

**“Desarrollo de un material mesoporoso sintetizado de
fuentes no convencionales de silicio para la obtención de
biodiésel vía transesterificación homogénea ácida”**

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Doctor en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

M en C Ana Lilia De Jesús Lázaro

Pedro Escobedo Qro., México, 26 de Agosto de 2020



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Subdirector de Posgrado

PICYT – CIDETEQ

Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de la alumna ANA LILIA DE JESÚS LÁZARO una vez leída y revisada la Tesis **“DESARROLLO DE UN MATERIAL MESOPOROSO SINTETIZADO DE FUENTES NO CONVENCIONALES DE SILICIO PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL VÍA TRANSESTERIFICACIÓN HOMOGÉNEA ÁCIDA”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 18 días del mes de agosto del año dos mil veinte.

Dra. Araceli Jacobo Azuara
Presidente

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar
Secretario

Dr. Jorge Noel Gracida Rodríguez
Vocal

Dra. María Yolanda Reyes Vidal
Vocal

Dra. Irma Robles Gutiérrez
Vocal



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Subdirector de Posgrado

PICYT – CIDETEQ

Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial de la alumna ANA LILIA DE JESÚS LÁZARO una vez leída y revisada la Tesis **“DESARROLLO DE UN MATERIAL MESOPOROSO SINTETIZADO DE FUENTES NO CONVENCIONALES DE SILICIO PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL VÍA TRANSESTERIFICACIÓN HOMOGÉNEA ÁCIDA”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 18 días del mes de agosto del año dos mil veinte.


Dr. Fabricio Espejel Ayala


Dr. Jorge Gracida Rodríguez



Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez

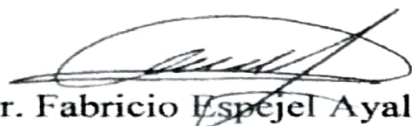
Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

“Desarrollo de un material mesoporoso sintetizado de fuentes no convencionales de silicio para la obtención de biodiésel vía transesterificación homogénea ácida”



M en C Ana Lilia De Jesús Lázaro

ESTUDIANTE



Dr. Fabricio Espejel Ayala



Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez

Pedro Escobedo, Qro., México, Agosto 2020

Agradecimientos

A mi papá[†] que en la dimensión en la que este ahora espero se sienta muy orgulloso, a mi madre que siempre me ha apoyado, mis hermanos con los que siempre eh contado, aunque a veces no ha sido fácil 😊.

CIDETEQ me trajo personas hermosas mis amigos Josué mi compañero y cómplice en este a veces complicado camino :D, Rosalba una amiga y un gran apoyo.

A mis asesores los doctores Fabricio Espejel y Francisco Rodríguez, por su apoyo y paciencia en estos dos años de doctorado, sin ustedes no habría podido terminar mi doctorado.

A todos los amigos y compañeros que de alguna manera contribuyeron en y con mi formación.

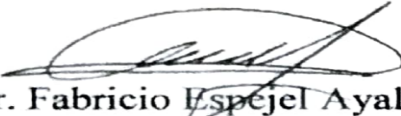
Gracias, gracias, gracias...


“El objetivo de la educación es formar seres aptos para gobernarse a sí mismos, y no para ser gobernados por los demás”

Herbert Spencer



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica bajo la dirección de:


Dr. Fabricio Espejel Ayala


Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez

Índice general

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
2. Biodiésel	5
2.1 Biodiesel en el mundo	7
2.2 Producción de biodiesel vía transesterificación	8
2.3 Generalidades de la catálisis ácida homogénea	8
2.4 Generalidades de la catálisis ácida heterogénea para la transesterificación	9
2.4.1 Transesterificación mediante catálisis ácida heterogénea	10
2.4.2 Mecanismos de reacción	10
2.4.3 Efecto de la relación alcohol: aceite	11
2.4.4 Efecto de la temperatura de reacción	12
2.4.5 Efecto del tiempo de reacción	13
2.4.6 Cinética y mecanismo de la reacción	15
2.4.7 Efecto del tipo y cantidad de catalizador	17
2.5 Generalidades del SBA-15	18
2.5.1 Variables de síntesis del SBA-15	21
2.5.2 Sistemas de síntesis	21
2.5.3 Formación de la mesoestructura	21
2.6 Síntesis de SBA-15	23
2.6.1 Técnicas de síntesis de SBA-15	24
2.6.2 Variables de proceso en la síntesis de SBA-15	25
2.6.3 Otras fuentes no convencionales de silicio y/o aluminio en la síntesis de SBA-15	26
2.6.4 Tipo y cantidad de surfactantes utilizados	27
2.6.5 pH	30

2.6.6 Fuentes de silicio	32
2.7 Estudios de casos del uso del SBA-15 en la producción de biodiesel	37
2.7.1 Estudios de casos de uso de SBA-15 obtenido de fuentes no convencionales para la obtención de biodiésel	38
Justificación	39
Científica	39
Hipótesis	39
Objetivo General	40
Objetivos Particulares	40
3 Materiales	41
3.1 Fuentes de silicio	41
3.1.1 Silicato de sodio industrial	41
3.1.2 Arena común	41
3.1.3 Residuo industrial	43
3.1.4 Surfactante	44
3.2 Métodos	45
3.2.1 Cuantificación de silicio	45
3.2.2 Síntesis de silicato de sodio a partir de arena común y el residuo industrial	46
3.2.3 Síntesis de SBA-15	47
3.2.4 Funcionalización del SBA-15	50
4. Resultados	52
4.1 Caracterización del residuo y arena	52
4.2 Síntesis de silicato de sodio	54
4.3 Difracción de rayos X de los silicatos	56
4.4 Cuantificación de silicio, hierro y aluminio	58
4.5 Medición de la conductividad eléctrica	59

4.6 Resultados de la síntesis del SBA-15	60
4.6.1 Análisis estadístico de la síntesis de SBA-15 con TEOS	61
4.6.2 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio como fuente de silicio	65
4.6.3 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con arena	69
4.6.4 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con el residuo	71
4.7 Resultados de la caracterización del SBA-15	75
4.7.1 Determinación del área superficial y diámetro promedio de poro	75
4.7.2 Resultados de fisisorción de nitrógeno del SBA-15 con TEOS	79
4.7.3 DRX	80
4.7.4 FTIR	81
4.7.5 Espectroscopia Raman	83
4.7.6 Microscopia electrónica de barrido	84
4.8 SBA-15 funcionalizado con MPTMS	86
4.8.1 El uso de un material	86
4.9 Pruebas de conversión de aceite vegetal a biodiesel	88
4.10 Participación del catalizador en la reacción de transesterificación	97
Conclusiones	102
Perspectivas	103
Anexo A	93
Obtención de	93
Biodiesel	93
1. Técnicas de producción de Biodiésel	94
1.1.1 Transesterificación de aceite vegetal utilizando catálisis homogénea	94
1.1.2 Método de fluidos supercríticos	95
1.1.3 Proceso de transesterificación catalizada por enzimas	96

1.1.4 Transesterificación asistida por ultrasonido	96
1.1.5 Membranas	96
1.1.6 Destilación reactiva	97
1.1.7 Catálisis heterogénea	97
2. Catálisis Heterogénea	97
2.1 Catálisis básica	98
Anexo B Técnicas	101
de caracterización	101
1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	102
1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	103
1.2.1 NATURALEZA DE LOS RAYOS X	104
1.2.2 LEY DE BRAGG	105
1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	106
1.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL	107
1.5 Adsorción en materiales mesoporosos	109
1.5.2 Isotermas de adsorción	110
1.5.3 Tipos de isotermas de adsorción	111
1.5.3.1 Tipo I	111
1.5.3.2 Tipo II	111
1.5.3.3 Tipo III	112
1.5.3.4 Tipo IV	112
1.5.3.5 Tipo V	112
1.5.3.6 Tipo VI	112

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Procesos de síntesis de obtención de biodiesel	8
Tabla 2.2 Resumen de la actividad y condiciones de varios tipos de catalizadores heterogéneos ácidos utilizados en la producción de biodiésel	11

Tabla 2.3 Resumen de la influencia de las variables de proceso en la conversión de biodiésel con diferentes catalizadores heterogéneos	14
Tabla 2. 4 Sistemas y estructuras de SiO ₂ mesoporoso	19
Tabla 2.5 Diferentes interacciones entre el surfactante y la estructura inorgánica de las sílices	21
Tabla 2. 6 Variables de proceso que influyen en la síntesis de SBA-15	26
Tabla 2.7 Clasificación y características de los surfactantes	27
Tabla 2.8 Relación entre el parámetro de empacamiento y el tipo de mesoestructura formada	29
Tabla 2.9 Estudios de casos de síntesis de SBA-15 utilizando materiales no convencionales	33
Tabla 3.1 Especificaciones técnicas del meta silicato de sodio	41
Tabla 3.2 Propiedades fisicoquímicas	41
Tabla 3.3 Composición de la arena común determinada por la técnica de electrones dispersados	43
Tabla 3.4 Composición del residuo industrial común determinada por la técnica de electrones dispersados	44
Tabla 3.5 Variables de proceso a las cuales se sintetizó el silicato de sodio a partir de arena común y el residuo industrial	46
Tabla 3.6 Diseño de experimentos 2 ³ para evaluar la combinación de las variables de síntesis de SBA-15	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 4.1 Análisis elemental de las muestras del residuo y arena utilizadas en el proyecto.	52
Tabla 4.2 Diseño de experimentos de la síntesis de silicato de sodio con arena común como fuente de silicio, variando la relación molar de NaOH:arena y la temperatura	55

Tabla 4.3 Resultados de la cuantificación de silicio mediante la técnica de ICP-AES bajo la norma NOM-008-SCFI-2002.	59
Tabla 4.4 Diseño de experimentos 2 ³ , matriz experimental de la síntesis de SBA-15.	61
Tabla 4.5 Izquierda, resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente. Derecha, resultados de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente al diámetro promedio de poro.	62
Tabla 4.6 Resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente.	64
Tabla 4.7 Resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente	65
Tabla 4.8 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio como fuente de silicio	66
Tabla 4.9 Resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente (izquierda) al área superficial (derecha) diámetro promedio de poro	67
Tabla 4.10 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con arena.	69
Tabla 4.11 Variabilidad para el área superficial del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena.	70
Tabla 4.12 Tabla de variabilidad para el tamaño de poro del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena.	71
Tabla 4.13 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con arena.	72
Tabla 4.14 Tabla de variabilidad para el área superficial del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial.	72
Tabla 4.15 Tabla de variabilidad para el tamaño de poro del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial.	73

Tabla 4.16 Comparaciones de valores de área superficial del SBA-15 sintetizado con diferentes fuentes de silicio. SBATEOS: SBA-15 sintetizado con TEOS; SBA5C: SBA- sintetizado con silicato de sodio comercial; SBA5Ar; SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena; SBARe: SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial $\alpha=0.05$.	74
Tabla 4. 17 Resumen del análisis BET del SBA-15(7) funcionalizado con 3MPTMS.	87
Tabla 4. 18 Resultados de la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15/MPTMS	88
Tabla 4. 19 Resultados de la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15/MPTMS.	90
Tabla 4.20 Diseño de experimentos 2^3 para determinar el efecto de los factores experimentales catalizador, relación molar y porcentaje en peso, con SBA-15(34)-PrSO ₃ (1%); material preparado con el residuo industrial	91
Tabla 4. 21 Tabla de ANOVA para la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15(34)-PrSO ₃ (1%); material preparado con el residuo industrial.	92
Tabla 4. 22 Diseño de experimentos 2^3 para determinar el efecto de los factores experimentales catalizador, relación molar y porcentaje en peso, con SBA-15(25)-PrSO ₃ (3%); material preparado con el residuo industrial	93
Tabla 4. 23 Tabla de ANOVA para la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15(25)-PrSO ₃ (3%); material preparado con el residuo industrial.	94
Tabla 4. 24 Resultados de la reacción de transesterificación de aceite de soya para la obtención de biodiésel con SBA-15(25)-Pr-SO ₃ H(1%)	95
Tabla 4. 25 Resultados de la reacción de transesterificación de aceite de soya para la obtención de biodiésel con SBA-15(34)-Pr-SO ₃ H(1%)	95
Tabla 4. 26 Algunos trabajos donde se reporta el uso del SBA-15 en la transesterificación para obtención de biodiesel	96

Tabla 4. 27 Cuantificación de sitios ácidos mediante un método fisicoquímico, determinación de la formación de sales de Cl ⁻	99
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Índice de Figuras

Figura 2. 1 Reacción típica de transesterificación de biodiésel	5
Figura 2. 2 Mecanismo de reacción de un catalizador heterogéneo ácido	10
Figura 2. 3 Esquema de reacción con ayuda de un catalizador	13
Figura 2. 4 Resumen de la influencia de las variables de proceso en la conversión de biodiésel con diferentes catalizadores heterogéneos (continuación).	16
Figura 2. 5 Estructura cristalina de materiales mesoporosos ordenados	19
Figura 2. 6 Representación esquemática de los diferentes tipos de interface de la sílice y el surfactante	22
Figura 2. 7 Esquema de la formación de la meso estructura SBA-15.	23
Figura 2. 8 Interacción entre especies de sílice con porógenos no iónicos	25
Figura 2. 9 Estructura 3D de SBA-15	25
Figura 2. 10 Radio hidrodinámico en la formación de la micela	28
Figura 2. 11 Esquema de un sol con un valor de R pequeño ideal para obtener fibras (arriba), y con un valor de R elevado para obtener monolitos (abajo)	29
Figura 2. 12 Especies predominantes para diferentes valores de pH.	30
Figura 2. 13 Formación de diferentes especies en medio ácido (lado izquierdo) de fuentes orgánicas y en medio básico (lado derecho) de especies inorgánicas	32
Figura 2. 14 Grupos silano típicos en la superficie de la sílice	32
Figura 3.1 Ladrillera común de la comunidad de San Nicolás Tequisquiapan	42
Figura 3.2 Resultados del análisis de electrones dispersados (EDS) realizado al residuo industrial	44
Figura 3. 3 Fórmula condensada del copolímero Pluronic P123	45

Figura 3.4 Esquema de la cuantificación de silicio de los silicatos de sodio obtenidos	46
Figura 3.5 Diagrama de bloques de la síntesis del silicato de sodio a partir de fuentes no convencionales.	47
Figura 3.6 Diagrama de la síntesis del SBA-15	49
Figura 3.7 Metodología de la funcionalización de SBA-15 con 3-mercaptopropil trimetoxi silano (MPTS)	50
Figura 3.8 Proceso general de la funcionalización del SBA-15 con MPTMS (3-mercaptopropil trimetoxi silano)	51
Figura 4.1 Difractograma de la muestra de residuo utilizado.	53
Figura 4.2 Difractograma de la muestra de arena utilizada.	53
Figura 4.3 Resultados de DRX de la síntesis de metasilicato de sodio sintetizado con arena: (a) 550°C, (b) 750°C y (c) 850°C, (d) arena común antes y después del tratamiento con sosa caliente.	56
Figura 4.4 Resultados de DRX de la síntesis de metasilicato de sodio sintetizado a (a) 550°C, (b) 750°C y (c) 850°C, (d) el residuo industrial después del tratamiento con NaOH.	58
Figura 4.5 Extracción de silicio, del tratamiento de sosa en diferentes relaciones molares y a diferentes temperaturas, y la conductividad de las soluciones del reactivo fusión	60
Figura 4.6 Efecto de la interacción de las variables de síntesis de SBA-15.	62
Figura 4.7 Efecto principal de los factores considerados sobre el valor del área superficial de los materiales sintetizados (a). Efecto de las interacciones los factores estudiados sobre el valor del área superficial (b). Efecto principal de los factores considera	63
Figura 4.8 Curva de superficie de respuesta estimada (a) del área superficial, (b) diámetro promedio de poro	64

-
- Figura 4.9 Diagrama de Pareto (izquierda) del efecto de las variables en el área superficial y (derecha) el del diámetro promedio de poro del SBA-15(25) sintetizado con silicato de sodio. 67
- Figura 4.10 Efecto principal de los factores considerados sobre el valor del área superficial de los materiales sintetizados (a). Efecto de las interacciones los factores estudiados sobre el valor del área superficial (b). Efecto principal de los factores considerados sobre el valor del diámetro promedio de poro de los materiales sintetizados (c). Efecto de las interacciones los factores estudiados sobre el valor del diámetro de poro (d). 68
- Figura 4.11 Curvas de la superficie de respuesta del análisis de las variables y el efecto que tienen en el área superficial (izquierda), el diámetro promedio de poro (derecha). 69
- Figura 4.12 Gráfico de cajas y bigotes de los valores de área superficial del SBA-15 sintetizado con diferentes fuentes de silicio. SBA-TEOS: SBA-15 sintetizado con TEOS; SBA5C: SBA- sintetizado con silicato de sodio comercial; SBA5Ar; SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena; SBARe: SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial. $\alpha=0.05$. 75
- Figura 4.13 Isotermas de adsorción de N₂ y distribución del tamaño de poro de las muestras SBA-15(5) y SBA-15(7) sintetizados con TEOS (tetra étil ortosilicato) como fuente de silicio. 76
- Figura 4.14 Isotermas de adsorción de N₂ y distribución del tamaño de poros de las muestras SBA-15(9) y SBA-15(14) sintetizados con silicato de sodio grado industrial como fuente de silicio. 77
- Figura 4.15 Isotermas de adsorción de N₂ y distribución del tamaño de poros de las muestras SBA-15(19) y SBA-15(34) sintetizados con silicato de sodio sintetizado a partir de arena común como fuente de silicio. 78
- Figura 4.16 Isotermas de adsorción de N₂ y distribución del tamaño de poros de las muestras SBA-15(25) y SBA-15(17) sintetizados con silicato de sodio sintetizado a partir de arena común como fuente de silicio 78

Figura 4.17 Isotherma de fisisorción de nitrógeno de la muestra SBA-15(7) sintetizado a 35°C y madurado a 80°C durante 48 h	79
Figura 4.18 Difractogramas de SBA-15 sintetizado con distintas fuentes de silicio	81
Figura 4.19 Espectros de infrarrojo del SBA-15 sintetizado durante 48 horas	81
Figura 4.20 Espectros de infrarrojo del SBA-15 sintetizados con silicato de sodio industrial, durante 48 horas	82
Figura 4.21 Espectros de infrarrojo de SBA-15 sintetizados con arena durante 48 horas	82
Figura 4.22 Espectros de microscopía Raman del SBA-15 sintetizado (a) TEOS y (b) arena común como fuentes de silicio	83
Figura 4.23 Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido del SBA-15(7)	84
Figura 4.24 Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido del SBA-15(14).	84
Figura 4.25 Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido del SBA-15(22)	85
Figura 4.26 Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido del SBA-15(27)	85
Figura 4.27 Espectros de infrarrojo de SBA-15 sintetizados a partir de un residuo industrial, durante 48 horas.	86
Figura 4. 28 Isothermas de adsorción de nitrógeno de SBA-15(7) funcionalizado con 3MPTMS en 1, 3 y 5% en peso	87
Figura 4. 29 Esquema de la formación del SBA-15-Pr-SO ₃ -H ⁺	98
Figura 4. 30 Ilustración de la formación de los sitios ácidos en la superficie del SBA-15	98
Figura 4.31 Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la reacción de transesterificación con SBA-15SO ₃ H como catalizador	100

Tabla A 1. Catalizadores sólidos heterogéneos ácidos	98
Figura B 1. Longitud de onda de acuerdo con su enlace.	103
Figura B2 Espectro de radiación continua	104
Figura B3 Difracción de los rayos X "A" y "D" a un ángulo θ (Y. C. Arango, 2002)	106
Figura B4 Esquema general de microscopio electrónico de barrido [58]	107
Figura B5 Calorímetro típico de uso en la determinación de calorimetría diferencial de barrido.	109
Figura B6 Tipos isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC	111

Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados acerca de la preparación del material SBA-15 utilizando fuentes no convencionales de silicio: una arena común y un residuo industrial con alto contenido de sílice. Este material fue sintetizado vía síntesis hidrotermal utilizando un diseño de experimentos 2^3 para poder encontrar el efecto de las variables en la obtención de la mesoporosidad así como en el control del diámetro promedio de poro. Para poder utilizar las fuentes no convencionales de silicio, primero éste se hizo disponible, para ello fue tratado con sosa caliente a tres diferentes temperaturas y cinco relaciones molares de sosa:arena. La relación entre estas variables se evaluó con un diseño de experimentos 2^3 , es así como se logró la obtención de silicato de sodio, este material fue caracterizado mediante un análisis de rayos X y la cuantificación del silicio en solución. El material que mayor cantidad de silicio presentó es la que se utilizó para la síntesis de SBA-15 la cual se obtuvo mediante la técnica hidrotermal variando el tiempo de maduración y la temperatura de formación del SBA-15. El material obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X, espectroscopia raman, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Laplace (FTIR), determinación del área superficial mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno y la técnica de Brunauer, Emmett y Teller (BET), microscopía electrónica de barrido. Este material fue funcionalizado es decir se le agregó una agente que cumple una función específica la cuál es tener incrementar sus sitios ácidos en los cuales se lleva a cabo la reacción de transesterificación de los ácidos grasos. Es por ello por lo que, se le agregó el compuesto mercapto tri metoxi silano (MPTMS) en tres diferentes porcentajes en peso. Finalmente este material funcionalizado se utilizó en la reacción de transesterificación de aceite de soja.

Abstract

In this work we summary the results about the preparation of the SBA-15 material using non-standard silicon sources: a common sand and an industrial residue with high silicon content. This material was synthesized via hydrothermal synthesis using an experimental design 2^3 to be able to find the variables effect to obtain mesoporous as well as in controlling the average pore diameter. To use unconventional silicon sources, it was necessary to had available silicon. That is why it was necessary to heat the silicon sources with caustic soda at three different temperatures and 5 different molar ratios of caustic soda/sand and caustic soda/industrial waste. The relationship between these variables was evaluated with an experimental design 2^3 , this is how sodium silicate was obtained, this material was characterized by X-ray diffraction analysis and inductively coupled plasma analysis (icp) for the quantification of silicon. The material with the highest amount of silicon was the one that proceeded to the mesoporous SBA-15 synthesis. A series of well-ordered mesoporous silica SBA-15 was prepared under 3 experimental conditions. The effect of the synthesis conditions on the textural and structural properties of SBA-15 was studied using a statistical model built from 2^3 factorial design at two levels. These variables were reaction gel temperature formation (synthesis stage), time and temperature of hydrothermal treatment of the formed gel (aging stage). The materials obtained were characterized by N₂ physisorption for Brenaur, Emmet and Teller (BET) method, x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopes (SEM), raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Then these materials were functionalized with of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) at reflux temperature. Finally, the catalytic activity of the functionalized materials was determined by the transesterification reaction of soybean oil to obtain biodiesel, it was carried out in a flask, varying the temperature and quantity of catalyst. The product mixture was analyzed by means high performance liquid chromatography (HPLC) obtained excellent conversion above 98% in the esterification reaction of soy oil.

Introducción

Biodiésel, una alternativa ante el cambio climático y la seguridad energética

Cada vez es más común escuchar y leer artículos acerca de las consecuencias ecológicas, económicas y políticas de los combustibles fósiles, de las proyecciones futuras, del tiempo que queda para que el combustible fósil se extinga y más importante aún, de cómo el mundo se prepara para ese momento. Es así, como la Comisión Europea en 2019 ha señalado como objetivo prioritario reducir la dependencia del petróleo [1]–[3][4], a través de la incorporación de otras tecnologías, tales como pilas de hidrógeno, biocombustibles, entre otros, y disminuir las emisiones de gases contaminantes.

Respecto a este tema, los países industrializados, en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) están trabajando en reducir las emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero. Dicho acuerdo fue firmado el 11 de diciembre de 1997, en el Protocolo de Kioto [5]. Pero no entró en funcionamiento hasta febrero del 2005 [6]. Este acuerdo, compromete a los países a disminuir las emisiones responsables del calentamiento global (CO_2 , CH_4 , N_2O , HCFC, CFC y HSF_6) y a reducir en al menos 5% la emisión global generada en el año 1990.

Este tratado ha permitido que el cumplimiento de ello incentive el uso y aplicación de energías alternativas. Por ello, los biocombustibles son una de las variables más claras y de mayor potencial frente al uso de diésel de petróleo, gracias a su carácter renovable y de menor impacto ambiental. Sin embargo, surge un tema controversial debido a la interrogante de sí; “se verá afectada la cantidad de suelo para cultivo de alimentos al incrementar la cantidad de cultivo destinado a la producción de biodiésel. Dado que esto supondría un riesgo para la seguridad alimentaria, y un problema de erosión del suelo.

Aunque existen terrenos cultivables de aceites comestibles destinados a producir biodiesel, surge el interés por utilizar aceites no comestibles. India, por ejemplo, tiene más de 90 especies de plantas no comestibles destinadas a generar aceites para la producción de biocombustible [7]. En regiones de Asia, África y América del Sur, es posible encontrar cultivos de *Jatropha*, *Pongamia*, *Karanja* e higuera [8]. Además, está el cultivo de algas y el uso de aceites y grasas residuales [9].

Para mitigar los impactos negativos del uso de suelo para cultivar plantas que puedan generar aceites y este utilizarse en la generación de biodiesel, se ha desarrollado la conversión vía transesterificación, principalmente de grasas y aceites en biodiésel. En específico, se realiza la conversión de grasas y aceites gastados que son considerados como residuos. Esto ha permitido el desarrollo de nuevos catalizadores y técnicas de síntesis para así, incrementar el rendimiento en la reacción de transesterificación y por consiguiente un incremento en la producción de biodiésel [8]. Dentro de los catalizadores más utilizados se encuentra el óxido de calcio (CaO) [10], [11]; no obstante, este catalizador se inactiva de manera rápida por lo que es necesario buscar otros catalizadores más eficientes y estables.

Los materiales mesoporosos a base de silicio han demostrado ser muy eficaces en la obtención de biodiésel, tienen aplicaciones tales como: soporte enzimático, soporte catalítico, y como catalizador [12]. Esto debido a sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas dentro y fuera de sus poros respectivamente. En específico, el material mesoporoso SBA-15 es ampliamente utilizado en diversas reacciones [13] incluido el uso en la producción de biodiésel [14]. Dada la importancia de este material, se han buscado diferentes alternativas tanto para su obtención vía síntesis hidrotermal, como en el uso de fuentes alternativas de sílice, entre ellas destacan las cenizas volantes, arenas comunes, arcillas, entre otros, las cuales tienen una gran cantidad de silicio [15]–[23].

2. Biodiésel

El biodiésel se define como un biocombustible líquido generado a partir de aceites vegetales y grasa animal [24]. La ASTM, define al biodiésel como: metil ésteres mono-alquílicos derivados de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos desde una reacción de transesterificación y que se emplea en motores diésel (Figura 2.1).

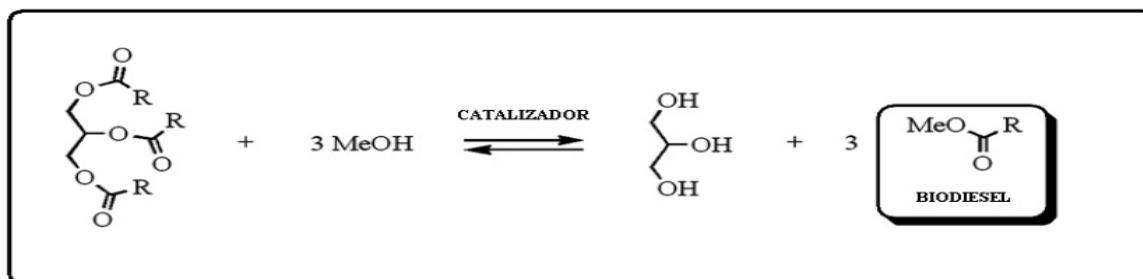


Figura 2. 1 Reacción típica de transesterificación de biodiésel

La materia prima necesaria para producir biodiésel, son los triglicéridos que, junto a un alcohol y un catalizador, generan como productos de reacción metil ésteres (biodiésel) y glicerol. El biodiésel, es considerado el principal sustituto al diésel tradicional, ya sea reemplazando 100% al diésel o utilizándolo en una cierta proporción diésel: biodiésel; por ejemplo: 95% diésel y 5% biodiésel (B5), 80% diésel y 20% biodiésel (B20). Algunas ventajas que tiene el biodiésel son las siguientes [10]:

1. Es un recurso renovable y no tóxico.
2. El biodiésel permite una reducción de las emisiones nocivas a la atmósfera. Tiene un balance neutro al CO₂ porque se consume por fotosíntesis.
3. Bajas emisiones de SO₂. Los compuestos azufrados naturalmente presentes en el diésel son los responsables de la lubricidad de los combustibles de origen fósil. Sin embargo, los compuestos azufrados se caracterizan por ser altamente contaminantes y difíciles de descomponer, por lo que muchas veces el combustible debe disminuir su contenido de azufre de acuerdo con

la regulación permitida. El uso de biodiesel en mezcla con diésel de bajo contenido de azufre permite regular la lubricidad.

4. Disminución considerable en las emisiones de hollín, CO, compuestos policíclicos aromáticos (PAH) y sus derivados, principalmente fenantreno, venzo flúor fenantreno y benzopirenos.
5. Puede ser fácilmente utilizado en mezcla. Hasta 20 % de biodiesel (B20) no necesita cambios en el motor.
6. Permite un buen desempeño del motor.
7. La mayor viscosidad del biodiesel (respecto al diésel), mejora la lubricación dentro de la cámara de combustión del motor, disminuyendo los efectos de roce los que bajan el rendimiento del motor.
8. Seguridad de almacenamiento por un periodo superior a 6 meses, entre 7 y 10 °C. Incluso en climas fríos, puede ser almacenado bajo tierra sin problemas de que cristalice.
9. 90% menos en riesgo de cáncer, según Test de Ames.

Algunas de las desventajas del biodiesel son las siguientes:

1. Mayor costo de producción respecto al diésel. Sin embargo, la evolución de los precios del petróleo podría hacer del biodiesel una alternativa posible a largo plazo [25].
2. Las emisiones de NOx en la combustión de biodiesel son cercanas al 10%, comparado con el diésel convencional. Esto se produce, debido a la alta temperatura que se genera en la cámara de combustión. Estos NOx participan en la creación de smog fotoquímico. Sin embargo, depende de las características del motor y podrían reducirse en al menos un 15% gracias a la recirculación de los gases de escape.
3. Problemas de fluidez a bajas temperaturas. Esto impide su uso en zonas con climas muy fríos; sin embargo, pueden ser incorporados aditivos especiales.
4. Luego de 6 meses de guardado el biodiesel, requiere de antioxidantes.

5. La producción de biodiesel supone extender las zonas cultivadas, lo que implica el mayor uso de pesticidas y fertilizantes.

2.1 Biodiesel en el mundo

El informe de Global Data (empresa especializada en el análisis e investigación de mercados) [26], señala que la producción de biodiesel pasó de 959 millones de litros en 2001 a 15,760 millones en 2009, con un crecimiento anual del 41.9%. Para el 2020 [4], se espera producir 45,291 millones de litros de biodiesel [8]. Esto representa una tasa acumulativa de crecimiento anual del 10.1% entre 2009 y 2020 [5], [9].

Europa ha sido el principal mercado de biodiesel en el año 2009, con una cuota de producción del 49.8 %, seguida por el continente americano (32.8 %) y la región Asia-Pacífico (4.4 %). Sin embargo, Europa ha bajado su producción desde el 2001 considerando la creciente manufactura por parte del continente americano y la zona Asia Pacífico. Los cinco principales productores de biodiesel son: Estados Unidos, Argentina, Alemania, Francia y Brasil. Juntos producen el 68.4 % del total del biodiesel del mundo. Australia es el mayor productor en la región Asia Pacífico, seguido de China e India [10].

En América Latina, Brasil, Argentina y Colombia son los únicos países que Figuran entre los principales productores de bioetanol y biodiesel, según datos del último estudio sobre biocombustibles publicado por la Comisión Económica Para América Latina y el Caribe (CEPAL). Del 100 % de producción en biocombustibles, el 82 % corresponde a bioetanol y sólo el 18% a biodiesel. Brasil es el segundo mayor productor del bioetanol (33.2%) producido en el mundo, luego de Estados Unidos (54.7 %) y el quinto en producir biodiesel (9.7%). Argentina, es el segundo productor mundial de biodiesel (13.1 %), antecedido por Estados Unidos, que es responsable del 14.3 % de la producción mundial [9].

2.2 Producción de biodiesel vía transesterificación

Existen diferentes maneras de obtener el biodiesel. De ellas dependerá la fuente de materia prima, la accesibilidad, los costos, entre otros [27], [28]. Todas ellas tienen en común la transesterificación de los ácidos grasos [29], la Tabla 2.1 resume los principales procesos en la obtención de biodiesel, clasificados en físicos, químicos y biológicos, muestran los principales parámetros de operación y las desventajas que éstos proceso presentan.

