



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



---

---

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Estudio de las propiedades ácidas e hidrofóbicas de catalizadores SBA-15-SO<sub>3</sub>H para la esterificación de ácido oleico.

TESIS presentada por:

**JESUS ALBERTO ARROYO VALDEZ**

Asesor: Dr. Horacio González Rodríguez

A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como  
requisito parcial para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**EN**

**INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Michoacán.

Agosto 2018

## Resumen

### ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS E HIDROFÓBICAS DE CATALIZADORES SBA-15-SO<sub>3</sub>H PARA LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO OLEICO.

Por

Jesus Alberto Arroyo Valdez

Agosto 2018

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-asesor: Dr. José Luis Rivera Rojas.

En este trabajo se estudiaron las propiedades de materiales mesoporosos ácidos del tipo SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) donde “X” es una relación molar Si/S igual a 20, 10 y 5 respectivamente. Se estudio el rendimiento catalítico de cada uno de los materiales en la esterificación de ácido oleico con metanol para producir ésteres metílicos a bajas presiones y a bajas temperatura (1 atm, 60 °C). El rendimiento de los materiales mesoporosos funcionalizados demostró una fuerte dependencia de la fuerza ácida que el grupo sulfónico adhiere a la estructura de la SBA-15.

Los catalizadores propuestos son materiales ácidos mesoporos del tipo SBA-15-SO<sub>3</sub>H los cuales fueron sintetizados mediante el método sol-gel. Estos materiales presentan propiedades importantes como son, gran área superficial, tamaño de poro amplio y además de presentar propiedades ácidas importantes es un material hidrofóbico y con notable estabilidad térmica y catalítica.

Dichos materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD), fisisorción de Nitrógeno (BET), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), análisis por FT-IR, capacidad ácida (carga de H<sup>+</sup>) mediante intercambio iónico con NaCl, análisis de acidez por adsorción de piridina, así como también se discutió y se relacionó la información sobre el grado de hidrofobicidad obtenido mediante análisis de las propiedades hidrofóbicas por adsorción de agua.

En base a los resultados obtenidos se observó que la adición del grupo ácido propil sulfónico modifica las propiedades de la SBA-15, ya que conforme aumenta la concentración del grupo  $-SO_3H$  la acidez aumenta en el siguiente orden  $Si/S = 20 < Si/S = 10 < Si/S = 5$ . El área que presenta la SBA-15 se modifica, presentando menor área aquellos materiales en los cuales la concentración del grupo propil sulfónico aumenta, el área decrece conforme aumenta la concentración del grupo  $SO_3H$  en el siguiente orden  $Si/S = 20 > Si/S = 10 > Si/S = 5$ . Los resultados obtenidos de la reacción de esterificación a bajas presiones y a bajas temperaturas en la cual se utilizó una relación de metanol / ácido oleico de 15, empleando el catalizador en un 5 % en peso, se observó que se obtienen mayores conversiones conforme aumenta la concentración del grupo  $SO_3H$ , obteniendo un orden de reacción de segundo grado.

**Palabras clave:** Estructura mesoporosa, catalizador ácido, grupos sulfónicos, hidrofobicidad, biodiesel.

## Abstract

In this work we studied the properties of acid mesoporous materials of the type of SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X), where “X” is a molar ratio Si / S equal to 20, 10 and 5 respectively. The catalytic performance of each of the materials in the esterification of oleic acid with methanol was studied to produce methyl esters at low pressures and at low temperatures (1 atm, 60 °C). The performance of functionalized mesoporous materials demonstrated a strong dependence on the acid strength that the sulphonic group adheres to the structure of the SBA-15.

The proposed catalysts are mesoporous acidic materials of type SBA-15-SO<sub>3</sub>H which were synthesized by the sol-gel method. These materials present important properties such as, large surface area, large pore size and in addition to presenting important acidic properties is a hydrophobic material with remarkable thermal and catalytic stability.

These materials were characterized by low angle X-ray diffraction (SAXRD), nitrogen fisisortion (BET), scanning electron microscopy (SEM), analysis by FT-IR, acid capacity (H + charge) by ion exchange with NaCl, analysis of acidity by adsorption of pyridine, as well as discussing and relating the information on the degree of hydrophobicity obtained by analyzing the hydrophobic properties by adsorption of water.

Based on the results obtained, it was observed that the addition of the propyl sulfonic acid group modifies the properties of SBA-15, since as the concentration of the -SO<sub>3</sub>H group increases, the acidity increases in the following order Si / S = 20 < Si / S = 10 < Si / S = 5.

The area presented by the SBA-15 is modified, with a smaller area showing those materials in which the concentration of the propyl sulfonic group increases, the area decreases as the concentration of the SO<sub>3</sub>H group increases in the following order Si / S = 20 > Si / S 10 > Si / S 5. The results obtained from the esterification reaction at low pressures and at low temperatures in which a methanol / oleic acid

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química vi

ratio of 15 was used, using the catalyst at 5% by weight, it was observed that they obtain higher conversions as the concentration of the SO<sub>3</sub>H group increases, obtaining a reaction order of the second degree.

## ÍNDICE

Resumen	iii
Abstract	v
Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xi
Nomenclatura	xii
Agradecimientos	xiii
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Generalidades	1
1.2. Justificación	3
1.3. Hipótesis	4
1.4. Objetivo General	4
1.5. Objetivos Específicos	4
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>5</b>
2.1 Transesterificación de aceites vegetales	5
2.1.1 Ácidos grasos libres (FFA)	5
2.2 Esterificación de ácidos grasos libres (FFA)	6
2.3 Catalizadores	7
2.3.1 Catalizadores Ácidos Homogéneos	8
2.3.2 Catalizadores Ácidos Heterogéneos	9
2.4 Catalizadores sólidos tipo SBA-15	11
2.4.1 Funcionalización de la SBA-15.	12
2.4.2 Grupos Ácido Propil Sulfónicos (SO <sub>3</sub> H) incorporados en la estructura de la SBA-15.	13
Maestría en Ciencias en Ingeniería Química	vii

