simultáneamente. Sin embargo, no se han usado generalmente en el proceso de producción industrial, principalmente debido al alto costo del catalizador y la dificultad para filtrar las pequeñas partículas de catalizador., tanto básicos como ácidos. Las principales ventajas de estos catalizadores son: simplificación del proceso de purificación del biodiesel, reutilización del catalizador y la posibilidad de llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación y esterificación. Existen reportes que remarcan la eficiencia de la catálisis heterogénea en comparación con la homogénea para la producción de biodiesel, ya que la segunda presenta dificultades en la recuperación del catalizador, además de que los catalizadores suelen ser difíciles de sintetizar y su estabilidad puede ser limitada. [9][13][9]

1.8 Obtención de biodiesel vía catálisis heterogénea

Desde hace más de una década, los estudios se han centrado en el uso de catalizadores heterogéneos como alternativas viables para la producción de biodiesel a partir de grasas y aceites vegetales. Los catalizadores sólidos heterogéneos se encuentran catalogados como ácidos o básicos, según corresponda y siguen en constante evolución, propiciando mayores investigaciones para que puedan ser reutilizados durante varios ciclos, que muestren una alta selectividad hacia el producto deseado y en conjunto, poder mejorar rendimientos y conversiones.[26]

Dentro de los óxidos, el más usado es el óxido de calcio y óxido de magnesio. Wen et al. Ellos realizaron la transesterificación usando semillas de sebo chino, prepararon un óxido de calcio impregnándole KF, con una relación de metanol a

aceite de 9:1 y un tiempo de reacción de 2h a 65°C, logrando un rendimiento de hasta 96%.

Zabeti et al. Estudiaron la optimización del rendimiento de la obtención de ésteres metílicos por transesterificación del aceite de palma, usando como soporte alúmina. Emplearon una relación molar de: 12:1, metanol/ aceite, con 6% de catalizador a 65°C, después de 5 h se alcanzó un rendimiento del 98%.

Xie et al. Realizaron una evolución catalítica en la transesterificación de aceite de soya, usando como catalizador potasio soportado en alúmina. El catalizador se preparó y fue impregnado al 35% en peso de una solución de nitrato de potasio sobre la alúmina para posteriormente ser calcinado a 500°C, usando una relación de alcohol a aceite de 15:1 y 6.5% de catalizador.

Los compuestos de alúmina usualmente son usados para la obtención de FAME. Estos son óxidos de aluminio y de acuerdo a su forma de poro puede encontrarse como γ -alúmina y η -alúmina y los cristalinos no porosos como α -alúmina que han sido usados como soportes catalíticos. Este tipo de materiales muestra una buena estabilidad térmica y mecánica, área superficial específica alta, además un tamaño y volumen de poro grande.

Otro material que resulta atractivo es la zirconia sulfatada (SZ). Se examinó su comportamiento como catalizador heterogéneo en la conversión de aceite de soya a biodiesel, manteniendo 120°C como temperatura de reacción obteniendo 98.6% de conversión, ayuda a activar y estabilizar el catalizador para la producción de biodiesel.[4]. resultando un mayor rendimiento de biodiesel y estabilidad. Además de la zirconia otros materiales útiles son $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya que la adición de Al^{+3} dentro de la matriz de TiO_2 para formular óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, genera un material con propiedades estructurales y superficiales modificadas en comparación con las propiedades de los óxidos como componentes puros (TiO_2 puro y Al_2O_3 puro). Y también la adición de Al^{+3} al TiO_2 genera un número de sitios ácidos por gramo mayor al número de sitios por gramo correspondiente a los componentes puros [27]. De acuerdo con la caracterización ácido-base a partir de la adsorción de piridina, la

adición de Al^{+3} al TiO_2 genera sitios tipo Lewis exclusivamente[28], también se ha reportado la presencia de acidez Brønsted para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando la adsorción de 2,6-dimetilpiridina (lutidina) como molécula específica para la acidez Brønsted. En comparación con el $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, se reporta un menor número de investigaciones para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29]. Sin embargo, estos materiales continúan siendo de interés, sobre todo como soportes de fases catalíticas, considerando que la adición del catión Al^{+3} al TiO_2 además de contribuir en el incremento de la acidez superficial, también aporta para mejorar otras propiedades como el área superficial y para estabilizar la estructura del soporte frente al efecto de la temperatura [30]. Para los óxidos mixtos la adición de Al^{+3} al TiO_2 provoca una disminución en el tamaño de cristal de anatasa detectado por difracción de rayos X, por lo que las propiedades de acidez superficial en estos óxidos mixtos pueden tener su origen tanto en efectos de borde como en la formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al; y también se observa la disminución en la densidad de sitios ácidos asociado al incremento simultáneo de la acidez y el área superficial conforme se adiciona Al^{+3} al TiO_2 .

1.9 Ciclo de vida del biodiesel

En la figura 1.5 se muestra un esquema del ciclo de vida del biodiesel. Como puede observarse, el CO_2 emitido a la atmósfera en la combustión del biodiesel es absorbido por plantas oleaginosas. El prensado de las semillas de estas plantas combinado con procesos de extracción permite obtener el aceite vegetal, es decir, la materia prima necesaria para la fabricación del biodiesel. Este aceite, en ocasiones refinado, reacciona con un alcohol (generalmente metanol) para, finalmente, originar biodiesel a través de un proceso de transesterificación, cerrándose de esta manera el ciclo. La emisión neta de CO_2 a la atmósfera puede ser ligeramente positiva, ligeramente negativa o nula. En este sentido debe tenerse en cuenta el origen del alcohol utilizado (por ejemplo, el etanol puede tener origen agrícola) y que, durante el proceso de crecimiento de la planta, parte del CO_2 puede quedar fijado en la tierra de cultivo como carbonato.[31][32]

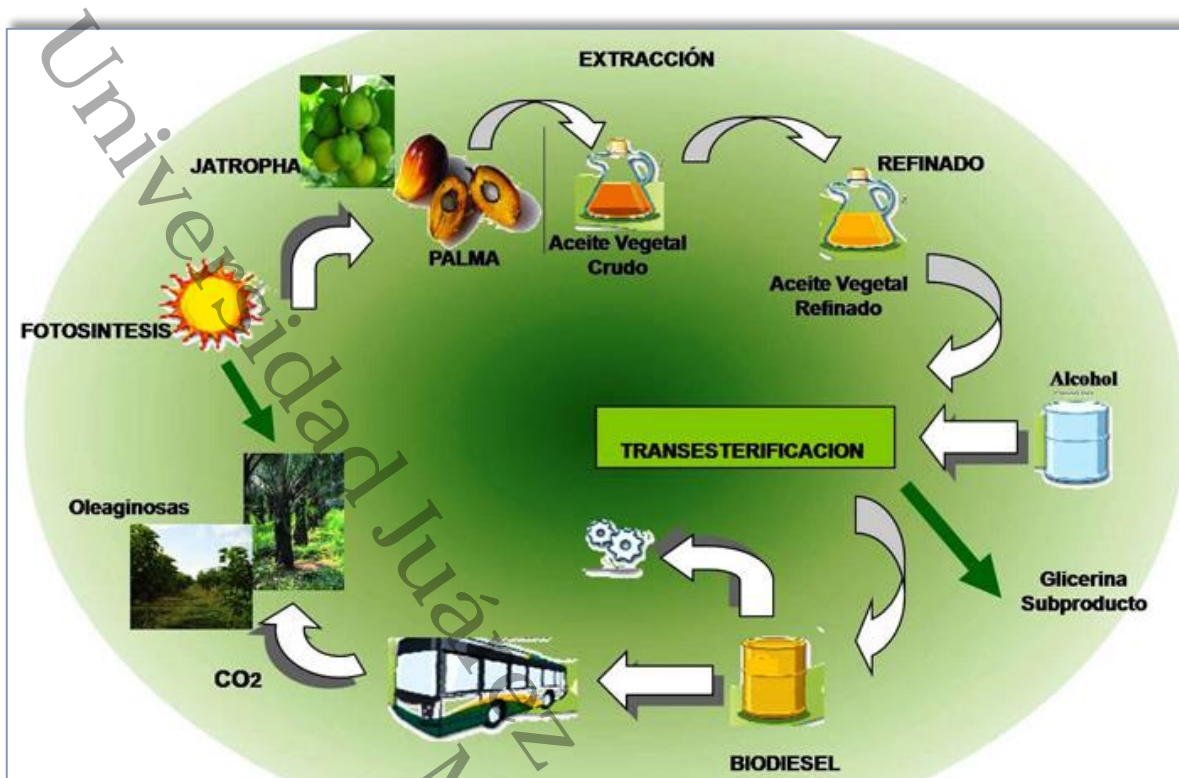


Figura 1.- Esquema del ciclo de vida del biodiesel.[32]

Los combustibles fósiles han sido una base para el desarrollo nacional en México. Los pronósticos indican que seguirán ocupando una participación destacada como fuente primaria de energía para las próximas décadas; sin embargo, hoy es necesario iniciar las acciones que nos permitan, en un futuro no muy lejano, diversificar las fuentes de energía para atender las necesidades de los consumidores.

Las energías renovables se basan en los flujos y ciclos implícitos en la naturaleza. Son aquellas que se regeneran y se espera que perduren por cientos o miles de años. Además, se distribuyen en amplias zonas y su adecuada utilización tiene un impacto ambiental favorable en el entorno, elemento que hoy se convierte en una herramienta de gran importancia, ante la necesidad de disminuir significativamente la emisión de gases de efecto invernadero a nivel mundial.

Estas fuentes representan una respuesta importante a la demanda de la sociedad de contar con un modelo sustentable que, además de mitigar los efectos negativos de las actividades que se tienen en el sector energético, contribuyen a reducir los riesgos asociados con la volatilidad de precios y diversificar el portafolio energético. De igual manera, es relevante la contribución de estas fuentes al desarrollo social en áreas donde la energía convencional es económicamente inviable.