Tabla 2.1 Procesos de síntesis de obtención de biodiesel [30]

Proceso		Parámetros de operación				Principal desventaja
		Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	%Conversión	Relación molar alcohol:aceite	
Físicos	Micro emulsión	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	Fluidos supercríticos	280-400	0.27	93.6	42:1	Presión de hasta 45 Mpa
	Sonicación	NA	0.83	99	16:1	Altos costos de purificación.
Químicos	Catálisis homogénea	60	2	90	6:1-120:15	Altos porcentajes de saponificación
	Catálisis heterogénea	60>90<130	2>6<24	99	40:12	Temperaturas superiores al punto de ebullición del alcohol
Biológicos	Procesos enzimáticos	35	24	67	7.5:1	Los altos costos de producción de las enzimas

Otras estrategias de obtención de biodiesel se describen ampliamente en el anexo A [30].

2.3 Generalidades de la catálisis ácida homogénea

El uso de catalizadores ácidos presenta algunas ventajas [30]. De entre ellas destacan las siguientes: (1) muy útil en la transesterificación de grasas con una gran

cantidad de ácidos grasos libres, (2) la conversión se eleva debido a la combinación de dos de las reacciones de síntesis del biodiesel: la esterificación de los ácidos grasos libres contenidos en el aceite y grasas de origen animal y la transesterificación de triglicéridos. De esta manera se incrementa el rendimiento hasta en un 100%. Es decir, bajo condiciones específicas de temperatura, presión y pH se puede alcanzar la conversión total de aceites a biodiesel [26], [31], [32].

2.4 Generalidades de la catálisis ácida heterogénea para la transesterificación

La catálisis ácida homogénea presenta el inconveniente de utilizar ácidos de manera directa que impacta tanto en los equipos como en los residuos generados. Una de las alternativas a este inconveniente es el uso de catalizadores sólidos con carácter ácido. West y colaboradores (2008), mostraron un análisis del uso de catalizadores ácidos heterogéneos desde el punto de vista económico [8]. Este estudio indica que este proceso es más económico que el proceso de fluidos supercríticos, catalizadores homogéneos ácidos y básicos, y los procesos enzimáticos. El estudio destaca que se requiere una inversión baja y sobre todo un tiempo de retorno de inversión a muy corto plazo, no mayor a 5 años. De esta manera comenzó el desarrollo de catalizadores sólidos heterogéneos siendo uno de los mayores retos el desarrollo de materiales mesoporosos con sitios activos accesibles, alta área superficial y sitios ácidos de Brønsted/Lewis [33][34].

Un catalizador heterogéneo es un catalizador dinámico [28], [32], [35], [36]. Esto debido a la dependencia de la estructura con respecto a las condiciones de reacción. Un pequeño cambio en el medio de reacción repercute en un cambio en la morfología de la superficie de reacción, debido a la relación que existe entre el adsorbato, la superficie y la reconstrucción de la superficie de reacción [37]. Como consecuencia de esto la actividad de un catalizador se mide durante el proceso catalítico en una prueba in situ. Es por ello que lo más importante, además de la

síntesis del material, es el descifrar los factores óptimos para el uso del catalizador [14], [31], [38].

2.4.1 Transesterificación mediante catálisis ácida heterogénea

Cuando una superficie ácida reacciona con una molécula básica de Lewis, se forma un enlace coordinado. Los catalizadores ácidos de Lewis favorecen la formación de especies electrofílicas. Son estas las especies que favorecen la velocidad de transesterificación, debido a la cantidad y el tipo, fuerte o débil, de los sitios de Lewis que se forman. Los sitios ácidos fuertes de Lewis favorecen una baja velocidad de desorción que da como resultado una lenta velocidad de reacción de transesterificación [3], [29], [34], [37], [39]–[41].

2.4.2 Mecanismos de reacción

La Figura 2.2 muestra el mecanismo de reacción de un catalizador heterogéneo ácido para realizar la esterificación de ácidos grasos [29], [33].

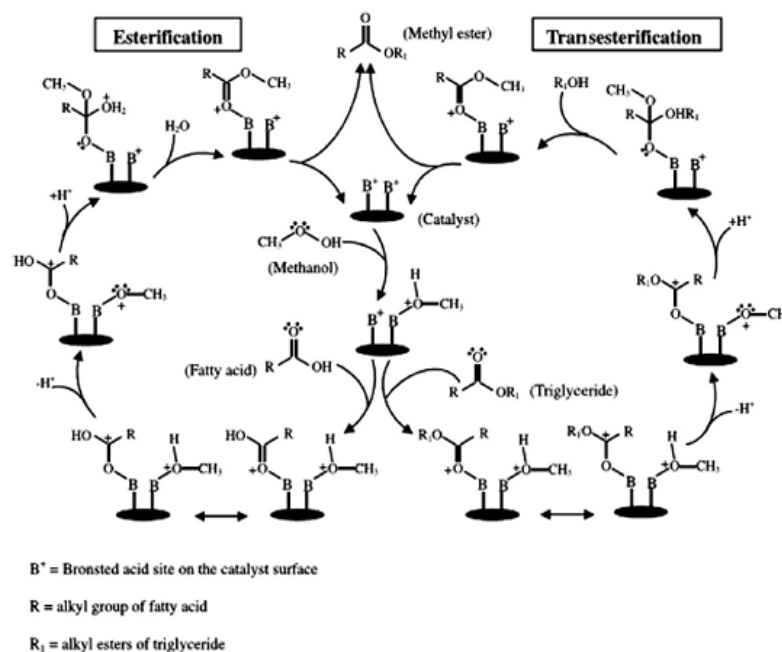


Figura 2.2 Mecanismo de reacción de un catalizador heterogéneo ácido [34]

Se observa la reacción simultánea de esterificación de los ácidos libres y la transesterificación de los triglicéridos con lo que se incrementa hasta en un 10% la producción de biodiesel [31], [42], [43]. Otra de las grandes ventajas del uso de estos catalizadores es la fácil separación del catalizador del medio de reacción. Otras ventajas son la fácil regeneración y reciclaje de los catalizadores ácidos heterogéneos y la reducción de los problemas de corrosión [44].

2.4.3 Efecto de la relación alcohol: aceite

La estequiometría de reacción de transesterificación indica que la relación molar de alcohol y aceite es de 3:1. Sin embargo, la materia prima suele tener un mayor número de ácidos grasos y la temperatura de ebullición de los alcoholes utilizados en la síntesis es cercano a los 50 °C, el cual además es cercano a la temperatura de síntesis. Por lo anterior, es común adicionar una cantidad extra de alcohol para asegurar que la reacción se lleve a cabo. Esta relación de alcohol aceite varía según el catalizador. La Tabla 2.2 resume algunas de estas relaciones molares. En esta Tabla se observa la relación entre el tipo de alcohol, la relación molar y el porcentaje de conversión [35]. El porcentaje de conversión se incrementa al aumentar la relación molar entre el alcohol y el aceite. Aunque son diferentes catalizadores mostrados en la Tabla 2.2, se observa un aumento en la conversión, de aceite a biodiesel, con el incremento de la relación molar del alcohol:aceite.

Tabla 2.2 Resumen de la actividad y condiciones de varios tipos de catalizadores heterogéneos ácidos utilizados en la producción de biodiésel [8], [36]

Catalizador	Parámetros de Operación					
	T (°C)	Relación molar (alcohol: aceite)	Catalizador (% peso)	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	Alimentación
VOPO ₄ 2H ₂ O	150	Metanol (1:1)	2	1	80	Aceite de soya
WO ₃ ZrO ₂	75	Metanol (19.4:1)	NA	20	85	ND
ZnO	300	Metanol (6:1)	3	1	77.5-86.1	Aceite de coco
TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	230	Metanol (12:1)	2	8	86.3 - 90	Aceite de coco
Al ₂ O ₃ ZrO ₂ /WO ₃	250	Metanol (40:1)	4	20	90	Aceite de soya

SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ TiO ₂ /La ³⁺	200	Metanol (15:1)	5	2	95	Aceite de colza
Ar-SBA-15	140	Metanol (20:1)	6	2	90	Aceite de palma
SiO ₂	150	Metanol (6:1)	1.5	5	60	ND
Zirconia	200	Metanol (20:1)	3	5	97	Aceite de girasol

T: temperatura; Cat: catalizador; ND: no disponible.

2.4.4 Efecto de la temperatura de reacción

Normalmente la reacción de transesterificación se lleva a cabo a una temperatura entre 60 y 80°C, esto debido a dos condiciones. La primera es la temperatura de ebullición de los diferentes alcoholes empleados en la reacción. La segunda es la temperatura a la que trabaja el catalizador, es decir la temperatura de activación. A esta temperatura se le conoce como energía de activación que es la energía necesaria para iniciar un proceso. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 así como la Figura 1.3 describen la relación que existe entre la velocidad de reacción y la energía de activación asociada con la temperatura a la cual un proceso se lleva a cabo.

$$-\frac{dP_A}{dT} = rk\theta_A \quad (2.1)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.2)$$

En los sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos básicos la temperatura de reacción está regida más bien por la temperatura de ebullición de los alcoholes empleados y, debido a que la reacción con los catalizadores básicos es exotérmica, el inicio de la reacción es inmediato. Por el contrario, con los catalizadores sólidos esta temperatura dependerá de la energía de activación de la reacción y de la temperatura de trabajo propia del catalizador.

En el caso del SBA-15, este material es estable térmicamente y su energía de activación está por debajo de los 100 °C. Abdullah (2009), indicaron que la temperatura óptima de reacción es de 70 °C con una relación molar de

alcohol:aceite es de 11.6:1, usando metanol como alcohol y obteniendo una conversión del 87% [8],.

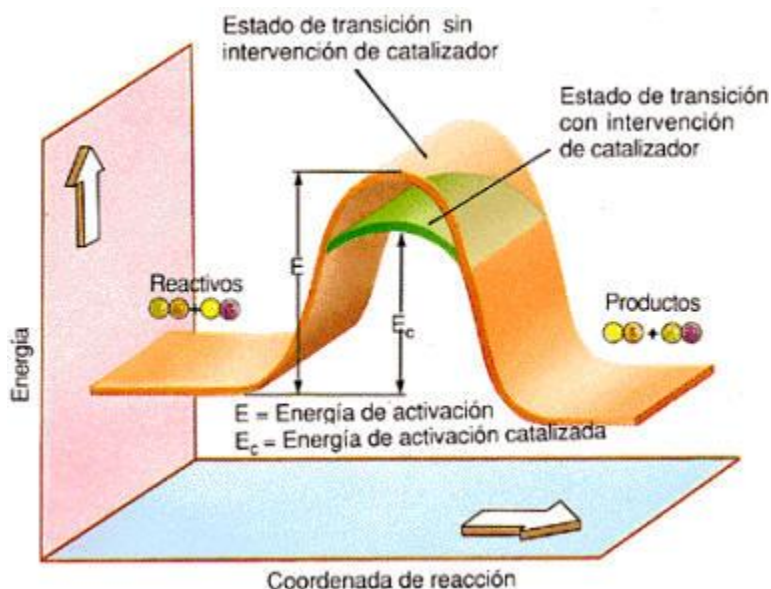


Figura 2.3 Esquema de reacción con ayuda de un catalizador [44]

2.4.5 Efecto del tiempo de reacción

La reacción de transesterificación ocurre a en un intervalo determinado por varios factores, entre ellos el tipo y cantidad de catalizador y sobre todo la temperatura, la cual rige el tipo de reacción que se lleva a cabo [45]. En la Tabla 2.2 se resumen trabajos en los cuales se estudió el efecto de los factores mencionados en la reacción. Se observa que el tiempo de reacción varía desde 1 hasta 96 horas. Sin embargo, es poco funcional mantener una reacción por tiempos prolongados por lo que las conversiones no suelen ser mayores a las de 6 horas. Por lo tanto, la mayoría de las reacciones de transesterificación reportadas concuerdan en un tiempo promedio de reacción a 6 horas. Además, por supuesto que el gasto energético con un tiempo mayor requeriría la disposición de recursos extra. Lo que al final repercutirá en el valor económico de la síntesis de biodiésel.

Tabla 2.3 Resumen de la influencia de las variables de proceso en la conversión de biodiésel con diferentes catalizadores heterogéneos [47][8], [48], [49]

Fuente	Cat.	Concentración [M]	Tiempo de reacción, h	Temperatura de reacción [° C]	Conversión %	Relación molar	Referencia
Aceite de soja	CaO	25	1	-	96	-	S. Semwal, 2011
Aceite vegetal	M(3-hidroxi-2-metil-4-pirina) ₂ (H ₂ O)	-	3	60	93	-	F. Abreu, 2005
Aceite de girasol	CaO/SBA-14	-	5	160	95	12:1	M.C.G. Albuquerque, 2008
Girasol	Zeolita X	4.2	-	60	95.1	-	M. J. Ramos, 2008
Aceite de soja	ETS-10 zeolita	0.03	24	125	90	-	J. G. Suppes, 2004
Aceite de palma	CaO/Al ₂ O ₃	3.5	5	65	98.64	12:1	M. Zabeti, 2009
Residuo minero	Rizopus oryzae	-	96	35	55	1:4	A.V.L.Pizarro, 2003
Aceite de soja	Na/NaOH/γ-Al ₂ O ₃	1	2	60	96	9:1	H.J. Kim, 2004
Aceite de almendra	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	1	1	200	90.3	6:1	J. Kathlene, 2008
Aceite residual de cocina	ZS/Si	3	10	200	98	1:18	K. Jacobson, 2008
Aceite de soja	Lipasa	0.9	6.3	36.5	92.2	3.4:1	S.J. Shieh, 2003
Aceite de palma	CaO/Al ₂ O ₃	3.5	5	65	95	12:1	M. Zabeti, 201

Tabla 2.3 Resumen de la influencia de las variables de proceso en la conversión de biodiésel con diferentes catalizadores heterogéneos (continuación)

Fuente	Cat.	Concentración [M]	Tiempo de reacción, h	Temperatura de reacción [° C]	Conversión %	Relación molar	Referencia
Aceite de colza y soya	Candida lipasa	4	24	30	93	1:3	Y. Watanabe, 2000
Jatropha	Cromobacterium viscosum lipasa	5	8	40	92	1:4	S. Shah, 2004
Aceite de soja	Pseudomonas cepacia lipasa	47.5	1	35	67	1:7.5	H. Noureddini, 2005
Aceite de girasol	WO ₃ /ZrO ₂	3	5	200	97	20:1	G. Sunita, 2008

Cta: catalizador; Conc: concentración.

2.4.6 Cinética y mecanismo de la reacción

La representación de la transesterificación está escrita por la siguiente ecuación [46]:



A partir de la estequiometría de la reacción es posible determinar las distintas relaciones de velocidad de aparición y desaparición de reactivos y productos en función de las coordenadas de reacción como se muestra en la ecuación 2.4:

$$-\frac{r_A}{1} = -\frac{r_{\text{OH}}}{3} = \frac{r_{\text{FAME}}}{3} = \frac{r_G}{1} \quad (2.4)$$

Esta velocidad dependerá de las variables de síntesis de biodiesel (temperatura, relación molar de alcohol:aceite, y cantidad de catalizador) sin embargo, como lo muestra la Figura 2.4, además de la velocidad global de existen la velocidad de

aparición de los tri, di y monoglicéridos. La Figura 2.4 muestra la velocidad de generación de los metil éster de ácidos grasos, la cuál primero se

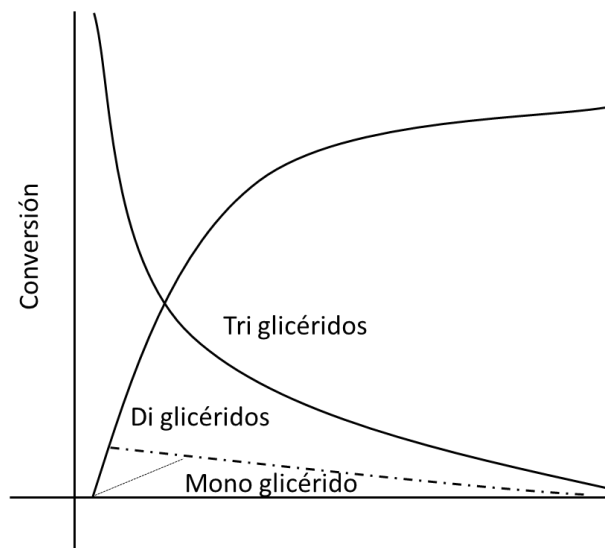


Figura 2.4 Resumen de la influencia de las variables de proceso en la conversión de biodiésel con diferentes catalizadores heterogéneos (continuación)

En primer lugar, se lleva a cabo la generación de los triglicéridos los cuales desaparecen rápidamente para dar lugar a la generación de los diglicéridos, y los monoglicéridos, los cuales tienen una velocidad un poco más lenta. Todas estas ecuaciones se describen de la siguiente manera:

La ecuación (2a) indica la generación de triglicéridos a diglicéridos, la (2b) la reacción de la generación de los diglicéridos a monoglicéridos, y la (2c) la de los monoglicéridos a glicéridos y una molécula ésteres derivados de los metil ésteres de ácidos grasos (FAME)[46].





2.4.7 Efecto del tipo y cantidad de catalizador

Para tratar de contrarrestar los problemas que presentan algunos de los catalizadores alcalinos, en los últimos años se han desarrollado diversos materiales como: zeolitas, óxidos, hidrotalcitas; algunos con carácter alcalino producidos por los metales de tierras raras soportados alrededor de materiales de amplia área superficial.

Semwal y colaboradores (2011) reportan diversos estudios sobre catalizadores sólidos ácidos para la producción de biodiesel [47]. No obstante, también reportan bajas velocidades de reacción y algunas reacciones secundarias limitan sus usos y aplicaciones en la producción de biodiésel.

En la Tabla 1.2 se describen el efecto de la cantidad de catalizador y el tipo, en algunos casos la mayor conversión se logra con una un catalizador de carácter básico como el CaO. Sin embargo, en los catalizadores modificados con algún elemento ácido como alúmina CaO/Al₂O₃ esta concentración de catalizador puede disminuirse entre 3-3.5 logrando conversiones superiores a 98%.

2.5 Generalidades del SBA-15

Los materiales mesoporosos son definidos por la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC) como aquellos materiales con un diámetro de poro de 2-50 nm [48]. Generalmente, los materiales mesoporosos son definidos por las características como “**host**”, el tipo de poro, la composición química y la relación que existe entre los componentes de los sistemas [49]. La preferencia de los materiales mesoporosos se debe a la alta estabilidad brindada por el ordenamiento de su meso estructura [50]. El amplio uso de los materiales mesoporosos se debe a algunas propiedades que otros materiales no poseen tales como:

1. Tamaño y forma bien definidos, con una estrecha distribución del tamaño de poro.
2. Alto ordenamiento de poro o canales, alcanzando un sistema estructural a nivel nanométrico.
3. Tamaño de poro ajustable en un rango de entre 1.3 y 30 nm
4. Se pueden presentar varias estructuras, composiciones y formas de poro.
5. Alta estabilidad térmica
6. Gran área superficial $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$
7. Control de varias morfologías a diferentes escalas desde nanómetros hasta micrómetros.

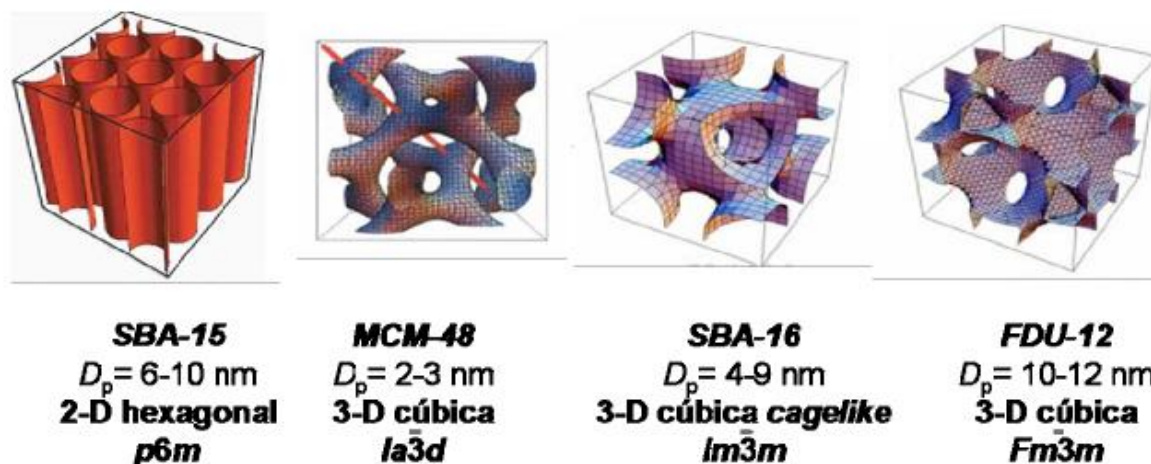


Figura 2.5 Estructura cristalina de materiales mesoporosos ordenados [55]

Tabla 2. 4 Sistemas y estructuras de SiO₂ mesoporoso[56]

Material	Estructura	Tipo de poro
FSM-16	Hexagonal plana	Canales
MCM-41	Hexagonal plana	Canales
MCM-48	Cúbica bicontinua	Canales
MCM-50	Laminar	Bicapa
HMS	Hexagonal desordenado	Canales
MSU	Hexagonal desordenado	Canales
KIT-1	3D desordenada	Canales
SBA-1	Cúbica	2 cavidades
SBA-2	Hexagonal 3D	Cavidades/canales
SBA-3	Hexagonal plana	Canales
SBA-6	Hexagonal 3D	2 cavidades
SBA-8	Rómbica	---
SBA-11	Cúbica	---
SBA-12	Hexagonal 3D	Cavidades canales
SBA-15	Hexagonal plana	Canales
SBA-16	Cúbica 3D	Cavidades/canales

La gran ventaja, es que los materiales mesoporosos tienen grandes área superficial y distribución del tamaño de poro, como se muestra en la Figura 2.5 y en la Tabla 2.4. Los silicatos mesoporosos tienen varios ordenamientos y así, diferentes estructuras de poro, ya sea canales, poros, capas o láminas. Su gran desventaja es que la pared es amorfa y no es ordenada a nivel atómico. Esto se traduce en una baja estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, existen varias estrategias de síntesis para prevenir esta desventaja.

En la síntesis de los materiales mesoporosos intervienen 4 componentes: precursores ya sean orgánicos e inorgánicos, surfactantes, soluciones solventes y un catalizador que puede ser ácido o básico. Así, la formación del material con una estructura y morfología específica dependerá de la interacción de estos 4 componentes.

La síntesis típica de los materiales mesoporosos puede ser dividida en dos estados [51]:

1. La formación del cristal líquido orgánico-inorgánico, resultado del auto ensamblaje de las moléculas del surfactante y las especies inorgánicas las cuales son polimerizables o condensables según la ruta de síntesis. Además, esta mesoestructura tiene una red cristalina con una longitud de celda de rango nanométrico.
2. La remoción del surfactante mediante calcinación a altas temperaturas, o mediante otros tratamientos físicos y químicos, resultando finalmente en la formación de los mesoporos (debido al espacio ocupado por las moléculas del surfactante) en la mesoestructura [52].

2.5.1 Variables de síntesis del SBA-15

2.5.2 Sistemas de síntesis

La síntesis de la mezcla de materiales mesoporosos contienen 4 componentes elementales: precursor inorgánico, surfactante, solvente, y un catalizador ácido o básico. La formación del material con una estructura y morfología específica depende de la delicada relación entre estos componentes. Esta se conoce como: el auto ensamblaje.

2.5.3 Formación de la mesoestructura

2.5.3.1 Mecanismos de interacción entre los componentes orgánicos e inorgánicos

La interacción entre los especies orgánicas e inorgánicas es la clave en la síntesis de los materiales mesoporosos. Cualquier interacción entre las moléculas orgánicas e inorgánicas es factible. Basado en este concepto, Stucky [53] exploró diferentes combinaciones de las interacciones orgánico-inorgánicas, que puede haber en la síntesis de los materiales mesoporosos. La Tabla 2.5 y la Figura 2.4 describen algunas de estas interacciones.

Tabla 2.5 Diferentes interacciones entre el surfactante y la estructura inorgánica de las sílices [56]

Surfactante: S o N Precursor inorgánico: I	Interacción	Ejemplos de estructura
Surfactante catiónico S ⁺ Inorgánico aniónico I ⁻	S ⁺ I ⁻	MCM-41 y FSM-16 (hexagonal) MCM-48 (cúbica), SBA-2 (hexagonal-cúbica)
Surfactante catiónico S ⁺ Contra ión X ⁻ Cation inorgánico I ⁺	S ⁺ X ⁻ I ⁺ fuerza electrostática	SBA-1 (cúbica), SBA-2 (hexagonal-cúbica), SBA-3 (hexagonal)
Surfactante catiónico S ⁺ Contra ión F ⁻ Inorgánico neutral I ⁰	S ⁺ F ⁻ I ⁰	Sílice hexagonal

Tabla 2.5 Diferentes interacciones entre el surfactante y la estructura inorgánica de las sílices (Chemistry of zeolites and related porous materials, 2007), (continuación)

Surfactante: S o N Precursor inorgánico: I	Interacción	Ejemplos (estructura)
Surfactante aniónico S ⁻ Cation inorgánico I ⁺	S ⁻ I ⁺	Alúmina hexagonal, dióxido de titanio hexagonal
Surfactante aniónico S ⁻ Contraión M ⁺ Anión inorgánico I ⁺	S ⁻ M ⁺ I ⁺ fuerzas electrostáticas	AMS-n, óxido de zinc, alúmina
Surfactante no iónico S ⁰ Inorgánico neutral I ⁰	S ⁰ I ⁰ puente de hidrógeno	HMS hexagonal
Surfactante no iónico S ⁺ Contraión X ⁻ Cation inorgánico I ⁺	(S ⁰ H ⁺)X ⁻ I ⁺	SBA-15 hexagonal

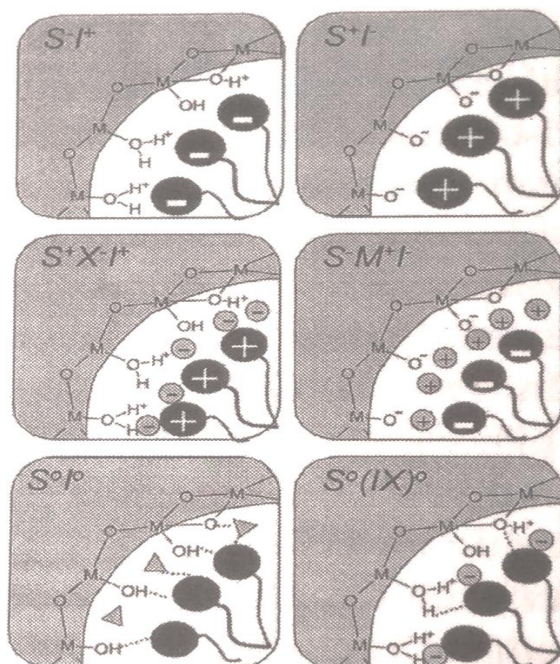


Figura 2. 6 Representación esquemática de los diferentes tipos de interface de la sílice y el surfactante [56]

Además, depende del pH al cual se lleve a cabo la síntesis. En medio básico el ion silicato se comporta como anión. El simple método de síntesis implica el uso

de un surfactante catiónico que organice esos iones de silicio. La interacción S^+I^- es aplicada en la síntesis en medio básico [54][55].

En medio ácido ($pH < 2$), ambos factores cinético y termodinámico deben ser considerados. Primero la velocidad catalizada en medio ácido incrementa la hidrólisis de los alcóxidos de silicio; segundo, las especies químicas en solución son cargadas positivamente formando la especie $\equiv SiOH_2^+$ denotado como I^+ . Finalmente, la velocidad de condensación del enlace siloxano se promueve cerca de la superficie micelar.

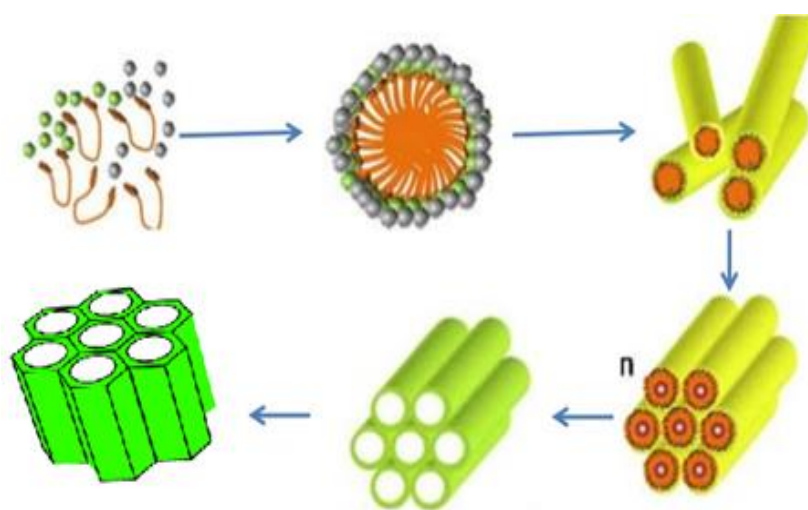


Figura 2.7 Esquema de la formación de la meso estructura SBA-15.

2.6 Síntesis de SBA-15

Desde su descubrimiento en 1992 a la fecha se han desarrollado diferentes maneras de sintetizar los materiales mesoporosos [22], estas técnicas se clasifican en varios grupos: (1) sol-gel y, (2) utilizando una plantilla [56] o agente director, (3) tecnologías asistidas de microondas, (4) técnicas de grabado químico. Con esta técnica, los mesoporos que se obtienen son del tipo hueco es decir, se crean sobre la base diferentes estructuras entre el núcleo y la cubierta de sílice/estructura de esta manera se crean los huecos interiores. Mediante el uso de esta técnica de grabado químico se puede sintetizar sílice mesoporosa

hueca altamente dispersa con un tamaño de poro controlable, que se puede utilizar como un transportador de especies específicas (funcionalización) o algún otro microorganismo, tales como las bacterias debido a su alta capacidad de carga (1222 mg / g). Esta técnica se puede utilizar para preparar diferentes tipos de nanoestructuras heterogéneas de tipo hueco con nanocristales inorgánicos, como: Au, Fe₂O₃, y nanopartículas de Fe₃O₄, como núcleo y sílice mesoporosa como caparazón [22].

2.6.1 Técnicas de síntesis de SBA-15

La síntesis de estructuras mesoporosas funcionalizadas ha llamado la atención en diferentes áreas, debido a las potenciales aplicaciones tales como: ópticas, en adsorción y en catálisis [57]. El SBA-15 es un material mesoporoso hexagonal tridimensional que se sintetiza utilizando surfactantes no-iónicos en medio ácido. La formación de mesoporosidad en la sílice se logra con la adición de surfactantes o agentes porógenos (formadores de poros) presentes en el medio de síntesis [57], [58]. Estos agentes promueven una interacción entre los silicatos libres y el surfactante lo que conduce a la formación de micelas híbridas. La presencia de estas micelas en el medio favorece la condensación de los silicatos presentes dando como resultado un material síliceo formado con un esqueleto orgánico. La remoción del material orgánico se lleva a cabo mediante extracción con solventes no corrosivos o mediante calcinación. El proceso da origen a una estructura sólida porosa basada en un arreglo regular definido por paredes de sílice.

La interacción de los silicatos y el surfactante depende de la fuerza aniónica del surfactante [59]. Esta puede ser electrostática, típica de los surfactantes aniónicos y catiónicos, o inducida por puentes de hidrógeno en forma directa o coordinada cuando están presente iones de mediación en medios ácidos como el Cl⁻, o iones metálicos como Na⁺ en medios básicos. La Figura 2.4 muestra la interacción de la sílice con los surfactantes no iónicos.

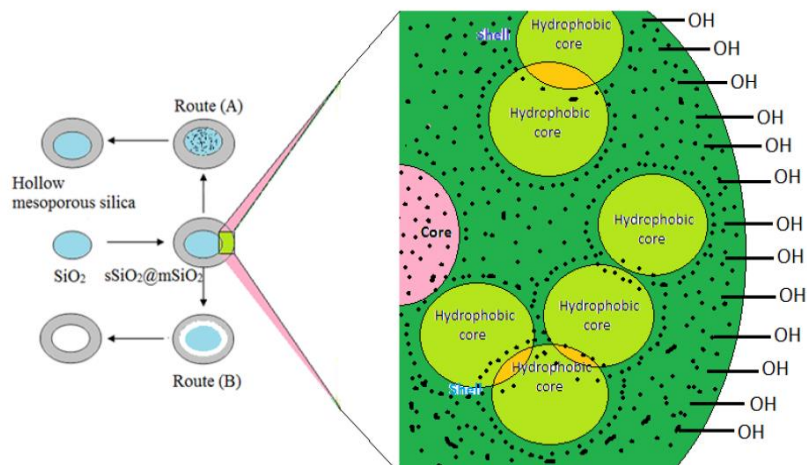


Figura 2.8 Interacción entre especies de sílice con porógenos no iónicos [65] [22]

Estos materiales son muy estables debido a la regularidad de su estructura y al espesor de su pared. En la Figura 2.9 se observa la estructura y formación 3D de SBA-15.