2.5 Caracterización de la hidrofobicidad de sílices mesoporosas	13
<b>3. Metodología</b>	<b>15</b>
3.1 Síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15	16
3.2 Síntesis de sílice mesoporosa funcionalizada SBA-15-SO <sub>3</sub> H(X)	17
<b>4. Resultados</b>	<b>19</b>
4.1 Mediciones de adsorción y desorción de Nitrógeno	19
4.2 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD)	22
4.3 Análisis por FT-IR.	23
4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	26
4.4.1 Espectro de energía dispersiva (EDS).	27
4.5 Capacidad ácida (carga de H <sup>+</sup> ).	30
4.6 Análisis de acidez por adsorción de piridina.	31
4.7 FT-IR con ventanas de celda de K-Br (40000-400cm <sup>-1</sup> )	32
4.8 Análisis de las propiedades hidrofóbicas por adsorción de agua	33
4.9 Reacciones de síntesis de biodiésel	35
4.9.1 Sistema a Presión atmosférica	35
4.10 Cálculo de la constante cinética aparente	38
4.10.1 Método diferencial	38
4.11 Discusión general de resultados	41
<b>5. Conclusiones</b>	<b>43</b>
5.1 Recomendaciones	44
<b>Bibliografía</b>	<b>45</b>
<b>A. Caracterización de los catalizadores SBA-15 y SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X)</b>	<b>51</b>
A.1 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD)	51
A.2 Fisorción de Nitrógeno (BET)	52

A.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	57
A.4 Espectrometría infrarroja (FT-IR)	57
<b>B. Propiedades físicas</b>	<b>59</b>
B.1 Densidad	59
B.2 Peso Molecular	59
B.3 Formulas Moleculares	60

## Lista de Figuras

- 2.1 Reacción de esterificación
- 2.2 Diagrama de Energía para una reacción catalizada
- 2.3 Primera etapa del mecanismo de esterificación con catálisis homogénea
- 2.4 Segunda etapa del mecanismo de esterificación con catálisis homogénea
- 2.5 Pasos de una reacción con catálisis heterogénea
- 2.6 Estructura de la SBA-15
- 2.7 Grupo ácido sulfónico
- 3.1 Síntesis de sílice mesoporosa hexagonal SBA-15
- 3.2 Síntesis de sílice mesoporosa hexagonal funcionalizada
- 4.1 Isotermas de Adsorción y Desorción de N<sub>2</sub> (BET)
- 4.2 Distribución de tamaño de poro obtenidas de las curvas diferenciales dV/dt
- 4.3 Difracción de rayos X
- 4.4 Análisis por espectrometría infrarroja (FT-IR)
- 4.5. Imágenes de SEM
- 4.6 Microanálisis por Sonda de Electrones para SBA-15
- 4.7 Espectro de energía dispersiva SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20)
- 4.8 Espectro de energía dispersiva SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10)
- 4.9 Espectro de energía dispersiva SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5)
- 4.10 Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 100°C. (H): Puente de hidrógeno, (L): sitios de ácido de Lewis, (B): sitios de ácido de Brønsted.
- 4.11 Espectros FT-IR con K-Br.

4.12A Espectro UV-Vis-DRS

Figura 4.12B Espectro UV-Vis-DRS en la región acotada entre 1570 y 1700  $\text{cm}^{-1}$

4.13 Sistema con agitación mecánica donde se llevó a cabo la reacción de esterificación de ácido oleico

4.14 Perfil de conversión de ácido oleico vs tiempo.

4.15 Constantes cinéticas contra acidez de los catalizadores.

A1. Una onda incidiendo sobre dos esferas de diferente tamaño.

A2. Partícula con superficie detectada mediante adsorción.

A3. Representación gráfica de la ecuación en su forma lineal.

## **Lista de Tablas**

2.1 Estructura de Ácidos Grasos comunes.

2.2 Composición de Ácidos Grasos en algunas grasas y aceites.

4.1 Propiedades texturales.

4.2 Capacidad ácida ( $\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$ ) de los diferentes catalizadores.

4.3 parámetros cinéticos

4.4 Moles de Azufre por metro cuadrado de catalizador

C.1 Densidades de los compuestos a 25 °C

C.2 Pesos Moleculares de los compuestos.

## Nomenclatura

GEI -- Gases Efecto Invernadero.

PNUMA -- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.

UNFCCC -- Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (United Nation Framework Convention on Climate Change).

IRENA -- Agencia Internacional de Energías Renovables.

FAME -- Metil éster de ácido graso (Fatty Acid Methyl Ester).

FFA -- Ácidos grasos libres (Free Fatty Acids).

SAXRD -- Difracción de rayos X de ángulo bajo (Small Angle X Ray Diffraction).

SBA-15 -- Material mesoporoso de base sílice.

SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) -- Material mesoporoso de base sílice funcionalizado con grupos ácido propil sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H).

SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20) -- Material mesoporoso de base sílice funcionalizado con grupos ácido propil sulfónicos (Si/S = 20).

SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) -- Material mesoporoso de base sílice funcionalizado con grupos ácido propil sulfónicos (Si/S = 10).

SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5) -- Material mesoporoso de base sílice funcionalizado con grupos ácido propil sulfónicos (Si/S = 5).

SEM -- Microscopía Electrónica de Barrido.

FT-IR -- Análisis por espectrometría infrarroja.

MPTS -- 3-mercaptopropil-trimetoxisilano.

Pluronic 123 -- Copolímero de tribloque simétrico (symmetric triblock copolymer)

## **Agradecimientos**

*A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, la cual me brindó la oportunidad de desarrollarme tanto académica como culturalmente, permitiéndome conocer y vivir todo lo que rodea a esta gran institución.*

*Al Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química la cual me brindó todo lo necesario para poder culminar mi maestría, donde conocí a los maestros, doctores e ingenieros que me enseñaron el valor y la importancia de la investigación.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por promover y estimular el desarrollo de la ciencia y la tecnología en este país otorgándome una beca, la cual fue parte muy importante para la culminación de este trabajo.*

*Especial agradecimiento y reconocimiento a mi mesa tutorial, la cual está conformada por, el asesor: Doctor Horacio Gonzales Rodríguez, Coasesor: Doctor José Luis Rivera Rojas y los vocales: Doctor Pedro Navarro Santos, Doctor Roberto Guerra Gonzáles y el Doctor Rafael Huirache Acuña por el interés mostrado por mi trabajo y las sugerencias recibidas.*

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Generalidades

La crisis energética no ha hecho nada más que empezar y es tan sólo uno de los muchos síntomas junto con la crisis ambiental, económica, social, etc. de la crisis sistémica que se está padeciendo. Durante la última década, muchos estudios han certificado que hay un aumento en la concentración de los Gases Efecto Invernadero (GEI) en la atmosfera como resultado de la quema masiva de combustibles fósiles.