Estudios previos indican que México posee un gran potencial para generar energía a través de fuentes renovables, ya que contamos con: Altos niveles de insolación; Recursos hidráulicos para la instalación de plantas minihidráulicas; Vapor y agua para el desarrollo de campos geotérmicos; Zonas con intensos y constantes vientos prevalecientes; Grandes volúmenes de esquilmos agrícolas, e Importantes cantidades de los desperdicios orgánicos en las ciudades y en el campo, cuyo destino final debe manejarse de forma sustentable [4]

Por sí misma, la diversificación de las fuentes energéticas a partir del uso de energías renovables representará un mecanismo para reducir la dependencia de México en los combustibles fósiles, y así fomentar la seguridad energética. Sin embargo, el aprovechamiento de las energías renovables también representa beneficios indiscutibles en otros temas prioritarios, no sólo para nuestro país, sino para todo el mundo. En el rubro ambiental, la utilización de energías renovables, además de contribuir a mejorar la calidad del aire, contribuye a la conservación de los recursos naturales.

Finalmente, las energías renovables perfilan como una importante contribución en materia económica, ya que el desarrollo de éstas representa la creación de pequeñas y medianas empresas, la generación de nuevos empleos, un mayor desarrollo científico y tecnológico, y la posibilidad de generar mayor intercambio comercial con otros países que están impulsando la utilización de energías renovables [6]

En esta investigación se presentan los resultados obtenidos de una metodología simple, rápida pero eficaz en la que se utilizó como método de síntesis el proceso

sol-gel para la producción de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y los estudios de sus propiedades ácido-base haciendo variar la composición de Tungsteno e impregnando también fósforo para la reacción de transesterificación catalizada para la generación de biodiesel.

2. Metodología experimental

En este capítulo se desarrolla la parte experimental de la tesis, describiendo de manera breve y por separado, la obtención del soporte por el método sol-gel, así como el proceso de impregnación de tungsteno, variando sus porcentajes. Posteriormente, se puntualiza el procedimiento de impregnación del fósforo 15% en peso, así como el tratamiento térmico, y proceso de calcinación en presencia de aire, al que son sometidos los materiales. Finalmente se hace referencia a las técnicas de caracterización para los catalizadores.

2.1 Preparación del soporte por el método sol-gel

Para la síntesis del material, se pesaron las cantidades de sales inorgánicas dependiendo del balance realizado para la relación molar (40-40-20) entre los divalentes. Primeramente, se prepararon las siguientes disoluciones:

- Disolución A: esta disolución contiene ácido acético y agua destilada.
- Disolución B: contiene Trisecbutóxido de aluminio, Butóxido de titanio, Butoxido de Zirconio, butanol y agua.

Una vez preparadas las disoluciones. Se colocó la disolución A de manera que esta fuera cayendo gota a gota en la disolución B, se ajustó la velocidad de goteo de la disolución A para que durara aproximadamente 2 hrs. La adición de la disolución A en B se realizó, a temperatura ambiente y manteniendo siempre la suspensión en agitación constante.

Finalizado el goteo de la disolución A, se mantuvo la suspensión en agitación constante por tiempo de aproximadamente 24 hrs para lograr el añejamiento. Se siguió el proceso mediante un secado de líquidos, utilizando un rotavapor hasta secar completamente. Para eliminar las trazas de agua y butanol aun presentes, después del primer secado, el material se secó en una estufa a 80°C durante 24 hrs. Y por último el material se trituró y calcinó a 500°C durante 12 horas y una rampa de calentamiento de 2°C por minuto, con la finalidad de eliminar las impurezas del material, tanto orgánicas como inorgánicas. Para finalizar se almacenó y se etiquetó el producto obtenido. En la figura 2, se muestra un diagrama donde se muestra el procedimiento de síntesis del material.



Figura 2. Diagrama para la síntesis de Al₂O₃ -TiO₂-ZrO₂ por el método Sol-Gel.

2.2 Impregnación de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 con W a 2, 3 y 5% en peso

El sólido obtenido en la síntesis sol-gel fue impregnado con una solución de tungsteno a distintos porcentajes. A continuación, se describe el método de impregnación del material.

El proceso de impregnación se realizó en tres etapas:

- En la primera etapa. Se prepararon tres soluciones de tungsteno al (2, 3 y 5) % en peso respectivamente. Para permitir el contacto de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 con cada solución de W por un cierto periodo de tiempo.
- La segunda etapa. Consistió en el secado de la disolución mediante una estufa para remover el líquido que permanece en el interior de los poros.
- La tercera etapa. Fue la activación de los catalizadores impregnados con tungsteno, fue necesario someterlos a un proceso de calcinación en presencia de aire para lograr la calcinación.



Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3

Figura 3. Diagrama de impregnación de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 con tungsteno.

Este procedimiento también se usó para impregnar ácido fosfórico (H_3PO_4) a una cantidad de muestra de cada uno de los materiales con tungsteno, con la finalidad de modificar las propiedades de estos catalizadores, generar nuevos, evaluarlos mediante diferentes técnicas de caracterización, además de ver su posible funcionalidad en la reacción de transesterificación para la obtención de biocombustible (biodiesel).

2.3 Métodos de caracterización fisicoquímica

2.3.1 Fisisorción de nitrógeno

La determinación del área específica, diámetro de poro y volumen de poro de los soportes y catalizadores se realizó por la técnica de fisisorción de N_2 , usando el método BET. Esto se llevó a cabo en un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos marca MICROMERITICS TRISTAR 3020 II a 77 K (-196 °C). Se pesó la muestra y se desgasificó para la eliminación de impurezas y así obtener el peso neto y utilizarlo como dato de registro en el equipo.

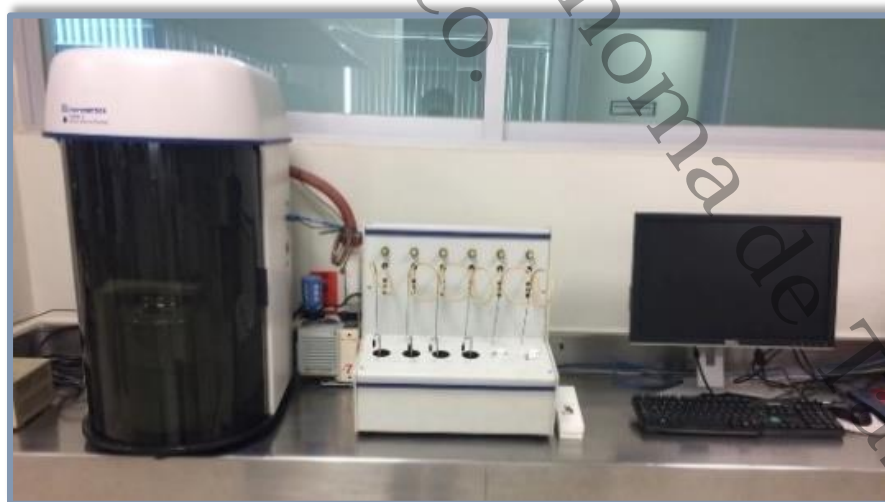


Figura 4. Equipo de fisisorción de nitrógeno

2.3.2 Espectroscopía UV - VIS

Este análisis proporciona datos para estimar la energía de banda y las longitudes de onda asociadas a la activación energética de cada sólido, a través de la absorción y dispersión. El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro UV-Vis. Shimadzu UV 2600.



Figura 5. Equipo de ultravioleta visible

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica nos permite determinar la cristalinidad del sólido o las posibles fases cristalinas que lo componen. La identificación de fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase, tamaños promedios de cristal y fenómenos de cristalización se realizaron por difracción de rayos X para polvos. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Bruker AXS modelo D2 Phaser se empleó de 20° a 80° en la escala 2θ .



Figura 6. Equipo de difracción de rayos X (DRX)

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica nos permitió analizar la morfología de los materiales, desde el tamaño de las partículas y demás agregados que contiene la muestra. El análisis se realizó en un equipo de marca JEOL modelo JSM-6010LA, con detector de electrones secundarios y retrodispersad



Figura 7. Equipo de Microscopía electrónica de barrido

2.3.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. El equipo dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio. Se trata de un FT-IR modelo IR Affinity-1 (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer), Serial No. A21375003111CZ, 120 V~50/60 Hz 150 VA.

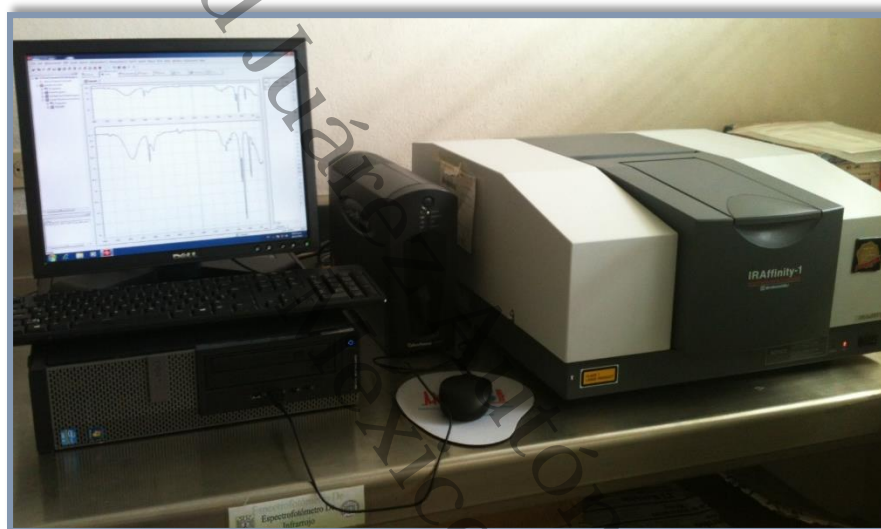


Figura 8. Equipo de Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

2.3.6 Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con esta técnica se fundamenta la variación de peso de la muestra al someterla a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera en particular.