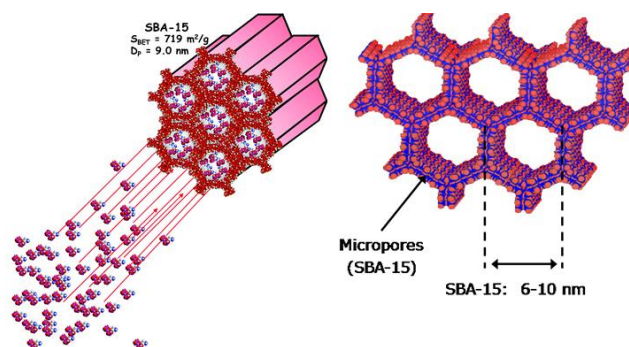


Figura 2. 9 Estructura 3D de SBA-15 [66]

2.6.2 Variables de proceso en la síntesis de SBA-15

El control en las variables de síntesis del SBA-15 es muy importante. En la Tabla 2.6 se describen estas variables.

Tabla 2. 6 Variables de proceso que influyen en la síntesis de SBA-15

Variable	Valores	Referencia
Temperatura de síntesis	35-60 °C	Zhi Bo y colaboradores, 2013
pH	2-5	Guillet y colaboradores, 2017
Tiempo de envejecimiento	24-48 horas	Norhasyimi y colaboradores, 2010
Relación entre la fuente de silicio y el agente porógeno	1-1.75	Guillet y colaboradores, 2017
Temperatura de calcinación	500-750°C	Che y colaboradores, 2011
Fuente de silicio	TEOS, PTOS, MTOS	Norhasyimi y colaboradores, 2010
Otras fuentes de silicio	Residuos industriales	Puputti, 2009

2.6.3 Otras fuentes no convencionales de silicio y/o aluminio en la síntesis de SBA-15

Una de las fuentes de silicio y/o aluminio que se han utilizado en los últimos años son los residuos industriales donde el componente principal es alguno de las formas cristalinas de silicio como silicatos, aluminosilicatos y feldespatos, entre otros [60] [15], [16], [18]–[21], [23], [61]–[63].

Una de estas fuentes es el residuo generado en la producción de sulfato de aluminio empleando caolinita como principal fuente de aluminio. En este proceso se genera un lodo ácido clasificado como residuo peligroso debido a su pH menor a 2 (NOM-052-SEMARNAT-2005). Este lodo tiene un alto contenido de silicio el cual, después de un tratamiento químico, puede ser una fuente de silicio y aluminio en la síntesis de SBA-15 [64]. Puputti 2009 [60], utilizaron el residuo industrial como fuente de silicio en la obtención de SBA-15. El residuo del cual partieron fue proporcionado por la empresa Paroc Oy, la cual se dedica a la fabricación de aislamientos de construcción térmico, contra incendios, acústicos, techos, pisos, de procesos industriales, marinos entre otros. Puputti y colaboradores (2009) indicaron que no es necesario un pretratamiento para utilizar el residuo industrial en la síntesis de SBA-15 obteniendo al final un producto mesoporoso de diámetro de poro promedio de 2.5 nm [65].

2.6.4 Tipo y cantidad de surfactantes utilizados

La plantilla de la mesoestructura está directamente relacionada con la interacción entre la plantilla inorgánica (surfactante) y la fuente de silicio (especies orgánicas e inorgánicas). Estas plantillas guían el proceso de síntesis de los materiales mesoporosos. Estas plantillas son los surfactantes, es decir agentes tensoactivos que poseen una dualidad polar-apolar. Estas sustancias están compuestas de una cadena polar que generalmente contienen heteroátomos como O, S, P, o N, los cuales pueden ser: alcoholes, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, etc, y una cabeza apolar que puede ser un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno. En la Tabla 2.7 se describen algunas características y clasificación general de estas sustancias[66][67].

Tabla 2.7 Clasificación y características de los surfactantes [75][73]

SURFACTANTES		
Aniónicos	Catiónicos	No iónicos
<ul style="list-style-type: none"> • Excelente solubilidad • La repulsión entre los surfactantes aniónicos es mayor que en los catiónicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente solubilidad • Soluble en medios ácidos y básicos • Altamente tóxicos y de elevado precio • Alta concentración micelar 	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente solubilidad • Alta concentración micelar • Soluble en medio ácido/básico • Bajos niveles de solubilidad • Precio accesible

La formación de las micelas se lleva a cabo de la siguiente manera:

Una baja concentración del surfactante favorece el arreglo superficial [68]. Mientras la concentración del surfactante aumenta se favorece el arreglo micelar. Cuando se alcanza la concentración micelar comienza la generación de la micela. El

autoensamblaje puede realizarse en barras para generar matrices de en 2 y 3D [69]. Los diferentes arreglos en los mesoporos se determinan mediante la siguiente ecuación 2.5:

$$g = V/a_0l \quad (2.5)$$

Dónde:

V= volumen total del surfactante hidrofóbico

a_0 = Área del grupo principal hidrófilo efectivo en la superficie micelar.

l=longitud de la cola del surfactante.

El tamaño de las partículas del sol (de la técnica de Sol-Gel) y el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en su interior dependen del pH y de la relación $R_h=(\text{mol H}_2\text{O}/\text{mol Si}(\text{OR})_4)$ conocido como radio hidrodinámico el cuál se representa en la Figura 2.10. Esta es la longitud de la cadena formada. Así, en condiciones ácidas, un valor de $R= 1-2$ da lugar a estructuras poliméricas lineales y, por lo tanto, a materiales más densos (Sakka. 1992). Sin embargo, un valor de $R = 20-50$ da lugar a estructuras más ramificadas como se muestra en la Figura 2.10.

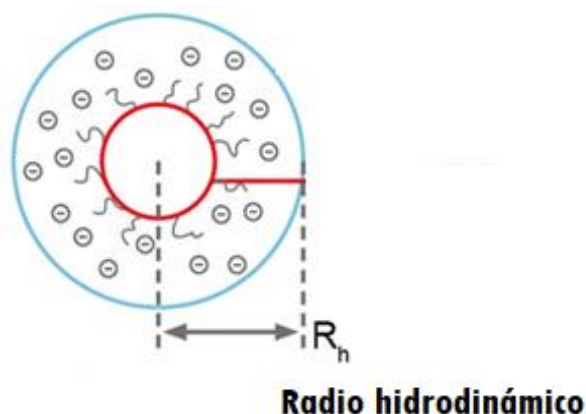


Figura 2.10 Radio hidrodinámico en la formación de la micela

En general, los materiales obtenidos a pH ácido presentan estructuras más ramificadas y por lo tanto más porosas que los obtenidos a partir de soles básicos [70].

A medida que progresan la hidrólisis y condensación de los precursores, aumenta la viscosidad del sol. Cuando las cadenas poliméricas creadas por las reacciones de condensación crecen hasta alcanzar dimensiones macroscópicas en el sol, se forman partículas coloidales que condensan entre ellas para dar lugar a una macromolécula gigante que se extiende por toda la disolución. Esta sustancia se dice que es un gel. Por lo tanto, un gel es una estructura tridimensional continua que encierra una fase líquida en su interior. La solución de los precursores antes de la gelificación se puede moldear con la forma deseada. La Tabla 2.8 muestra la relación de el parámetro de empaquetamiento y la mesoestructura.

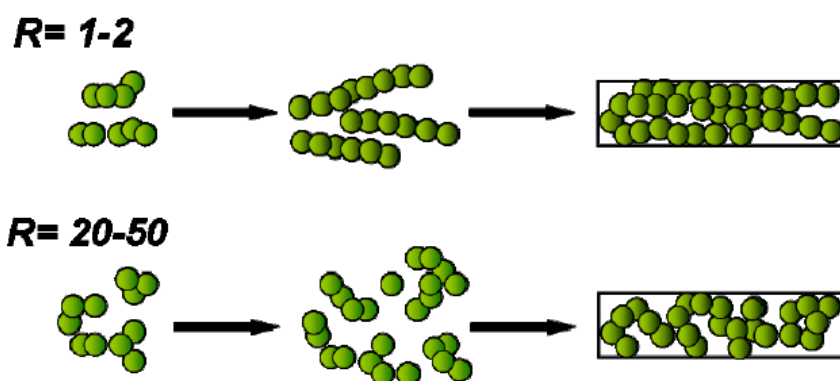


Figura 2.11 Esquema de un sol con un valor de R pequeño ideal para obtener fibras (arriba), y con un valor de R elevado para obtener monolitos (abajo) [78]

Tabla 2.8 Relación entre el parámetro de empaquetamiento y el tipo de mesoestructura formada

Parámetro de empaquetamiento $g = V/l_{ca0}$	Forma micelar	Surfactante	Mesofase

$g < 1/3$	Esférica	Cola única y cabeza grande	SBA-1 (Pm3n) y SBA-2
$g = 1/3 - 1/2$	Cilíndrica	Cola única cabeza pequeña	MCM-41 (p6mm)
$g = 1/2 - 2/3$	3D cilíndrica	Cola única cabeza pequeña	MCM-48(Ia3d)
$g = 1$	Capas	Doble cola y cabeza pequeña	MCM-50 laminar
$g > 1$	Micela reversible	Doble cola y cabeza pequeña	

2.6.5 pH

Además de los surfactantes es importante el pH al cuál se lleva a cabo la síntesis, debido a las especies presentes en los ambos medios. La Figura 2.12 muestra las especies presentes en los valores de pH. Estas especies determinarán la relación entre el surfactante y los iones, como se describió en el apartado 2. Además, el tipo de surfactante en conjunto determinará la forma en la que se forman las micelas y las especies que interactúan para la formación del SBA-15.

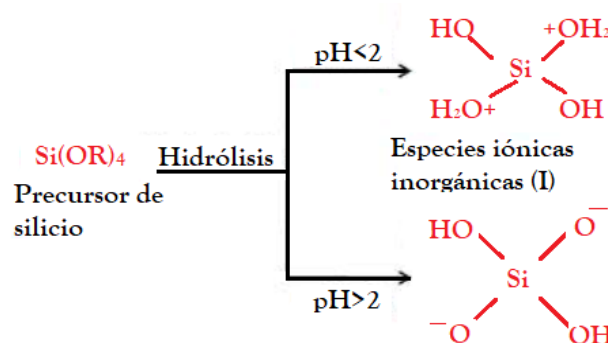
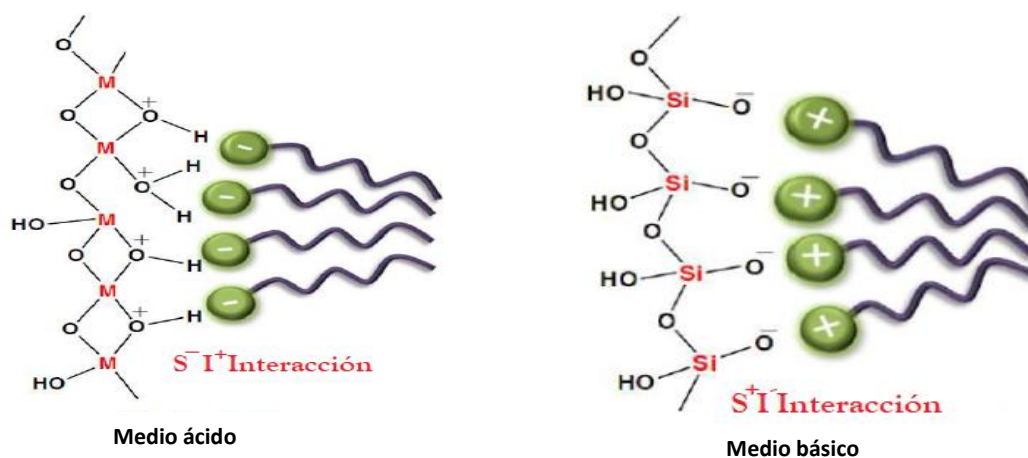


Figura 2.12 Especies predominantes para diferentes valores de pH.

Esta interacción varía con las fuentes de silicio ya sean orgánicas o inorgánicas, así como con el pH al cual se lleve a cabo la síntesis, la Figura 2.12. Estas interacciones repercutirán en la formación final del SBA-15. Ciry Pirez y colaboradores (2018), describieron la influencia del valor de pH en la superficie del SBA-15 y concluyeron que, al incrementar la molaridad de ácido clorhídrico de 1M a 2M [71], se sugiere la duplicación de los grupos silanol en la superficie del SBA-15. Además, un tiempo largo de maduración o gelación bajo condiciones ácidas estabilizadas por los iones Cl^- promueve el medio para aumentar la hidrofobicidad, la porosidad y el carácter hidrófilo en la superficie.

Así es como cobra importancia el valor del pH durante la síntesis pues influye directamente en la formación 2D y 3D del SBA-15, tal como se muestra en las Figuras 2.13 debido a que de ello dependerá el tipo de silanos que se formen en la estructura del SBA-15 como los que se muestran en la Figura 2.14.



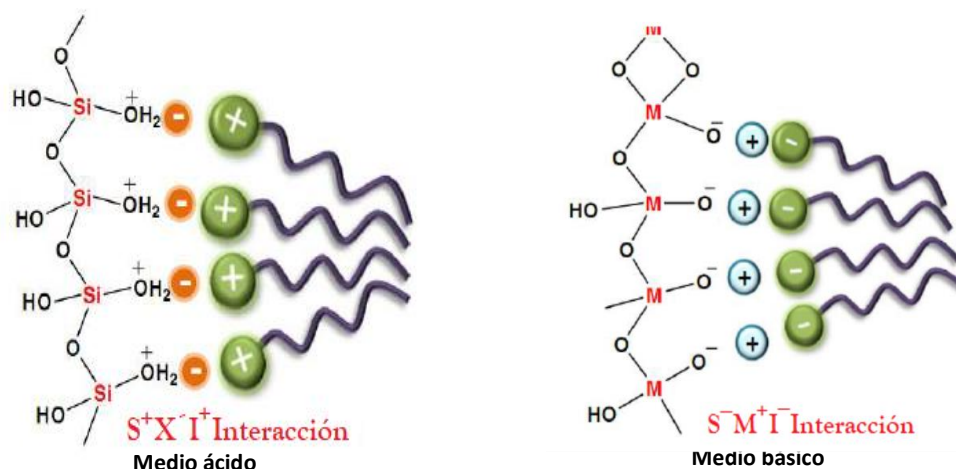


Figura 2.13 Formación de diferentes especies en medio ácido (lado izquierdo) de fuentes orgánicas y en medio básico (lado derecho) de especies inorgánicas

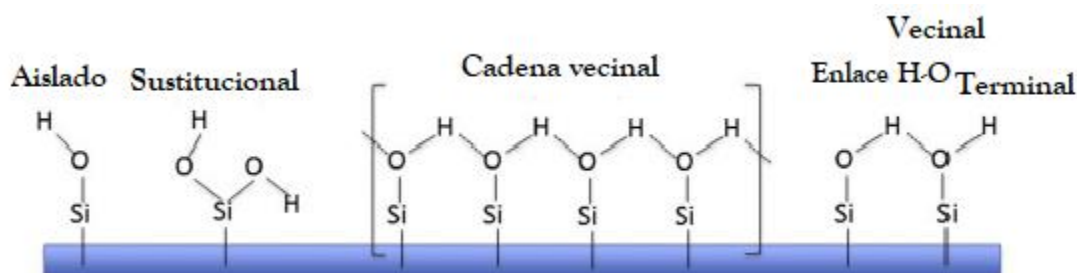


Figura 2. 14 Grupos silano típicos en la superficie de la sílice [79]

2.6.6 Fuentes de silicio

Los materiales mesoporosos son sintetizados a partir de una fuente de silicio. Esta fuente proviene de alguna molécula tanto orgánica como inorgánica. La fuente orgánica mayormente empleada es el tetra etil ortosilicato (TEOS), y el silicato de sodio la fuente inorgánica más común. Sin embargo, y debido a la preocupación de reducir o rehusar los residuos de algunas industrias, se ha optado por utilizar diversos residuos que son considerados como fuentes no convencionales de silicio. En la Tabla 2.9 se muestran algunos estudios en los cuales se han sintetizado materiales como el SBA-15 utilizando esas fuentes no convencionales.

Tabla 2.9 Estudios de casos de síntesis de SBA-15 utilizando materiales no convencionales

Fuente	Impurezas	Activación			Síntesis						Producto		Ref.
		Reactivo	Temp. (°C)	Tiempo (h)	HCl (M)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Surfac.	Calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (h)	Área superficial (m ² /g)	Diám. de poro (nm)	
Ceniza volante Si:A, 3:1	Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, K ₂ O, TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , SO ₃	na	na	na	2	90	72	Plur.- P-123	550	6	483	5.5	Prashant y col. 2001
Cascarilla de arroz SiO ₂	na	na	na	na	4	100	24	Plur.- P-123	500	6	330-630	6.5- 9.5	Chareonpanich y col. 2007
Ceniza volante	Ca, Na, K, Fe	NaOH	550	1	2	100	72	Plur.- P-123	550	24	512-746	8.5-8.8	Govindasamy y col. 2009
Ceniza volante	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, MnO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , LOI	NaOH (1:1.2)	550	1	2	100	72	Plur.- P-123	550	24	700	6.1	Govindasamy y col. 2009
Cascarilla de arroz	na	NaOH (4:1)	na	na	0.1	100	24	Plur.- P-123	600	5	955	6.5	Jullaphan y col. 2009

Tabla 2.9 Estudios de casos de síntesis de SBA-15 utilizando materiales no convencionales (continuación)

Fuente	Impurezas	Activación				Síntesis					Producto		Ref.
		Reactivo	Temp (°C)	Tiempo (h)	HCl (M)	Temp (°C)	Tiempo (h)	Surfac	Calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (h)	Área superficial (m ² /g)	Diám. de poro (nm)	
Cascarilla de arroz	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, K ₂ O, Na ₂ O, TiO ₂ , MnO, P ₂ O ₅	na	na	na	1.6	100	24	Plur.-P-123	500	6	712	5.82	Margandan y col. 2010
Residuos de mina	MOx	na	105	2	2	90	24	Plur.-P-123	550	6	448-661	5.1	Muge Sari y col. 2015
Arcilla natural (China)	Cs, Rb, Li, Na, K, Mg, Ca, Cl	KOH	500	2	2	110	24	Plur.-P-123	400	6	316	8.2	Chinyan Sun y col. 2015
Cascarilla de arroz	na	na	na	na	2	100	48	Plur.-P-123	550	6	1095	7.7	Siraprapa Pimprom y col. 2015
Residuos de mina	K ₂ O, Fe ₂ O ₃ , CaO	NaOH(1:1.2)	550	1	2	90	24	Plur.-P-123	550	4	205-815	5.01-6.51	Seongmin g Kima y col. 2015

Caña de azúcar	CaO, MgO, SO ₃ , Al ₂ O ₃ , Cl, Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, MnO	Etanol, Acetato de calcio	na	na	2	85	16	Plur.-P-123	na	na	632	6.23	Arumugam A. y col. 2015
----------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------	----	----	---	----	----	-------------	----	----	-----	------	-------------------------

Temp: temperatura; Surfac: surfactante; Plu.-P-123: Pluronic P-123.

En la Tabla 2.6 se muestran diversos estudios de síntesis del material mesoporoso SBA-15. En todos los estudios se utilizó como surfactante el Pluronic P-123. Además, la síntesis se llevó en dos etapas. En la primera se realizó una activación de los precursores del material la cual consistió en la activación, principalmente de la fuente de silicio. Esta etapa consistió en el tratamiento térmico de la fuente de silicio utilizada en cada estudio[72].

Posteriormente se realizó la incorporación de los precursores del SBA-15. Esta etapa es similar a la etapa de envejecimiento utilizada en la síntesis de zeolitas [73]. En esta etapa se genera la solubilidad del silicio y la formación de especies de este mismo elemento a un pH bajo. Este pH se debe a la incorporación de HCl que, en promedio, se utilizó una concentración de 1.97 M. Esto a su vez corresponde con la concentración común de 2 M de HCl presentada en la Tabla 2.9. La temperatura de tratamiento hidrotérmico fue en promedio de 96.8 ° C lo que también casi coincide con 100 °C, recurrente en la tabla 2.9. Por otro lado, el tiempo de síntesis fue de 38.5 horas siendo el tiempo promedio de 24 horas el que se reporta al tratamiento hidrotérmico.

Una vez finalizado el tratamiento hidrotérmico y de haber realizado el lavado del producto, se procede a remover el surfactante. En los estudios mostrados en la Tabla 2.2 la remoción del Pluronic P-123 se realizó mediante calcinación a una temperatura promedio de 530 ° C con un tiempo promedio de 9.3 h, aunque, para este último parámetro, la moda fue de 6 horas.

Los anteriores parámetros mostrados en la Tabla 2.6 son útiles para establecer las condiciones de síntesis del material SBA-15 en el presente estudio. Por lo anterior, estos datos se utilizarán como referencias para plantear los diseños experimentales.

2.7 Estudios de casos del uso del SBA-15 en la producción de biodiesel

En la Tabla 2.10 [74][7], [13], [16], [56], [75]–[87][83] se describen algunos de los estudios reportados en la producción de biodiésel utilizando como catalizador el SBA-15 funcionalizado con grupos sulfónicos, o grupos arilos.

Catalizador	Condiciones de reacción					Rendimiento	Referencia
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Concentración (wt%)	Relación molar de alcohol:aceite	Materia prima (aceite)		
Ar-SBA-15	140	2	6	20:01	Palma	90	Pesaresi y col., 2009
Al/SBA-15	70	2		16:01		90	Thala y col., 2017
SBA-15-Pr-SO ₃	190	0.3	5	06:01	Soja	58	Zuo y col. 2013
SBA-15-Pr-SO ₃ H	85	2	10	20:01	Palma	88	Mbaraka y col. 2005
SBA-15-Pr-SO ₃ H-R	85	2	10	20:01	Palma	84	Mbaraka y col. 2005
PrSO ₃ H-MM-SBA-15	60	6	0.3	30a1	Palma	55	Dhainaut y col. 2010

Temp: temperatura; Conc: concentración.

Otros usos de SBA-15 en la producción de biodiésel es como soporte de algunas enzimas como la lipasa en el proceso descrito por A. Arumugam [16]. En la Tabla 2.10 se describen las condiciones de reacción para la síntesis de biodiesel. Por ejemplo la mayor conversión que es del 90% descrito por Thala y colaboradores (2017), bajo las siguientes condiciones: relación molar de alcohol:aceite de 16:1, con una concentración de catalizador del 6 wt% a una temperatura de 70°C, un tiempo de 2 horas. Por el contrario, en la Tabla 2.1 se describen las condiciones de síntesis con el mismo porcentaje de rendimiento del 90% pero; utilizando un catalizador heterogéneo básico de lantano soportado en una mezcla de Zr/Ti. Las condiciones que se utilizaron con este catalizador fueron temperatura de síntesis de 250°C, una relación molar de alcohol:aceite de 40:1, con un porcentaje de catalizador de 4 % en peso, un tiempo de 20 horas y utilizando aceite de soja. Así

pues, como podemos observar el uso de SBA-15 ha sido ampliamente utilizado en la producción de biodiésel obteniéndose incluso mejores resultados que con catalizadores de carácter básico como el CaO[8].

2.7.1 Estudios de casos de uso de SBA-15 obtenido de fuentes no convencionales para la obtención de biodiésel

Talha y colaboradores, 2017 [88], presentan los resultados de la síntesis de materiales mesoporoso enriquecido con aluminio Al, esto con el objetivo de incrementar la acidez del material mesoporoso. Se evaluaron las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en tres relaciones molares 50, 75 y 100 la adición del aluminio fue realizado post síntesis de SBA-15, describen que esta funcionalización post síntesis promovió que los átomos de aluminio Al se incorporarán dentro de la estructura hexagonal del SBA-15, este aluminio depositado definitivamente afecta la superficie. Esta adición de aluminio en la superficie y estructura del SBA-15 exhibe propiedades ácidas de Brönsted con una actividad interesante en la reacción de transesterificación de aceite de soja para la obtención de biodiesel, obteniendo una actividad superior al 90%. Otras de las aplicaciones del SBA-15 debido a sus propiedades, es la de su uso como soporte ya sea soporte catalítico o como lo mencionan Arumugam y Ponnusami (2013) [78], describen el uso del SBA-15 como soporte de la enzima lipasa. La fuente de silicio con la cual se sintetizó el material fue caña de azúcar, debido a que tiene un alto contenido de silicio, este material se sintetizó mediante la técnica descrita por Zhao [89]. Para poder tener el silicio de la caña de azúcar disponible, se mezcló con sosa en una relación molar de 1:1.2 y calentada a 450°C. Finalmente, la actividad enzimática del material fue muy buena por encima del 95% de rendimiento de los ésteres metílicos derivados de los ácidos grasos, con una relación molar de metanol:aceite de 6:1. El reporte de éstos y otros trabajos describen al SBA-15 como un buen catalizador para uso en la transesterificación de aceite y como posible método de obtención de biodiésel.

Justificación

La corrosión excesiva en el material y equipo utilizado en la obtención de biodiesel mediante catálisis homogénea con sosa, la saponificación y la purificación del biodiésel para evitar la corrosión de los motores, plantean el desarrollo de nuevas tecnologías que eviten estos problemas para hacer más competitivo con respecto al diesel de petróleo. Para ello se promueve el desarrollo de un material que cumpla con estos requisitos agregando además la posibilidad de disminuir sus costos de producción utilizando fuentes no convencionales. Es por ello por lo que en este trabajo se propone el desarrollo de un material sólido mesoporoso de silicio sintetizado a partir de arena y un residuo de caolín para su uso como catalizador en la producción de biodiesel.

Científica

El desarrollo de materiales utilizando fuentes no convencionales implica un cambio en la química de la superficie, es por ello por lo que es importante evaluar si estas propiedades mejoran o disminuyen la actividad catalítica. Debido a esto es sumamente importante establecer el efecto de las variables que intervienen en la síntesis del material mesoporoso así como, en la síntesis del biodiesel.

Hipótesis

Es posible sintetizar un material mesoporoso tipo SBA-15 con silicio proveniente arena común y un residuo industrial con alto contenido de silicio. Este material puede ser funcionalizado, y puede ser utilizado en la transesterificación de aceite de soja para la obtención de biodiésel, además se podrá alcanzar una conversión del 90%, como el reportado para este tipo de catalizadores de este tipo sintetizados con fuentes de silicio grado reactivo.

Objetivo General

Desarrollar un catalizador de SBA-15 funcionalizado, sintetizado a partir de fuentes no convencionales, que permita obtener una conversión y eficiencia, en la reacción de transesterificación de aceite vegetal del 80%.

Objetivos Particulares

- Desarrollar el método de síntesis del material mesoporoso SBA-15 a partir de fuentes no convencionales.
- Caracterizar las propiedades texturales, cristalinas y morfológicas del SBA-15 sintetizado de fuentes no convencionales.
- Evaluar las condiciones de preparación del catalizador SBA-15-SO₃ que permitan una alta conversión y eficiencia en la reacción de transesterificación de aceite vegetal.

3 Materiales

A continuación, se describen los materiales y la metodología que se utilizaron en el desarrollo del material mesoporoso de silicio.

3.1 Fuentes de silicio

La fuente inorgánica de silicio se obtuvo de tres fuentes diferentes:

3.1.1 Silicato de sodio industrial

El silicato de sodio que se utilizó fue de la marca silicatos de la marca silicatos y derivados S.A. de C.V., con el número icsc: 0359, en las Tablas 3.1 y 3.2 se describen sus características y especificaciones.

Tabla 3.1 Especificaciones técnicas del meta silicato de sodio

Parámetro	Especificación
Na ₂ O %	28-30
SiO ₂	27.8-29.2

Tabla 3.2 Propiedades fisicoquímicas

Parámetro	Especificación
% Blancura	>80
Tamaño de partícula (malla 16-30)	>90
Densidad aparente (g/cc)	0.80-0.97
Fe (ppm)	<200
Valor de pH (solución al 1%)	12-13
Pérdida por ignición	42-44%
Punto de fusión	72.2°C
Insoluble en agua	<0.05

3.1.2 Arena común

La arena común fue obtenida de la comunidad de San Nicolas en el municipio de Tequisquiapan Querétaro (Figura 3.1). El material de estos ladrillos es arcilla roja;

esta clase proviene generalmente de un depósito marino formado por restos de materiales calcáreos y ferrígenos, polvo volcánico, restos de esponjas silíceas, entre otros. El color rojizo proviene por lo común de sus componentes férricos. Se ha encontrado que estos depósitos son muy extensos, y cubren hasta el 60% de la superficie marina correspondiente con la descripción del origen y desarrollo del Bajío. El basamento lo constituyen rocas depositadas en un arco volcánico marino del Cretácico Inferior (Lapierre y col., 2013)[90].



Figura 3.1 Ladrillera común de la comunidad de San Nicolás Tequisquiapan

La caracterización de la arena común se llevó a cabo mediante dos técnicas, difracción de rayos X, obteniéndose el difractograma de la Figura 3.2, en este observamos un único pico en el ángulo $2\theta=27.8$ correspondiente al óxido de silicio, y la técnica de electrones dispersados (EDS) para determinar la composición, los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Composición de la arena común determinada por la técnica de electrones dispersados

Elemento	Porcentaje en Peso	Porcentaje atómico
O	49.19	61.04
Si	34.61	24.46
Al	7.36	5.42
K	5.37	2.73
Na	1.1	0.96
Fe	0.95	0.34
Ca	0.84	0.42
Mg	0.5	0.41
Relación Si:Al=4.7		

3.1.3 Residuo industrial

El residuo industrial se obtuvo de la empresa mexicana SIDESA, la cual produce caolín. Este material es una arcilla producto de la descomposición de rocas feldespáticas. Se trata de un silicato de aluminio hidratado cuyo componente principal es la caolinita, con fórmula $2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Tiene una amplia aplicación en diversas industrias, su consumo a nivel mundial en el 2013 fue de aproximadamente 24.8 millones de toneladas métricas, siendo los Estados Unidos, Inglaterra y China los mayores productores de este material.

En México existen importantes yacimientos en Veracruz, Guanajuato, e Hidalgo. En estos yacimientos se realiza un proceso de lixiviación ácida para reducir los óxidos de hierro y de esta manera blanquear las arcillas contaminadas, seguido de un proceso de floculación con un surfactante hidrófobo en la solución de caolín el cual se remueve por acción de un burbujeo con aire para así poder eliminar las impurezas. La Tabla 3.4 y la Figura 3.2 muestran la composición química de este residuo obtenido mediante la técnica de electrones dispersados (EDS).

Tabla 3.4 Composición del residuo industrial común determinada por la técnica de electrones dispersados

Componente	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Si	42.06	86.98
Al	2.97	6.13
S	0.86	1.78
Na	0.32 0.65	
Ti	0.41	0.86
K	0.32	0.67
Fe	1.42	2.94
Relación Si/Al=14.16		

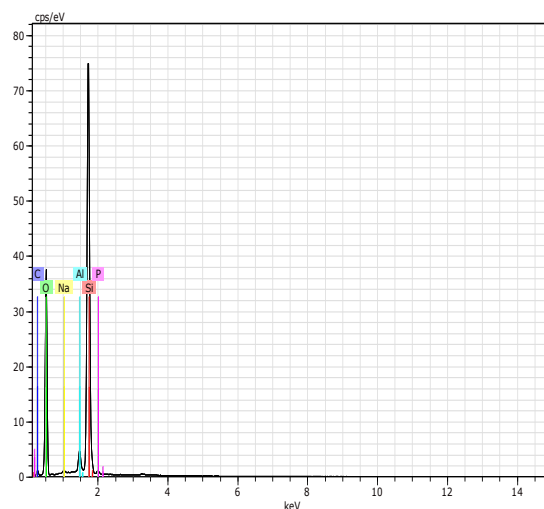


Figura 3.2 Resultados del análisis de electrones dispersados (EDS) realizado al residuo industrial

3.1.4 Surfactante

Los surfactantes o tensioactivos son moléculas anfifílicas, con al menos un grupo polar como cabeza hidrófila y un grupo apolar como cola hidrófoba, ambos bien diferenciados. El que se utilizó en el desarrollo del material mesoporoso, fue el

Pluronic P123, Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), marca Sigma Aldrich con el número cas: 9003-11-6.

Cuya fórmula se describe en la imagen 3.3.

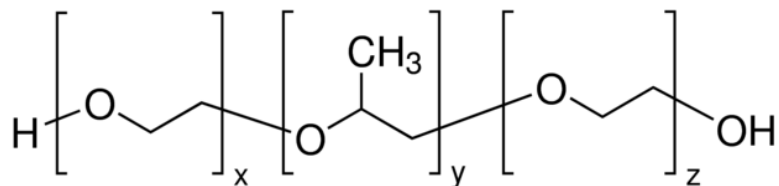


Figura 3. 3 Fórmula condensada del copolímero Pluronic P123

Este surfactante es soluble en soluciones acuosas ácidas de pH <2. Los otros reactivos se describen en el apartado correspondiente [58].