El clima está afectado por la presencia de gases naturales de efecto invernadero, los cuales absorben la energía proveniente de la capa terrestre provocando que una parte de la energía se emita al espacio y la otra parte se devuelva a la capa terrestre. Cuanto mayor sea la concentración de los GEI, más energía queda retenida en la capa terrestre y menos se emite al espacio. El abuso de combustibles de origen fósil ha creado un desequilibrio en la concentración de estos gases en la atmosfera, lo que ha provocado que se rompa el equilibrio aumentando la energía retenida en la capa terrestre, lo que ha llevado a que aumente la temperatura en la capa terrestre. Los GEI más importantes son: dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ).

Para hacer frente al problema del cambio climático, se han dado diferentes pasos históricos. En 1988 se creó el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), este grupo se creó entre la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y entre el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y su objetivo era analizar los datos científicos relacionados con el cambio climático, y así poder plantear soluciones al conflicto.

En la cumbre celebrada en 1992 en Río de Janeiro, el IPCC asesoró a muchos países en la adaptación de sus políticas medioambientales. En esta cumbre se aprobó el Convenio Marco sobre el Cambio Climático. Como resultado, se

produjo la adhesión de todos los participantes de la cumbre a la United Nation Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) y se dio paso a una serie de reuniones conocidas como Cumbres de la Tierra, siendo en 2012 la última celebrada.

En la conferencia celebrada en 1992 se sentaron las bases para la redacción en 1997 del conocido como Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. El objetivo final de esta redacción, fue reducir para el periodo 2008 - 2012 en un 5.2% las emisiones de GEI respecto a las emisiones de año 1990. Otros de los objetivos en la redacción del Protocolo de Kyoto, fue impulsar la generación de energías no convencionales, para frenar la acción de los GEI en la atmosfera.

En el año 2008 tuvieron lugar dos importantes reuniones sobre el cambio climático. La primera reunión tuvo lugar en Poznan (Polonia), y en ella se impulsó la creación de la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA). La segunda de las reuniones se celebró en Bruselas en el contexto del Plan de Lucha contra el Cambio Climático de la U.E. En esta cumbre se aprobaron medidas importantes respecto al uso de los biocombustibles:

- En el año 2020 las emisiones de GEI tienen que ser un 20% inferior respecto a las emisiones del año 2005
- En año 2020 tiene que promoverse una conversión del al menos el 85% hacia el uso de biomasa en vez del uso de combustibles de origen fósil.
- En el año 2020 el 10% del combustible utilizado por los automóviles tiene que provenir de fuentes renovables. Aparte de los biocombustibles también se cuenta como fuente renovable a la electricidad verde (coches eléctricos). Esto supondrá como mínimo una reducción del 35% en la emisión de GEI.

Como consecuencia, el desarrollo de los biocombustibles va ir directamente relacionado a los avances tecnológicos en las reacciones necesarias para su obtención, así como el abaratamiento de los procesos. En este sentido, el estudio de catalizadores adecuados que mejoren la eficiencia de la reacción y abaraten el proceso es fundamental.

## 1.2 Justificación

El interés por la producción de combustibles más amigables con el medio ambiente ha crecido debido a la gran demanda de combustibles en el sector del transporte. El biodiesel, que consiste principalmente de Metil ésteres de ácidos grasos (FAME's) es considerado un biocombustible sustentable debido a sus reducidas emisiones de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{CH}_4$  en comparación con el Diesel producido a partir del petróleo [1].

El proceso principal para la producción de biodiésel es la transesterificación de los aceites en catálisis básica. Sin embargo, la materia prima para la transesterificación viene con un porcentaje de ácidos grasos libres que afectan al rendimiento de biodiésel. Es por esto que es de gran importancia reducir este porcentaje de ácidos grasos libres mediante una etapa ácida de esterificación, de esta manera se puede incrementar el rendimiento de biodiésel [2].

La etapa de esterificación de ácidos grasos se lleva a cabo mediante catálisis ácida con metanol. Para ello es necesario el uso de catalizadores ácidos homogéneos como el ácido sulfúrico, sólo que éstos son corrosivos y difíciles de reciclar [3-7]. Debido a esto se han desarrollado una variedad de catalizadores ácidos sólidos como arcillas, zeolitas, óxidos metálicos sulfonados y heteropoliácidos, el problema con éstos es su pobre selectividad hacia el producto deseado.

Por su parte, la SBA-15 es un catalizador mesoporoso con base de sílice que presenta excelentes características como gran área superficial y diámetro de poro, así como también presenta propiedades hidrofóbicas, aunado a que es posible modular sus propiedades ácidas mediante la adición de grupos a su estructura, tal como se reporta en la literatura, se han utilizado algunos metales para modificar las propiedades de la SBA-15 tal es el caso del aluminio y el Titanio [8]. Por ello, en este trabajo se estudiará el efecto que tiene la incorporación de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  en las propiedades ácidas (Bronsted y Lewis), cristalinas, textuales y catalíticas de los materiales SBA-15- $\text{SO}_3\text{H}$  en la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol [9].

### 1.3 Hipótesis

La incorporación de grupos sulfónicos a la estructura de la SBA-15 modificará la concentración de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted ya que el grupo sulfónico es un ácido orgánico con la fórmula general  $R-S(=O)_2-OH$ , donde R es generalmente una cadena lateral hidrocarbonada. Los ácidos sulfónicos son generalmente ácidos mucho más fuertes que sus contrapartes carboxílicas, así como también aumentará la hidrofobicidad que presenta el SBA-15.

### 1.4 Objetivo general

Estudiar el efecto de la incorporación de grupos sulfónicos sobre las propiedades ácidas e hidrofóbicas del catalizador SBA-15 para la esterificación de ácido oleico.