A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición, pudiéndose representar sobre la gráfica para diferenciar con más claridad dichas etapas. Con esta técnica se midieron, compararon y analizaron el calor específico a presión constante, variables de estado como la entalpía,

temperaturas de cristalización y posibles cambios de fase en las muestras. El análisis se llevó a cabo en un **TGA/DSC simultáneo** Condiciones de flujo de Argón 20 PSI, 10°C/min, crisol de platino en LABSYS EVO TGA/DSC

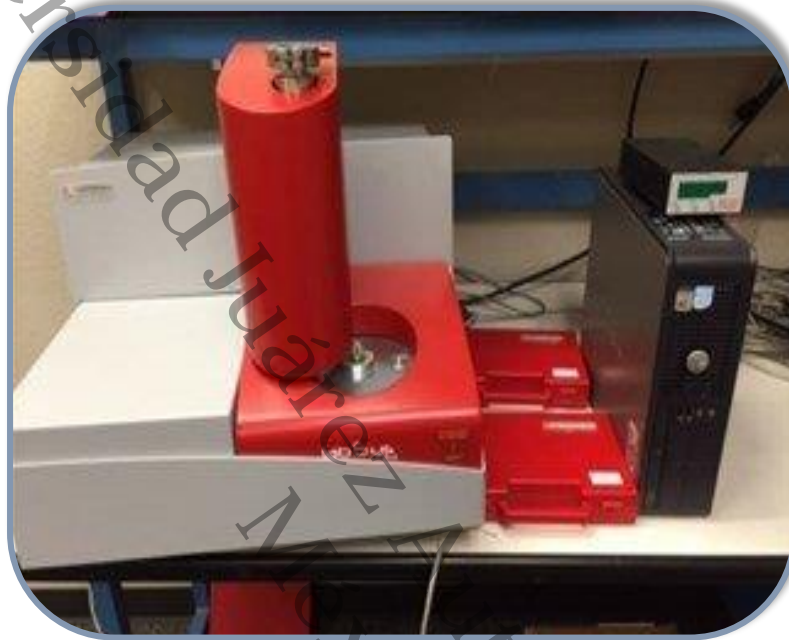


Figura 9. Equipo de Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) simultáneo

2.3.7 Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂)

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. Determinan el número, tipo e intensidad de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador. El análisis se llevó a cabo en un equipo de quimisorción BELCATJAPAN.



Figura 10. Equipo de Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂)

3. Resultados de la caracterización fisicoquímica

3.1 Fisisorción de nitrógeno

A continuación, se muestran los resultados de la técnica, la cual muestra las propiedades texturales (área específica, diámetro de poro y volumen de poro) del soporte y catalizadores sintetizados por el método sol-gel. Impregnados con (2,3 y 5) % en peso de tungsteno

La figura 11 muestra las isotermas obtenidas para el óxido mixto y para toda la serie de catalizadores que contienen tungsteno, se observa que todas son de tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, esto es característico de sólidos mesoporosos, además que presentan un comportamiento particular en la adsorción-desorción del adsorbato conocida como lazo de histéresis, tiene histéresis de tipo H₂ esto es atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran ser resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (ink-bottle pores). [33][34]

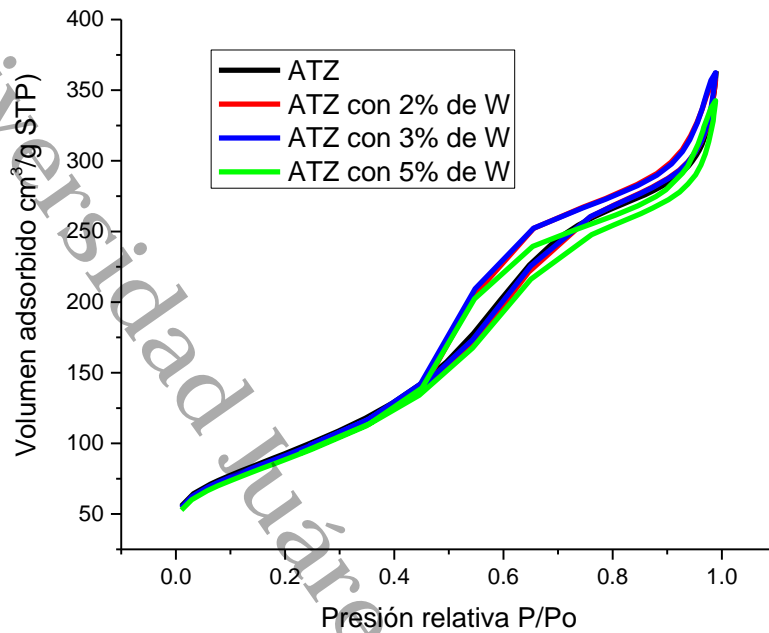


Figura 11. Isotermas de Adsorción-Desorción del soporte y catalizadores que contienen tungsteno, calcinados a 500 °C.

En la figura 12 vemos los catalizadores impregnados con fosforo, muestran isotermas de tipo II: debido a las bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la curvatura de la isoterma es pronunciada. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas. Por otro lado, también tenemos una isoterma de tipo III, esta se obtiene con el catalizador ATZ con 5% de W + P. Es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. [35]

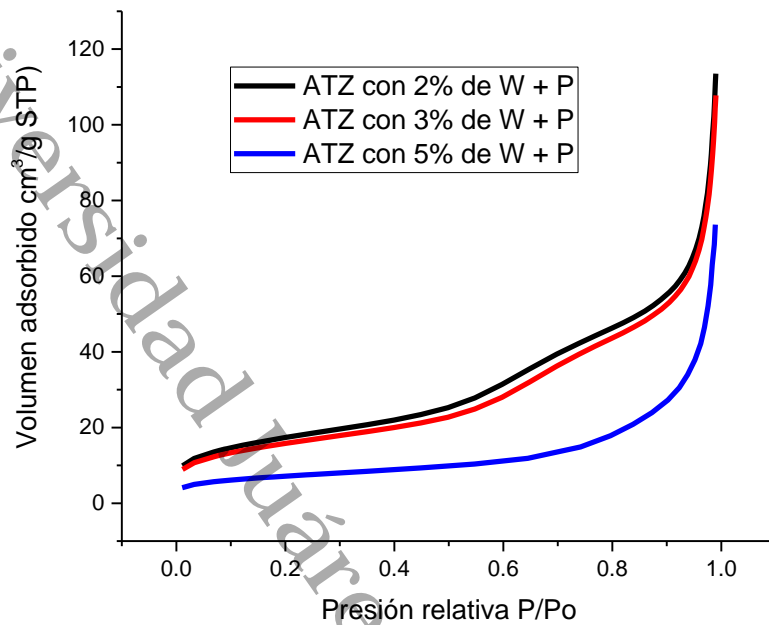


Figura 12. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores que contienen fósforo impregnado.

En la Figura 13 se muestra la distribución de poros del soporte y catalizadores, se observa un perfil muy homogéneo, es decir, unimodal, esto quiere decir que solo existe un pico que representa el promedio de poros que se encuentra entre los 25 y 75 Å.

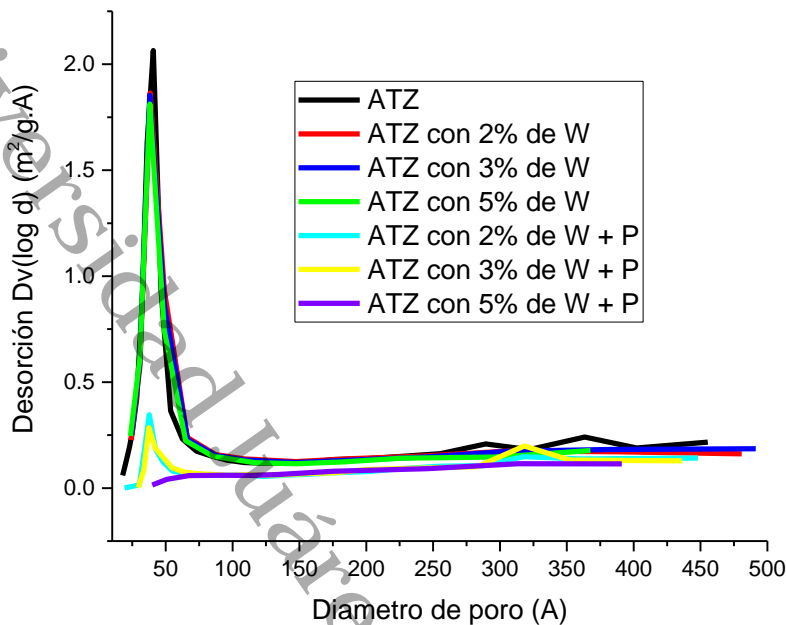


Figura 13. Distribución de poros del soporte y todos los catalizadores calcinados a 500°C

La tabla 2 reporta las propiedades texturales para el soporte y la serie de catalizadores, se observa que no hubo un cambio drástico en el área superficial del soporte y de los catalizadores que contienen tungsteno, esto provocado por una buena dispersión del metal en la red cristalina del soporte teniendo áreas similares en todos los casos, sin embargo, los catalizadores que contienen además de tungsteno, fosforo. En ellos si es notable la disminución de área específica debido a los procesos de sinterización que ocurren en el material, coincidiendo con la disminución en el volumen de poro y aumento de sus diámetros promedio. Para ejemplificar se puede mencionar que el $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ reduce 13 veces su área específica y aumenta hasta 3 veces su diámetro de poro promedio, sometido a un tratamiento térmico de 500°C. Como se mencionó anteriormente ellos presentaron isothermas diferentes es probable que en sus poros se alojó el agente impregnante provocando que se taparan y con ello mostrar un cambio muy variado con respecto al soporte. [34] [36].

Tabla 2. Resultados obtenidos del Área específica, diámetro de poro y volumen de poro del soporte y catalizadores obtenidos por el método BET.

Material	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
ATZ	337	4.6	0.53
ATZ con 2% de W	325	4.8	0.54
ATZ con 3% de W	331	4.8	0.54
ATZ con 5% de W	321	4.6	0.50
ATZ con 2% de W + P	63	7.7	0.13
ATZ con 3% de W + P	57	8.1	0.12
ATZ con 5% de W + P	25	13.2	0.08

3.2 Espectrofotometría UV-Vis

En la Figura 14 vemos los espectros correspondientes al soporte, y catalizadores, en todos hay mucha similitud en cuanto a la absorbancia y longitud de onda se refiere, en ellos se puede ver claramente bandas de absorción características de estos materiales que va desde 220 hasta 350 aproximadamente. Sin embargo, no presentan ningún pico significativo, más que un pico débil menor a 220 nm por lo que no se aprecia dentro del rango, estudios previos asocian a esta señal con impurezas este comportamiento se debe al carácter aislante del óxido de aluminio.