3.2 Métodos

3.2.1 Cuantificación de silicio

La cuantificación de silicio y aluminio se llevó a cabo mediante la técnica de espectrometría acoplado a masas (ICP), para ello, primero se disuelven 0.5 del material obtenido en 25 mL de agua, se filtra y se conserva el líquido sobrenadante. Se le agrega la cantidad necesaria de ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH=2, para la estabilización y conservación de la muestra, tal como se muestra en la Figura 3.4. El análisis de este material fue realizado en el laboratorio de servicios de análisis químicos de CIDETEQ, de acuerdo con las normas ISO 9001-2015, IMNC-RSGC432, NOM-008-SCFI-2002

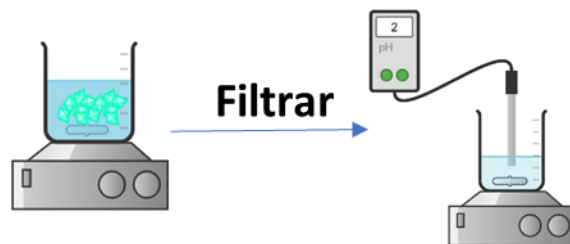


Figura 3. 4 esquema de la cuantificación de silicio de los silicatos de sodio obtenidos

3.2.2 Síntesis de silicato de sodio a partir de arena común y el residuo industrial

La síntesis de silicato de sodio a partir de arena se describe en la Figura 3.5, primero se procesó por molienda y tamiza la arena para que este homogénea. La malla que se utilizó fue la malla 300; el mezclado debe ser vigoroso y la mezcla con NaOH debe utilizarse guantes y protección en la cara debido al desprendimiento de vapores. Una vez homogénea la mezcla se procede al calentamiento. En la Tabla 3.5 se describen las temperaturas, tiempos, y relaciones molares de NaOH:arena. La síntesis de silicato de sodio a partir del residuo industrial sigue el mismo procedimiento a excepción del tamizado debido a que el residuo industrial es un polvo por lo que esta operación no es necesaria. De igual manera las variables de síntesis se describen en la Tabla 3.5 y en la Figura 3.5 ya que fueron las mismas que las que se utilizaron con la arena.

Tabla 3.5 Variables de proceso a las cuales se sintetizó el silicato de sodio a partir de arena común y el residuo industrial

Muestra	Relación Sosa:Arena	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	1.1	550	1
2		650	1
3		750	1
4	1.2	550	1
5		650	1
6		750	1

7	1.3	550	1
8		650	1
9		750	1
10	1.4	550	1
11		650	1
12		750	1
13	1.5	550	1
14		650	1
15		750	1

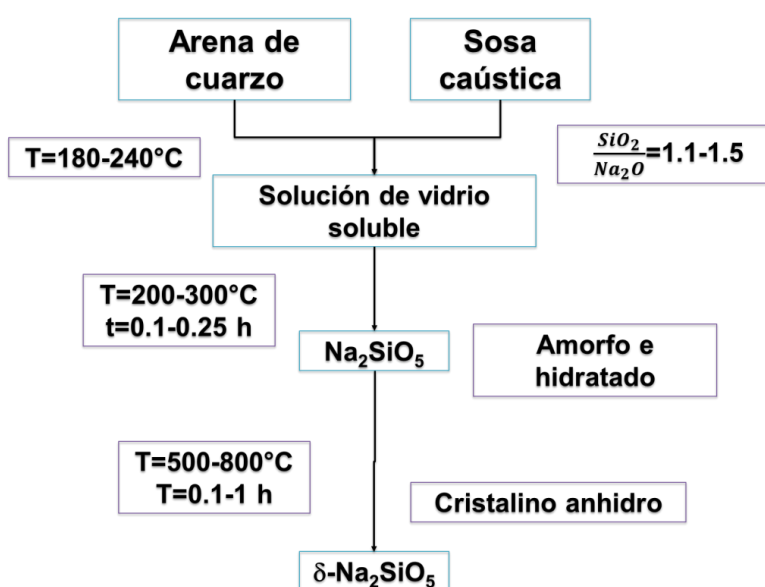


Figura 3.5 Diagrama de bloques de la síntesis del silicato de sodio a partir de fuentes no convencionales.

3.2.3 Síntesis de SBA-15

La síntesis del material mesoporoso de silicio se realizó siguiendo el método descrito por Klimova y colaboradores (2006)[42]. Para ello se realizó un diseño factorial 2³ utilizando 4 fuentes diferentes de silicio, una fuente orgánica y tres fuentes inorgánicas: el tetraetil ortosilicato (TEOS), silicato de sodio, y silicato de

sodio obtenidos a partir de arena común y un residuo industrial. Estos silicatos de sodio serán llamados en adelante como reactivos fusión.

El diseño de experimentos contempló 8 experimentos derivado de la combinación de 3 variables, dos temperaturas y un tiempo de síntesis. La Tabla 3.6 describe estos experimentos.

Prueba	Muestra	T1 (°C)	T2 (°C)	t (h)	XT1	XT2	Xt
1	SBA-15 (1)	35	60	24	-	-	-
5	SBA-15 (2)	60	60	24	+	-	-
2	SBA-15 (3)	35	80	24	-	+	-
6	SBA-15 (4)	60	80	24	+	+	-
3	SBA-15 (5)	35	60	48	-	-	+
7	SBA-15 (6)	60	60	48	+	-	+
4	SBA-15 (7)	35	80	48	-	+	+
8	SBA-15 (8)	60	80	48	+	+	+

A continuación, se describen los experimentos que se realizaron para la síntesis de SBA-15 con las diferentes fuentes de silicio. La imagen 3.6 describe el resumen de la síntesis.

A continuación, se indican las condiciones para la síntesis de SBA-15 con TEOS como fuente de silicio: el SBA-15 fue sintetizado mediante el método descrito por Klimova y colaboradores (2006), con un diseño de experimentos de 2³, combinando dos variables de temperatura y dos de tiempo, y dos variables de respuesta (área superficial y diámetro de poro. La relación molar de los reactivos utilizados fue de 1TEOS:0.017P123: 5.95HCl:171H₂O; para ello se disuelven 2 g de Pluronic P123 en 120 mL de una solución de HCl (2M); se adicionaron 3.85 g de TEOS.

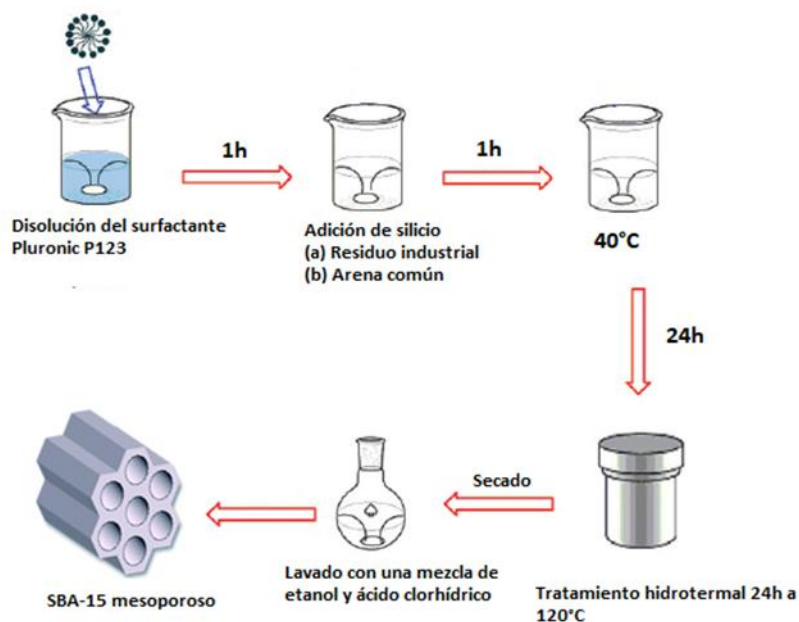


Figura 3.6 Diagrama de la síntesis del SBA-15

Posteriormente, la mezcla se calentó a la temperatura T_1 durante el tiempo t_1 ; pasado este tiempo, la mezcla se transfirió a la autoclave a las condiciones T_2 y t_2 . Terminado este tiempo, el sólido obtenido se lavó con una solución de HCl/etanol al 2% v/v. Se secó a 80°C por 12 horas y, finalmente, se calcinó a 550°C durante 6 horas a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Para la síntesis con silicato de sodio se siguió el procedimiento anterior, con la excepción de en el primer paso en el cual se adicionan 35 g de HCl para ajustar el pH de síntesis a 2. Para las pruebas de síntesis del SBA-15 utilizando arena y el residuo industrial se procedió de igual manera que en la síntesis con silicato de sodio, excepto que la fuente de silicio, silicato de sodio obtenido con arena y residuo industrial, respectivamente, se disolvió 4 g en 20 mL de agua, manteniéndose en agitación durante 24 horas. La solución se filtró y se realizó el secado y calcinado bajo las condiciones ya descritas.

3.2.4 Funcionalización del SBA-15

Una de las características particulares del SBA-15 y que lo hace útil en muchas de sus aplicaciones es que la superficie que tiene carácter hidrofílico y puede ser mejorada en algunas de sus características. El material que se desarrolló fue mejorado con la adición de grupos propil sulfonados (HSO_3), para ello se realizó el procedimiento descrito por el diagrama de flujo de la Figura 3.7 y la Figura 3.8 descritos en varios artículos [89], [91]–[94][95][74].

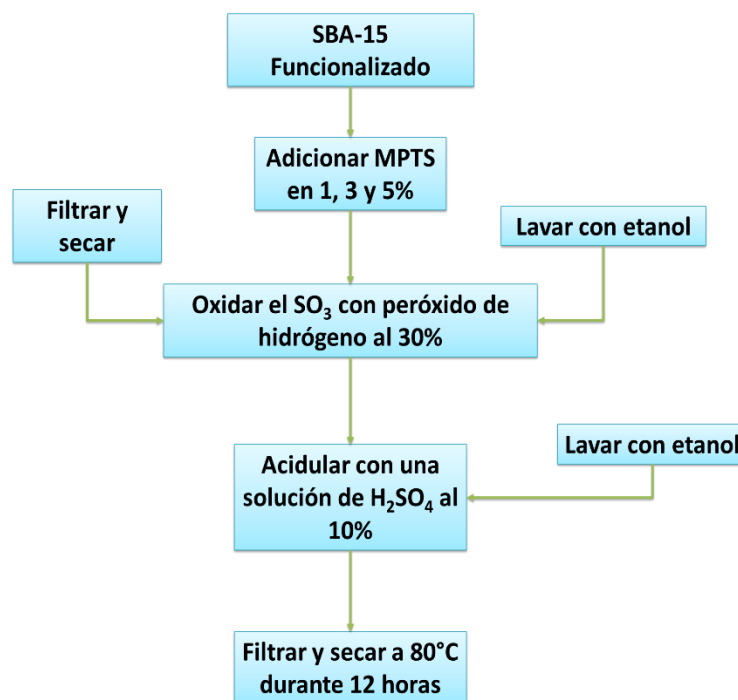


Figura 3.7 Metodología de la funcionalización de SBA-15 con 3-mercaptopropil trimetoxi silano (MPTS)

El procedimiento se describe a continuación:

Primero se realizó un lavado con acetona para limpiar los canales característicos del material. Esto se realiza con acetona, primero se mezcla el material mesoporoso durante 30 minutos y después se procede a filtrar varias veces hasta verificar que el material quede completamente seco. Una vez seco y limpio de impurezas, a este

material, después se adicionan 25 mL/g de tolueno, se calienta a temperatura de reflujo.

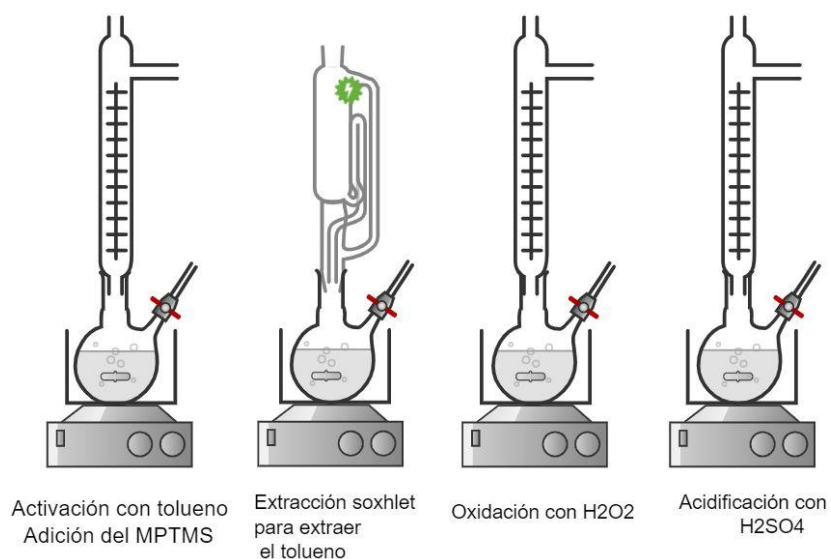


Figura 3.8 Proceso general de la funcionalización del SBA-15 con MPTMS (3-mercapto propil trimetoxi silano)

4. Resultados

4.1 Caracterización del residuo y arena

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización de las muestras del residuo y la arena mediante las técnicas de EDS y DRX. En primer lugar, se muestran los resultados del análisis elemental (EDS). La Tabla 4.1 muestra los resultados.

Tabla 4.1 Análisis elemental de las muestras del residuo y arena utilizadas en el proyecto.

Muestra	O	Si	Al	K	Na	Ca	Mg	Fe
Residuo	52.4±1.7	42.06±2.6	2.97±0.7	0.32±0.1	0.32±0.2	nd	nd	1.42±1.1
Arena	54.11±4.5	27.75±29.1	5.68±6.1	2.43±2.5	1.58±1.6	1.58±0.6	5.46±0.5	1.51±0.9

nd: no determinado.

Se observa la presencia mayoritaria de oxígeno y silicio y una menor proporción de aluminio, aunque en el caso de la arena la proporción de aluminio es mayor respecto al residuo. Con los valores de la Tabla 4.1 se establece la relación Si/Al para cada caso las cuales son: de 14.16 y de 4.88 para el residuo y arena, respectivamente. El valor de 14.16 es adecuado para sintetizar zeolitas de alto contenido de silicio o materiales mesoporosos como el SBA-15 o el MCM-41 [73]. El valor de Si/Al= 4.88 es más adecuado para sintetizar zeolitas con mediana y baja cantidad de silicio, aunque existen reportes en donde se han utilizado residuos u otros materiales con valores similares.

Respecto a los resultados de DRX, a continuación en las Figuras 4.1 y 4.2, se muestran los difractogramas correspondientes.

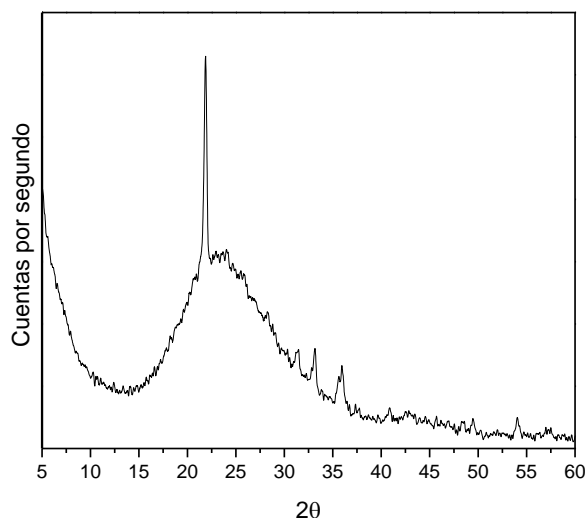


Figura 4.1 Diffractograma de la muestra de residuo utilizado.

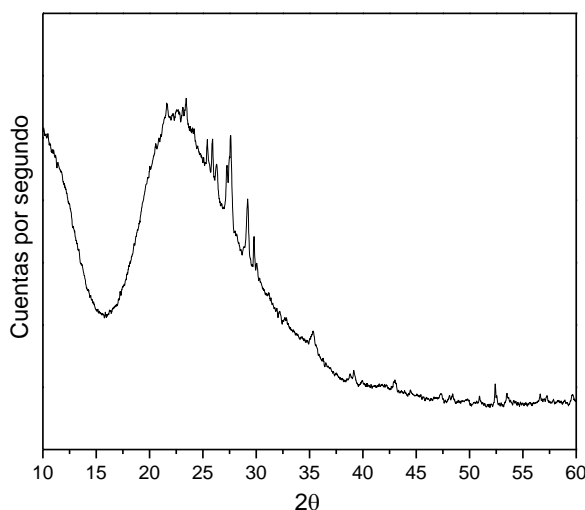


Figura 4.2 Diffractograma de la muestra de arena utilizada.

En el caso del residuo se observa una señal predominante de cuarzo (SiO_2) el cual se observa en un ángulo 2θ en 22.8 y no se observa otra señal que indique la presencia de algún otro mineral cristalino. Para el caso de la arena, se observan también señales de cuarzo además de feldespatos que, de acuerdo con el análisis elemental, corresponden a feldespatos del grupo de las plagioclasas con iones de sodio y potasio, principalmente. La presencia del aluminio en el ángulo 2θ en 38.5 se debe a que los feldespatos son óxidos de silicio y aluminio y que cuentan con iones de alcalinos y alcalinotérreos como sodio, potasio, calcio y magnesio.

La presencia de los diferentes minerales puede afectar al producto generado en el método de fusión alcalina. Es decir, algunos minerales como el cuarzo y los feldespatos son utilizados en las mezclas cerámicas como materiales refractarios los cuales son estables a altas temperaturas antes de que puedan sufrir una transformación de fase cristalina o puedan formar un líquido.

En el caso del proceso de fusión alcalina, esto implicaría una mayor o menor conversión del material inicial a silicato de sodio por acción del NaOH. Además, la presencia de los elementos alcalinos y alcalinotérreos puede también afectar el rendimiento en la reacción de formación de silicato de sodio debido a que esos elementos son considerados como fundentes.

A continuación, se presentan los resultados de la implementación del método de fusión alcalina para la formación de silicato de sodio o el reactivo fusión.

4.2 Síntesis de silicato de sodio

La síntesis del silicato de sodio se realizó a partir de una mezcla en caliente de una sal de sodio mediante el procedimiento descrito por Basso y colaboradores (2007) [96]. Este procedimiento se lleva a cabo a nivel industrial en hornos rotatorios utilizando arena como fuente de silicio (ec. 4.1).



En las pruebas se utilizó un horno de convección forzada. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de la cuantificación de silicio disponible medidos en los lixiviados de las muestras obtenidas con arena y el residuo industrial.

Tabla 4.2 Diseño de experimentos de la síntesis de silicato de sodio con arena común como fuente de silicio, variando la relación molar de NaOH:arena y la temperatura

Muestra	NaOH:fuentes de silicio ratio (p/p)	Temperatura (°C)	Silicio (arena) disponible (mg/L)	Silicio disponible (mg/L)	% de silicio extraído de la arena
1	1.1	550	1471.1	897	39.03
2		650	1323	1173	88.66
3		750	1484.15	1335.95	90.01
4	1.2	550	1402.92	728.9	51.96
5		650	11224.9	1166.85	10.40
6		750	1617.2	1025.95	63.44
7	1.3	550	878.7	726.45	82.67
8		650	1086.40	1085.35	99.90
9		750	1471.6	258.7	17.58
10	1.4	550	1514.15	1238.21	81.78
11		650	1615.5	1143.1	70.76
12		750	1880.5	1183.45	62.93
13	1.5	550	1645.5	878.7	53.40
14		650	1678.2	112.2	6.69
15		750	1425.05	1168.3	81.98

Las muestras tratadas a 750°C y a una relación molar de 1.4:1 contienen la mayor cantidad de silicio disponible útil en la formación del SBA-15. Estas muestras además fueron analizadas mediante la técnica de DRX como medio de identificación de las especies formadas después de la reacción de NaOH y las fuentes de silicio.

4.3 Difracción de rayos X de los silicatos

Esta técnica analítica se implementó a todos los materiales tratados para obtener silicato de sodio. En la Figura 4.1 se resume el análisis realizado en un equipo de DRX. El software que utiliza el equipo para la adquisición, tratamiento y evaluación de los datos es el denominado DIFFRACplus 8.1.

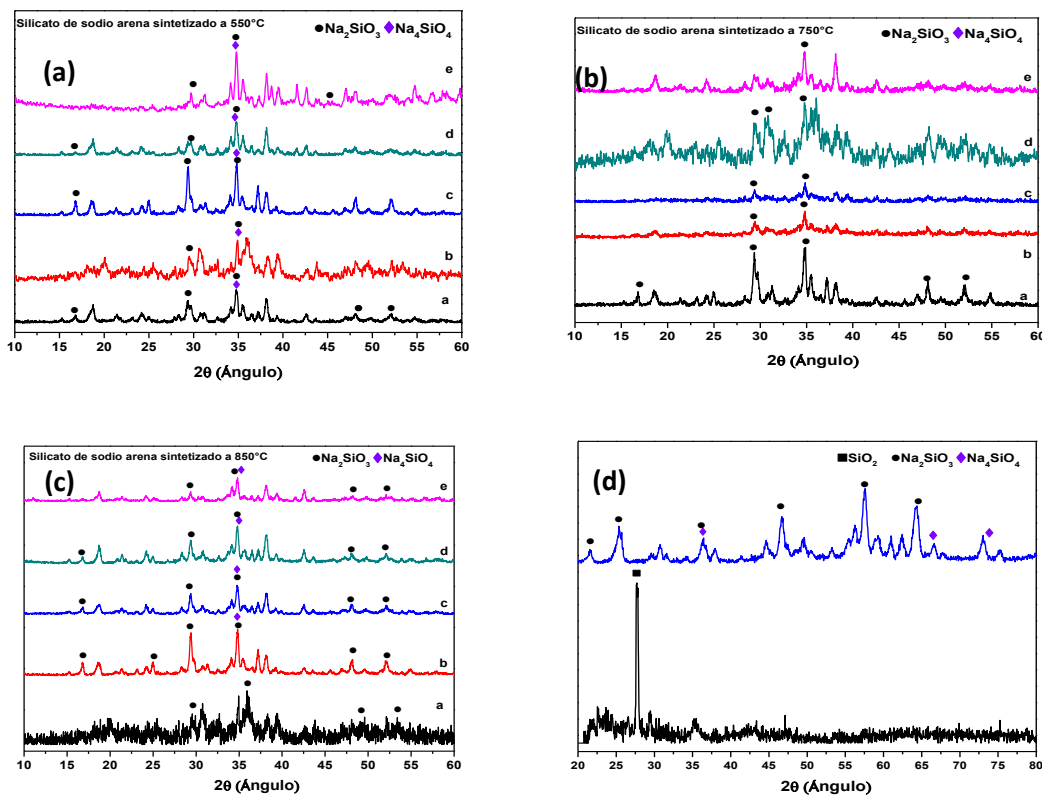
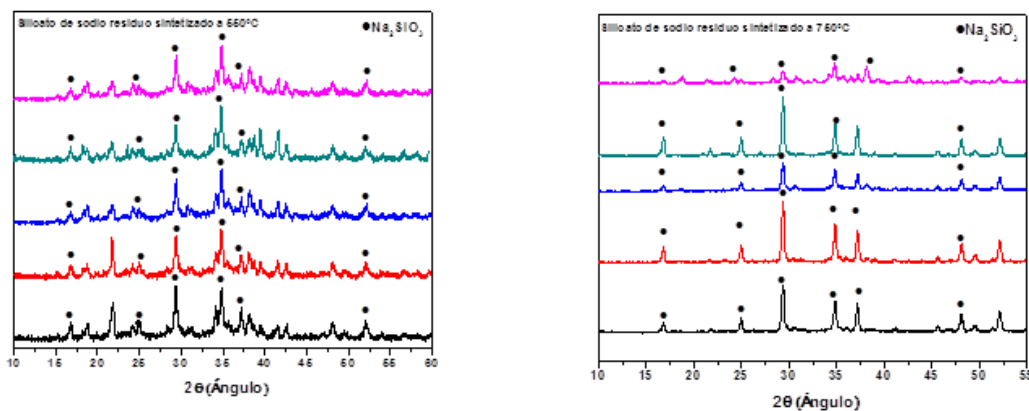


Figura 4.3 Resultados de DRX de la síntesis de metasilicato de sodio sintetizado con arena: (a) 550°C, (b) 750°C y (c) 850°C, (d) arena común antes y después del tratamiento con sosa caliente.

La Figura 4.3 (a) muestra la formación amorfa de silicatos de diferente composición Na_2SiO_3 y Na_4SiO_4 , la formación de estos materiales fue determinada por las cartas cristalográficas 00-036-0112 y 00-016-0818. La formación de estos materiales no se afectó por la relación másica NaOH:arena. De igual manera, la Figura 4.3(b) muestra el análisis realizado a la síntesis de silicato de sodio a 650 °C. En estas

pruebas se obtuvieron muestras amorfas de composición variable de silicatos. La Figura 4.3(c) muestra el análisis de DRX realizados a 750 °C, siguen siendo muestras amorfas de composición variable. Las muestras con relaciones molares mayores a 1.1 muestran mayor estabilidad a esta temperatura con muestra de silicatos igual que las anteriores. En la Figura 4.3(d) se observa la transformación que presentó la arena. El difractograma inferior corresponde a la arena tamizada en malla 100 con un tamaño de partícula de 0.149 mm y una composición de SiO₂ del 98%. En la parte superior se observa la muestra con relación másica NaOH:arena de 1:1.3 tratada a 750°C. La señal en el ángulo 2θ en 29.356 corresponde al Na₂SiO₃. Esta señal es intensa, bien definida, que indica la presencia del silicato de sodio. Por lo tanto, con una relación NaOH:arena y una temperatura de 750 °C se forma el silicato de sodio. La Figura 4.4 muestra los resultados del análisis de DRX de las muestras preparadas con el residuo industrial y NaOH a diferentes temperaturas.



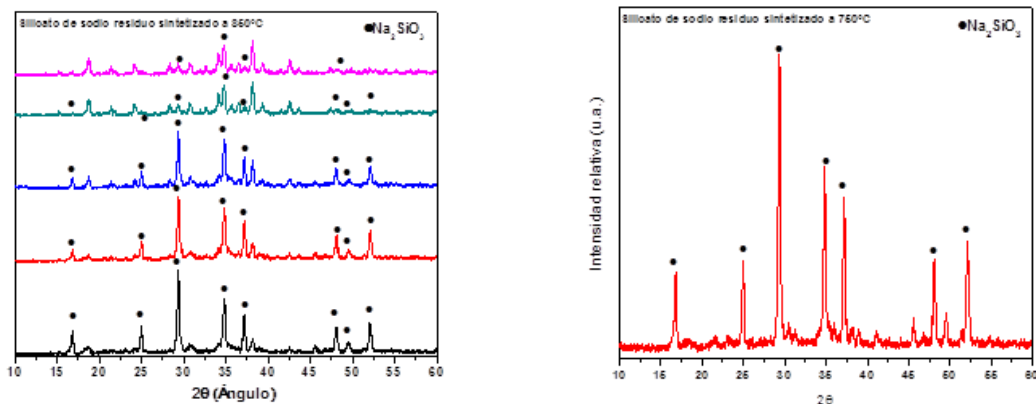


Figura 4. 4 Resultados de DRX de la síntesis de metasilicato de sodio sintetizado a (a) 550°C, (b) 750°C y (c) 850°C, (d) el residuo industrial después del tratamiento con NaOH.

La Figura 4.4(a), muestra los resultados de las mezclas sintetizadas a 550°C. Se observan muestras amorfas de silicato de sodio. En la Figura 4.2(b) se observa que los difractogramas son muy similares lo que indica que esta temperatura no afecta la formación del silicato de sodio. En la Figura 4.2(c) se observa que las relaciones másicas NaOH:residuo de 1.4 y 1.5 afecta la formación del silicato de sodio a la temperatura de 750 °C. Finalmente en la Figura 4.2(d) se observa la muestra con mayor formación de silicato de sodio, incluso tiene una semejanza del 98% con la carta de difracción 00-016-0818. Esta muestra se obtuvo con una relación másica NaOH:residuo de 1.2:1 tratada a 750 °C.

4.4 Cuantificación de silicio, hierro y aluminio

Además de la caracterización por DRX se realizó la cuantificación de silicio en las muestras de silicato de sodio obtenidas por el método de fusión alcalina. La cuantificación se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) realizada bajo los términos establecidos en la NOM-008-SCFI-2002. En la Tabla 4.3 se muestran todos los resultados obtenidos de la cuantificación de silicio. La muestra con mayor cantidad de SiO₂ es la que corresponde a la relación en peso de SiO₂/Na de 2.4. No obstante,

se busca obtener la menor cantidad de sodio para que este no interfiera en la formación del material mesoporoso. Así que, el que se ha seleccionado es el que tiene una relación de SiO_2/Na de 3.22. Es decir, un porcentaje de Na de 9.2 que se obtuvo con la muestra sintetizada con una relación másica NaOH:arena de 1.3:1 a 750 °C.

Tabla 4.3 Resultados de la cuantificación de silicio mediante la técnica de ICP-AES bajo la norma NOM-008-SCFI-2002.

Relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	% Na_2O	% SiO_2	Densidad (g/mL)	pH	Características
3.25	9.2	29.9	1.14	11.3	Líquido viscoso
3.22	8.9	28.7	1.38	11.3	Líquido neutro
3.22	9.2	29.6	1.41	11.3	Más concentrado
2.88	11.1	31.9	1.47	11.5	Líquido pesado
2.35	13.4	31.4	1.53	12	Líquido alcalino
2.4	13.8	33.2	1.55	12	Líquido denso
2	14.7	29.5	1.53	12.7	Líquido alcalino
1.6	17.3	27.8	1.57	13.4	Líquido alcalino fluido

4.5 Medición de la conductividad eléctrica

Se realizó una prueba más para la cuantificación de la conductividad de cada una de las soluciones preparadas con el reactivo fusión preparado. En la Figura 4.5 se muestran los resultados de estos análisis. La Figura 4.5(a) corresponde a las muestras preparadas con NaOH:arena en las diferentes relaciones molares de 1.1, 1.2, 1.30, 1,4 y 1.5, a las tres diferentes temperaturas 550 650 y 750°C.

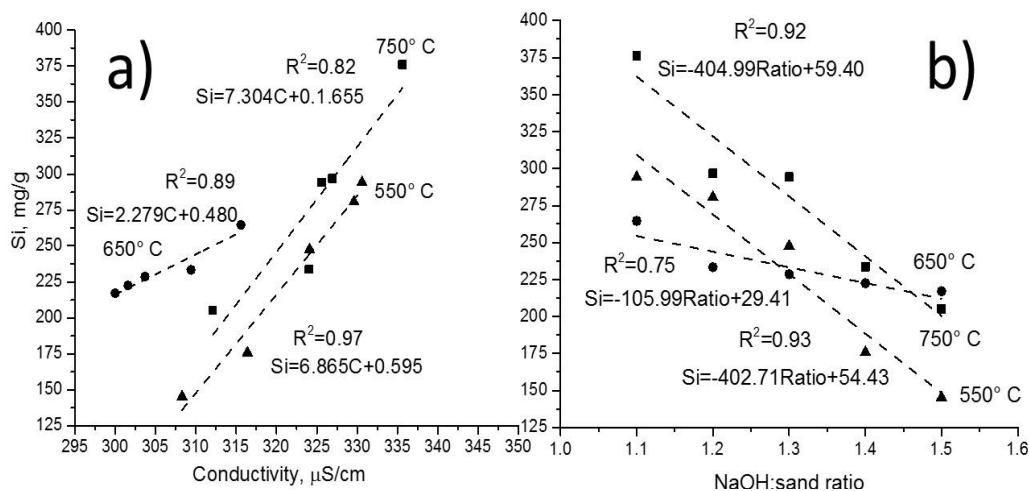


Figura 4.5 Extracción de silicio, del tratamiento de sosa en diferentes relaciones molares y a diferentes temperaturas, y la conductividad de las soluciones del reactivo fusión

El mayor valor de conductividad eléctrica se midió en la solución de mayor cantidad de silicio. Esta muestra corresponde a la obtenida con una relación molar de NaOH:arena de 1.3 y una temperatura de 750 °C. De igual manera se observa este comportamiento con la muestra de NaOH:residuo de 1.2 sintetizada a 750 °C.

Así que, se confirma con estas técnicas de caracterización que las muestras con mayor cantidad de silicio disponible para la síntesis del material mesoporoso son: arena:NaOH sintetizada con una relación molar de 1.3 tratada a 750 °C, la cual en adelante se denominará MA7 y la de la muestra con el residuo industrial en una relación másica residuo:NaOH de 1.2 a 750°C que será identificada como RS7.

4.6 Resultados de la síntesis del SBA-15

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la síntesis de los materiales SBA-15 con MA7, RS7, silicato de sodio industrial (SI) y el TEOS. Los materiales mesoporosos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X, determinación del tamaño de poro mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno, espectroscopia Raman e infrarrojo y pruebas de acidez.

4.6.1 Análisis estadístico de la síntesis de SBA-15 con TEOS

Para la síntesis del SBA-15 se realizaron una serie de experimentos utilizando un diseño de experimentos 2^3 con cuatro variables de entrada: temperatura de síntesis ($T_1=35, 60^\circ\text{C}$), temperatura de maduración ($T_2=60, 80^\circ\text{C}$), tiempo de síntesis ($t_1=20\text{h}$) y tiempo de maduración ($t_2=24, 48\text{h}$) y dos variables de salida el área superficial y el diámetro de poro.

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Klimova y colaboradores, (2006). Se utilizó el surfactante Pluronic P123 como agente director manteniendo una relación molar de $1\text{TEOS}:0.017\text{P123}:5.95\text{HCl}:171\text{H}_2\text{O}$.

En la Tabla 4.1 se describen esta serie de experimentos con el TEOS como fuente de silicio. En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de los experimentos realizados.

Tabla 4.4 Diseño de experimentos 2^3 , matriz experimental de la síntesis de SBA-15.