### 1.5 Objetivos específicos

1. Sintetizar la sílice mesoporosa hexagonal (SBA-15) y las sílices funcionalizadas SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) (X = Si/S = 20, 10 y 5) mediante el método sol-gel tomando como base la SBA-15 sin el grupo sulfónico (SO<sub>3</sub>H).
2. Caracterizar los materiales mesoporosos mediante Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD), fisisorción de Nitrógeno (BET), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), análisis por espectrometría infrarroja (FT-IR), y su capacidad ácida (carga de H<sup>+</sup>) mediante intercambio iónico con NaCl, análisis de acidez por adsorción de piridina y análisis de los grupos funcionales con adsorción de K-Br.
3. Estudiar las propiedades hidrofóbicas que presenta la sílice mesoporosa hexagonal (SBA-15) y las sílices funcionalizadas SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) (X = Si/S = 20, 10 y 5) mediante análisis por FT-IR con adsorción de agua.

## Capítulo 2

### Marco teórico

#### 2.1 Transesterificación de aceites vegetales.

Dentro de los procesos comerciales para producir biodiesel esta la transesterificación de aceites vegetales, que es la tecnología más usada actualmente [10]. La eficiencia de un proceso de producción de biodiesel depende principalmente de cinco parámetros [11]: contenido de ácidos grasos libres (FFA), tipo de alcohol usado y relación molar usada (alcohol: aceite), tipo de catalizador y cantidad, temperatura de la reacción, tiempo de reacción. La transesterificación de aceites se lleva a cabo con algún alcohol por catálisis básica y da lugar a un alquil éster de ácido graso (FAAE) y el glicérido correspondiente.

##### 2.1.1 Ácidos grasos libres (FFA)

Las materias primas principales para la producción de biodiésel son las grasas y los aceites vegetales, pero estos a su vez contienen un porcentaje de ácidos grasos libres (FFA) "free fatty acids"; estos son asociados con un sabor indeseable en la industria del procesamiento de aceites [12].

El contenido de ácidos grasos libres y humedad en la materia prima para un proceso de producción de biodiesel por medio de la transesterificación es uno de los más grandes inconvenientes en la producción de biodiesel, ya que el contenido de estas impurezas en la transesterificación alcalina origina la saponificación debido al alto contenido de FFA y humedad, aumentando el costo de la producción del biodiésel por la disminución de la conversión y separación complicada de los productos [13,14].

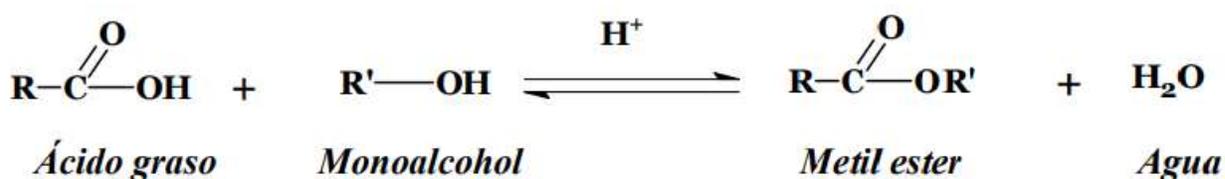
Para llevar a cabo una transesterificación exitosa se requiere reducir el nivel de FFA por debajo del 3 %; los jabones formados debido al alto valor de acidez y la

humedad causan un aumento en la viscosidad y la formación de geles que interfieren con la separación de los productos y directamente con la velocidad de reacción, disminuyendo así la producción de biodiesel [15]. Por esto es necesario un pre-tratamiento ácido (esterificación) para disminuir la cantidad de FFA. Así pues, una exitosa producción de biodiésel puede lograrse reduciendo la cantidad de FFA [16].

## 2.2 Esterificación de ácidos grasos libres (FFA).

La reacción de esterificación utilizada para la obtención del biodiesel es una reacción de sustitución nucleofílica de un ácido carboxílico con un alcohol, siendo el metanol el más usado para la esterificación de ácidos grasos libres [10], la cual se lleva a cabo calentando el ácido carboxílico en una solución alcohólica en condiciones ácidas, provocadas por algún ácido fuerte como catalizador [17]. La sustitución nucleofílica se hace sobre el grupo acilo de la molécula en donde el grupo -OH del ácido es sustituido por el grupo -OR del alcohol (Figura 2.2).

La velocidad del proceso y los niveles de conversión para la obtención de biodiesel, mediante esterificación pueden ser aumentados y favorecidos, empleando las siguientes estrategias: aplicando radiación microondas y radio frecuencia, pasando los reactivos sobre un catalizador heterogéneo a altas velocidades, emulsificando los reactivos o manteniendo la presión por encima de la presión normal [18].