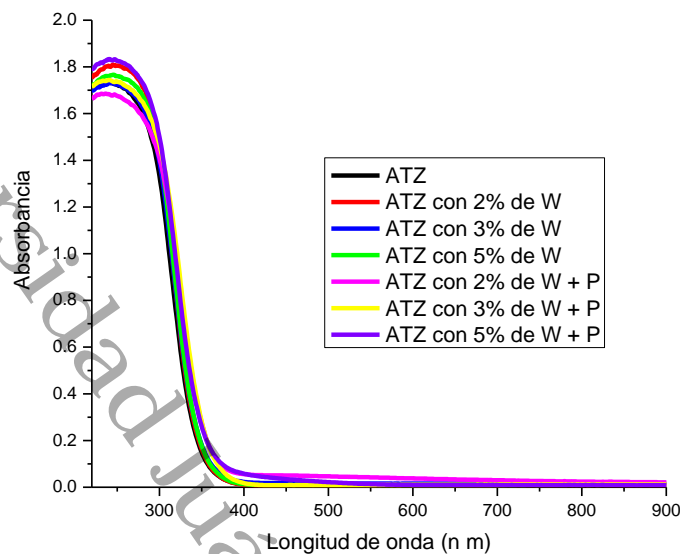


Figura 14. Espectros Uv-Vis del soporte y todos los Catalizadores

La impregnación de tungsteno y fosforo a los óxidos mixtos no modificó significativamente las bandas de absorción, es decir, se esperaba que al incorporar W apareciera una deformación en la zona del máximo de absorción a consecuencia de algún plasmón del tungsteno entre 250-280 nm y 280-340 nm, sin embargo, la ausencia de deformaciones en la banda de absorción sugiere que el tungsteno podría encontrarse en estado oxidado. En estudio previos [37] mencionan que esto significa que los orbitales vacíos de tungsteno hexavalente se encuentran en una banda de conducción de modo que las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ probablemente se mezclen con las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$. La impregnación del W dentro de la red del óxido mixto genera área superficial tal como se mostró en el análisis de fisorción de Nitrógeno.

3.3 Difracción de rayos X(DRX)

En la figura 15 se observan los difractogramas de los materiales estudiados en este proyecto de investigación, los resultados muestran una mezcla de fases además de la estructura gamma alúmina presentes en el soporte y catalizadores.

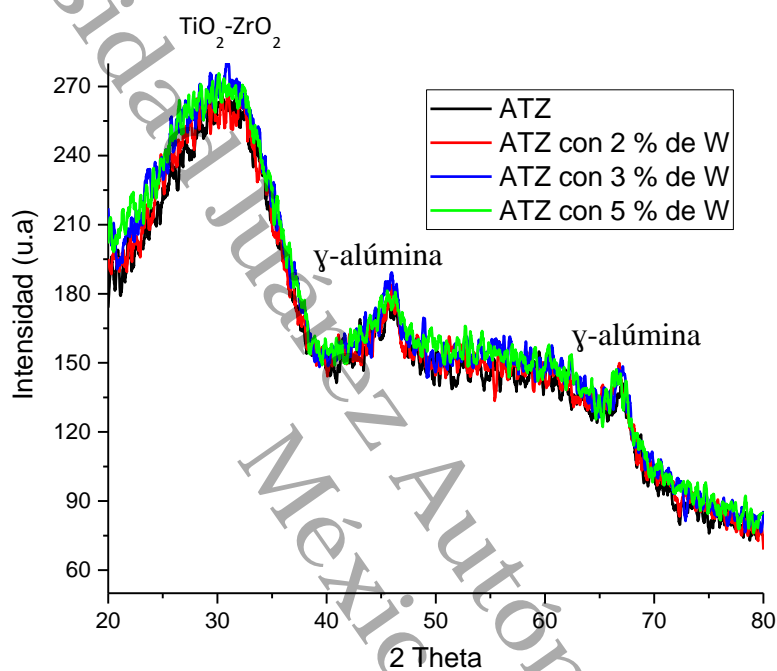


Figura 15. Difractogramas del soporte y catalizadores que contienen tungsteno

La Figura 16 presenta los difractogramas de rayos X del soporte ATZ y de la serie de catalizadores provenientes de ella (ATZ con W al 2, 3 y 5% en peso) + 15% en peso de P.

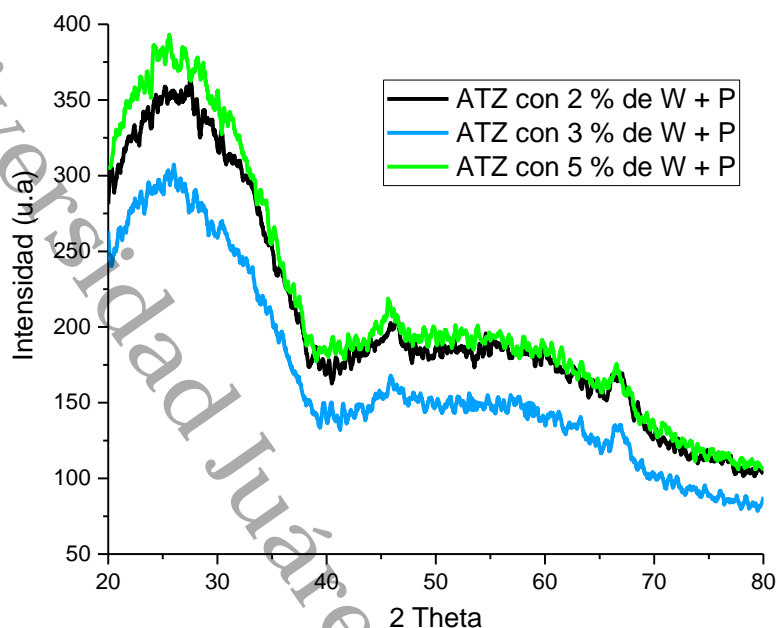


Figura 16. Difractogramas de los catalizadores que contienen fosforo impregnado

Los resultados de difracción de rayos X presentan difractogramas con bandas escasas y anchas, típico de sólidos con tamaño de cristal pequeño. El análisis detallado de dichos espectros permite concluir que se trata de una mezcla de fases, ya que solo hay una reflexión amplia y de baja intensidad en entre los ángulos de 25 y 35 2θ en todos los difractogramas, este pico de difracción puede ser asignado a la pequeña tetragonal ZrO_2 en polvo ultra fino y a la mezcla de fases TiO_2-ZrO_2 . También se observa un pico de baja intensidad en el ángulo 46 y otro en el 67 2θ esto se debe al traslape de los óxidos ya que son materiales amorfos mesoporosos, y a la señal de la estructura gamma alúmina. De acuerdo a la literatura cuando se aumenta la temperatura de calcinación, alcanzando su mayor grado de cristalinidad, esto puede ocurrir cuando el material es calcinado a 800°C.

Aparentemente la adición de tungsteno y fosforo no mostró ningún cambio significativo en los patrones de difracción, ya que ambos se encuentran en fase amorfa sin mostrar un patrón característico, por lo que podemos deducir que

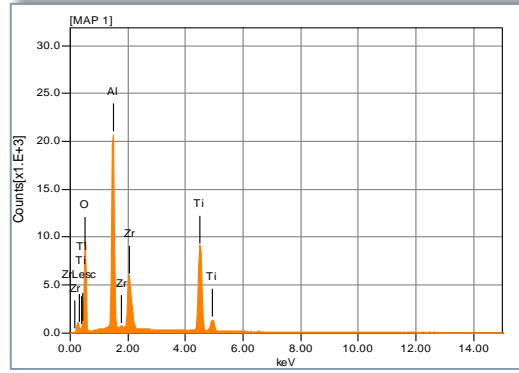
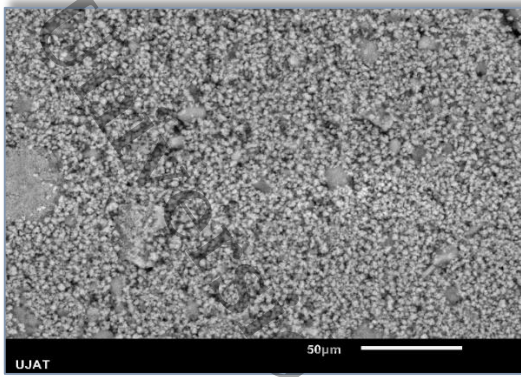
tungsteno impregnado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ posee una alta dispersión en su superficie, esto se corrobora en con el análisis de fisorción donde vimos que mantuvo una alta área superficial. Contrario al impregnar fosforo con el cual se estaciono en los poros del soporte e hizo que el área disminuyera significativamente [38][28][39][29]

3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

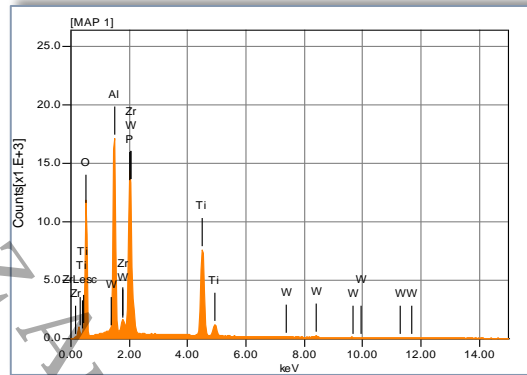
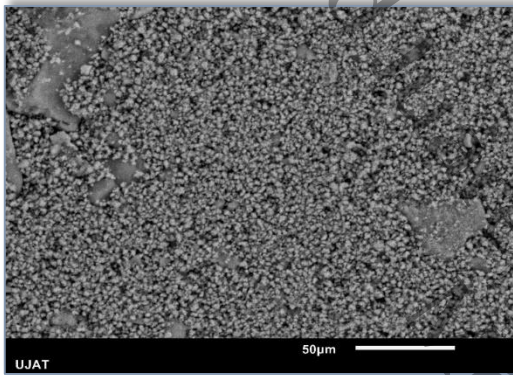
En la figura se el análisis por microscopia electrónica de barrido con mapeo, haciendo un acercamiento de 50 nm, todos los catalizadores y soporte, en los cuales se pudo observar la dispersión de los materiales preparados.

El análisis permitió ver la morfología de los materiales. En las micrografías y análisis EDS se observa tamaño de partícula, estructura no definida y agregados que conforman al catalizador. De acuerdo a la micrografía $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ es amorfo debido al método de preparación utilizado: sol-gel. Se muestra el espectro correspondiente a las energías características de los elementos.[40].