Prueba	Muestra	T_1 ($^\circ\text{C}$)	T_2 ($^\circ\text{C}$)	t (h)	X_{T1}	X_{T2}	X_t	Área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)
1	SBA-15 (1)	35	60	24	-	-	-	725.1	4.02
5	SBA-15 (2)	60	60	24	+	-	-	714.0	3.11
2	SBA-15 (3)	35	80	24	-	+	-	659.9	3.19
6	SBA-15 (4)	60	80	24	+	+	-	709.4	3.76
3	SBA-15 (5)	35	60	48	-	-	+	702.5	3.6
7	SBA-15 (6)	60	60	48	+	-	+	551.3	3.03
4	SBA-15 (7)	35	80	48	-	+	+	705.9	4.83
8	SBA-15 (8)	60	80	48	+	+	+	535.7	3.46

El porcentaje de error del análisis fue de 98.05. Las variables que se tomaron en cuenta fueron T_1 , T_2 t_2 , el porcentaje de error ajustado fue de 86.379, el porcentaje de error absoluto= 9.95, el análisis que se realizó fue mediante el método Durbin-Watson. Se analizó el efecto de las tres variables antes mencionadas y el efecto de la interacción entre ellas. Las ecuaciones obtenidas se describen a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Área (m}^2/\text{g)} = & 662.975 - 35.375 * T_1 - 10.25 * T_2 - 39.125 * t_2 + 5.2T_1T_2 - 44.975 \\ & * T_1t_2 + 7.2T_2t_2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\text{Poros (nm)} = 3.625 - 0.285 * T_1 - 0.185 * T_2 + 0.105 * t_2 + 0.085T_1T_2 - 0.2 * T_1t_2 + 0.23T_2t_2 \quad (4.2)$$

La Tabla 4.5 muestra los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente a cada nivel. La Tabla 4.5 (izquierda) es resultado de los efectos de las interacciones de las que mayor efecto tienen sobre el diámetro promedio de poros.

Tabla 4.5 Izquierda, resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente. Derecha, resultados de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente al diámetro promedio de poros.

Efecto	Estimación
Promedio	662.975
A:T1	-70.75
B:T2	-20.5
C:tiempo 2	-78.25
AB	10.4
AC	-89.95
BC	14.4

Efecto	Estimación
Promedio	3.625
A:T1	-0.57
B:T2	0.37
C:tiempo 2	0.21
AB	0.17
AC	-0.4
BC	0.46

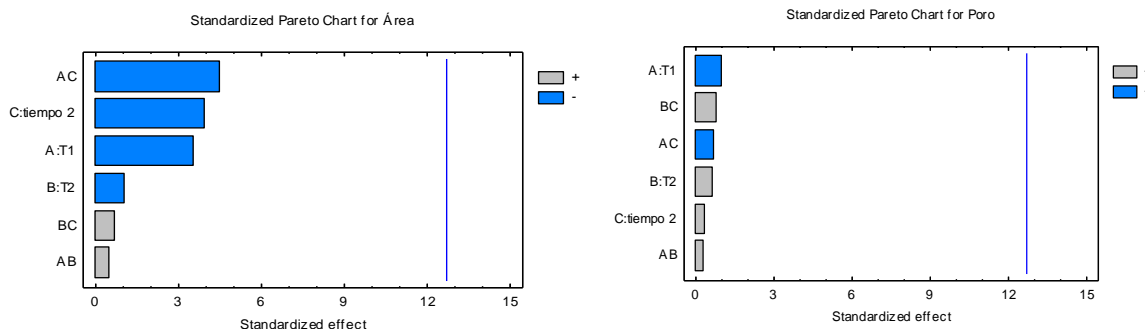


Figura 4.6 Efecto de la interacción de las variables de síntesis de SBA-15.

En la Figura 4.6 se presentan los diagramas de Pareto donde se presentan los valores de mayor importancia en orden de importancia. El lado izquierdo representa al área superficial y, el lado derecho, corresponde al diámetro promedio de poros. Se observa que el factor con mayor efecto es la interacción temperatura: tiempo de maduración. Para el caso del diámetro promedio de poros los factores con mayor

efecto son la temperatura T_1 y el tiempo. En la Figura 4.6 se observa que el mayor valor de área superficial se obtiene a un mayor tiempo de maduración, es decir, a las 48 horas.

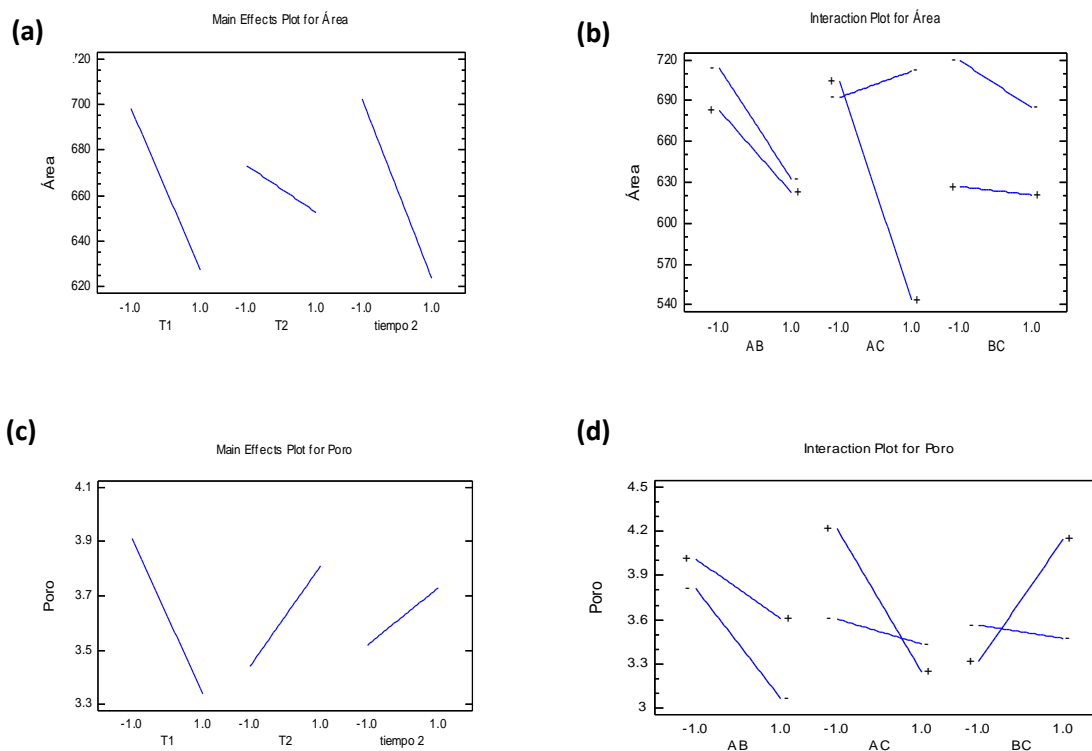


Figura 4.7 Efecto principal de los factores considerados sobre el valor del área superficial de los materiales sintetizados (a). Efecto de las interacciones los factores estudiados sobre el valor del área superficial (b). Efecto principal de los factores considera

En la Figura 4.7(a) se observa la influencia de las variables sobre el área superficial y la 4.7(b) muestra los valores altos y bajos y la influencia que tienen estos sobre el área superficial. Las Figuras 4.7(c) y 4.7(d), muestran la relación de los valores altos y bajos de los experimentos y la influencia de estas sobre el área superficial y el diámetro promedio de poro.

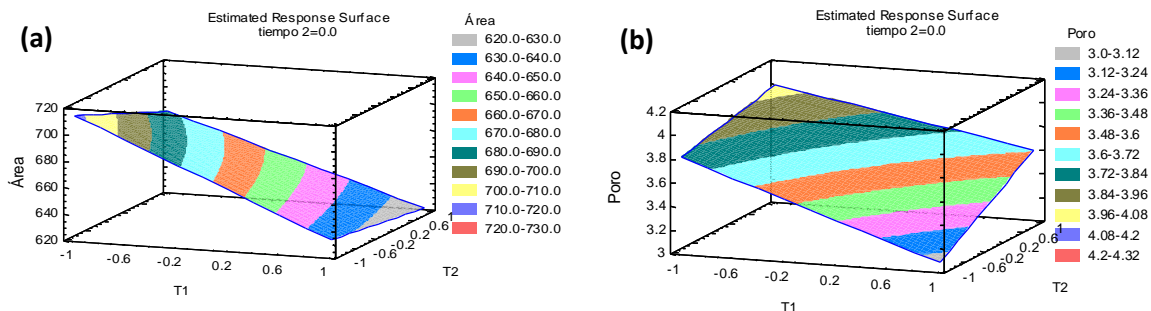


Figura 4.8 Curva de superficie de respuesta estimada (a) del área superficial, (b) diámetro promedio de poro

De la Figura 4.8 (a) se observa que el mayor valor de área superficial se obtiene a valores menores de T1 y valores altos de T2. En el caso de la Figura 4.8 (b), se observa que el menor diámetro promedio de poro se obtiene a T1 altas y T2. La Tabla 4.6 muestra el área superficial predicha como resultado de la interacción de los factores experimentales.

Tabla 4.6 Resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente.

T ₁ (° C)	T ₂ (° C)	tiempo ₂ (h)	Área predicha (m ² /g)
0	0	0	662.97
1	0.0864869	1.04484	539.94
2	0.00685152	2.05765	326.73
3	0.132379	3.06502	19.75
4	0.302595	4.07075	382.182
5	0.491806	5.07587	879.65

La Tabla 4.7 muestra el diámetro promedio de poro.

Tabla 4.7 Resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente

T_1 (° C)	T_2 (° C)	tiempo ₂ (h)	Promedio de poro estimado
0	0	0	3.62
1	0.720877	0.201502	3.09
2	1.61194	1.09408	1.75
3	2.58903	2.19927	0.76
4	3.60457	3.38025	4.55
5	4.64035	4.59628	9.64

El diseño de experimentos muestra que ninguna de las variables tiene una influencia significativa en el área superficial y el diámetro de poro. Por esto, se decidió utilizar las condiciones de síntesis que mayor área superficial y mayor tamaño de poro generaron. Estas condiciones son: temperatura de síntesis $T_1=35^\circ\text{C}$; la temperatura y tiempo de maduración $T_2=80^\circ\text{C}$ y $t_2=48\text{h}$.

4.6.2 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio como fuente de silicio

El SBA-15 fue sintetizado con silicato de sodio de grado industrial, para tomarlo como referencia de la síntesis con fuentes inorgánicas. En la Tabla 4.8 se muestran los experimentos realizados para el diseño de experimentos implementado y así determinar la influencia de los factores experimentales en el área superficial y el diámetro promedio de poro.

El porcentaje de error del análisis fue de 97.77. Las variables que se tomaron en cuenta fueron T_1 , T_2 t_2 . El porcentaje de error ajustado fue de 84.4, el porcentaje de error absoluto= 8.85, el análisis que se realizó fue mediante el método Durbin-Watson. Se analizó el efecto de las tres variables antes mencionadas y el efecto de la interacción entre ellas, como se muestra en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio como fuente de silicio

Prueba	Muestra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	t (h)	X _{T1}	X _{T2}	X _t	Area superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
1	SBA-15 (9)	35	60	24	-	-	-	761.52	5.16
5	SBA-15 (10)	60	60	24	+	-	-	585.47	6.90
2	SBA-15 (11)	35	80	24	-	+	-	286.95	7.87
6	SBA-15 (12)	60	80	24	+	+	-	363.3	7.42
3	SBA-15 (13)	35	60	48	-	-	+	93.70	26.05
7	SBA-15 (14)	60	60	48	+	-	+	803.68	6.045
4	SBA-15 (15)	35	80	48	-	+	+	34.52	6.78
8	SBA-15 (16)	60	80	48	+	+	+	199.81	22.20

Las ecuaciones obtenidas se describen a continuación:

Las ecuaciones 4.3 y 4.4 son las ecuaciones que se obtuvieron para

$$\begin{aligned} \text{Área (m}^2/\text{g)} = & 481.638 + 147.49 * T_1 - 160.87 * T_2 - 218.642 * t_2 - 70.0525T_1T_2 + 54.515 \\ & * T_1t_2 + 14.255T_2t_2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Poros (nm)} = & 11.0525 - 0.4125 * T_1 + 0.015 * T_2 + 4.215 * t_2 + 4.155T_1T_2 - 0.735 * T_1t_2 \\ & - 0.7925T_2t_2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

La Tabla 4.8 muestra la influencia en orden de importancia el efecto de los factores, que, en conjunto con los diagramas de Pareto de la Figura 4.9 muestran la estimación del área superficial y el diámetro promedio de poro, de acuerdo con las variables de síntesis y su interacción entre ellas.

Tabla 4.9 Resultados de cada uno de los efectos estimados de las interacciones con el error estimado correspondiente (izquierda) al área superficial (derecha) diámetro promedio de poro

Efecto	Estimación
Promedio	481.683
A:T1	294.98
B:T2	321.74
C:Tiempo	437.285
AB	140.105
AC	109.03
BC	28.51

Efecto	Estimación
Promedio	11.0525
A:T1	0.825
B:T2	0.03
C:Tiempo	8.43
AB	8.31
AC	1.47
BC	1.585

La Figura 4.9 muestra que no existe relación significativa, ni las interacciones entre los valores altos (+) y bajos (-) de las variables. Es decir, ninguna de las variables influye en el área superficial ni en el valor del diámetro de poro.

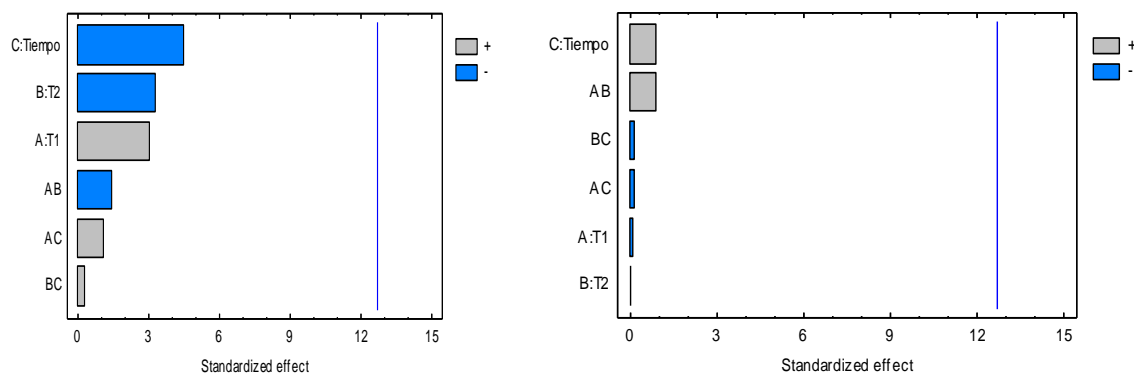


Figura 4.9 Diagrama de Pareto (izquierda) del efecto de las variables en el área superficial y (derecha) el del diámetro promedio de poro del SBA-15(25) sintetizado con silicato de sodio.

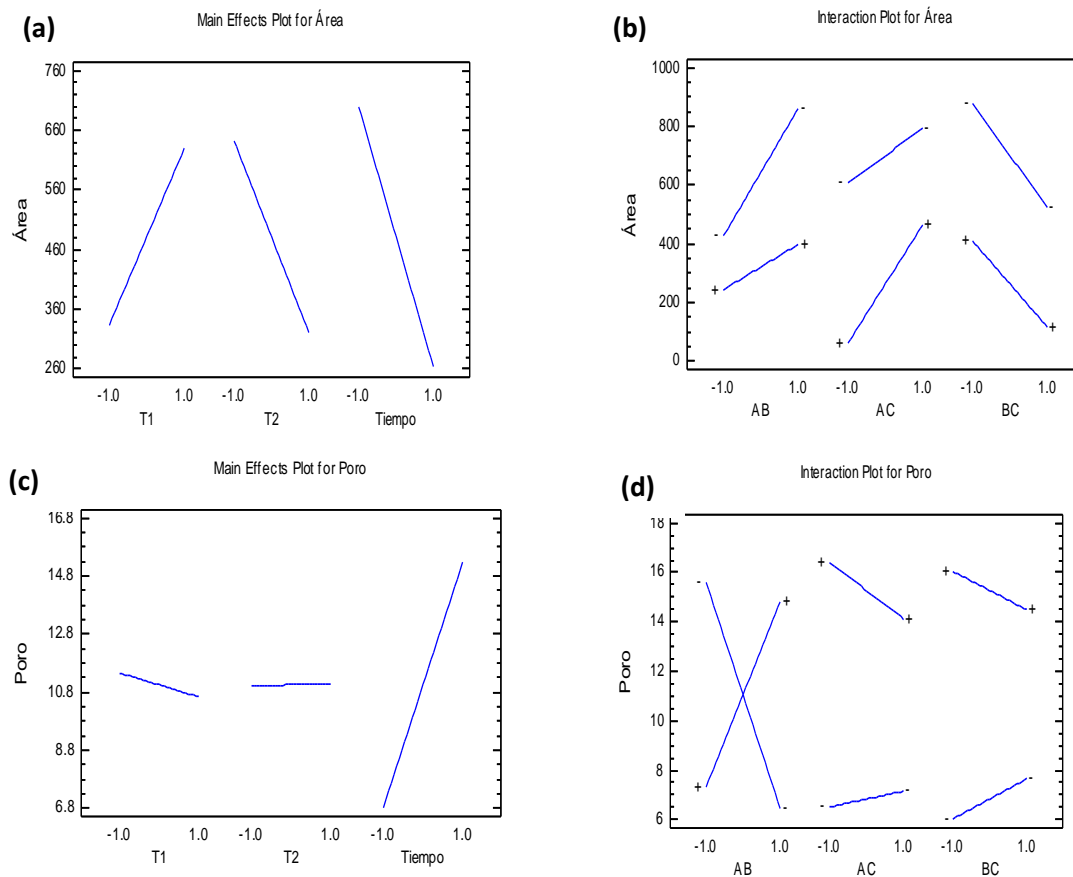


Figura 4.10 Efecto principal de los factores considerados sobre el valor del área superficial de los materiales sintetizados (a). Efecto de las interacciones los factores estudiados sobre el valor del área superficial (b). Efecto principal de los factores considerados sobre el valor del diámetro promedio de poro de los materiales sintetizados (c). Efecto de las interacciones los factores estudiados sobre el valor del diámetro de poro (d).

La Figura 4.11 muestra la superficie de respuesta de los experimentos realizados. Se observa (izquierda) que los factores experimentales de mayor efecto el área superficial.

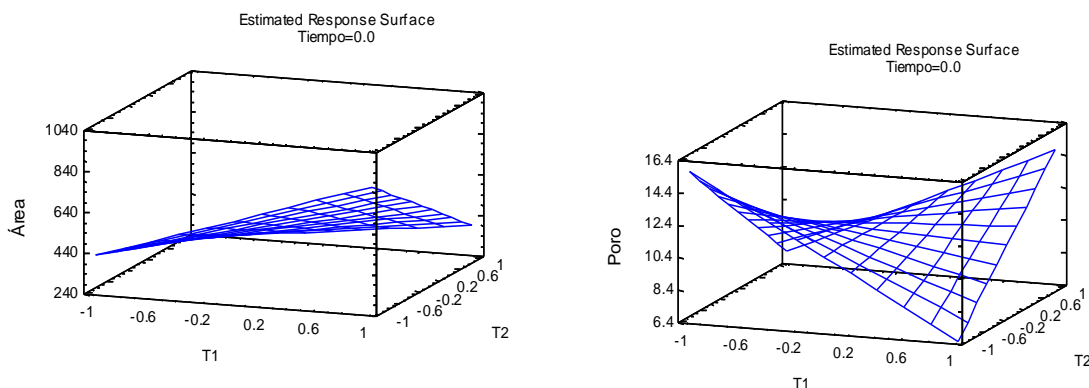


Figura 4.11 Curvas de la superficie de respuesta del análisis de las variables y el efecto que tienen en el área superficial (izquierda), el diámetro promedio de poro (derecha).

De acuerdo con el análisis realizado, ninguna de las variables tiene influencia en la síntesis de SBA-15. Por lo que igual que en el caso anterior, se decidió a tomar las condiciones de síntesis como las que mayor área superficial y menor diámetro de poro seleccionando el experimento 14 como el que mejores resultados presenta. Con una temperatura de síntesis de 35°C y el tiempo y temperatura de maduración de 80°C y 48 h.

4.6.3 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con arena

Para el caso de la síntesis del material mesoporoso SBA-15 empleando la arena se realizó el análisis de resultados considerando una fracción de estos. Estos se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con arena.

Prueba	Muestra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	t (h)	X _{T1}	X _{T2}	X _t	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
1	SBA-15 (19)	35	60	24	-	-	+	306.56	3.46
2	SBA-15 (20)	60	60	24	+	-	-	548.6	3.10
3	SBA-15 (22)	35	80	24	-	+	-	321.95	8.70
4	SBA-15 (23)	60	80	24	+	+	+	177.07	20.0

Debido a que no se puede realizar un ANOVA formal, a continuación, se muestra la Tabla de variabilidad parcial considerando los “alias” formados, Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Variabilidad para el área superficial del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena.

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Medios cuadrados	Contribución porcentual a la variabilidad total
A:T1+BC	2360.02	1	2360.02	3.30
B:T2+AC	31708.9	1	31708.9	44.35
C:t+AB	37426.8	1	37426.8	52.35
Total	71495.7	3		

De la Tabla 4.11 se ve un posible efecto significativo de T2 y t debido a que presentan una mayor proporción de la variabilidad total del área superficial.

Del análisis estadístico realizado en el software Statgraphics se desprende que las condiciones que permiten maximizar el área superficial son las siguientes:

Factor	Óptimo
T1	1.0
T2	-1.0
t	-1.0

Estas condiciones corresponden al experimento de la muestra SBA-15 (20). Para el caso del tamaño de poro se realizó el mismo análisis presentado a continuación.

En la Tabla 4.11 se presenta la Tabla de ANOVA para el tamaño de poro de los materiales sintetizados con silicato de sodio preparado con arena.

Tabla 4.12 Tabla de variabilidad para el tamaño de poro del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena.

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Contribución porcentual a la variabilidad total
A:T1+BC	29.9209	1	29.9209	16.05
B:T2+AC	122.545	1	122.545	65.72
C:t+AB	33.9889	1	33.9889	18.23
Total	186.455	3		

De nuevo, el factor T2 posiblemente tiene un efecto significativo. Las condiciones que permiten obtener un mayor tamaño de poro fueron las siguientes calculadas con el software Statgraphics.

Factor	Óptimo
T1	1.0
T2	1.0
t	1.0

Debido a que estas condiciones permitieron obtener un menor tamaño de poro, se seleccionaron las condiciones de síntesis establecidas en el experimento 2 de la Tabla 4.7: SBA-15(20).

4.6.4 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con el residuo

La Tabla 4.13 muestra el resultado del área superficial del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial. Al igual que en el apartado anterior, el análisis se realizó con una fracción del diseño experimental original.

Tabla 4.13 Diseño de experimentos de la síntesis de SBA-15 con silicato de sodio preparado con arena.

Prueba	Muestra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	t (h)	X _{T1}	X _{T2}	X _t	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
1	SBA-15 (25)	35	60	24	-	-	+	348.87	10.42
2	SBA-15 (26)	60	60	24	+	-	-	511.82	5.4
3	SBA-15 (27)	35	80	24	-	+	-	399.64	6.78
4	SBA-15 (32)	60	80	24	+	+	+	337.67	7.5

El ANOVA se muestra en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Tabla de variabilidad para el área superficial del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial.

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Contribución porcentual a la variabilidad total
A:T1+BC	2569.48	1	2569.48	13.5
B:T2+AC	3781.02	1	3781.02	19.85
C:t+AB	12692.3	1	12692.3	66.65
Total	19042.8	3		

Se observa que muy probablemente el factor t (tiempo) tenga un efecto significativo sobre el área superficial de los materiales sintetizados debido al alto valor de la contribución porcentual a la variabilidad total. Para el caso del tamaño de poro de los materiales obtenidos, se presenta el ANOVA a continuación (Tabla 4.15).

Tabla 4.15 Tabla de variabilidad para el tamaño de poro del material SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial.

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Contribución porcentual a la variabilidad total
A:T1+BC	4.6225	1	4.6225	34.35
B:T2+AC	0.5929	1	0.5929	4.4
C:t+AB	8.2369	1	8.2369	61.25
Total	13.4523	3		

En el caso del tamaño de poro de los materiales obtenidos con el silicato de sodio preparado con el residuo industrial, el tiempo también probablemente tiene un efecto significativo. A continuación, se muestran las condiciones experimentales seleccionadas para maximizar el área superficial sin sacrificar en gran medida una disminución del tamaño de poro.

Factor	Óptimo
T1	1.0
T2	-1.0
t	-1.0

Estas condiciones corresponden a las señaladas en el experimento 2 de la Tabla 4.10.

A continuación, se muestra el análisis de comparaciones que se realizó para los cuatro casos o métodos de síntesis empleados: TEOS, silicato de sodio comercial, silicato de sodio preparado con arena y silicato de sodio preparado con el residuo industrial. Se aplicó el método de comparaciones con el método de mínima diferencia significativa (LSD por sus siglas en inglés). Los resultados se muestran a continuación (Tabla 4.16). La prueba solo se realizó para el área superficial debido que, para un catalizador, este parámetro es importante ya que permitiría una mayor disponibilidad de sitios activos para una reacción, como la que se describirá en el apartado de preparación de biodiesel.

Tabla 4.16 Comparaciones de valores de área superficial del SBA-15 sintetizado con diferentes fuentes de silicio. SBATEOS: SBA-15 sintetizado con TEOS; SBA5C: SBA-sintetizado con silicato de sodio comercial; SBA5Ar; SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena; SBARe: SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial $\alpha=0.05$.

Comparación	Comparación	Diferencia significativa	Diferencia
1	SBAAr - SBAC	No	-11.9307
2	SBAAr - SBARe	No	-60.855
3	SBAAr - SBATEOS	Si	-295.585
4	SBAC - SBARe	No	-48.9243
5	SBAC - SBATEOS	Si	-283.654
6	SBARe - SBATEOS	Si	-234.73

De acuerdo con los resultados de la tabla 4.16, el promedio del valor del área superficial del SBA-15 obtenido con arena no difiere del obtenido con el silicato comercial ni con el área superficial del SBA-15 obtenido con el residuo industrial (comparaciones 1 y 2). Esto significa que el área superficial del material obtenido con arena no difiere de lo obtenido con el residuo (comparación 4). Si existe una diferencia significativa con el área superficial del SBA-15 obtenido con TEOS en comparación de lo obtenido con las fuentes inorgánicas de silicio. Lo anterior se observa en la Figura 4.12.

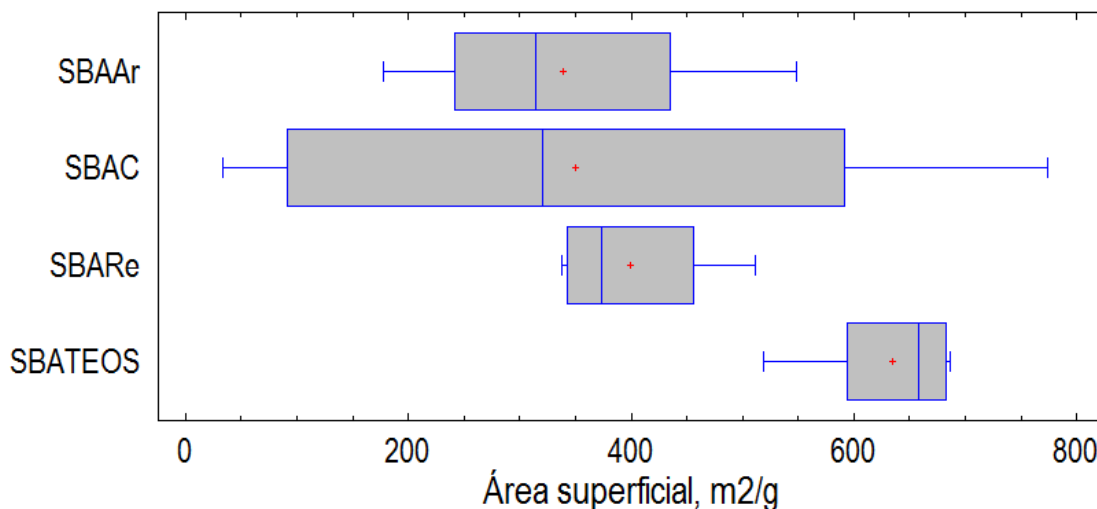


Figura 4.12 Gráfico de cajas y bigotes de los valores de área superficial del SBA-15 sintetizado con diferentes fuentes de silicio. SBATEOS: SBA-15 sintetizado con TEOS; SBA5C: SBA- sintetizado con silicato de sodio comercial; SBA5Ar; SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con arena; SBARe: SBA-15 sintetizado con silicato de sodio preparado con el residuo industrial. $\alpha=0.05$.

4.7 Resultados de la caracterización del SBA-15

4.7.1 Determinación del área superficial y diámetro promedio de poro

La IUPAC define a los materiales mesoporosos como aquellos materiales con un diámetro promedio de poro entre 2 y 50 nm. La determinación se realizó mediante el método desarrollado por Brauneur, Emmet y Taylor (1938). El cuál consiste en determinar la cantidad de gas adsorbido en los poros. La curva característica de los materiales mesoporosos son del tipo 4, la cual presenta una curva con histéresis. En la Figura 4.13 se observan las isotermas de adsorción de nitrógeno del SBA-15(5) y SBA-15(7) cuya diferencia es el tiempo de maduración de 24 y 48 horas, respectivamente. La diferencia es que en el SBA-15(7) la cantidad de gas adsorbido es mucho mayor, de hasta 500 m³/g que en la de del SBA-15 con un tiempo de

maduración de 24 horas. Esto indica que el tiempo de maduración influye en el tipo y forma de los poros.

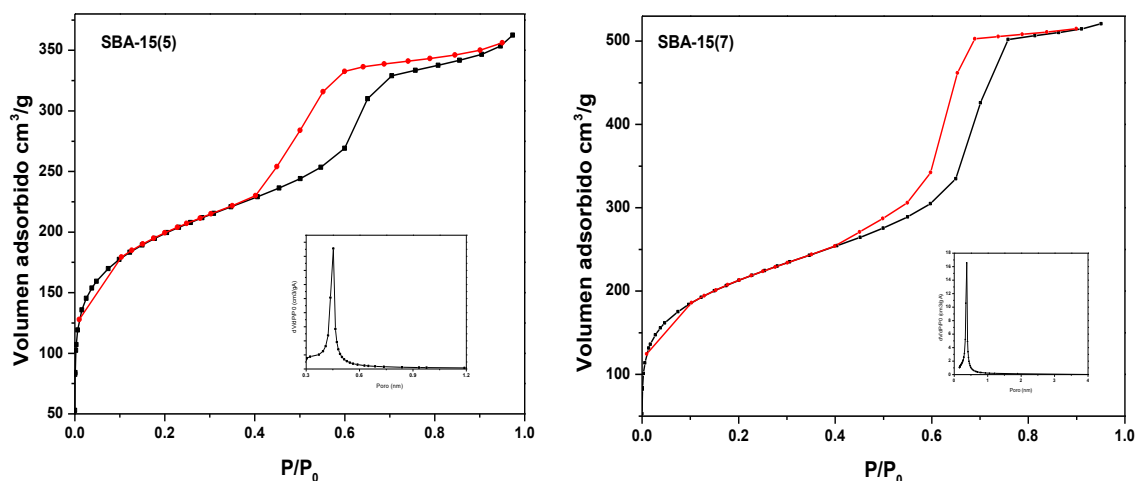


Figura 4.13 Isothermas de adsorción de N₂ y distribución del tamaño de poro de las muestras SBA-15(5) y SBA-15(7) sintetizados con TEOS (tetra étil ortosilicato) como fuente de silicio.

La presencia de microporos es baja debido a que el primer punto de inflexión en las isothermas aparece a bajos valores de presión relativa. La forma de las isothermas indica la formación de poros de forma cilíndrica, como los característicos del SBA-15.

La Figura 4.14 muestra las isothermas de adsorción del material SBA-15 sintetizado a partir de silicato de sodio grado industrial, con la diferencia de 24 y 48 horas de tiempo de maduración.

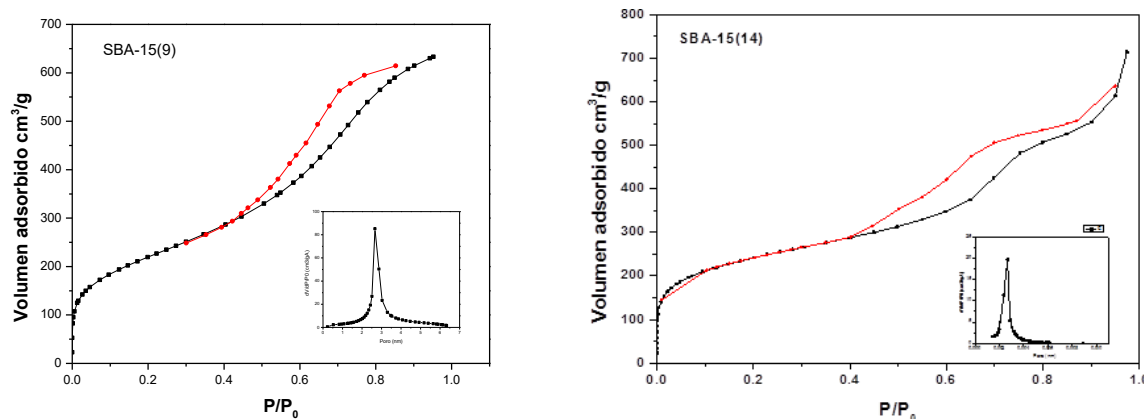


Figura 4.14 Isothermas de adsorción de N₂ y distribución del tamaño de poros de las muestras SBA-15(9) y SBA-15(14) sintetizados con silicato de sodio grado industrial como fuente de silicio.