**Figura 2.1** Reacción de esterificación

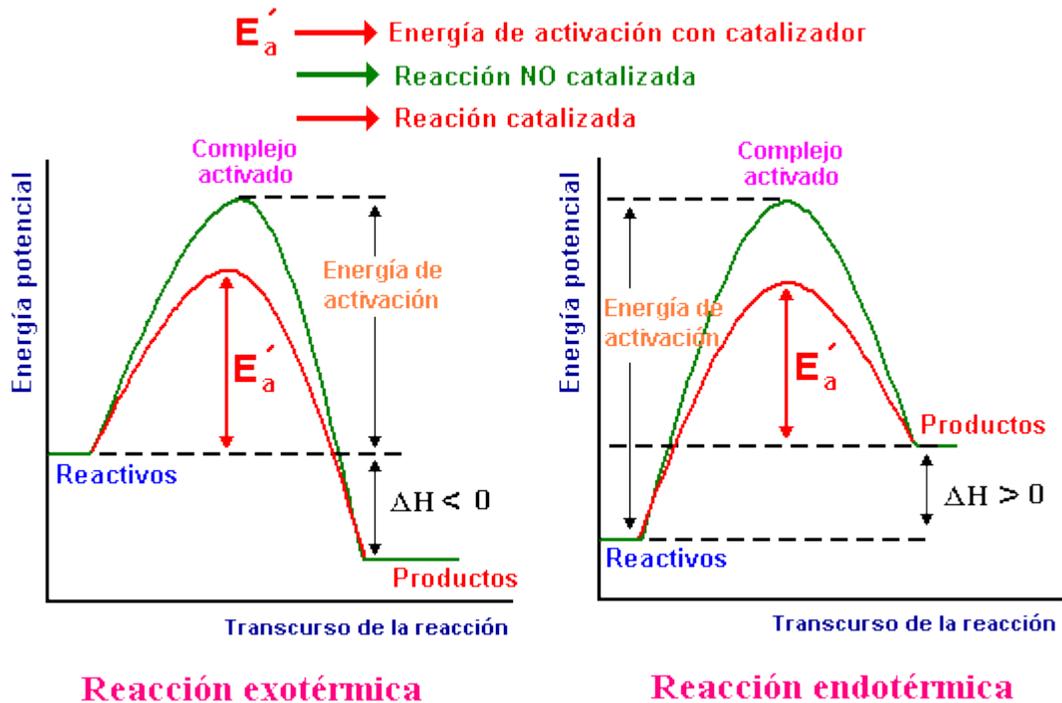
## 2.3 Catalizadores

La palabra catálisis se utiliza para describir fenómenos de muy diversa naturaleza, pero con una característica común. En todos ellos se encuentra un agente, el catalizador, cuya influencia sobre el cambio que se produce es muy superior a la que se espera de cualquier otro agente que no reúna esta cualidad (Figura 2.3).

La transformación de los reactivos en los productos de reacción es el resultado de un conjunto de etapas, como la interacción de las moléculas con los centros donde reside la actividad catalítica, el transporte de fluidos hasta llegar a ellos o las reacciones que modifican la composición, la superficie o la estructura del catalizador. Cada una de estas etapas se produce a una determinada velocidad que es función de la naturaleza del proceso y de los valores de las variables de operación [19].

En catálisis homogénea por compuestos organometálicos, el centro activo está formado por el metal y por las moléculas orgánicas que le rodean, los ligandos. Para que los reactantes puedan interaccionar con el metal es preciso que existan lugares vacíos, por lo que la catálisis comienza con su creación y continúa con la coordinación del sustrato. Al coexistir diferentes moléculas en la fase líquida, se produce una competencia entre el sustrato y los potenciales ligandos para formar el complejo. El propio producto de la reacción puede coordinarse con el metal dando lugar a un descenso de la velocidad o inhibición del proceso catalítico [20].

En el caso de catalizadores sólidos, la superficie catalítica ofrece un camino para efectuar la reacción, camino que está formado por una serie de transformaciones parciales, cuyas energías de activación son todas significativamente más pequeñas que la energía de activación del proceso térmico. Por tanto, el catalizador, además de aumentar la velocidad de la transformación, puede cambiar la selectividad de una reacción si el nuevo camino es capaz de favorecer o de dificultar la formación de determinados productos finales.



**Figura 2.2 Diagrama de Energía para una reacción catalizada.**

### 2.3.1 Catalizadores Ácidos Homogéneos.

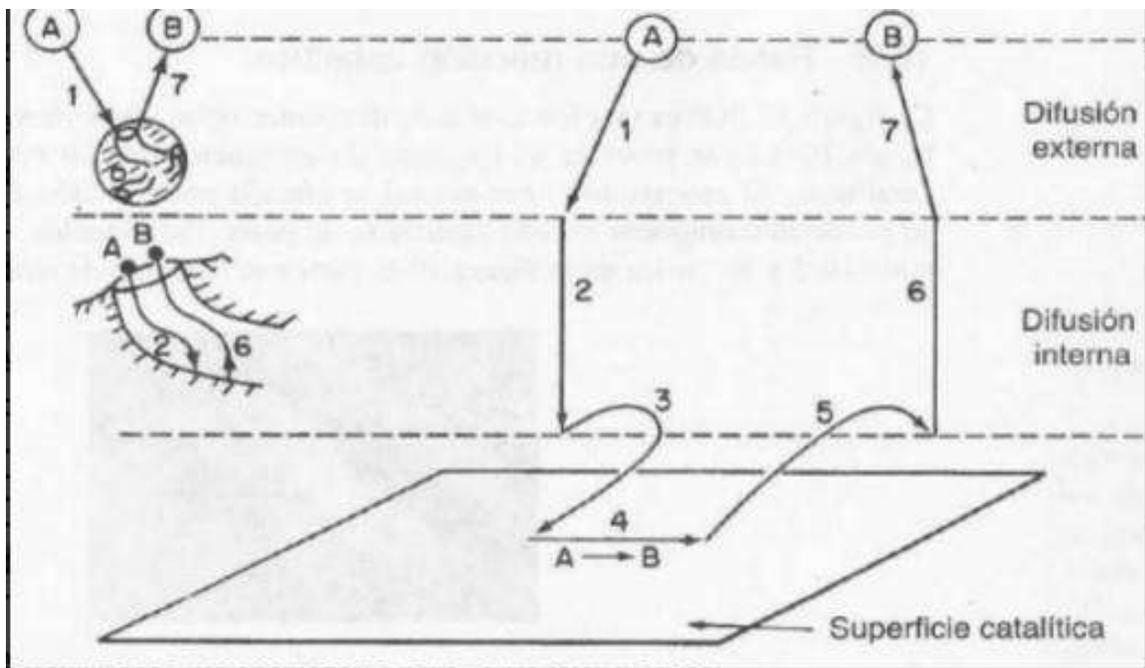
Los catalizadores ácidos homogéneos tales como HF, HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son ampliamente utilizados en muchos procesos industriales importantes actualmente, pero estos catalizadores en cuestión, presentan algunas desventajas, como son: el manejo, la corrosividad, problemas de procesamiento y producción de desechos tóxicos solo por mencionar algunos [21]. Hoy en día podemos encontrar una gran variedad de artículos y trabajos los cuales reportan estudios sobre la actividad catalítica de estos materiales, resultando a través de dichos trabajos el Ácido Sulfúrico como el catalizador homogéneo más utilizado para esta reacción [22-25]. El mecanismo de esterificación en una catálisis ácida homogénea consta de dos etapas:

1. Adición catalizada por ácido del alcohol al grupo carbonilo.
2. Deshidratación catalizada por ácido.



y producción de desechos tóxicos) [28]. Posteriormente, materiales como zeolita [29] y zirconia sulfatada [8] fueron sintetizados. Se observó que la capacidad de los catalizadores de ácidos sólidos heterogéneos se mejoró utilizando materiales de alta superficie [9]. En estos catalizadores, el transporte de los reactivos a los sitios activos del catalizador es ilimitado, lo que da como resultado un efecto significativo sobre las velocidades de reacción. La mayoría de los nuevos catalizadores de ácidos sólidos se basan en soportes de sílice ya que tienen una excelente estabilidad (química y térmica), un área de superficie elevada y una buena accesibilidad de los centros reactivos. El hecho de que las mitades orgánicas puedan anclarse a la superficie de la sílice hace que estos materiales sean candidatos eficientes para proporcionar materiales híbridos orgánico-inorgánicos [30,31]. El Material Cristalino Mobil (MCM) y la sílice mesoporosa hexagonal (HMS) son dos ejemplos de la primera materiales de sílice que fueron modificados por diversos grupos funcionales.