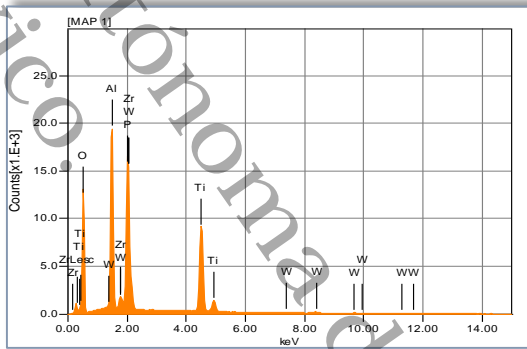
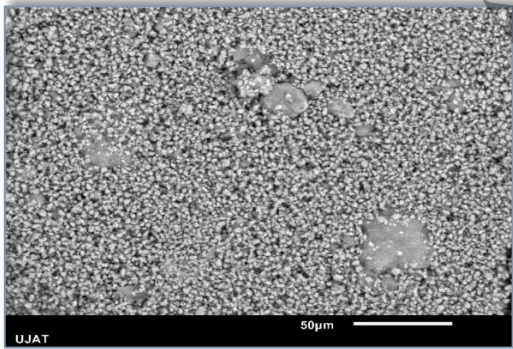
En el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a diferentes composiciones de tungsteno (W) y fosforo impregnado, se aprecia una mínima variación en la morfología de las partículas conforme se varía el contenido de W en los óxidos mixtos. En la figura que corresponde al soporte vemos partículas más brillantes y definidas, en las figuras que corresponden a los catalizadores con forme aumentó el % de W se vuelven más opacas y menos definidas, sin embargo, encontramos aglomerados de partículas semi-esféricas de tamaño micrométrico en todos los casos, pero que es más fácil identificar en la figura 6 la cual corresponde al soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, sin tungsteno y fosforo impregnado. Se puede decir que el W se encuentra en estado oxidado y altamente dispersado dentro del óxido mixto. Esto cuantifica lo observado en difracción de rayos X.[41]



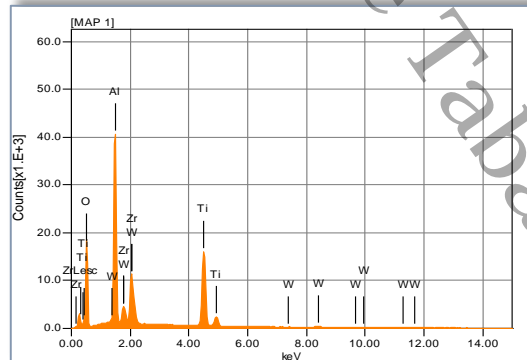
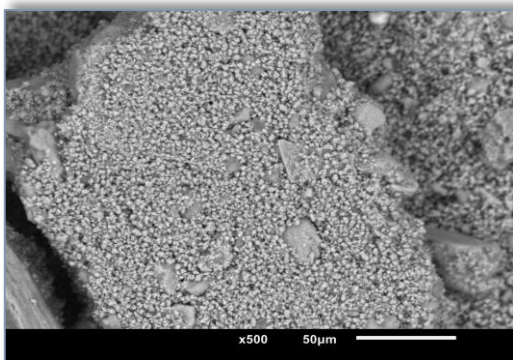
ATZ



ATZ- 2%W+P



ATZ- 3%W+P



ATZ- 5%W+P

Figura 17. Mapeo elemental por MEB y análisis EDS del soporte y catalizadores

La Tabla 3 se muestra los datos obtenidos en el análisis elemental. Este análisis es semicuantitativo y solo aplica al campo que observa, sin embargo, nos proporciona una cantidad aproximada de las proporciones elementales. Los datos muestran que los contenidos de W y P en los diferentes materiales presentan una pequeña variación con respecto al valor teórico. En trabajos realizados en nuestro equipo de trabajo utilizaron el método de impregnación y obtuvieron una variación igual cercana en algunos casos a los valores reales, por lo que el método Sol-Gel nos da un aproximado aceptable.

Tabla 3. Datos del análisis elemental, calculado por MEB-EDS.

Catalizador	Al (% en peso)	Ti (% en peso)	Zr (% en peso)	W (% en peso)	P (% en peso)	O (% en peso)
ATZ	19.17	21.61	15.56			43.66
ATZ-2%W+P	12.87	16.56	16.23	1.77	9.85	42.73
ATZ-3%W+P	12.74	14.76	15.98	1.84	9.70	44.96
ATZ-5%W+P	11.80	13.55	7.51	3.01	15.70	48.44

3.5 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

En el siguiente apartado, se muestran los resultados de la técnica, la cual muestra los espectros de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas analizadas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales correspondientes al soporte y al soporte impregnado con tungsteno al 2, 3 y 5% en peso.

La figura 18 muestra los espectros obtenidos, en ellos se observa que los análisis de infrarrojo (FT-IR) realizados en la región de 450 a 4000 cm^{-1} confirman la presencia de diferentes grupos funcionales.[42] La calcinación de los óxidos permite analizar las bandas en toda la zona del espectro. En ellos existe la presencia de una

gran cantidad de grupos hidroxilo que pueden ser observados en la región a partir de los 3350 cm^{-1} , asignados a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes en los sólidos. [43]. Los grupos hidroxilo (-OH) se deben principalmente a la presencia de agua fisisorbida, agua estructural, alcoholes y también a grupos OH superficiales.

Puede ser observada una banda ancha e intensa centrada a 1622 cm^{-1} , correspondientes a la materia orgánica retenida en el sólido a bajas temperaturas de calcinación, encontrando alrededor de los 1340 y 2895 cm^{-1} flexiones y estiramientos pertenecientes a C-H, generalmente atribuidos a los disolventes ocluidos en el sólido. Pequeños hombros encontrados alrededor de los 1400 y 2300 cm^{-1} son característicos de estiramientos C-O-C y C-O, que identifican la posible formación de un éter durante la síntesis del sol-gel y al alcohol, respectivamente.

Estas señales disminuyen conforme aumenta la temperatura de calcinación y algunas de ellas se conservan hasta los 400°C , reflejando con ello la importancia de la atmósfera de calcinación en este tipo de materiales (aire), la cual ayuda a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido.[44] Por el contrario, se puede observar que las bandas situadas a 516 y 641 cm^{-1} , atribuyen al circonio hidroxilado $[\text{Zrx}(\text{OH})_y]$, se intensifican y cambian ligeramente de posición después de los 400°C , originando señales que se localizan alrededor de los 500 , 580 y 754 cm^{-1} y que caracterizan al óxido de circonio cristalino (Figuras 9, 10 y 11). [42] estas bandas se obtienen a partir de los 500°C , confirmando con esto, que el óxido de circonio cristalino se obtiene a partir de los 400°C , coincidiendo con los resultados de los análisis térmicos y difracción de rayos X, el cual nos indicó que el tamaño de cristal era muy pequeño por lo cual no se calculó.

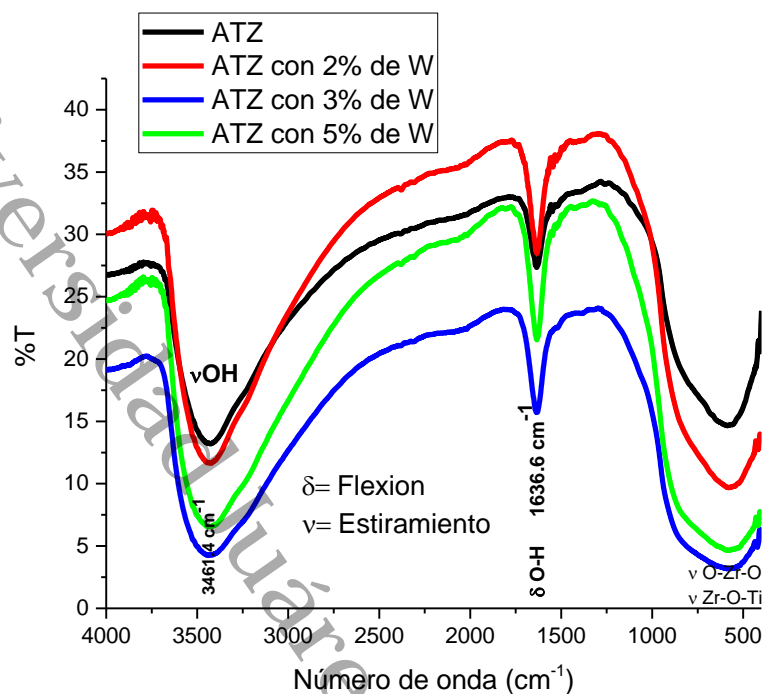


Figura 18. Espectros infrarrojos del soporte y catalizadores que contienen tungsteno

En la figura 19 se analizan las bandas correspondientes al catalizador impregnado con un 15% en peso de fósforo, con la cual corroboramos la presencia de fosfatos en el material ubicándose alrededor de 1000 a 1200 cm⁻¹, esta banda cambia o varía su posición en este rango. Este efecto se debe al orden del carácter simultáneo e iónico del enlace entre las especies del metal y el fosfato.[42][45].

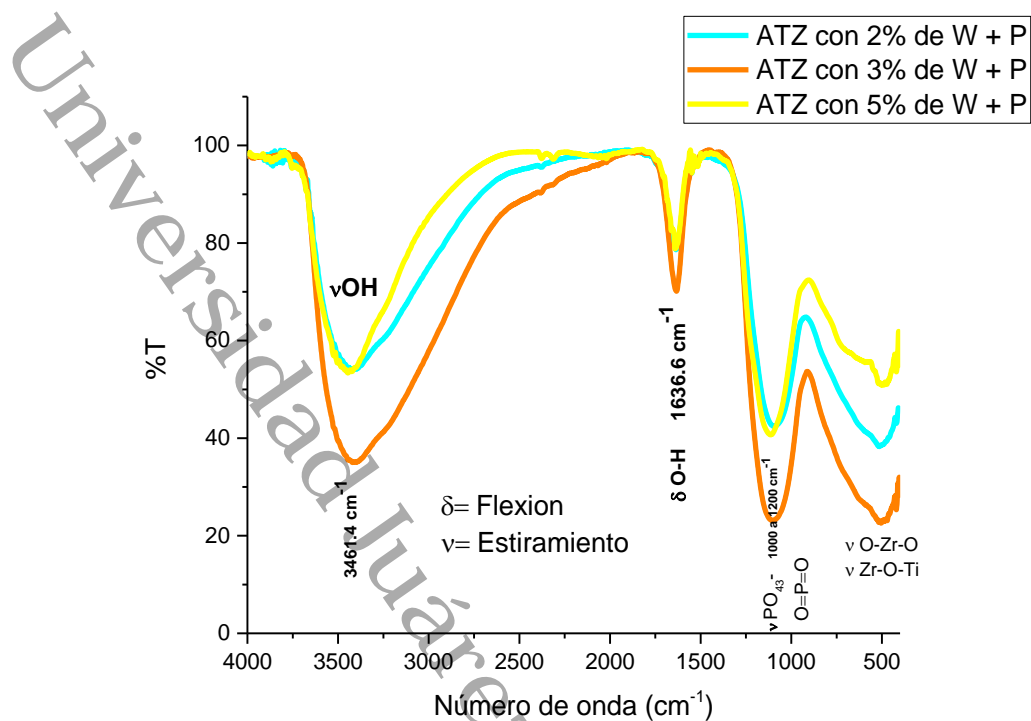


Figura 19. Espectros infrarrojos de los catalizadores que contienen fosforo impregnado

3.6 Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el siguiente apartado, se muestran los resultados del análisis termo gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC simultaneo. La técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación.