Se observa una diferencia significativa en la forma de las isothermas mostradas. En la isoterma de la izquierda la histéresis no es continua lo que puede significar que los poros son abiertos, rasgo usual y en ocasiones característico de los materiales mesoporosos.

En la isoterma de la figura 4.15 (derecha) se observa una caída de presión de 0.15 valores de presión relativa con un volumen de gas adsorbido de 700 m³/g. La segunda caída de presión ocurre 0.75 valores de presión relativa con un volumen adsorbido de 600 m³/g. Esta doble caída de presión y curva característica de un material con estructura laminar se asocia al tamaño de cristal que se forma. El tamaño, forma y aglomeración del material influyen en la forma de la isoterma de tal manera que se obtiene una curva con isoterma tipo 4 característica de los materiales mesoporosos seguida de una pequeña curva asociada a la adsorción de gas entre los aglomerados de mayor tamaño del material sintetizado. Esto podría presentar un inconveniente al momento de la funcionalización en la preparación de los catalizadores.

En la Figura 4.15 se muestran las isothermas de adsorción del SBA-15 sintetizado con arena común como fuente de silicio. El factor experimental que cambió fue el tiempo de envejecimiento.

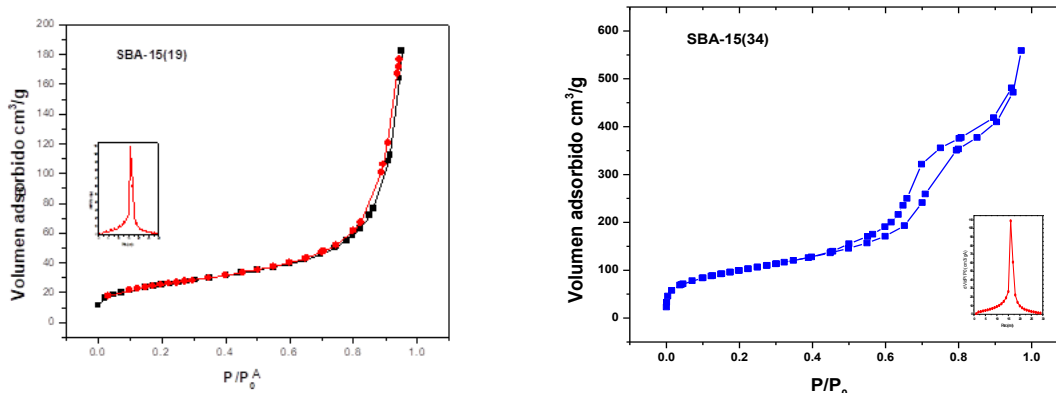


Figura 4.15 Isothermas de adsorción de N_2 y distribución del tamaño de poros de las muestras SBA-15(19) y SBA-15(34) sintetizados con silicato de sodio sintetizado a partir de arena común como fuente de silicio.

Se aprecian diferencias significativas. En la isoterma de la Figura 4.16 (izquierda) no se observa histéresis. La forma de la isoterma es característica de un material microporoso. En la muestra SBA-15(34), la isoterma corresponde a un material mesoporoso. La siguiente Figura 4.16 muestra las isothermas de los materiales preparados con silicato de sodio preparado con arena.

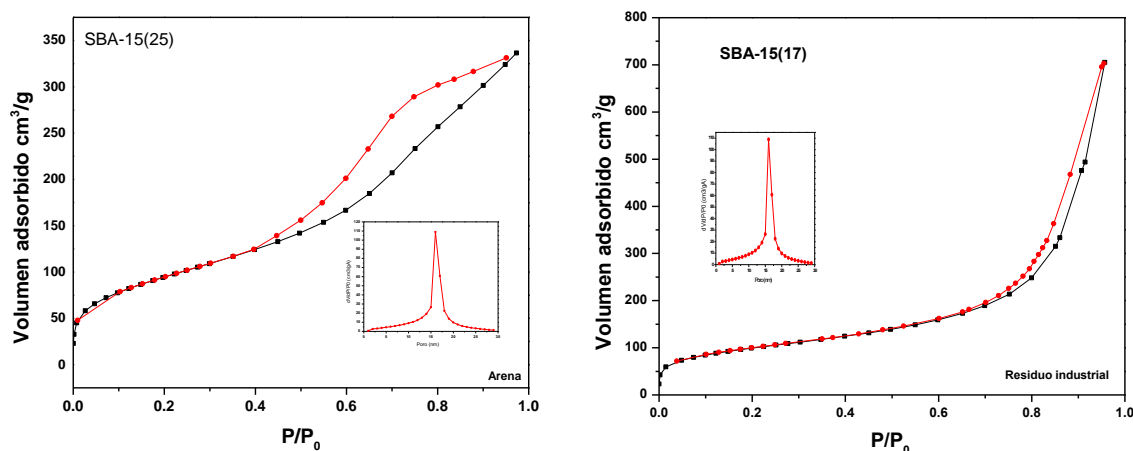


Figura 4.16 Isothermas de adsorción de N_2 y distribución del tamaño de poros de las muestras SBA-15(25) y SBA-15(17) sintetizados con silicato de sodio sintetizado a partir de arena común como fuente de silicio

Se observan las isothermas de adsorción del SBA-15(25) y SBA-15(17). El primero sintetizado con el reactivo fusión a partir de arena común y, el segundo, con el reactivo fusión sintetizado a partir del residuo industrial. La isoterma del SBA-15

sintetizado con arena es característica de la isoterma tipo 4 correspondiente a los materiales mesoporosos. El material sintetizado a partir del residuo industrial presenta un área de $83.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro de 13.5 nm . La histéresis que presenta esta isoterma es más bien de un material microporoso.

4.7.2 Resultados de fisisorción de nitrógeno del SBA-15 con TEOS

Los resultados de fisisorción de nitrógeno (Figura 4.17), corresponden al experimento 7 [muestra SBA-15(7)] el cual fue sintetizado a 35°C y a 80°C y 48 h. Galarneau y colaboradores, 2002, indican que la presencia de la microporosidad es mayor a una temperatura de síntesis menor a 80° [97]. Por esto, este material no presenta microporosidad sino que la isoterma corresponde a una tipo 4. Su principal característica es la histéresis que presenta la isoterma de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

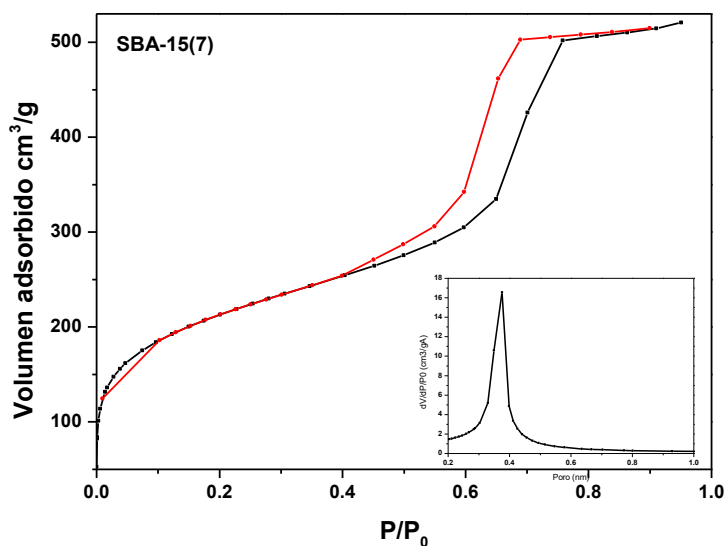


Figura 4.17 Isotherma de fisisorción de nitrógeno de la muestra SBA-15(7) sintetizado a 35°C y madurado a 80°C durante 48 h

Se observa una distribución de diámetro de poro muy uniforme. La curva Gaussiana muestra que el diámetro promedio de poro es uniforme, es decir el diámetro no presenta cambios importantes en su distribución de tamaño.

4.7.3 DRX

El análisis de DRX medidos a bajos ángulos indica la presencia silicio mesoporoso. Klimova y colaboradores (2006) reportan la presencia de SBA-15 a bajos ángulos a 1.5 en ángulo 2 theta. Estos picos son indexados en el plano (110) y (200) las cuales son reflexiones asociadas con la simetría hexagonal. La alta intensidad en el pico del plano (110) indica un arreglo 2D hexagonal. La Figura 4.18 muestra estos resultados. En esta imagen se observa que sólo el SBA-15 sintetizado a partir de arena es el que presenta ambas familias de planos.

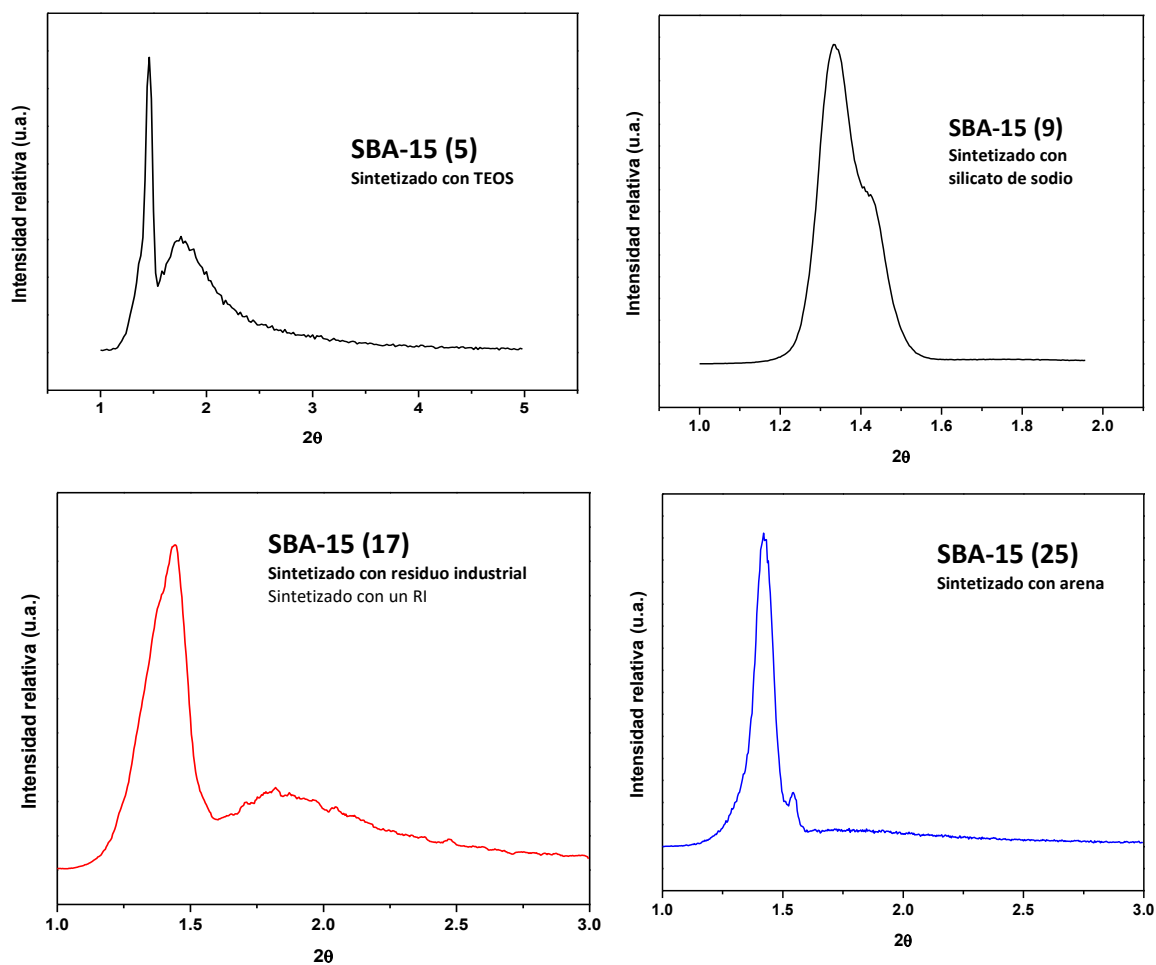
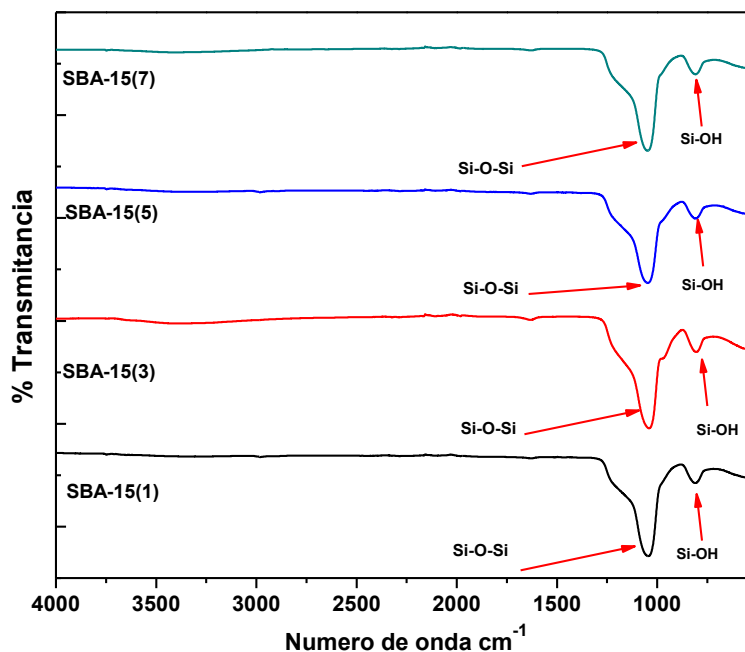


Figura 4.18 Difractogramas de SBA-15 sintetizado con distintas fuentes de silicio

Los resultados de DRX corroboran la formación de la estructura mesoporosa del SBA-15 obtenida con las distintas fuentes de silicio estudiadas.

4.7.4 FTIR

Las pruebas de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum two, desde un número de onda entre 400 a 3000 cm^{-1} . En las Figuras 4.19 y 4.20 se observan los espectros de infrarrojo del SBA-15 obtenidos con TEOS y silicato de sodio grado industrial. En ellos se muestran las bandas características en el número de onda correspondiente a los silanos ciclados, por lo que se puede inferir que se tiene la estructura hexagonal plana en 2D característica del SBA-15.

**Figura 4.19 Espectros de infrarrojo del SBA-15 sintetizado durante 48 horas**

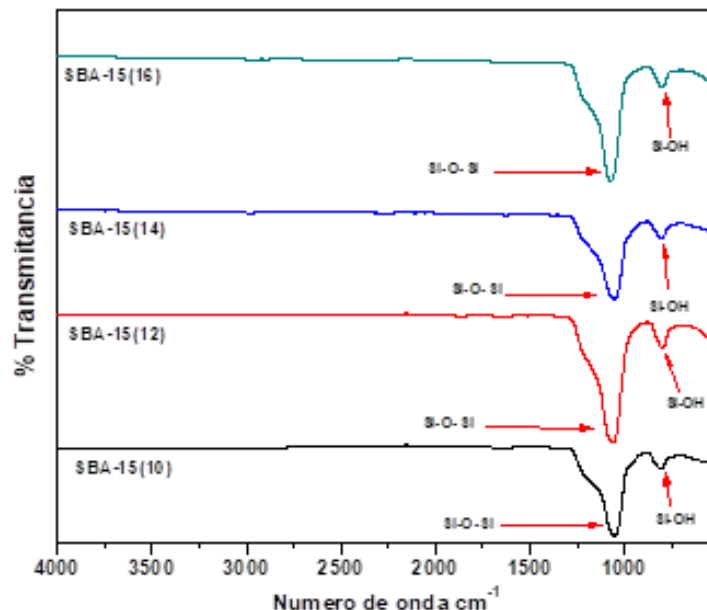


Figura 4.20 Espectros de infrarrojo del SBA-15 sintetizados con silicato de sodio industrial, durante 48 horas

La Figura 4.21, muestran los resultados de los análisis de infrarrojo de SBA-15 sintetizado con el silicato de sodio preparado con la arena. Se observan las mismas bandas observadas que en el caso del SBA-15 preparado con TEOS.

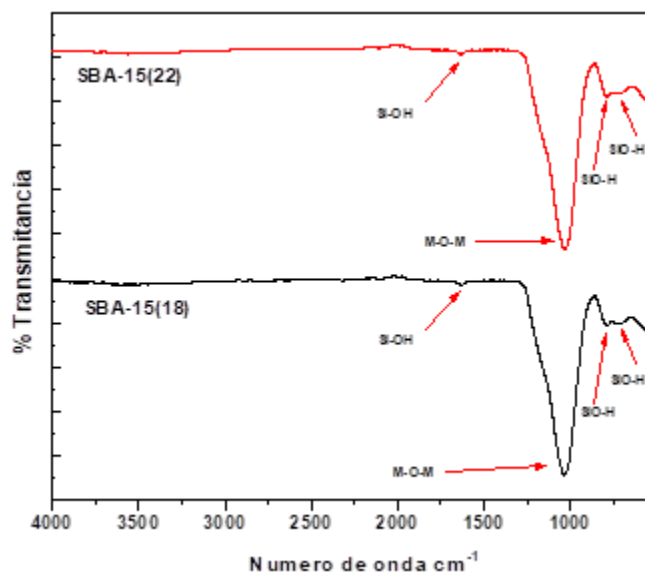


Figura 4.21 Espectros de infrarrojo de SBA-15 sintetizados con arena durante 48 horas

Los espectros de infrarrojo de las 4.20 y 4.21 corresponden al SBA-15 con arena y residuo industrial como fuentes de silicio. En ellos se observan las bandas características al SBA-15 que corresponden a los silanos ciclados.

4.7.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite verificar la estructura del silicio en forma de silano, correspondiente al SBA-15 (Figura 4.22).

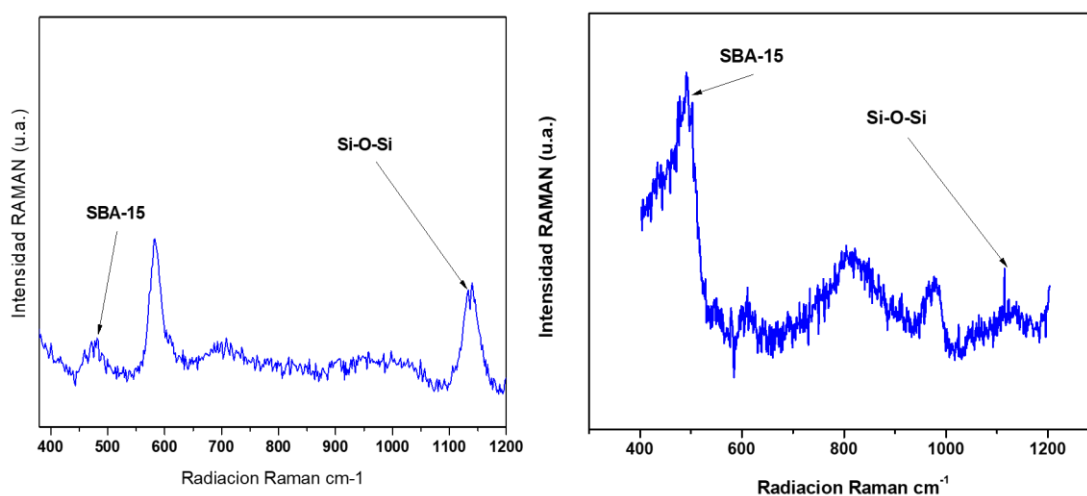


Figura 4.22 Espectros de microscopía Raman del SBA-15 sintetizado (a) TEOS y (b) arena común como fuentes de silicio

En la imagen de la izquierda se muestra el SBA-15(7) sintetizado con TEOS en la cual se observan dos bandas características al silano ciclado propio del SBA-15. En la imagen de la derecha se observa el espectro Raman del SBA-15 sintetizado con silicato de sodio. En esta última se observa un decremento en la intensidad en la banda 450 cm⁻¹ de los enlaces correspondientes al silano del SBA-15. Esto se debe a la fuente de Si, una fuente orgánica (TEOS) y uno inorgánico (Na₂SiO₄). Es por ello por lo que la interacción es diferente en los enlaces entre los grupos silano de cada una de las fuentes de silicio.

4.7.6 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) también permite identificar la morfología de las partículas características del SBA-15 las cuales se observan en la Figura 4.23.

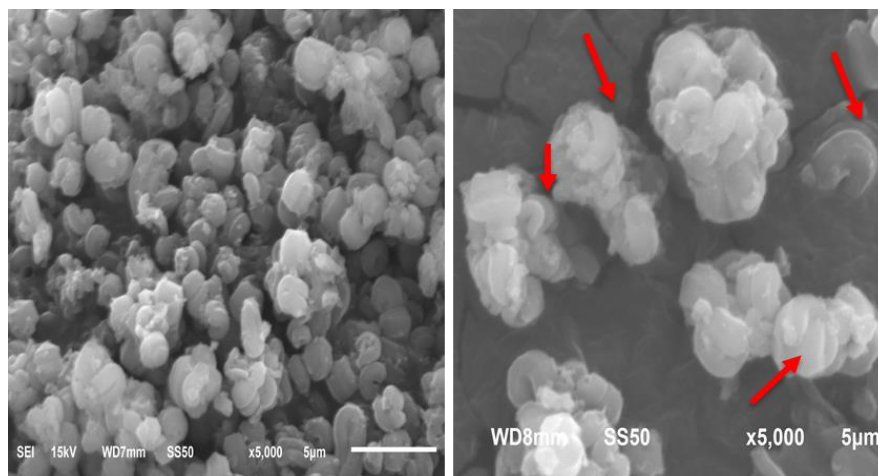


Figura 4.23 Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido del SBA-15(7)

Se observan las formas características del SBA-15 en forma de “tiras” torcidas que forman una letra “U”. El tamaño de las partículas es regular lo que asegura que el método de síntesis fue implementado de la manera correcta. En la Figura 4.24 se observan las partículas del SBA-15 sintetizado con silicato de sodio comercial.

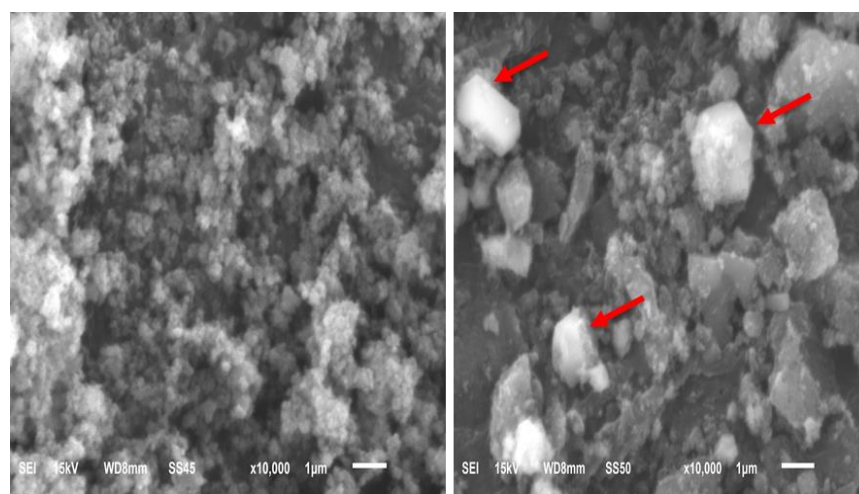


Figura 4.24 Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido del SBA-15(14).

Se observan partículas heterogéneas y de menor tamaño respecto a las obtenidas con el TEOS. Sobresalen unas partículas de mayor tamaño aunque no tienen la forma características del SBA-15 descrita. En la Figura 4.25 se observan las partículas obtenidas con el silicato de sodio obtenido con la arena.

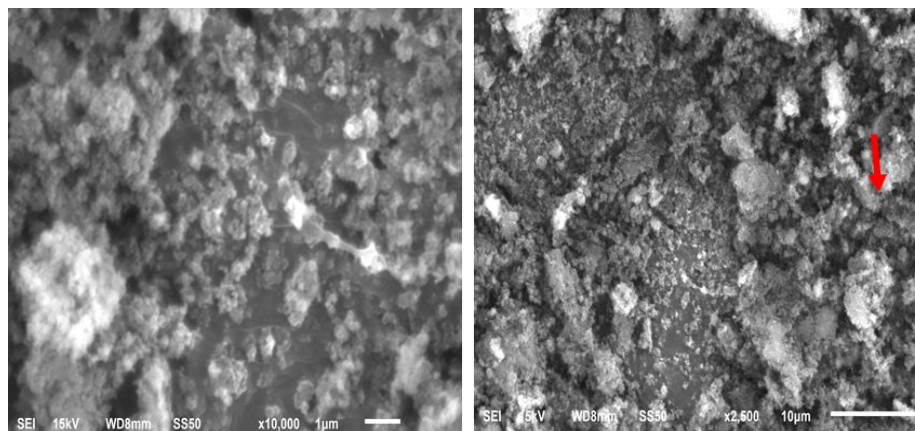


Figura 4.25 Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido del SBA-15(22)

En este caso, las partículas son de menor tamaño y no se observan partículas grandes del SBA-15. En la Figura 4.26 se presentan imágenes de partículas de SBA-15 obtenidas con silicato de sodio preparado con el residuo industrial.

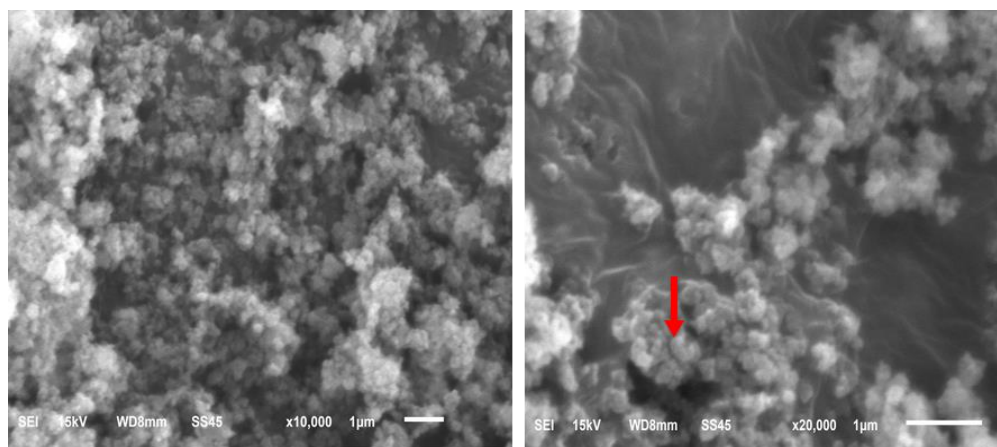


Figura 4.26 Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido del SBA-15(27)

El cambio morfológico es muy evidente. En el SBA-15 sintetizado con TEOS se observan partículas en forma de barras cortas. En las muestras sintetizadas con fuentes de Si inorgánico, se observan partículas semiesféricas aglomeradas.

4.8 SBA-15 funcionalizado con MPTMS

4.8.1 El uso de un material

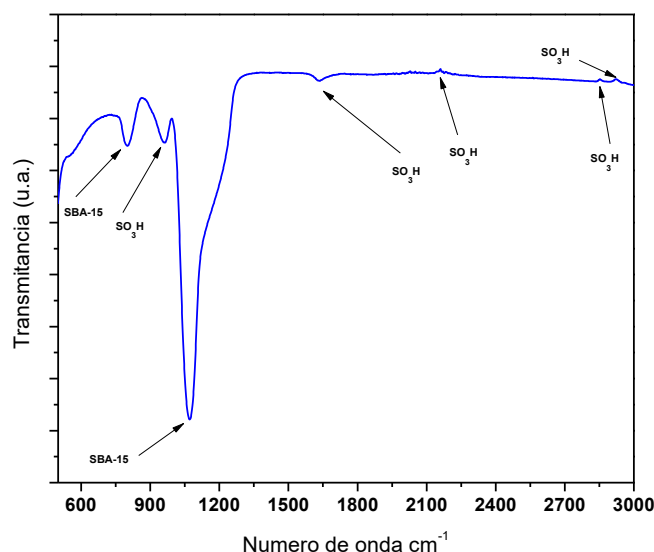


Figura 4.27 Espectros de infrarrojo de SBA-15 sintetizados a partir de un residuo industrial, durante 48 horas.

En la Figura 4.27 se muestra el espectro de FTIR del SBA-15 funcionalizado con MPTMS. Se observa un significativo cambio en la estructura con respecto al material SBA-15(7) original. En el espectro se observa un hombro en el número de onda 960cm^{-1} el cuál es correspondiente al enlace C-SO₃. Esto significa que el propil silano se injertó de manera correcta en la superficie del SBA-15. La Figura 4.28 muestra la fisisorción de nitrógeno del SBA-15(7) funcionalizado con MPTMS en 1, 3 y 5% en peso.

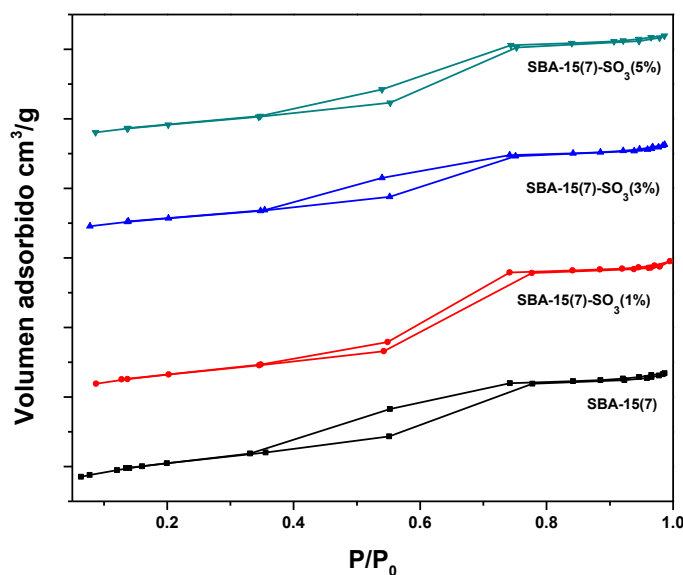


Figura 4. 28 Isotermas de adsorción de nitrógeno de SBA-15(7) funcionalizado con 3MPTMS en 1, 3 y 5% en peso

En la Figura 4.28 se observan isotermas similares a una histéresis tipo IV correspondientes con los materiales mesoporosos. La Tabla 4.17 muestra el resumen de los análisis de fisisorción del SBA-15 funcionalizado con 1, 3 y 5% en peso de MPTMS.

Tabla 4. 17 Resumen del análisis BET del SBA-15(7) funcionalizado con 3MPTMS.

Material	Área específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Tamaño de partícula (nm)
SBA-15(7)	746.73	4.6	8.03
SBA-15(7)-O3(1%)	663.65	5.4	9.04
SBA-15(7)-O3(3%)	522.37	4.8	11.50
SBA-15(7)-O3(5%)	542.60	5.1	11.06

Se observa una disminución del área superficial que indica la inserción del MPTMS. De la misma forma, el ligero aumento en el tamaño de partícula indica que efectivamente el MPTMS se ha incorporado en la superficie, y no dentro de los

poros. Esto se puede observar debido a que no hay una disminución significativa en el tamaño de poro respecto al SBA-15(7) sin MPTMS.

4.9 Pruebas de conversión de aceite vegetal a biodiesel

Las pruebas de conversión de aceite vegetal a biodiesel se realizaron utilizando los materiales SBA-15 funcionalizados con el MPTMS en una proporción del 0.5% para cada reacción.

Tabla 4. 18 Resultados de la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15/MPTMS

Material	Temperatura (°C)	Relación molar metanol:aceite	Conversión (%)
SBA-15(7)	60	6:1	4.2
	90		3.5
SBA-15(34)	60	6:1	6.8
	90		8.1
SBA-15(7)-PrSO ₃ (1%)	60	6:1	4.3
	90	20:1	2.28
SBA-15(7)-PrSO ₃ (3%)	60	6:1	4.16
	90	20:1	1.84
SBA-15(7)-PrSO ₃ (5%)	60	6:1	4.86
	90	20:1	14.11
SBA-15(34)-PrSO ₃ (1%)	60	20:1	30.0
SBA-15(34)-PrSO ₃ (3%)	60	20:1	17.14
SBA-15(34)-PrSO ₃ (5%)	60	20:1	22.26

Se utilizó el SBA-15 sin funcionalizar con el MPTMS. En estos resultados no se logró obtener valores de conversión mayores al 10%. En específico, se utilizaron dos muestras de SBA-15 que se prepararon: uno con el TEOS y otro con el residuo industrial, SBA-15(7) y SBA-15(34), respectivamente. En ambos casos se muestran valores de conversión bajos. Esto indica bajos valores de basicidad/acidez del material. No obstante, cuando la carga del catalizador sobre ambos materiales SBA-15 fue del 1, 3 y 5%, se notó un ligero aumento en la conversión del aceite a biodiesel. Además, se nota el aumento de este valor respecto a la temperatura y la relación molar metanol:aceite.