La catálisis heterogénea se puede llevar a cabo en una superficie recubierta con catalizador, en lechos empacados de catalizador, o partículas en el seno del mismo fluido. Una reacción de catálisis heterogénea generalmente consta de 7 etapas (ver Figura 2.6): (1) Difusión externa de los reactivos, (2) Difusión interna de reactivos, (3) Adsorción, (4) Reacción superficial, (5) Desorción de productos, (6) Difusión interna de productos y (7) Difusión externa de productos.



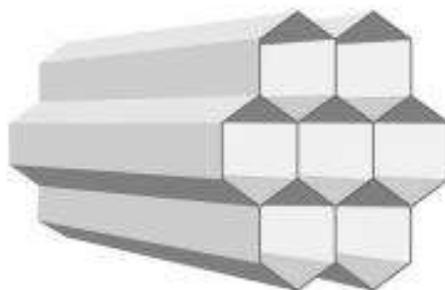
**Figura 2.5 Pasos de una reacción con catálisis heterogénea**

#### **2.4 Catalizadores sólidos tipo SBA-15**

La SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) es una sílice mesoporosa conformada por dióxido de silicio o sílica ( $\text{SiO}_2$ ), (Figura 2.7) que se caracteriza por tener propiedades exclusivas e importantes, una estructura hexagonal ordenada, tamaño de poro grande, alta área superficial y una gran estabilidad térmica. Sin embargo, la SBA-15 puramente carece de características de acidez, lo cual obstaculiza sus capacidades ideales como catalizador. Recientemente esta sílice mesoporosa ha llamado la atención de la comunidad científica por la capacidad que presenta este material para incluir grupos funcionales en su estructura, los cuáles mejoran sus propiedades catalíticas frente a catalizadores homogéneos y heterogéneos convencionales [32].

Los materiales mesoporosos son preferibles en muchos de los procesos químicos por su mesoestructura altamente ordenada, además de una gran área de superficie, que permite la difusión y adsorción de moléculas más grandes para

aplicaciones amplias que la de microestructura, que solo limita la separación y la catálisis química fina [33].



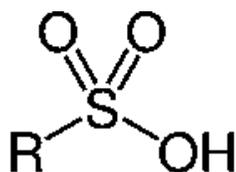
**Figura 2.6 Estructura de la SBA-15**

#### **2.4.1 Funcionalización de la SBA-15.**

Las sílices mesoestructuradas desde que se sintetizaron por primera vez en 1992, han representado una excelente opción como soportes de catalizadores heterogéneos y más recientemente en los catalizadores homogéneos, debido a su elevada área superficial ( $>800 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$ ) y estabilidad hidrotérmica. No obstante, al estar constituidas solamente por silicio y oxígeno no presentan ningún tipo de actividad química ni tampoco presentan una alta acidez. Más sin embargo sus propiedades ácidas y estructurales pueden modificarse mediante la incorporación de grupos dopantes como son: metales de transición (Al, Ti, Zr) y grupos orgánicos como (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H) tal y como lo reportan Denis A. Cabrera Munguia et al en su trabajo "Reaction study for the esterification of oleic acid over M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H (M=Al, Ti) catalysts". La adición de estos grupos y/o metales son capaces de modificar las propiedades ácidas de la SBA-15 ya que estos materiales poseen sitios ácidos de Lewis y Brönsted.

#### 2.4.2 Grupos Ácido Propil Sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) incorporados en la estructura de la SBA-15.

La sílice, debido a su gran área superficial (alrededor de 800 m<sup>2</sup>/gr) y alta estabilidad térmica, cuenta además con una gran cantidad de sitios reactivos para la funcionalización lo cual representa una gran facilidad para la modificación de dicha estructura con grupos funcionales orgánicos ácidos [34]. Tomando en cuenta lo dicho anteriormente, el grupo ácido propil sulfónico (Figura 2.8) se convierte en un candidato para funcionalizar la estructura de esta sílice y así poder utilizarlo como un catalizador ácido sólido eficaz que puede eliminarse fácilmente de la mezcla de reacción y también recuperarse y reutilizarse varias veces sin pérdida significativa de reactividad [35]. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es la preparación de la sílice funcionalizada con grupos ácido propil sulfónico y su papel como catalizador de ácido sólido en la esterificación de ácido oleico con la finalidad de obtener biodiésel.



**Figura 2.7 Grupo ácido sulfónico, donde R es generalmente una cadena lateral hidrocarbonada.**

#### 2.5 Caracterización de la hidrofobicidad de sílices mesoporosas.

Las propiedades hidrofóbicas-hidrofílicas a menudo, son irrelevantes para las aplicaciones de un material en particular. Contrariamente a lo que sucede con otras propiedades, como áreas de superficie específicas o volúmenes de poro, las metodologías para determinar la hidrofobicidad de un material poroso no están bien definidas.

La sílice mesoestructurada y los materiales similares a la sílice, ya sean modificados o no modificados en su superficie, tienen una amplia gama de aplicaciones en adsorción y catálisis [36-38]. Propiedades texturales tales como

área de superficie específica o distribuciones y volúmenes de poro son las propiedades más relevantes de estos materiales en relación con sus usos potenciales. Sin embargo, para algunas aplicaciones tales como, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles o la liberación controlada del fármaco, la naturaleza hidrófoba del material también es una propiedad relevante [39-42].