La figura 20. Presenta el análisis TGA para el soporte el cual contiene 40% de alúmina, 40% de TiO₂ y 20% de zirconio, se observa que la pérdida de peso oscila en un intervalo de 10-13% y proviene de la reacciones químicas y transformaciones físicas en los materiales. Esta pérdida en peso inicia alrededor de la temperatura de 50 °C se atribuye principalmente al agua adsorbida en la superficie de los óxidos mixtos.[36]. La mayor pérdida de peso se da en el intervalo de 150 a 500 °C y está

relacionada directamente con la descomposición del soporte. Se observa por TGA, que la descomposición completa del soporte se da alrededor de los 260 °C, sin embargo, la pérdida de peso del material continúa hasta los 470 °C, lo cual indica que una temperatura de calcinación de 500 °C es suficiente para remover el componente orgánico del material.

La figura 20. También corresponde al análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra un pico endotérmico cuyo máximo se da alrededor de los 100 °C, debido principalmente a la evaporación del agua que se encuentra adsorbida físicamente y a los solventes orgánicos que se encuentran atrapados en los poros del material. Así mismo, se observó que en el intervalo de los 260 y 350 °C se da la pérdida de agua ligada químicamente y de grupos hidroxilo. Alrededor de 300 °C se exhibe un pico exotérmico, el cual puede atribuirse a la combustión del agente activo, así como a la combustión de grupos alcóxidos que permanecen ligados a las estructuras después del proceso de hidrólisis y condensación incompletos.[46][47]

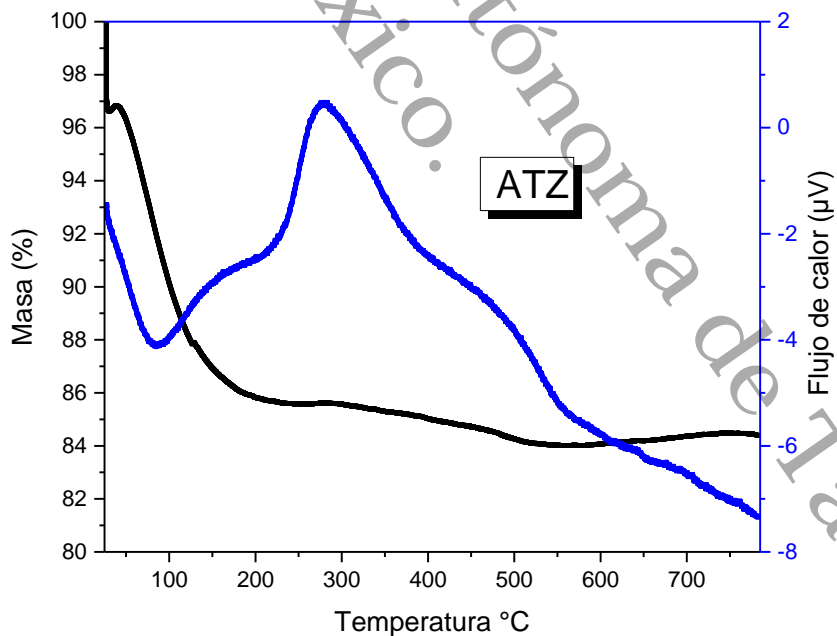


Figura 20. Análisis térmico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En la figura 21. Se ve el análisis correspondiente a los catalizadores con 2, 3 y 5% en peso de tungsteno impregnado, básicamente es igual o muy similar en rangos e intervalos obtenidos para el soporte, sin embargo, cabe mencionar que la única variante que se presenta es para el catalizador con 5% de tungsteno el cual tiene una pérdida de peso quizá menor a 10%. Esta pérdida inicia alrededor de 50 °C, logrando estabilizarse hasta aproximadamente los 200 °C.

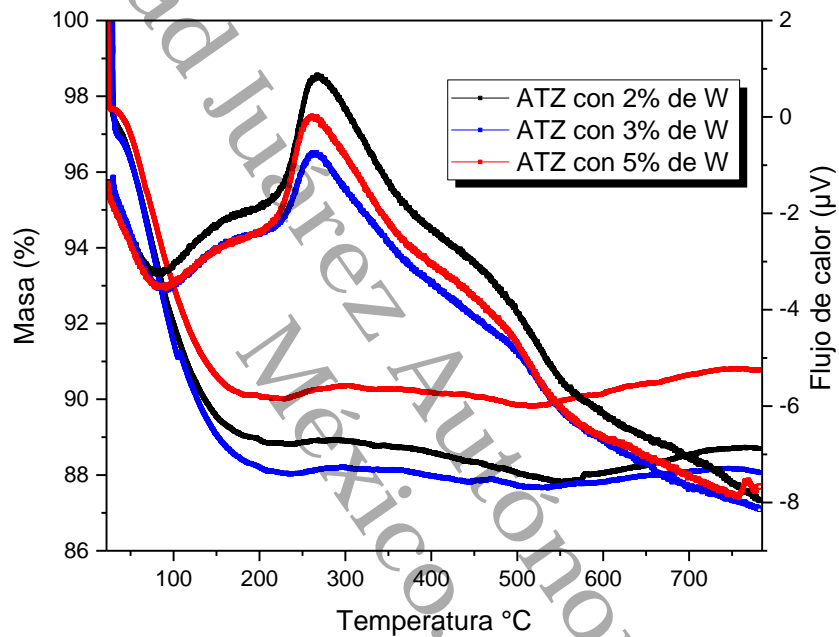


Figura 21. Análisis térmico de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 con 2,3 y 5% en peso de tungsteno.

En la figura 22. Que corresponde a los catalizadores con tungsteno, y 15% en peso de fosforo impregnado, se analiza que la pérdida de peso oscila en un intervalo de 8-10%. La pérdida en peso inicia alrededor de la temperatura de 50 °C y se estabiliza o deja de perder peso hasta los 200 °C.

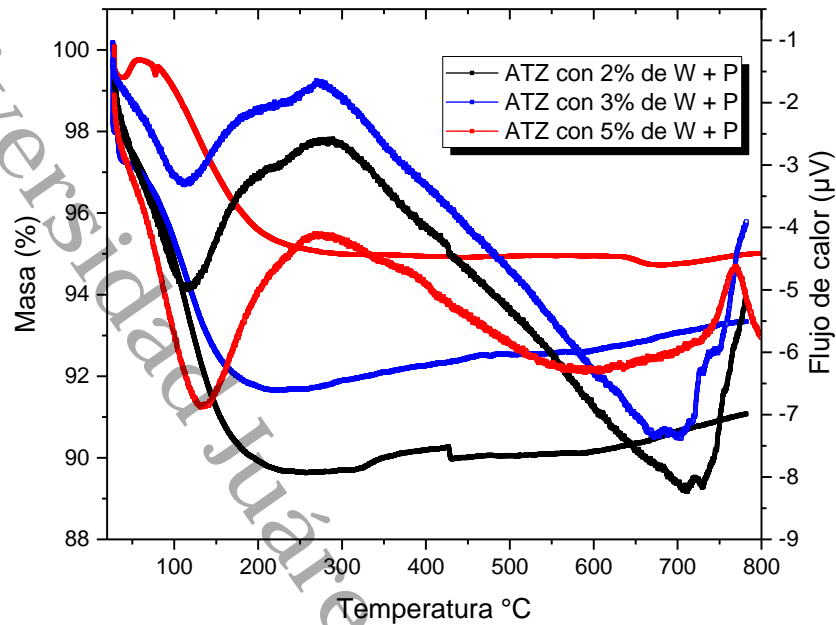


Figura 22. Análisis térmico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con 2,3 y 5% en peso de tungsteno y 15% en peso de fósforo.

3.7 Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD- CO_2)

La quimisorción es una etapa esencial en los procesos catalíticos, este análisis fue utilizado para caracterizar centros básicos de los catalizadores. Se llevó a cabo para determinar la eficiencia relativa del catalizador en la promoción de una reacción en particular, para estudiar el envenenamiento de catalizadores y para controlar la degradación de la actividad catalítica con el tiempo de uso. Con este tipo de análisis en particular TPD- CO_2 se obtiene información sobre la fortaleza básica, la basicidad superficial y distribución de la fortaleza de los centros activos.[48]

A partir del análisis de la técnica de desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2), los materiales mostraron una distribución de sitios básicos de distinta fuerza; dichas fuerzas se clasificaron en muy débil asociadas interacciones entre grupos hidroxilos (80-250°C), sitios asociados a especies de metal-oxígeno para débiles (250-380°C) y medias (380-450°C) y sitios fuertes asociados a iones de baja

coordinación (450-500°C). Esta clasificación es de acuerdo a la utilizada por Azzouz y colaboradores. [49]

La Tabla 4 muestra la distribución de fuerza de los sitios básicos de los óxidos mixtos y catalizadores se puede observar el efecto que tiene la incorporación del W. Se analiza que con una proporción de 3% en peso de W, la densidad de sitios básicos es muy similar a la del óxido mixto, es decir se conservó la densidad arriba de 1 $\mu\text{mol g}^{-1}$; es posible apreciar que en los catalizadores que contienen fosforo aumentó la densidad de sitios básicos hasta 3.26 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Tabla 4. Distribución de fuerza y densidad de sitios básicos.