Se realizó la prueba t-Student para determinar si existió diferencia significativa en los valores de conversión de aceite a biodiesel cuando se utilizaron las temperaturas de 60 y 90 °C con el SBA-15(7) sintetizado con TEOS. De acuerdo esta prueba, el valor p fue de 0.6546 por lo que se concluye que no hay diferencia significativa en utilizar 60 o 90 °C en la reacción.

También, se realizó la misma prueba para determinar si existe diferencia significativa en utilizar una relación molar metanol:aceite de 6 o 20 utilizando el SBA-15(7) sintetizado con TEOS. La prueba dio un valor $p=0.7258$ por lo que se concluye que no hay diferencia significativa. Es decir, no se incrementó desde el punto de la estadística, el valor de conversión cuando se incrementó la relación molar metanol:aceite.

Por otro lado, cuando se comparan estadísticamente los valores de conversión utilizando el SBA-15 preparado con el residuo (SBA-15(34)) y el preparado con el TEOS (SBA-15(7)), el valor es de 0.0075. Es decir, hay una diferencia significativa por lo que se concluye que fue mejor el desempeño del catalizador preparado con el residuo industrial respecto al preparado con el TEOS. Además, es evidente que la cantidad de MPTMS en el SBA-15 no favorece el aumento en la conversión. Por

el contrario, se cree que este puede obstruir los poros por lo que el metanol no puede acceder a los sitios disponibles en el catalizador.

En la Tabla 4.19 se muestran resultados de conversión de aceite a biodiesel con diferentes materiales preparados en este trabajo.

Tabla 4. 19 Resultados de la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15/MPTMS.

Fuente de silicio	Material	Temperatura (60°)	Relación molar	0.50%	0.76%
TEOS	SBA15(7)	60	20:1	3.5	4.8
	SBA-15(7)PrSO ₃ (1%)	60	20:1	4.3	6
	SBA-15(7)PrSO ₃ (3%)	60	20:1	4.16	7.8
	SBA-15(7)PrSO ₃ (5%)	60	20:1	4.86	5.3
Silicato de sodio	SBA15(14)	60	20:1	6.22	6.4
	SBA-15(14)PrSO ₃ (1%)	60	20:1	10.1	12.1
	SBA-15(14)PrSO ₃ (3%)	60	20:1	8.69	9.2
	SBA-15(14)PrSO ₃ (5%)	60	20:1	5.87	8.8
Residuo industrial	SBA15(25)	60	20:1	3.6	4.72
	SBA-15(25)PrSO ₃ (1%)	60	20:1	6.54	5.77
	SBA-15(25)PrSO ₃ (3%)	60	20:1	11.21	35.7
	SBA-15(25)PrSO ₃ (5%)	60	20:1	8.47	23.5
Arena	SBA15(34)	60	20:1	6.8	4.74
	SBA-15(34)PrSO ₃ (1%)	60	20:1	30	32.4
	SBA-15(34)PrSO ₃ (3%)	60	20:1	17.14	27.8

	SBA-15(34)PrSO₃(5%)	60	20:1	2.26	12.6
--	---------------------------------------	-----------	-------------	-------------	-------------

El objetivo de estas pruebas fue aumentar la proporción de catalizador en la reacción de 0.5 a 0.76 %. Las pruebas se hicieron con SBA-15 preparado con las diferentes fuentes de silicio estudiadas en este trabajo. No obstante, no se observó un incremento significativo por lo que, para determinar el efecto, se realizaron pruebas bajo un esquema de diseño de experimentos factorial el cual se muestra en la Tabla 4.20. En estas pruebas, el valor de la relación molar metanol:aceite se incrementó hasta 60. También, se aumentó la relación del catalizador en la reacción. La temperatura probada fue de 60 °C. De esta información obtenida también es posible analizar la participación del catalizador en la reacción de transesterificación, esto debido a que como se observa en la tabla 4.19 la conversión con los materiales mesoporosos sin funcionalizar es muy baja con respecto a los materiales funcionalizados la cual se incrementa considerablemente hasta incluso el 93 y 98 % de conversión bajo las condiciones descritas en la tabla 4.20, que son: 60°C, una relación molar de 60:1 y un tiempo de síntesis de 12 horas.

Tabla 4.20 Diseño de experimentos 2³ para determinar el efecto de los factores experimentales catalizador, relación molar y porcentaje en peso, con SBA-15(34)-PrSO₃(1%); material preparado con el residuo industrial

Experimento	Catalizador (%peso)	Relación molar Metanol:aceite	Tiempo (h)	Resultados
1	6	60	6	45.6
2	6	20	12	68
3	1	60	6	62.1
4	6	60	12	42.8
5	1	20	12	68.1
6	3.5	40	9	66.3
7	1	60	12	84.7
8	6	20	6	22.8

9	1	20	6	45.9
---	---	----	---	------

La Tabla de ANOVA se muestra a continuación, Tabla 4.21.

Tabla 4. 21 Tabla de ANOVA para la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15(34)-PrSO₃(1%); material preparado con el residuo industrial.

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor F	Valor P
A:Catalizador	832.32	1	832.32	4.10	0.1803
B:Relación	115.52	1	115.52	0.57	0.5295
C:Tiempo	950.48	1	950.48	4.68	0.1630
AB	154.88	1	154.88	0.76	0.4747
AC	0.72	1	0.72	0.00	0.9579
BC	283.22	1	283.22	1.39	0.3591
Error	406.322	2	203.161		
Total	2743.46	8			

Ninguno de los factores estudiados presentó un efecto significativo sobre el valor de conversión en la reacción estudiada. Por tal motivo, se consideró utilizar la ecuación de regresión completa para estimar los valores de conversión de aceite a biodiesel con el catalizador SBA-15(34)-PrSO₃(1%); material preparado con el residuo industrial (ecuación 4.5).

$$\text{Conversión} = 56.2556 - 10.2 \cdot \text{Catalizador} + 3.8 \cdot \text{Relación} + 10.9 \cdot \text{Tiempo} - 4.4 \cdot \text{Catalizador} \cdot \text{Relación} - 0.3 \cdot \text{Catalizador} \cdot \text{Tiempo} - 5.95 \cdot \text{Relación} \cdot \text{Tiempo} \quad (4.5)$$

Con esta ecuación se estimó un valor de conversión máximo de 79.9%, con las siguientes condiciones:

Catalizador: 1%.

Relación molar metanol:aceite: 60:1.

Tiempo de reacción: 12 horas.

Estas condiciones corresponden al experimento 7 de la Tabla 4.17 en el cual se obtuvo un porcentaje de conversión de 84.7%. Es decir, se tiene un valor residual (predicho menos estimado) de -4.8; con una $R^2=85.18$.

Este valor cercano al 80% es relativamente alto considerando que se utilizó un catalizador preparado con un residuo industrial. El mismo análisis se realizó con el catalizador preparado con la arena. Los resultados se muestran en la Tabla 4.22.

Tabla 4. 22 Diseño de experimentos 2^3 para determinar el efecto de los factores experimentales catalizador, relación molar y porcentaje en peso, con SBA-15(25)-PrSO₃(3%); material preparado con el residuo industrial

Experimento	Catalizador (%peso)	Relación molar Metanol:aceite	Tiempo (h)	Resultados
1	6	60	6	67.6
2	6	20	12	30.9
3	1	60	6	67.4
4	6	60	12	51.3
5	1	20	12	49.1
6	3.5	40	9	40.7
7	1	60	12	89.1
8	6	20	6	40
9	1	20	6	81.3

La Tabla de ANOVA se muestra a continuación, Tabla 4.23.

Tabla 4. 23 Tabla de ANOVA para la conversión de aceite a biodiesel utilizando el catalizador SBA-15(25)-PrSO₃(3%); material preparado con el residuo industrial.

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor F	Valor P
A:Catalizador	1178.55	1	1178.55	3.01	0.2250
B:Relacion	686.351	1	686.351	1.75	0.3167
C:Tiempo	161.101	1	161.101	0.41	0.5871
AB	59.9512	1	59.9512	0.15	0.7334
AC	27.7512	1	27.7512	0.07	0.8151
BC	272.611	1	272.611	0.70	0.4920
Error	783.751	2	391.876		
Total	3170.07	8			

En este caso tampoco se observó un efecto significativo de los factores estudiados sobre el valor de conversión en la reacción estudiada por lo que se consideró toda la ecuación de regresión estimada en la metodología (ecuación 4.6).

$$\text{Conversión} = 57.4889 - 12.1375 \cdot \text{Catalizador} + 9.2625 \cdot \text{Relación} - 4.4875 \cdot \text{Tiempo} + 2.7375 \cdot \text{Catalizador} \cdot \text{Relación} - 1.8625 \cdot \text{Catalizador} \cdot \text{Tiempo} + 5.8375 \cdot \text{Relación} \cdot \text{Tiempo} \quad (4.6)$$

El valor de máxima conversión estimado con esta ecuación de regresión fue de 79.4 % bajo las siguientes condiciones:

Catalizador: 1 %.

Relación molar metanol:aceite: 60:1.

Tiempo de reacción: 12 horas.

Estas condiciones fueron las mismas que en el caso del diseño de experimentos factoriales utilizando el catalizador SBA-15(34)-PrSO₃ (1%); material preparado con el residuo industrial.

Una vez que se establecieron los variables que mayor influencia tienen se procedió a aumentar la cantidad de catalizador, el tiempo e reacción así como la relación molar de alcohol:aceite, los resultados se muestran a continuación en la Tabla 4.24 correspondiente al SBA-15 sintetizado a partir de la arena común y la Tabla 4.25 con el SBA-15 sintetizado a partir del residuo industrial.

Tabla 4. 24 Resultados de la reacción de transesterificación de aceite de soya para la obtención de biodiésel con SBA-15(25)-Pr-SO₃H(1%)

Experimento	Catalizador (wt%)	Relación molar Metanol:aceite	Tiempo (h)	Resultados
1	6	60	6	45.6
2	6	20	12	68
3	1	60	6	62.1
4	6	60	12	42.8
5	1	20	12	68.1
6	3.5	40	9	66.3
7	1	60	12	93.1
8	6	20	6	22.8
10	1	20	6	45.9

Tabla 4. 25 Resultados de la reacción de transesterificación de aceite de soya para la obtención de biodiésel con SBA-15(34)-Pr-SO₃H(1%)

Experimento	Catalizador (wt%)	Relación molar Metanol:aceite	Tiempo (h)	Resultados
1	6	60	6	67.6
2	6	20	12	30.9
3	1	60	6	67.4
4	6	60	12	51.3
5	1	20	12	49.1
6	3.5	40	9	40.7
7	1	60	12	98.7
8	6	20	6	40
10	1	20	6	81.3

Una buena estrategia para verificar la eficiencia del catalizador utilizado es compararlo con los anteriormente reportados, la Tabla 4.26, muestra algunos de los trabajos reportados donde se ha utilizado el SBA-15 funcionalizado con un mercaptano para así aumentar su acidez, como podemos observar aunque las condiciones de síntesis son parecidas se observa que si es mayor a cualquiera antes reportada. Aun cuando la relación de alcohol:aceite es mayor que la reportada por estos autores, cantidad de catalizador es mínima, la conversión es alta. Lo que nos indica que la participación del catalizador sintetizado a partir del residuo industrial es mejor debido a las altas concentraciones de aluminio y a la funcionalización con grupos ácidos.

Tabla 4. 26 Algunos trabajos donde se reporta el uso del SBA-15 en la transesterificación para obtención de biodiesel

Catalizador	Condiciones de reacción					Rendimiento (% FAMES)	Referencia
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Concentración (wt%)	Relación molar de alcohol:aceite	Materia prima (aceite)		
Ar-SBA-15	140	2	6	20:01	Palma	90	Pesaresi y col., 2009
Al/SBA-15	70	2	NA	16:01	NA	90	Thala y col., 2017
SBA-15-Pr-SO ₃	190	0.3	5	6:01	Soja	58	Zuo y col. 2013
SBA-15-Pr-SO ₃ H	85	2	10	20:01	Palma	88	Mbaraka y col. 2005
SBA-15-Pr-SO ₃ H-R	85	2	10	20:01	Palma	84	Mbaraka y col. 2005
PrSO ₃ H-MM-SBA-15	60	6	0.3	30:1	Palma	55	Dhainaut y col. 2010
SBA-15(34)SO ₃ H	60	6	6	20:1	Soja	93.1	
SBA-15(25)SO ₃ H	60	12	1	60:1	Soja	98.7	

Con lo anterior quedó demostrado que los materiales SBA-15 sirven como soporte del MPTMS el cual fue utilizado como catalizador en la reacción de conversión de aceite vegetal a biodiesel. Es importante destacar que este tipo de materiales

mesoporosos pueden emplearse como soportes de catalizadores para otro tipo de reacciones. Esto es una aportación al conocimiento y al desarrollo tecnológico importante debido a la importancia que tienen estos materiales en la industria química, petroquímica y, en las denominadas biorefinerías. Esto último debe ser considerado como una tecnología de amplio uso para fomentar el desarrollo sostenible y sustentable. Si bien, los catalizadores preparados en este trabajo se evaluaron utilizando aceite vegetal virgen, la idea es continuar con este tema de investigación y optimizar la reacción con el objetivo de incrementar los valores de conversión. Posteriormente, se deberán probar con aceite usado.

4.10 Participación del catalizador en la reacción de transesterificación

Desde 1992 cuando fue sintetizado por primera vez el SBA-15 se comenzaron a hacer estudios sobre las propiedades y usos de este versátil material mesoporoso [12], dentro de éstas características y propiedades las que más destacan son sus propiedades hidrofóbicas dentro de los canales generados debidos a su porosidad, lo que hace posible tener control en la formación de los poros. Los materiales que han sido sintetizados en el desarrollo de este proyecto varían entre los 9 y los 13 nanómetros, esto se puede observar en la Figura 4.26 las imágenes de microscopía muestran aglomerados de partículas más pequeñas, los resultados de FTIR mostrados en la figura 4.27 indican la presencia de los grupos silano, estas y otras pruebas realizadas nos indican que efectivamente se formaron estructuras mesoporosas del tipo SBA-15. Lo que prosiguió es el incremento en la acidez con la ayuda del 3 mercapto propil trimetoxi silano, Ghodzi (2015) describe la forma en la que se realiza esta adición [98], la cual se describe en la figura 4.28, en ella se describen los dos principales pasos que se llevan a cabo, esto solo sería posible si el SBA-15 tuviera la química superficial para anclar el mercaptano-silano, es decir solo si en la superficie existieran las especies necesarias para el anclaje de estas especies. La figura 4.28 se muestran las isotermas de adsorción de los materiales

mesoporosos post síntesis, esta adición se manifiesta en una disminución del área superficial, lo que nos indica que la superficie del SBA-15 se ha modificado.

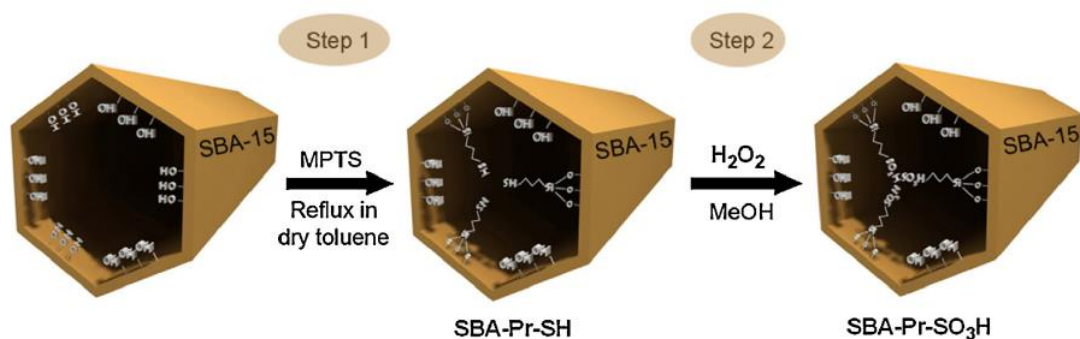


Figura 4. 29 Esquema de la formación del SBA-15-Pr-SO₃-H⁺

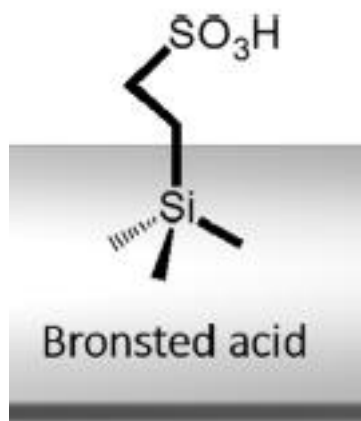


Figura 4. 30 Ilustración de la formación de los sitios ácidos en la superficie del SBA-15

La evidencia en la formación de estos sitios ácidos se obtuvo al cuantificar de manera cuantitativa indirecta la cantidad de sitios ácidos en la Tabla 4.27, obteniendo una mayor cantidad de sitios ácidos incluso que en el SBA-15 sintetizado a partir de una fuente orgánica de silicio. Lo que nos indica un incremento en la acidez del material, lo que por consecuencia no evidencia que efectivamente la adición del mercaptano ha sido satisfactoria.

Tabla 4. 27 Cuantificación de sitios ácidos mediante un método fisicoquímico, determinación de la formación de sales de Cl^-

Material	Sitios ácidos (meq/g)
SBA15(7)	14.7
SBA-15(7)PrSO3(1%)	16.8
SBA-15(7)PrSO3(3%)	18.6
SBA-15(7)PrSO3(5%)	19.3
SBA15(25)	21.2
SBA-15(25)PrSO3(1%)	23.5
SBA-15(25)PrSO3(3%)	28.9
SBA-15(25)PrSO3(5%)	29.3
SBA15(34)	29.6
SBA-15(34)PrSO3(1%)	30.2
SBA-15(34)PrSO3(3%)	31.2
SBA-15(34)PrSO3(5%)	29.8

De esta manera y tal como lo describe Hui y colaboradores (2018) [84] esbozan un posible mecanismo de reacción, el cual se lleva a cabo en 5 pasos principalmente:

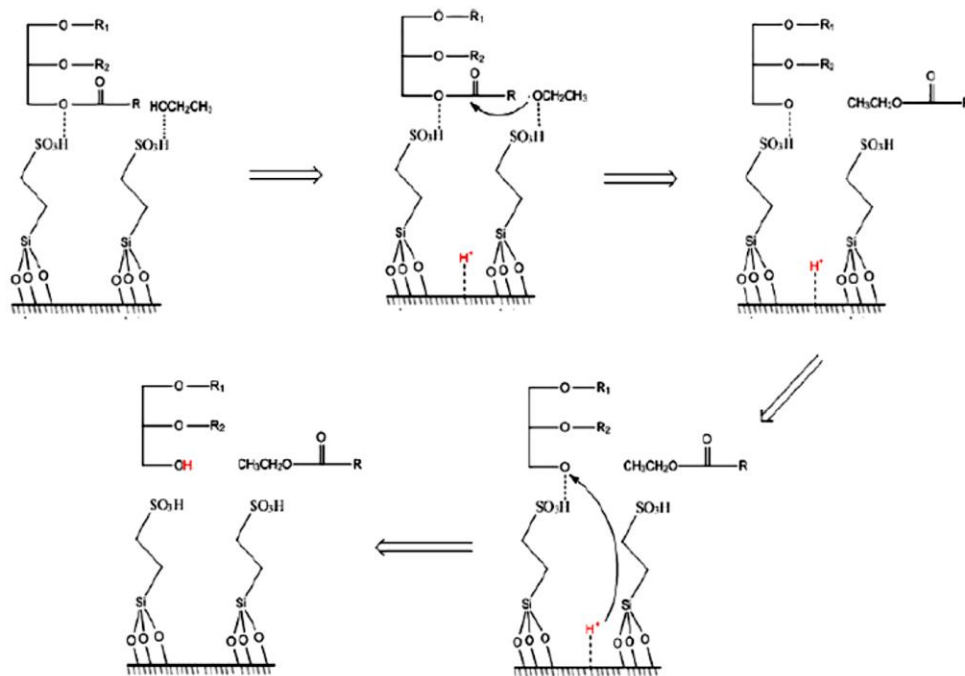


Figura 4.31 Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la reacción de transesterificación con SBA-15SO₃H como catalizador [21]

1. Los hidrógenos H⁺ que quedan en la superficie del catalizador reaccionan con los grupo OH⁻ del alcohol, iniciando la formación de glicéridos carboxílicos α-sustituidos
2. En seguida se lleva a cabo la cetonación, es decir la formación de grupos cetónicos a partir de ácidos carboxílicos creados sobre el catalizador sólido, en esta reacción de descarboxilación cetónica se genera agua, dióxido de carbono. El proceso propone como requisito que haya un α-hidrógeno en al menos uno de los ácidos carboxílicos (el cual se define como un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en la posición α con respecto a un grupo carbonilo).
3. Se lleva a cabo la formación del nucleófilo producto del alcohol envuelto en la reacción. Así, se lleva a cabo la reacción con el oxígeno del triglicérido protonado ahora por la superficie y la nucleación del alcohol, generándose

así el primer rompimiento en la cadena C-O-C, en adelante el mecanismo se asemeja al de la catálisis homogénea.

4. El glicérido carboxílico sustituido en α carbonilo proporciona un par de electrones para el SO_3H^+
5. Se lleva a cabo el ataque al átomo de oxígeno dará como resultado un enlace C-O-C debilitado para producir el carbón carbonilo en -OR1. Luego, el ataque nucleofílico del alcohol conduce a la formación del glicérido sustituido en el carbono carboxílico α -sustituido .
6. Finalmente, los monoglicéridos, diglicéridos o glicerina son liberados de la superficie por el reemplazo de protones (H^+), como se muestra en la Figura 4.31.

Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un método de preparación de un catalizador SBA-15 funcionalizado el cual se empleó en la conversión de aceite a biodiesel mediante la reacción de transesterificación. Se logró alcanzar una conversión del 80% en la reacción mencionada. Se concluye que los objetivos planteados en el presente proyecto se cumplieron debido a lo siguiente:

Se desarrolló el método de síntesis del material mesoporoso SBA-15. Este método se dividió en dos etapas: preparación de silicato de sodio mediante fusión alcalina y, síntesis mediante reacción hidrotérmica. El método de síntesis fue adaptado de otros métodos de síntesis en donde el surfactante Pluronic P123 se agregó para formar las micelas las cuales crearon las estructuras en las cuales el SiO₂ se ensambló para que, posterior a la calcinación, diera la formación de los mesoporos. Se determinaron las características texturales, cristalinas y morfológicas del SBA-15 sintetizado con los materiales no convencionales. El área superficial de los materiales fue de aproximadamente 500 m²/g mientras que, empleando silicato de sodio comercial y TEOS, el área fue cercana a 800 m²/g. Por lo anterior, se concluye que el área obtenida con los materiales no convencionales fue 62.5 % respecto al área superficial obtenida con TEOS o el silicato de sodio comercial. La estructura ordenada a corto alcance de los materiales se estimó mediante la técnica de difracción de rayos-X. Con esto se comprobó la formación del material SBA-15. No obstante, la morfología del SBA-15 preparado con los materiales no convencionales difirió respecto a la morfología de los preparados con TEOS y con el silicato de sodio comercial.

Se preparó un catalizador con MPTS y el SBA-15 sintetizado. Los resultados permitieron estimar que se logró alcanzar una conversión de aceite a biodiesel cercano al 80 %. Este valor puede ser mejorado en una etapa de optimización de las condiciones de la reacción.

Perspectivas

Mejorar las condiciones de la reacción de conversión de aceite a biodiesel para alcanzar una mayor conversión, con un reactor en el que se pueda aplicar presión para poder elevar la temperatura de síntesis, para disminuir así los tiempos de reacción.

Estudiar los ciclos de utilización del catalizador, realizando isotermas de reacción a diferentes tiempos, analizando el catalizador después de cada síntesis, para así evaluar el tiempo de vida media del catalizador.

Evaluar el catalizador preparado en este trabajo con aceite reusado y determinar los ciclos de utilización del catalizador bajo esta condición.

Anexo A

Obtención de Biodiesel

1. Técnicas de producción de Biodiésel

1.1.1 Transesterificación de aceite vegetal utilizando catálisis homogénea

La producción de biodiésel de manera convencional se lleva a cabo por transesterificación de triacilglicéridos con metanol o etanol en presencia de catalizadores básicos y ácidos homogéneos (4), tales como hidróxido de sodio o potasio, carbonatos o alcóxidos, ácido sulfúrico, ácido hidrocloreídrico, ácido sulfónico y fosfórico. El factor clave en la catálisis ácida es la protonación del grupo carbonilo de los triglicéridos con lo cual el alcohol ataca al carbón protonado para generar un intermediario tetraédrico. En la catálisis básica, el factor importante es crear un alcóxido nucleofílico derivado del alcohol destinado a atacar la parte electrofílica del grupo carbonilo contenido en los triglicéridos. La descomposición de los triglicéridos se lleva a cabo en tres pasos:

- 1) El primer paso es generar el intermediario tetraédrico.
- 2) El segundo paso es la descomposición del intermediario tetraédrico inestable dentro del ion diglicérido y el éster del ácido graso.
- 3) El paso final es la recuperación del catalizador por la transferencia de un protón.

Estos tres pasos se repiten en cada uno de los ésteres de los ácidos grasos para finalmente formar tres cadenas de ésteres de ácidos grasos y glicerol. La Figura 2 muestra el mecanismo de reacción de la reacción de transesterificación catalizada por una base Figura A1(a) y el mecanismo de reacción de la reacción de transesterificación ácida [10].

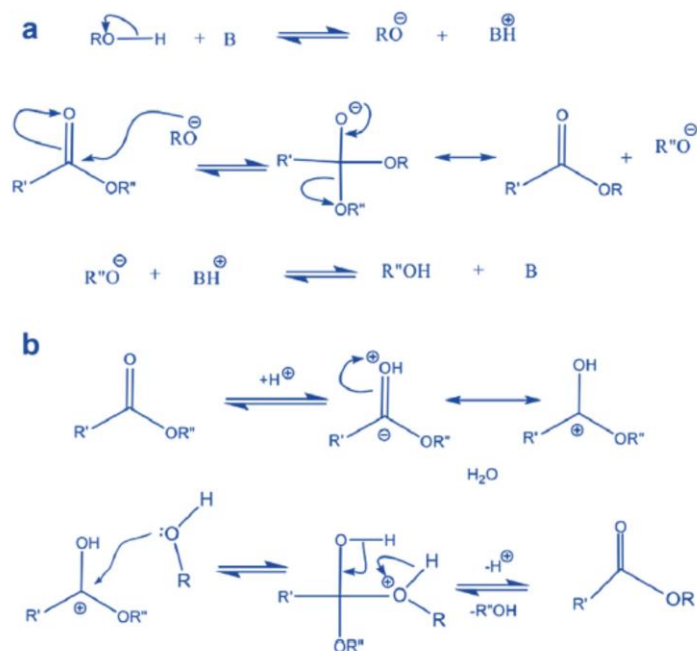


Figura A 1 Mecanismos de la reacción de transesterificación de triglicéridos (a) catálisis básica, (b) catálisis ácida[30].

1.1.2 Método de fluidos supercríticos

La tecnología de fluidos supercríticos puede ser utilizada tanto en la extracción de grasas como en la transesterificación. Una interesante combinación de estos dos estados se está estudiando recientemente debido a que de ser posible puede llevarse la obtención de biodiesel con la extracción de los triglicéridos de matrices sólidas y la reacción de una mezcla de metanol y bióxido de carbono (CO_2) como fluido supercrítico. La aplicación de la tecnología de los fluidos supercríticos para su uso en la producción de biodiesel aún está iniciando. Aunque tiene un excelente potencial para su desarrollo, aún tiene muchas cosas que concretar sobre todo en los altos costos de la generación de los fluidos supercríticos.

1.1.3 Proceso de transesterificación catalizada por enzimas

La bio catálisis se caracteriza por su alta selectividad y eficiencia en la transesterificación como consecuencia de reacciones paralelas a la de la transesterificación. Además, genera una menor producción de glicerol. La bio catálisis es aplicable en un rango de concentración de ácidos grasos libres en un rango de concentración de entre 0.5 y 80 %. Aunque esta tecnología tiene muy buenos resultados, la producción de las enzimas es lo que encarece los costos y hace de esta tecnología una de las más costosas en la producción de biodiesel.

1.1.4 Transesterificación asistida por ultrasonido

En los sistemas de cavitación la reacción de transesterificación se lleva a cabo en la frontera de las burbujas generadas entre el alcohol y el aceite vegetal, incrementando la mezcla en el sistema. La cavitación conduce a un aumento localizado de la temperatura, lo que conduce a la generación de micro chorros que, aunque no son necesarios, combinados promueven la reacción de transesterificación. El mayor problema asociado con este método es el proceso posterior a la reacción debido a que la cantidad de catalizador es grande, lo que significa en una purificación posterior. Lo anterior promueve más la saponificación de las grasas. Lo anterior hace a este proceso costoso y de bajo rendimiento.

1.1.5 Membranas

El uso de las membranas es muy efectivo en la remoción de algunos productos secundarios formados durante la síntesis del biodiesel. Este sistema es un sistema avanzado debido a la pureza que se obtiene de biodiesel y también se pueden reducir los costos de purificación. El

inconveniente es el procesamiento de los residuos como el metanol, glicerol y agua.

1.1.6 Destilación reactiva

Se trata de un reactor multifuncional que incluye dos procesos, el de la reacción química y el de la separación en una sola unidad. Es una técnica valiosa que puede ser aplicada satisfactoriamente en la producción de biodiesel debido al control químico que hay en la reacción y por ende a los productos deseados cuando el contenido de las grasas tiene una gran cantidad de ácidos grasos libres; además, utiliza un bajo contenido de alcohol. Algunos sistemas son acondicionados con un decantador, un evaporador flash y una columna de destilación. Lo que hace de este proceso uno de los más eficientes; sin embargo, la implementación a escala industrial aún está siendo desarrollada y los costos de instalación y operación son altos.

1.1.7 Catálisis heterogénea

El uso de un catalizador heterogéneo en la producción de biodiésel puede aliviar el problema que existe con la catálisis homogénea debido a que el catalizador heterogéneo puede ser reciclado y reutilizado otras veces[99]. El proceso es medio ambientalmente más amigable debido a la disminución en el uso de reactivos y la separación más eficiente del producto de reacción. El desarrollo de los catalizadores heterogéneos, así como su implementación a nivel industrial es uno de los grandes retos en la optimización en la producción de biodiesel.

2. Catálisis Heterogénea

El mayor enfoque de los avances recientes en catálisis es reutilizar el catalizador sólido por lo que los catalizadores sólidos heterogéneos [8], [46] han sido establecidos como una alternativa económica en la producción de biodiesel [100]. Existen dos tipos de catalizadores sólidos heterogéneos: los tipo Bronsted y los tipo Lewis [43]. La Tabla A1 muestra algunos de los catalizadores reportados y las variables con las que se realizó la reacción.

Tabla A 1. Catalizadores sólidos heterogéneos ácidos [3].

Catalizador	Relación metanol/aceite	Aceite	RT(°C)	MFY	MFP	FY	Presión (bars)
WO ₃ /ZrO ₂		Soya	50	0.16736111	98	Adicionar 50 g/kg de agua	Adicionar 50 g/kg de agua
SO ₄ /ZrO ₂	Pseudomonas cepacia libre	Soya	40	0.16736111	65	Sin solvente	Sin solvente
son	Pseudomonas cepacia	Soya	40	0.16736111	91	Sin solvente	Sin solvente
SnCl ₂	Candida antarctica	Girasol	45	0.20902778	98	Una mezcla de 25% de pentanol	Una mezcla de 25% de pentanol
SO ₄ /SnO ₂						75% de isooctano utilizado como solvente	75% de isooctano utilizado como solvente
SO ₄ /ZrO ₂	Thermomises lanuginosus	Soja	45	0.20902778	77	NA	
ZrO ₂	Rizomocur miehei	Soja	45	0.20902778	78		
SO ₄ /ZrO ₂	Enterobacter aurogenes	Palma	55	0.16736111	68	Butanol usado como solvente	Butanol usado como solvente
ZrO ₂	Rizopus oryzae	Palma	30	0.12569444	80	Sin solvente	Sin solvente
TiO ₂ /SO ₄	Candida antarctica	Palma	30	0.12569444	75	Sin solvente	Sin solvente

2.1 Catálisis básica

El uso de catalizadores en estado sólido con características básicas es un área de estudio recientemente puesta en marcha debido a la práctica y fácil separación del catalizador heterogéneo desde los productos de reacción, permitiéndoles ser útiles a nivel industrial.

Los materiales básicos utilizados para producir biodiesel a escala de laboratorio son variados. Los catalizadores básicos heterogéneos reportados para la producción de biodiesel son: MgO, hidrotalcitas, zeolitas, Cs-MCM-41 y Cs-

sepiolita, montmorillonita KSF, óxidos metálicos de metales alcalinotérreos como CaO y dolomita [28].

Suppes [8] y colaboradores obtienen conversiones superiores al 95% (referidas a etilésteres), utilizando carbonato de calcio como catalizador másico a 260° C en la transesterificación del aceite de soja. Otros, basan sus estudios en la incorporación de KOH en zeolita NaX, logrando 86% de conversión del aceite de soja a sus respectivos metilésteres. Está también el reporte de titanosilicatos microporosos, ETS-10 (con Na y K) como catalizador en la transesterificación de triacetin.