Existen en la literatura varias propuestas para conocer el grado de hidrofobicidad de los materiales porosos. Algunas de estas propuestas se basan en la pérdida de agua a diferentes temperaturas utilizando termogravimetría [43], así como también el uso de adsorción de nitrógeno [44] o calores de inmersión [45].

El grado de hidrofobicidad de la superficie refleja la química del material y, por su propia naturaleza, puede relacionarse con la interacción con moléculas de agua y, por lo tanto, se espera que las isothermas de adsorción de agua puedan ser altamente informativas en este contexto. Existe una cantidad considerable de estudios en la literatura relacionada con la adsorción de agua en sílice mesoporosa o materiales relacionados [46-49]. Sin embargo, estos estudios normalmente se refieren más a la caracterización de una superficie dada, o la estabilidad estructural hacia el agua, y menos al grado de hidrofobicidad de una secuencia dada de materiales. Uno de los pocos estudios que propuso la evaluación de las propiedades hidrofóbico-hidrofílicas de una serie de sólidos porosos [50], con diferente composición química del material, de las isothermas de adsorción de agua, utilizó el parámetro energético de la ecuación de Dubinin-Asthakov [51].

## Capítulo 3

### Metodología

En este capítulo se describen brevemente las condiciones experimentales a las cuales se obtuvieron los materiales ácidos mesoporosos con la intención de utilizarlos como catalizadores ácidos en la esterificación de ácido oleico para obtener biodiésel.

Las propiedades hidrofóbicas-hidrofílicas de un sólido están relacionadas con la química de dicho material y, a menudo, estas propiedades son relevantes para las aplicaciones de un material en particular. Contrariamente a lo que sucede con otras propiedades, como áreas de superficie específicas o volúmenes de poro, las metodologías para determinar la hidrofobicidad de un material poroso no están bien definidas.

La sílice mesoestructurada y los materiales similares a la sílice, ya sean no modificados o modificados en su superficie, tienen una amplia gama de aplicaciones en adsorción y catálisis. Propiedades de textura tales como área de superficie específica o distribuciones de tamaño de poro y volúmenes de poro son las propiedades más relevantes de estos materiales en relación con sus usos potenciales. Sin embargo, para algunas aplicaciones como, por ejemplo, en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, en la liberación controlada del fármaco, o incluso para la estabilidad de algunas estructuras de sílice, la naturaleza hidrófoba del material también es una propiedad relevante.

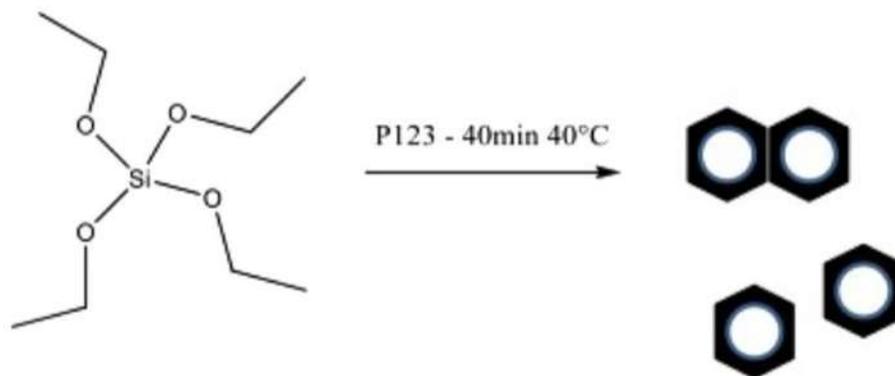
El material ácido mesoporoso hexagonal SBA-15 así como las sílices funcionalizadas SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) las cuales contienen grupos ácido propil sulfónicos fueron sintetizados mediante el método de sol-gel (in situ). Este método en particular permite el control de las superficies y las interfaces del material durante las últimas etapas del proceso de producción, por ejemplo, creando adecuados gradientes composicionales en la superficie. En particular, es uno de los métodos que ofrecen mayores ventajas cuando se trata de producir estructuras homogéneas a escalas extremadamente finas, es decir, del orden de nanómetros. Esta técnica

permite de realizar investigaciones a escala nanométrica de los procesos químicos de hidrólisis, condensación, sinéresis, deshidratación y densificación de los materiales. Dicho método cuenta con 3 etapas básicas:

1. Preparación de sol: suspensión estable de partículas coloidales en un medio líquido 2 – 200 nm.
2. Gelación: Red tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. La fase sólida se va interconectando entre sí hasta formar una red que inmoviliza a la fase líquida.
3. Remoción del solvente: Eliminación de agua y disolvente, eliminación de residuos orgánicos.

### 3.1 Síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15.

La sílice mesoporosa hexagonal SBA-15 fue sintetizada con el método de sol-gel (Figura 3.1). En una síntesis típica, 16.6592 gramos de Pluronic 123® se disolvieron con agitación en 400 mililitros de HCl 2 [M] a temperatura ambiente. La solución fue calentada a 40°C antes de agregar 34.4 mililitros de tetraetilortosilicato (TEOS). La mezcla primero se mantuvo a 40 °C durante 24 horas con agitación con ayuda de una parrilla eléctrica con agitador magnético, después dicha mezcla se mantuvo a 100°C durante 24 horas en condiciones estáticas en un recipiente sellado. Los productos sólidos obtenidos se filtraron, se lavaron con agua destilada y luego con etanol y posteriormente se llevó a cabo un secado.