Muestra	Distribución de fuerza de sitios básicos (Área %)				Capacidad de adsorción ($\mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$)	Densidad de sitios básicos ($\mu\text{molCO}_2 \text{ m}^{-2}$)
	Muy Débil (80-250)	Débil (250-380)	Medio (380-450)	Fuerte (450-550)		
ATZ	48	38	6	8	411	1.22
ATZ- 2%W	56	24	8	12	309	0.95
ATZ- 3%W	56	31		13	371	1.12
ATZ- 5%W	58	20	8	14	267	0.83
ATZ- 2%W+P	60	19		21	206	3.26
ATZ- 3%W+P	63	21		16	171	2.97
ATZ- 5%W+P	24	48		28	220	0.72

En la figura 23 vemos los patrones de TPD de CO_2 para el óxido mixto y los catalizadores que contienen tungsteno mostraron señales de desorción aproximadamente a de 225 °C. Para los catalizadores que tienen fosforo impregnado las señales se analizan a 165 °C. En ambos casos estas señales de desorción corresponden probablemente, a CO_2 adsorbido sobre los grupos -OH ubicados en la superficie del material. ATZ con 2% de W + 15% de P, presentó una densidad de sitios básicos de 3.26 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y distribución de fuerza de sitios básicos de 60% correspondiente a sitios muy débiles, 19% de sitios débiles y 21% de sitios fuertes. En cuanto a ATZ con 3% de W + 15% de P, bajó un 9% su densidad de

sitios básicos de $3.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $2.97 \mu\text{mol g}^{-1}$ y presentó una distribución del 63% correspondiente a sitios muy débiles, 21% de sitios débiles y 28% de sitios fuertes básicos. Para el caso ATZ con 5% de W + 15% de P, bajó un 78% su densidad de sitios básicos de $3.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $0.72 \mu\text{mol g}^{-1}$ y presentó una distribución del 24% correspondiente a sitios muy débiles, 48% de sitios débiles y 28 % de sitios fuertes básicos ver figura 24.

La formación de sitios básicos muy débiles se vio favorecida con un porcentaje mayor de tungsteno, más aún en los catalizadores que contienen fósforo. Esto podría ser debido principalmente a las especies oxidadas de tungsteno sobre la superficie del óxido. Todo lo anterior deja ver que el óxido mixto presenta una capacidad de albergar al tungsteno y fósforo dentro de la red cristalina. Esta capacidad es dependiente del tipo de interacciones que forma el tungsteno y fósforo con el óxido mixto y se ve favorecida cuando los materiales son preparados en condiciones ácidas. Al contrario, cuando los materiales son preparados en condiciones alcalinas, la capacidad de albergar al W en la red cristalina disminuye y éste en cierta medida se mantiene sobre la superficie del óxido mixto. Esto concuerda con las observaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido donde se observó baja dispersión en los catalizadores que contienen solo tungsteno sobre la superficie, por el contrario, en los materiales con fósforo; se observa más dispersión.

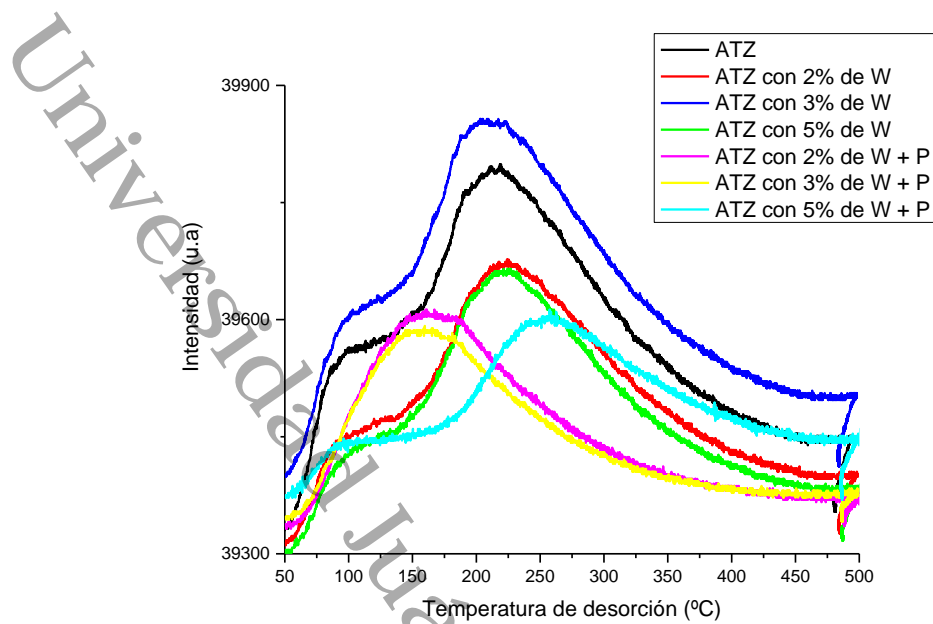


Figura 23. Perfil de TPD de CO₂ del soporte y catalizadores

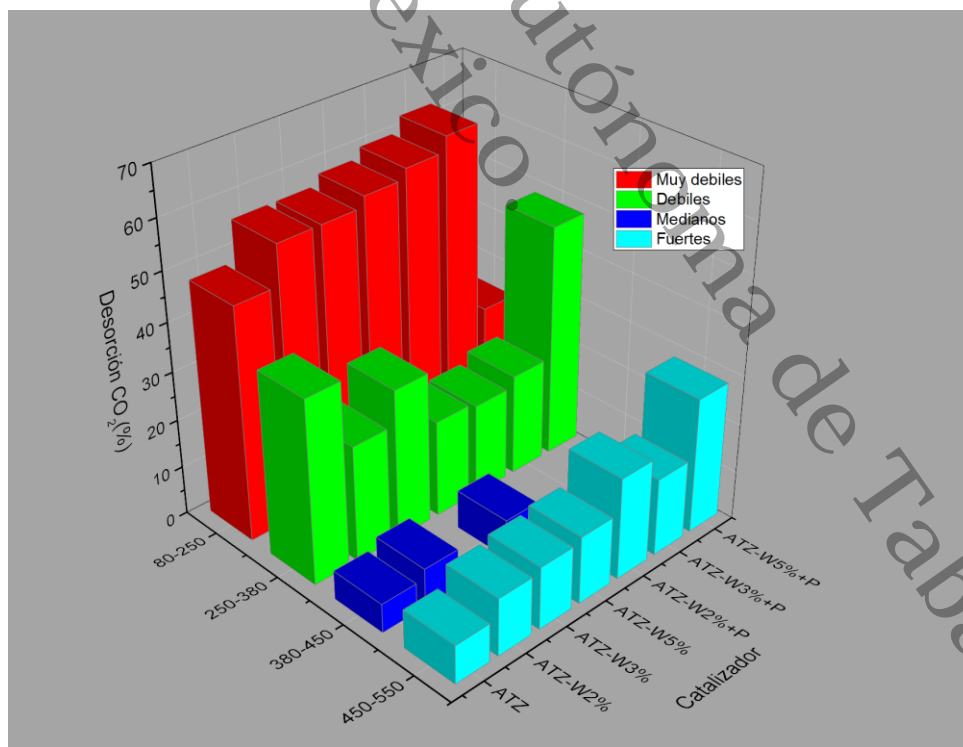


Figura 24. Distribución de fuerzas de sitios básicos del soporte y catalizadores

4. Conclusiones

Mediante el estudio anterior se concluye que a 500°C como temperatura de calcinación fue un parámetro síntesis importante en los materiales del tipo Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂. Se observó que de esta variable dependieron las propiedades fisicoquímicas del soporte sintetizado. Es decir que acorde a las características que se quieran en el material, será la temperatura de calcinación a elegir.

En los catalizadores dopados con tungsteno y fosforo el área específica cambió de 337 a 25 m²/g, su diámetro aumentó de 4 a 13 nm, el volumen también disminuyó, esto se debe a causa de una destrucción en su estructura o por obstrucción de las nuevas especies (formadas por la impregnación) sobre los poros del sólido. Por lo tanto, las propiedades texturales de los materiales son afectadas por la formación de especies debidas a la impregnación, las cuales pueden estar provocando un bloque sobre la porosidad del catalizador.

El análisis por difracción de rayos X no presentó señales de fases cristalinas debido a la temperatura de calcinación (500°C), lo cual indicó que los materiales tuvieron una característica amorfa. Sin embargo, se observan dos señales de la estructura gamma alúmina, la adición del W a diferentes cantidades solo incrementó más su carácter amorfo, que por consecuencia esto aumentó el área específica en los materiales. Aparentemente la adición de tungsteno y fosforo no mostró ningún cambio significativo en los patrones de difracción, lo que indica que ambos se encuentran en fase amorfa sin mostrar un patrón característico, por lo que podemos deducir que W impregnado en ATZ posee una alta dispersión en su superficie

Morfológicamente toda la serie de catalizadores, tienen características similares entre sí, lo cual indica que el método de impregnación vía húmeda resultó adecuado para homogenizar estos materiales. El análisis EDS describe claramente que la cantidad cuantificada añadida fue variada a lo calculado teóricamente. Por lo que concluimos que hay que tener muchos más cuidados al pesar.

La basicidad total de los materiales sintetizados se evaluó midiendo su capacidad de adsorción de dióxido de carbono. Debido a sus características como molécula

(base fuerte y tamaño pequeño), el dióxido de carbono es capaz de interactuar con todo tipo de sitios básicos existentes en la superficie del sólido (fuertes y débiles) y aún con aquellos de alto impedimento estérico. La interacción del dióxido de carbono con la superficie catalítica es un parámetro clave para la comprensión de la basicidad desarrollada por los materiales. La temperatura a la cual desorbe el dióxido de carbono a partir de una superficie es indicativo de la fuerza del enlace adsorbato-adsorbente; entre mayor sea la temperatura de desorción, mayor es la fuerza del enlace entre el sitio básico y la molécula ácida.

En general se puede decir que todos los materiales poseen sitios básicos superficiales de intensidad muy débil, débil, intermedia y fuerte, siendo la cantidad de dióxido de carbono adsorbida una variable dependiente de la temperatura de calcinación para cada material, dado que la basicidad total de los óxidos decrece paralelamente a esta temperatura de calcinación, como resultado de la deshidroxilación de la superficie del material

En el análisis TGA-DSC, simultáneo. El estudio del comportamiento térmico muestra tres diferentes etapas de pérdidas de peso. Las dos primeras etapas comprendidas entre temperatura ambiente y 200°C, corresponden a la eliminación de agua y solventes ocluidos en la red. La tercera y última etapa de pérdida de peso comprendida desde 200°C hasta 500°C, está relacionada con dos procesos diferentes. El primero, atribuido a la combustión de la materia orgánica residual, observándose como cambios exotérmicos. El segundo proceso, está relacionado con posibles etapas de eliminación de agua estructural, así como pérdida de grupos hidroxilo terminales.