El Na_2MoO_4 , también ha sido reportado como catalizador másico aplicado a la transesterificación, en este estudio, se utiliza como materia prima: aceite de soja y se logra 95% de metilésteres.

Existen reportes que basan sus estudios en óxidos de calcio: Ca/TiO₃, Ca/MnO₃, Ca₂Fe₂O₅, CaZrO₃ y CaO-CeO₂, publicando actividades cercanas al 90%. Sin embargo, estos catalizadores requieren de condiciones drásticas de calcinación y tiempo de reacción elevados.

La gama de catalizadores heterogéneos soportados implica uso de CaO (14%wt.) soportado en sílices mesoporosas del tipo SBA-15 o MCM-41 para la transesterificación del aceite de maravilla, logrando 95% de conversión a metiléster a las 5 horas de reacción y 65% de conversión para la transesterificación del aceite de castor.

Además, se reporta el uso de distintos soportes utilizando como fase activa grandes cantidades de metales alcalinotérreos, principalmente: Na y K. Es así como Xie y colaboradores (2006) [101] prueban γ -alúmina como soporte, con dos precursores metálicos, logrando 80% de biodiesel para el catalizador que utiliza 35% K/Al₂O₃ y logrando 96% de biodiesel, al utilizar 35% KI/Al₂O₃. Vyas y colaboradores (2009) [102] utilizan el catalizador 35% K/Al₂O₃ en la

transesterificación del aceite de jatropha logrando conversiones cercanas al 70% a las 6 horas de reacción.

Existe reporte de catalizadores soportados. Se utiliza una carga de alcalinotérreo 14% peso: Mg/ZrO₂, Sr/ ZrO₂, Ba/ZrO₂ y Ca/ZrO₂, aplicados a la transesterificación de aceites residuales, siendo el mejor catalizador de esta serie: Sr/ ZrO₂, donde los autores atribuyen este buen resultado de actividad a la capacidad de hacer la esterificación de los FFA y también la transesterificación.

Un estudio publicado el año 2009 [35], compara dos catalizadores preparados con KOH como precursor metálico, pero con distinto soporte (alúmina y zeolita, NaY); concluyendo que cada sistema catalítico es único y tiene sus propias condiciones de reacción. Por un lado el primero de ellos requiere 2 horas de reacción, 25% en peso de metal, razón molar alcohol: aceite, 15:1, 60 °C y 3 gramos de catalizador, para lograr 91.7% de biodiesel, mientras que para el catalizador de K/NaY se requieren 3 horas de reacción, 10% en peso de carga de potasio, razón molar alcohol aceite, 15:1, 60 °C de temperatura y 6 gramos de catalizador para alcanzar el mismo porcentaje de biodiesel.

Anexo B

Técnicas

de

caracterización

1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia infrarroja es una técnica utilizada para determinar la estructura molecular o identificación química de diversos compuestos. Aunque, generalmente se estudian los compuestos orgánicos, los inorgánicos contienen cationes poliatómicos o aniones que dan espectros útiles [103].

La región infrarroja se encuentra entre la región visible y la región de microondas, extendiéndose desde 0.75 μm hasta 1000 μm . La longitud de onda (en micrómetros) y el número de onda (en cm^{-1}) son utilizadas para caracterizar la radiación infrarroja. La radiación infrarroja promueve transiciones entre los niveles de energía vibracional y rotacional de las moléculas.

Existen dos requerimientos para que una molécula absorba la radiación infrarroja:

1. La radiación debe tener precisamente la energía correcta para satisfacer los requerimientos de energía vibracional.
2. Debe haber un medio físico de interacción entre la radiación y la materia. Esto es, que la molécula debe sufrir un cambio en el momento dipolar cuando vibre.

Cuando se cumplen las dos condiciones, los átomos enlazados por uniones covalentes, experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos esferas unidas por un resorte, siguiendo el modelo aproximado de la ley de Hooke. La exacta longitud de onda a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende del tipo de vibración de este enlace. Por lo tanto, los diferentes tipos de enlace absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda tal como se observa en la Figura B1.

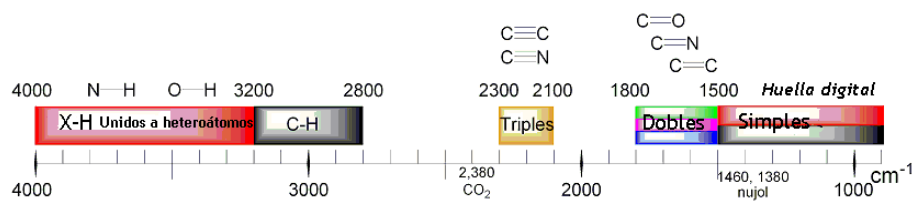


Figura B 1. Longitud de onda de acuerdo con su enlace.

Un enlace dentro de una molécula puede experimentar diferentes tipos de oscilación, y por consiguiente, ese enlace puede adsorber energía a más de una longitud de onda. Finalmente, todas las bandas de absorción debida a las diferentes formas de vibración de los enlaces conforman el espectro de absorción en la región infrarroja, que es característico de una molécula y que puede usarse para la identificación y determinación de su pureza.

1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Es una herramienta muy poderosa en la investigación de la estructura interna de los materiales cristalinos, algunas de las aplicaciones son: determinación de los parámetros de red, determinación de las propiedades microestructurales (tamaño de cristal, micro deformaciones, orientaciones cristalográficas), así como la identificación y cuantificación de las fases presentes en los materiales sintéticos y naturales.

El fenómeno de difracción de rayos X se basa fundamentalmente en la dispersión de éstos dentro de una celda unitaria de un material cristalino; lo cual se debe a la repetición periódica que tienen los átomos dentro de la celda unitaria.

La medición se realiza comúnmente mediante un difractómetro de rayos X, que proporciona un perfil de línea de difracción, que representa una huella del material en estudio, del cual se extrae la posición del pico en 2θ , y su intensidad máxima, así como el ancho de pico y el área integral.

1.2.1 NATURALEZA DE LOS RAYOS X

La producción de la radiación electromagnética de una longitud de onda corta, emplea un dispositivo llamado tubo el cual se encuentra a vacío de rayos catódicos, el cual esta constituido de un cátodo y es calentado al paso de una corriente. Los electrones son acelerados mediante la aplicación de una diferencia de potencial de varios miles de volts que la chocar contra un material metalico conocido como ánodo, anticátodo o blanco, produce radiaciones de una longitud de onda del orden de angstroms (Å). La longitud de onda de los rayos X depende del material empeado como ánodo. Se produce un espectro continuo de rayos X los cuales, conforme se incrementa el voltaje la intensidad de la onda aumenta y el valor promedio de la distribución de la longitud de onda aumenta y el valor promedio de la distribución de la longitud de onda disminuye como se ve en la siguiente Figura 2B.

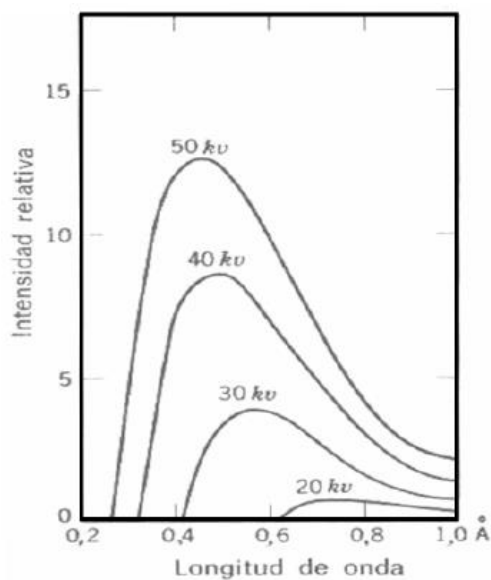


Figura B2 Espectro de radiación continua

1.2.2 LEY DE BRAGG

Una manera sencilla de comprender el fenómeno de difracción es a través de la ley de Bragg, la cual fue desarrollada por W.H. Bragg y W.L. Bragg, quienes hallaron que al hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal éstos se difractan a un cierto ángulo el cual es equivalente al ángulo de incidencia del haz de rayos X, lo cual se describe mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ecuación 1B

Dónde: n representa el orden de la difracción e indica la diferencia de trayectoria de recorrido entre dos haces que difractan a partir de planos adyacentes, la cual está dada en un número entero y múltiplo de λ , “ d ” es la distancia entre los planos cristalinos adyacentes y θ el ángulo de difracción.

Para explicar esto observamos la Figura 3B en donde las líneas P_1 , P_2 y P_3 representan a una familia de planos paralelos con una distancia interplanar dada por “ d ”. Si se hace incidir un haz de rayos X a un cierto ángulo de incidencia “ θ ” sobre los planos P_1 , P_2 y P_3 estos difractan al haz con el mismo ángulo de incidencia. Para reforzar estos haces difractados y tener una interferencia constructiva, los rayos X difractados deben estar en fase, lo cual significa que la trayectoria de recorrido por el haz DEF de las ondas difractadas en E es más larga que la trayectoria ABC de las ondas difractadas en B. Por lo tanto la diferencia de recorrido GE debe ser un número entero y por trigonometría se evalúa el valor de $GE = EH$ del triángulo BGE.

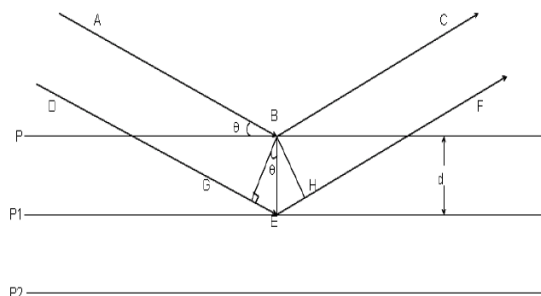


Figura B3 Difracción de los rayos X "A" y "D" a un ángulo θ (Y. C. Arango, 2002)

Un plano cristalino es una repetición periódica de puntos adyacentes y una red cristalina es una repetición de puntos con características similares, si está en dos dimensiones se toman como ejes a, b, donde la celda unitaria es la unidad de repetición en una red dimensional se consideran los ejes a, b y c así mismo sucede con una red tridimensional.

La celda unitaria es la unidad más pequeña de la red cristalina y puede trasladarse a lo largo de los ejes de la red una distancia igual al parámetro de red. Esta traslación permite reconstruir el cristal.

1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes tridimensionales a través de diferentes técnicas como, electrones secundarios, o electrones retro dispersados. La Figura 4B muestra un microscopio electrónico de barrido y la formación de la imagen. Para formar una imagen en un microscopio electrónico de barrido el haz de electrones se genera de un filamento de tungsteno por emisión termoiónica la cual ocurre cuando una cantidad suficiente de calor hace que los electrones puedan pasar la barrera de energía de la función de trabajo E_w del material de tal forma que estos electrones pueden escapar del material con una diferencia de potencial típica en un rango de entre 10 a 30 kV. El haz se enfoca por dos juegos de bobinas, el condensador, el objetivo y ciertas aperturas que producen un haz con un diámetro final entre 1 y 100 nm. El rango de corriente del haz se

encuentra entre 1 pA y 1 μ A. Ambos espectros de energía y longitud de onda dispersa pueden ser montados en el microscopio para su análisis cuantitativo y cualitativo.



Figura B4 Esquema general de microscopio electrónico de barrido [58]

El haz puede ser dirigido sobre la superficie de la muestra para obtener una imagen en el rango de ampliaciones de 40 a 360000 aumentos. En tanto se hace el análisis el sistema se mantiene bajo un alto vacío, típicamente en el rango de presiones de 2×10^{-5} a 10^{-6} torr por la combinación de una bomba mecánica y de difusión.

1.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL

Es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas[104]. La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la Ciencia de Materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la completa caracterización de

sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales. El objetivo planteado es estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura y, en consecuencia, las propiedades de un material para determinar de esta forma el tratamiento más adecuado, el equipo que se muestra en la Figura 5B, es un calorímetro diferencial con crisoles cerámicos.

En la técnica experimental de Calorimetría Diferencial de Barrido se dispone de dos cápsulas (1). Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas.

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Lógicamente, para identificar el tipo de transformación que tiene lugar a una determinada temperatura, es preciso acudir, la mayor parte de las veces, a técnicas experimentales complementarias que nos permitan ratificar la validez de las conclusiones extraídas de las curvas de DSC.



Figura B5 Calorímetro típico de uso en la determinación de calorimetría diferencial de barrido.

1.5 Adsorción en materiales mesoporosos

Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser sometido suspendiendo la muestra en una balanza) y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor p y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente; utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Estas fuerzas pueden ser físicas y químicas son ellas las que dan lugar a la fisisorción y a la quimisorción respectivamente. En la adsorción física las fuerzas predominantes son las fuerzas de van del Waals.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa m de la muestra, y depende de la temperatura T , la presión p del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Para un gas en específico que es adsorbido sobre un determinado sólido a temperatura constante se puede determinar la cantidad de gas adsorbido de la siguiente manera como se describe en la ecuación 1:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (1)$$

Ahora bien, si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor podemos escribir la ecuación como en la ecuación:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (1)$$

Donde P_0 es la presión de saturación del vapor del gas. Las ecuaciones anteriores definen la isoterma de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa) p/p_0 .

1.5.2 Isotermas de adsorción

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos, la mayoría de estas isotermas suelen ser agrupadas convenientemente en 6 clases según la clasificación de la IUPAC.

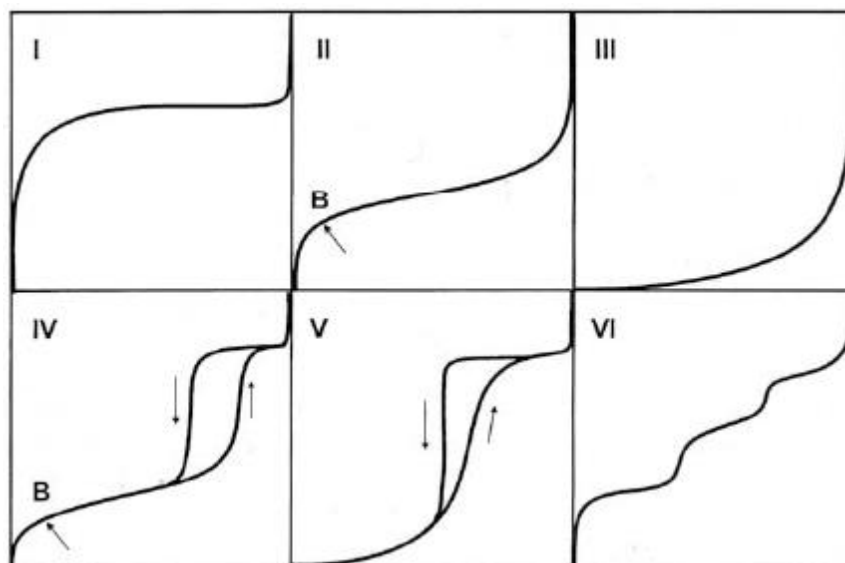


Figura B6 Tipos isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC

1.5.3 Tipos de isotermas de adsorción

1.5.3.1 Tipo I

La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente presenta un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

1.5.3.2 Tipo II

A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta lineal 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 rodilla de la isoterma es pronunciada, se

asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasi lineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa mono molecular y empieza la formación de las capas multi moleculares. La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa mono molecular. Esta clase de isoterma es característica de sólido no- porosos o de adsorbentes macroporosos. 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.

1.5.3.3 Tipo III

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. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

1.5.3.4 Tipo IV

A bajas presiones se comporta como la del tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis, esta es característica de los sólidos mesoporosos, la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

1.5.3.5 Tipo V

Del mismo modo que el del tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

1.5.3.6 Tipo VI

Isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas, se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

- [1] A. A. Kiss, *Process Intensification Technologies for Biodiesel Production. Reactive Separation Processes*. 2014.
- [2] D. N. Thoai, C. Tongurai, K. Prasertsit, and A. Kumar, "Review on biodiesel production by two-step catalytic conversion," *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 18, no. February, p. 101023, 2019.
- [3] A. Islam, Y. H. Taufiq-Yap, C. M. Chu, E. S. Chan, and P. Ravindra, "Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 131–144, 2013.
- [4] M. Pareja Ballivián, "Biodiesel en México," *Biodiesel en México*, 2010.
- [5] R. L. McCormick, T. L. Alleman, and J. Yanowitz, "Impacts of Biodiesel Fuel on Pollutant Emissions from Diesel Engines," *Biodiesel Handb. - 7. Exhaust Emiss.*, pp. 253–298, 2010.
- [6] International Energy Agency, "Mexico Energy Outlook - Executive Summary - Spanish," p. 10, 2016.
- [7] S. Y. Chen, S. Lao-Ubol, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba, and Y. Yoshimura, "Transformation of non-edible vegetable oils into biodiesel fuels catalyzed by unconventional sulfonic acid-functionalized SBA-15," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 485, pp. 28–39, 2014.
- [8] Q. Dai *et al.*, *Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel e*, vol. 2, no. 1. 2015.
- [9] "Estrategia Intersecretarial de los Bioenergéticos," *Update*, p. 27, 2009.
- [10] E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, and D. I. O. Ikhu-Omoregbe, "A review of current technology for biodiesel production: State of the art," *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 276–297, 2014.
- [11] D. M. Marinković *et al.*, "Calcium oxide as a promising heterogeneous

- catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1387–1408, 2016.
- [12] H.-P. Bi, M. Guan, J.-C. Li, and T.-H. Liu, “Synthesis and properties of novel functional mesoporous materials,” *J. Porous Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 1299–1304, 2013.
- [13] K. A. Shah, J. K. Parikh, and K. C. Maheria, “Biodiesel synthesis from acid oil over large poresulfonic acid-modified mesostructured SBA-15:Process optimization and reaction kinetics,” *Catal. Today*, vol. 237, pp. 29–37, 2014.
- [14] H. H. Mardhiah, H. C. Ong, H. H. Masjuki, S. Lim, and H. V. Lee, “A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 1225–1236, 2017.
- [15] M. Bhagiyalakshmi, L. J. Yun, R. Anuradha, and H. T. Jang, “Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂adsorption through TREN/TEPA grafting,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 928–938, 2010.
- [16] A. Arumugam and V. Ponnusami, “Optimization of recovery of silica from sugarcane leaf ash and Ca/SBA-15 solid base for transesterification of *Calophyllum inophyllum* oil,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 74, no. 1, pp. 132–142, 2015.
- [17] G. Chandrasekar, K. S. You, J. W. Ahn, and W. S. Ahn, “Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 455–462, 2008.
- [18] O. Jullaphan, T. Witoon, and M. Chareonpanich, “Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 15, pp. 1303–1306, 2009.

- [19] S. Pimprom, K. Sriboonkham, P. Dittanet, K. Föttinger, G. Rupprechter, and P. Kongkachuichay, "Synthesis of copper-nickel/SBA-15 from rice husk ash catalyst for dimethyl carbonate production from methanol and carbon dioxide," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 31, pp. 156–166, 2015.
- [20] M. Sari Yilmaz and S. Piskin, "Evaluation of novel synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica from gold mine tailings slurry by experimental design," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 46, pp. 176–182, 2015.
- [21] M. Sari Yilmaz and S. Piskin, "The removal of template from SBA-15 samples synthesized from different silica sources," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 121, no. 3, pp. 1255–1262, 2015.
- [22] S. Kumar, M. M. Malik, and R. Purohit, "Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 350–357, 2017.
- [23] Q. Chen *et al.*, "From natural clay minerals to porous silicon nanoparticles," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 260, no. October 2017, pp. 76–83, 2018.
- [24] B. Concept, "Biodiesel," 2007.
- [25] Y. Li, F. Qiu, D. Yang, P. Sun, and X. Li, "Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct," *Food Bioprod. Process.*, vol. 90, no. 2, pp. 135–140, 2012.
- [26] B. R. Moser, "Biodiesel production, properties, and feedstocks," *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant*, vol. 45, no. 3, pp. 229–266, 2009.
- [27] J. Van Gerpen and G. Knothe, "4.1 ■ ■," pp. 31–96, 1987.
- [28] A. L. De Lima, C. M. Ronconi, and C. J. A. Mota, "Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 9, pp. 2877–2891, 2016.

- [29] A. MacArio and G. Giordano, "Catalytic conversion of renewable sources for biodiesel production: A comparison between biocatalysts and inorganic catalysts," *Catal. Letters*, vol. 143, no. 2, pp. 159–168, 2013.
- [30] A. Islam, Y. H. Taufiq-Yap, E. S. Chan, M. Moniruzzaman, S. Islam, and M. N. Nabi, "Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 88, pp. 1200–1218, 2014.
- [31] N. Goma-Doncescu and M. D. Legoy, "An original transesterification route for fatty acid ester production from vegetable oils in a solvent-free system," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, no. 9, pp. 1137–1143, 1997.
- [32] P. Bondioli, "The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions," *Top. Catal.*, vol. 27, no. 1–4, pp. 77–82, 2004.
- [33] N. Mansir, Y. H. Taufiq-Yap, U. Rashid, and I. M. Lokman, "Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 141, pp. 171–182, 2017.
- [34] M. Farooq and A. Ramli, "Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones," *Renew. Energy*, vol. 76, pp. 362–368, 2015.
- [35] Y. M. Sani, W. M. A. W. Daud, and A. R. Abdul Aziz, "Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 470, pp. 140–161, 2014.
- [36] V. K. Mishra and R. Goswami, "A review of production, properties and advantages of biodiesel," *Biofuels*, vol. 9, no. 2, pp. 273–289, 2018.
- [37] D.-W. Lee and K.-Y. Lee, "Heterogeneous Solid Acid Catalysts for Esterification of Free Fatty Acids," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 18, no. 2–3,

- pp. 55–74, 2014.
- [38] D. A. Salinas, “Efecto del soporte en la actividad catalítica de óxidos metálicos para la producción de Biodiésel (Tesis de doctorado).”, p. 174, 2013.
- [39] M. Snåre, P. Mäki-Arvela, I. L. Simakova, J. Myllyoja, and D. Y. Murzin, “Overview of catalytic methods for production of next generation biodiesel from natural oils and fats,” *Russ. J. Phys. Chem. B*, vol. 3, no. 7, pp. 1035–1043, 2009.
- [40] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, and N. M. N. Sulaiman, “The effects of catalysts in biodiesel production: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 14–26, 2013.
- [41] E. I. Basaldella, M. S. Legnoverde, I. Jiménez-Morales, E. Rodríguez-Castellón, B. O. Dalla Costa, and C. A. Querini, “Preparation, characterization and catalytic activity towards green reactions of sulfonic functionalized SBA-15,” *Adsorption*, vol. 17, no. 3, pp. 631–641, 2011.
- [42] T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi, and J. Aracil, “Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 331–343, 2006.
- [43] F. Su and Y. Guo, “Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 2934–2957, 2014.
- [44] J. C. Cardozo, R. Barrera Zapata, and S. A. Giraldo, “Cinética de la Transesterificación del Aceite de Palma con Metóxido de Calcio,” *Cienc. En Desarro.*, vol. 5, no. 1, pp. 65–75, 2015.
- [45] Universidad de Valencia, “Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea.” *Dep. Quim. y Fis.*, p. 28, 2013.

- [46] A. P. S. Chouhan and A. K. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4378–4399, 2011.
- [47] S. Semwal, A. K. Arora, R. P. Badoni, and D. K. Tuli, "Biodiesel production using heterogeneous catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 2151–2161, 2011.
- [48] L. McCusker, "IUPAC Nomenclature for Ordered Microporous and Mesoporous Materials and its Application to Non-zeolite Microporous Mineral Phases," *Rev. Mineral. Geochemistry - REV Miner. GEOCHEM*, vol. 57, pp. 1–16, Jan. 2005.
- [49] W. Wang *et al.*, "Short-time synthesis of SBA-15s with large mesopores via partitioned cooperative self-assembly process based on sodium silicate," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 200–208, 2012.
- [50] C. Vinegoni, M. Cazzanelli, and L. Pavesi, "Chapter 4 - Porous silicon microcavities," *Silicon-Based Mater. Devices*, vol. 2, pp. 123–192, 2001.
- [51] J. C. Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. 2007.
- [52] R. Che, D. Gu, L. Shi, and D. Zhao, "Direct imaging of the layer-by-layer growth and rod-unit repairing defects of mesoporous silica SBA-15 by cryo-SEM," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 43, pp. 17371–17381, 2011.
- [53] "Ciencia E Ingenieria De Los Materiales Thomson Askeland.Pdf." .
- [54] S. Xing *et al.*, "Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 239, pp. 316–327, 2017.
- [55] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 2448–2459, 2000.

- [56] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "A review: Mesoporous Santa Barbara amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 1579–1586, 2010.
- [57] F. Imbert, Y. Guerrero, E. García, P. Rodríguez, A. Uzcátegui, and M. Villarroel, "Síntesis de SBA-15 y su modificación mediante incorporación," *Cienc. y Tec.*, vol. 4, no. 2, pp. 28–36, 2009.
- [58] U. Ashraf, O. A. Chat, M. Maswal, S. Jabeen, and A. A. Dar, "An investigation of Pluronic P123-sodium cholate mixed system: Micellization, gelation and encapsulation behavior," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 102, pp. 83608–83618, 2015.
- [59] J. D. Peña, E. M. Cardona, J. M. Marín, and L. A. Rios, "Producción de sílice mesoporosa empleando monoestearato de glicerol como porógeno oleoquímico," *Inf. Tecnol.*, vol. 20, no. 6, pp. 67–74, 2009.
- [60] J. Puputti, H. Jin, J. Rosenholm, H. Jiang, and M. Lindén, "The use of an impure inorganic precursor for the synthesis of highly siliceous mesoporous materials under acidic conditions," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 126, no. 3, pp. 272–275, 2009.
- [61] G. Chandrasekar, W. J. Son, and W. S. Ahn, "Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO₂ adsorption," *J. Porous Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 545–551, 2009.
- [62] P. Kumar, N. Mal, Y. Oumi, K. Yamana, and T. Sano, "Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 3285–3290, 2001.
- [63] C. Sun, F. Zhang, S. Li, and F. Cheng, "Synthesis of SBA-15 encapsulated ammonium molybdophosphate using Qaidam natural clay and its use in

- cesium ion adsorption,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 45, pp. 35453–35460, 2015.
- [64] R. Ojeda-López, I. J. Pérez-Hermosillo, J. Marcos Esparza-Schulz, A. Cervantes-Urbe, and A. Domínguez-Ortiz, “SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio,” *Adsorption*, vol. 21, no. 8, pp. 659–669, 2015.
- [65] Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, and J. Ma, “Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 227, pp. 121–136, 2016.
- [66] J.-L. Salager, “Surfactantes : tipos y usos,” *Cuad. FIRP S300-A. Módulo enseñanza en ...*, vol. 2, p. 54, 2002.
- [67] “2. General Classification of Surfactants - Knovel.”
- [68] A. H. E. Müller and O. Borisov, *Advances in Polymer Science* 242. 2011.
- [69] J. M. Bao, Yan, Chunhua Shin, Tong Wang, Xiaolu Li, “Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 227, pp. 121–136, 2016.
- [70] P. N. Alejandra, “Aplicaciones biomédicas de materiales mesoporosos de sílice y de carbón,” UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, 2011.
- [71] C. Pirez, J. C. Morin, J. C. Manayil, A. F. Lee, and K. Wilson, “Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 271, no. February, pp. 196–202, 2018.
- [72] L. Chen, Y. M. Wang, and M. Y. He, “Morphological control of mesoporous silica SBA-15 synthesized at low temperature without additives,” *J. Porous Mater.*, vol. 18, no. 2, pp. 211–216, 2011.
- [73] F. S. Xiao, “Ordered mesoporous materials with improved stability and catalytic activity,” *Top. Catal.*, vol. 35, no. 1–2, pp. 9–24, 2005.

- [74] L. Hermida, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "Effects of functionalization conditions of sulfonic acid grafted SBA-15 on catalytic activity in the esterification of glycerol to monoglyceride: A factorial design approach," *J. Porous Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 835–846, 2012.
- [75] S. Z. Hassan and M. Vinjamur, "Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: A Taguchi approach," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 110, pp. 94–104, 2014.
- [76] D. Zuo, J. Lane, D. Culy, M. Schultz, A. Pullar, and M. Waxman, "Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 129, pp. 342–350, 2013.
- [77] J. A. Melero *et al.*, "New insights in the deactivation of sulfonic modified SBA-15 catalysts for biodiesel production from low-grade oleaginous feedstock," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 488, pp. 111–118, 2014.
- [78] A. Arumugam and V. Ponnusami, "Synthesis of SBA-15 from low cost silica precursor obtained from sugarcane leaf ash and its application as a support matrix for lipase in biodiesel production," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 67, no. 2, pp. 244–250, 2013.
- [79] J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, and R. Sánchez-Vázquez, "Acid-catalyzed production of biodiesel over arenesulfonic SBA-15: Insights into the role of water in the reaction network," *Renew. Energy*, vol. 75, pp. 425–432, 2015.
- [80] S. A. García-muentes, D. C. Ana, E. Sánchez, U. Laica, and E. Alfaro, "Cinética de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel a partir del aceite de *Jatropha curcas* L., en la provincia de Manabí, Ecuador," *Tecnol. Química*, vol. 38, no. 2, pp. 324–347, 2018.
- [81] J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, and R. Sánchez-

- Vázquez, "Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 161, no. 3, pp. 323–331, 2010.
- [82] K. Wilson, A. F. Lee, and K. Wilson, "Catalyst design for biorefining Author for correspondence ;," *Philos. Trans. A*, 2016.
- [83] I. K. M. and B. H. Shanks, "Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 2, pp. 79–91, 2006.
- [84] N. Hu *et al.*, "Effective transesterification of triglyceride with sulphonated modified SBA-15 (SBA-15-SO₃H): Screening, process and mechanism," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 482, no. July, pp. 846–853, 2018.
- [85] R. V. Sharma, C. Baroi, and A. K. Dalai, "Production of biodiesel from unrefined canola oil using mesoporous sulfated Ti-SBA-15 catalyst," *Catal. Today*, vol. 237, pp. 3–12, 2014.
- [86] D. W. Lee, Y. M. Park, and K. Y. Lee, "Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 13, no. 2, pp. 63–77, 2009.
- [87] E. M. Usai, M. F. Sini, D. Meloni, V. Solinas, and A. Salis, "Sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas: Microcalorimetric characterization and catalytic performance toward biodiesel synthesis," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 179, pp. 54–62, 2013.
- [88] Z. Talha *et al.*, "Al-Rich Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Materials: Synthesis, Surface Characterization and Acid Properties," *Catal. Letters*, vol. 147, no. 8, pp. 2116–2126, 2017.
- [89] D. Zhao and Y. Wan, "The synthesis of mesoporous molecular sieves," *Introd. to Zeolite Sci. Pract.*, pp. 241–300, 2007.

- [90] R. García, J. Valtierra, A. Bayona, and R. de la Lata Gómez, *Centro Queretano de Recursos Naturales*. 2001.
- [91] S. Shylesh, S. Sharma, S. P. Mirajkar, and A. P. Singh, "Silica functionalised sulphonic acid groups: Synthesis, characterization and catalytic activity in acetalization and acetylation reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 219–228, 2004.
- [92] A. S. Cattaneo *et al.*, "SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: A thorough physico-chemical characterization," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 219, pp. 219–229, 2016.
- [93] H. A. AlMegren *et al.*, "Preparation of Deep Hydrodesulfurization Catalysts for Diesel Fuel using Organic Matrix Decomposition Method," pp. 216–253.
- [94] O. Olkhovyk and M. Jaroniec, "Chapter 8 Chemically-Modified Mesoporous Silicas and Organosilicas for Adsorption and Detection," pp. 179–212.
- [95] S. Rostamnia and E. Doustkhah, "Sulfonic-based precursors (SAPs) for silica mesostructures: advances in synthesis and applications," *Nano. Chem. Res*, vol. 1, no. 1, pp. 19–32, 2016.
- [96] A. S. Basso and F. S. Conci, "Producción Conjunta de Silicatos de Sodio y Derivados," p. 182, 2007.
- [97] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, and F. Fajula, "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis," *New J. Chem.*, vol. 27, no. 1, pp. 73–79, 2003.
- [98] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, and A. Badiei, "Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO₃H) as solid acid catalyst in organic reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 397, pp. 166–191, 2015.
- [99] M. Zabeti, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, "Activity of solid catalysts

- for biodiesel production: A review," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 6, pp. 770–777, 2009.
- [100] A. K. Endalew, Y. Kiros, and R. Zanzi, "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 9, pp. 3787–3809, 2011.
- [101] W. Xie and H. Li, "Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 255, no. 1–2, pp. 1–9, 2006.
- [102] W. Xie and L. Zhao, "Heterogeneous CaO-MoO₃-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil," *Energy Convers. Manag.*, vol. 79, pp. 34–42, 2014.
- [103] A. Danon, P. C. Stair, and E. Weitz, "FTIR study of CO₂ adsorption on amine-grafted SBA-15: Elucidation of adsorbed species," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 23, pp. 11540–11549, 2011.
- [104] A. C. S. L. S. Coutinho *et al.*, "Thermogravimetry applied to characterization of SBA-15 nanostructured material," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 87, no. 2, pp. 457–461, 2007.