En general la pérdida de peso en los catalizadores, se debe principalmente al agua adsorbida en la superficie de los materiales, esta se alcanza hasta antes de los 500°C, lo cual indica que una temperatura de calcinación de 500 °C es suficiente para remover el componente orgánico del material.

A 500 °C los análisis de infrarrojo (FT-IR) realizados en la región de 450 a 4000 cm^{-1} señalan grupos hidroxilo (-OH), estos se deben a la presencia de agua fisisorbida,

agua estructural y alcoholes usados durante el proceso de síntesis. Pequeños hombros encontrados alrededor de los 1400 y 2300 cm^{-1} son característicos de estiramientos C-O-C y C-O, corroboramos la presencia de fosfatos en el material alrededor de 1000 a 1200 cm^{-1} , esta banda cambia o varía su posición en este rango. Este efecto se debe al orden del carácter simultáneo e iónico del enlace entre las especies del metal y el fosfato

El óxido mixto de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 es un material que resultó idóneo para el dopaje con iones de tungsteno y fósforo, considerando que los catalizadores tienen las características como son buena área, acidez solo por mencionar algunas las cuales son acordes para usarlos en alguna reacción para la transformación de biomasa en biocombustible. Este trabajo mostró a un óxido mixto dopado con tungsteno y fósforo del cual se obtuvieron catalizadores modificados con un potencial como catalizador sólido activo para la producción de biodiesel.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Referencias bibliográficas

- [1] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, "RENEWABLES 2010: GLOBAL STATUS REPORT Renewable Energy Policy Network for the 21st Century," 2010.
- [2] GFM, "Estrategia Intersecretarial de los Bioenergéticos," 2010.
- [3] C. Á. Maciel, "mercados actuales y comercio internacional," in *Biocombustibles*, 2009, pp. 63–89.
- [4] E. F. Fuentes Martínez, "Gestión de biocombustibles en México: caso del biodiésel," 2013.
- [5] S. K. Tulashie, P. Kalita, F. Kotoka, O. K. Segbefia, and L. Quarshie, "Biodiesel production from shea butter: A suitable alternative fuel to premix fuel," *Materialia*, vol. 3, pp. 288–294, 2018.
- [6] "Universidad nacional autónoma de México facultad de ingeniería biodiésel a partir de palma de aceite en el transporte mexicano," Universidad nacional autónoma de México, 2014.
- [7] J. M. Á. Marchetti, V. U. Miguel, and A. F. Errazu, "Possible methods for biodiesel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, pp. 1300–1311, 2007.
- [8] D. Y. C. Leung, X. Wu, and M. K. H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification," *Appl. Energy*, vol. 87, no. 4, pp. 1083–1095, 2010.
- [9] C. Cabello, S. Rincón, and A. Zepeda, "Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiésel," *Afinidad*, vol. 74, no. March, pp. 51–59, 2016.
- [10] M. del C. Ortiz Tapia, P. García Alamilla, L. M. Lagunes Gálvez, M. I. Arregoitia Quezada, R. García Alamilla, and M. A. León Chávez, "Biodiesel production from crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq). Ascending path method application," *Acta Univ.*, vol. 26, no. 5, pp. 3–10, 2016.
- [11] M. Gauch, "Evaluación del ciclo de vida de la cadena de producción de biocombustibles en Colombia Energía Sostenible para Colombia," 2012.
- [12] J. M. Esparza Schulz *et al.*, "Caracterización de catalizadores," *Acad. Catálisis México*, p. 407, 2014.
- [13] L. Atanda, A. Shrotri, S. Mukundan, Q. Ma, M. Konarova, and J. Beltramini, "Direct Production of 5-Hydroxymethylfurfural via Catalytic Conversion of Simple and Complex Sugars over Phosphated TiO₂," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 17, pp. 2907–2916, 2015.
- [14] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and

- second generation biofuels: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 2, pp. 578–597, 2010.
- [15] P. Singh and A. Singh, "Production of liquid biofuels from renewable resources," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 52–68, 2011.
- [16] L. D. Gomez, C. G. Steele-king, and S. J. Mcqueen-mason, "Sustainable liquid biofuels from biomass : the writing ' s on the walls," *New Phytol.*, pp. 473–485, 2008.
- [17] L. Å. Reijnders, "Conditions for the sustainability of biomass based fuel use," *Energy Policy*, vol. 34, pp. 863–876, 2006.
- [18] P. Boey, G. Pragas, and S. Abd, "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production : A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 1, pp. 15–22, 2011.
- [19] D. O. E. Go--, *Biodiesel Handling and Use Guide*, (Fifth Edi., no. November. 2016.
- [20] Y. H. Taufiq-yap, H. V Lee, M. Z. Hussein, and R. Yunus, "Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 2, pp. 827–834, 2010.
- [21] A. E. Atabani, A. S. Silitonga, J. Anjum, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, and S. Mekhilef, "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 2070–2093, 2012.
- [22] S. Jain and M. P. Sharma, "Prospects of biodiesel from *Jatropha* in India : A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, pp. 763–771, 2010.
- [23] M. C. Nongbe, T. Ekou, L. Ekou, K. B. Yao, E. Le Grogneq, and F. X. Felpin, "Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst," *Renew. Energy*, vol. 106, pp. 135–141, 2017.
- [24] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production : a review 1," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, pp. 1–15, 1999.
- [25] Z. Wan and B. H. Hameed, "Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 2659–2664, 2011.
- [26] M. Gutiérrez, "Aplicación de materiales porrosos tipo hidrotalcita en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel," 2013.
- [27] J. M. Martín Martínez, *Generalidades Sobre Adsorción Física de Gases y Vapores en Carbones*. 1990.
- [28] S. Acids, "Definition and Classification of Solid Acids and Bases," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 51, no. C, pp. 1–3, 1989.
- [29] J. R. V. Pabón Gelves, Elizabeth; Borja Ordóñez, Sandra Milena; Ordóñez

- Loza, "Síntesis Y Caracterización De Óxidos Mixtos De Sílice-Titania Preparados Por," *Rev. EIA*, vol. 10, no. 1794–1237, pp. 123–132, 2013.
- [30] W. G. Morales, A. Sequeira, E. Chamorro, M. Braga, A. Sobral, and H. De Sousa, "Catálisis heterogenea en la obtención de biodiesel," *Av. en Energías Renov. y Medio Ambient.*, vol. 16, pp. 15–22, 2012.
- [31] M. Gauch, "ciclo de vida del biodiesel en colombia," *Palmas*, vol. 34, pp. 331–344, 2013.
- [32] A. I. Vidal-Benavides, J. C. Quintero Díaz, and I. Herrera-Orozco, "Análisis de ciclo de vida de la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado," *Dyna*, vol. 84, no. 201, p. 155, 2017.
- [33] T. Adsorción, "Isotermas de adsorción-desorción . Porosidad," in *Adsorción, T. (2012). Isotermas de adsorción-desorción . Porosidad. Retrieved from <http://www.uco.es/~iq2sagr/TranspAdsGases.pdf>*, 2012, pp. 1–17.
- [34] L. Samain *et al.*, "Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 217, pp. 1–8, 2014.
- [35] R. H. Lopez, "Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte," in *Adsorción en Sólidos Mesoporosos*, vol. Capítulo 3, 2004, pp. 19–51.
- [36] E. Pabón, S. Borja, O. Javier, and A. Ramirez, "Síntesis Y Caracterización De Óxidos Mixtos De Sílice-Titania Preparados Por Método Sol-Gel Prepared By Sol – Gel Method and Hydrothermal Treatment," *Rev. EIA*, vol. 10, no. 19, pp. 123–132, 2013.
- [37] M. Huang *et al.*, "Preparation of TiO₂-ZrO₂/Au/CeO₂ hollow sandwich-like nanostructures for excellent catalytic activity and thermal stability," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 22, pp. 13472–13482, 2017.
- [38] H. Zou and Y. S. Lin, "Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO₂-ZrO₂ oxides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 265, no. 1, pp. 35–42, 2004.
- [39] C. Liu, Z. Zhou, Y. Huang, Z. Cheng, and W. Yuan, "Support effects on thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al₂O₃ and Co-Mo-Ni/TiO₂-Al₂O₃ catalysts," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 22, no. 4, pp. 383–391, 2014.
- [40] T. Dascalescu *et al.*, "Nanosized Al₂O₃-TiO₂ oxide powder with enhanced porosity obtained by sol-gel method," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 59, no. 2, pp. 125–134, 2014.
- [41] L. E. Tolentino Navarro, R. I. Reyes Santiago, and L. Cedeño Caero, "Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados en Al₂O₃ o Al₂O₃-TiO₂," *Superf. y Vacío*, vol. 28, no. 4, pp. 102–107, 2015.
- [42] J. M. H. Enríquez, L. A. G. Serrano, R. G. Alamilla, and L. A. C. Lajas,

- "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO_2 con fase monoclinica," *Soc. Mex. Cienc. y Tecnol. Superf. y Mater.*, vol. 22, no. 2, pp. 1–9, 2010.
- [43] R. Pérez-Hernández, D. Mendoza-Anaya, M. E. Fernández, and A. Gómez-Cortés, "Synthesis of mixed ZrO_2 - TiO_2 oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x ," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 200–206, 2008.
- [44] L. Kaluža, A. Šurca-Vuk, B. Orel, G. Dražič, and P. Pelicon, "Structural and IR spectroscopic analysis of sol-gel processed $CuFeMnO_4$ spinel and $CuFeMnO_4$ /silica films for solar absorbers," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 61–83, 2001.
- [45] V. V. Ordonsky, V. L. Sushkevich, J. C. Schouten, J. Van Der Schaaf, and T. A. Nijhuis, "Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts," *J. Catal.*, vol. 300, pp. 37–46, 2013.
- [46] S. Qiu, X. Zhang, Q. Liu, T. Wang, Q. Zhang, and L. Ma, "A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM-41 catalysts by co-impregnation," *Catal. Commun.*, vol. 42, no. 3, pp. 73–78, 2013.
- [47] Z. LIU, *Handbook of Thermal Analysis*. 1998.
- [48] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, and J. I. Di Cosimo, "Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts," *Catal. Today*, vol. 63, no. 1, pp. 53–62, 2000.
- [49] A. Azzouz *et al.*, "Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH_3 and CO_2 -TPD measurements," *Thermochim. Acta*, vol. 449, no. 1–2, pp. 27–34, 2006.