**Figura 3.1 Síntesis de sílice mesoporosa hexagonal SBA-15**

### 3.2 Síntesis de sílice mesoporosa funcionalizada SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X)

Las sílices funcionalizadas SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) (X = Si/S = 20, 10 y 5) las cuales contienen grupos sulfónicos fueron sintetizados en un solo paso que involucraba una co-condensación de TEOS y precursor de tiosilano en presencia de un agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), tal como se muestra en la Figura 3.2. Al igual que en la síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15, 16.6592 gramos de Pluronic 123 se disolvieron con agitación en 400 mililitros de HCl 2 [M] a temperatura ambiente. La solución fue calentada a 40 °C antes de agregar 34.4 mililitros de tetraetilortosilicato (TEOS). Después de 40 minutos y manteniendo la temperatura, el tiol precursor, 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTS), y una solución concentrada de peróxido de hidrogeno fueron añadidos sucesivamente siguiendo las siguientes relaciones:

**1. Para obtener una relación Si/S = 5:**

55.6 mililitros de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 6.2486 gramos de MPTS

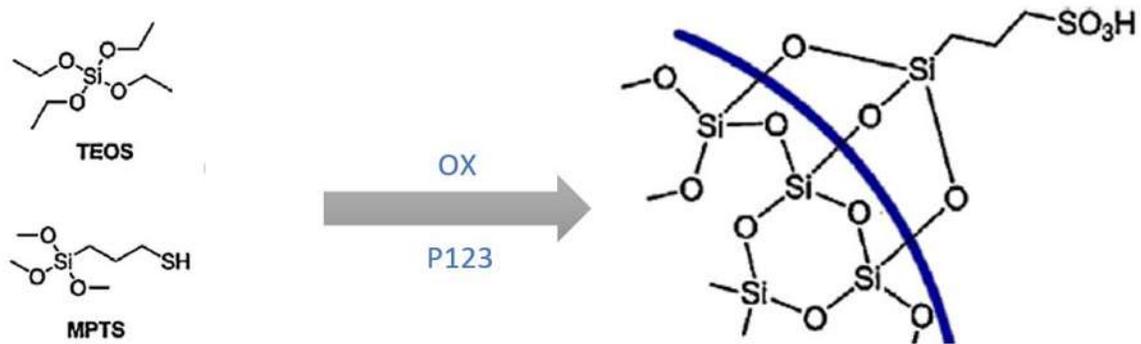
**2. Para obtener una relación Si/S = 10:**

27.6 mililitros de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 3.1244 gramos de MPTS

**3. Para obtener una relación Si/S = 20:**

13.9 mililitros de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1.5622 gramos de MPTS

La mezcla primero se mantuvo a 40 °C durante 24 horas con agitación, después dicha mezcla se mantuvo a 100 ° C durante 24 horas en condiciones estáticas en un recipiente sellado. Los productos sólidos obtenidos se filtraron, se lavaron con agua destilada y luego con etanol y posteriormente se llevó a cabo un secado.



**Figura 3.2 Síntesis de sílice mesoporosa hexagonal funcionalizada SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) (X = Si/S = 20, 10 y 5).**

## Capítulo 4

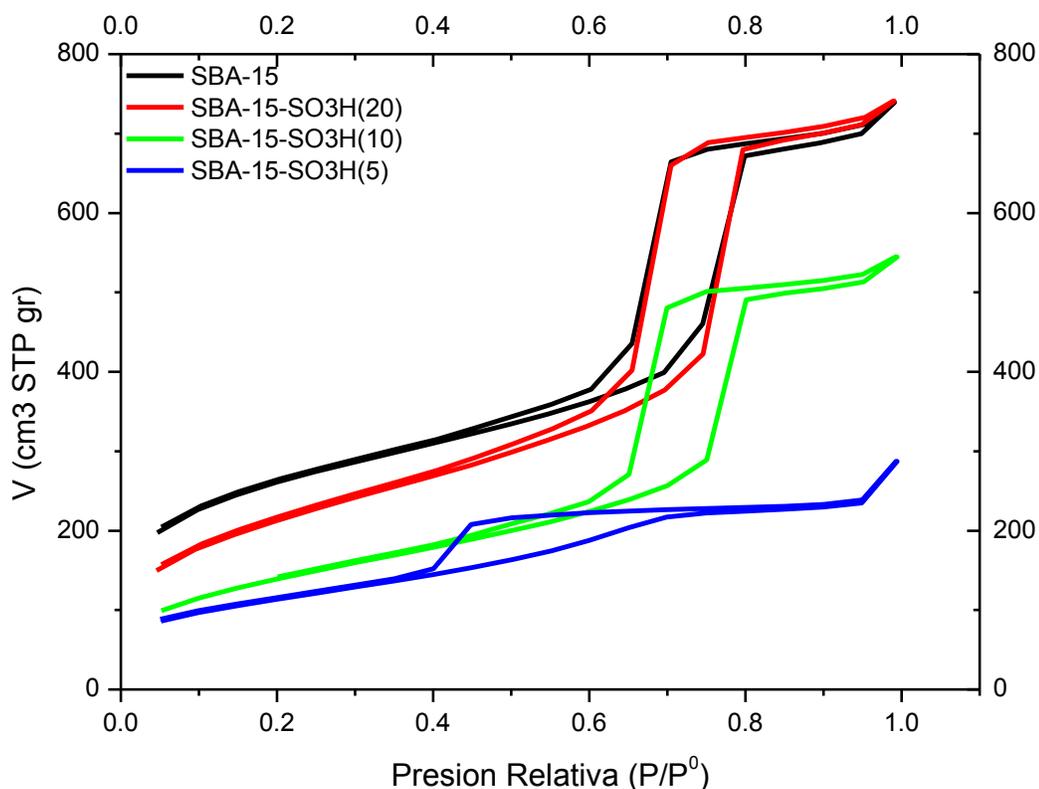
### Resultados

Como ya se mencionó anteriormente la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15 y las sílices funcionalizadas SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) las cuales contienen grupos sulfónicos que involucraba una co-condensación de TEOS y precursor de tiosilano (3-mercaptopropil-trimetoxisilano) en presencia de un agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) variando la relación molar Si/S (20,10 y 5) fueron sintetizadas con el método de sol-gel en un solo paso. Dichos materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD), fisisorción de Nitrógeno (BET), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), análisis por espectrometría infrarroja (FT-IR), su capacidad ácida (carga de H<sup>+</sup>) mediante intercambio iónico con NaCl, así también se evaluó su desempeño en la reacción de esterificación de ácido oleico, y en este capítulo se van a mostrar, explicar y discutir los resultados obtenidos de cada una de las caracterizaciones que se le hicieron a todos los materiales obtenidos así como también su desempeño catalítico de cada uno de los materiales en la esterificación de ácido oleico.

#### 4.1 Mediciones de adsorción y desorción de Nitrógeno.

Las isotermas de adsorción / desorción de N<sub>2</sub> se obtuvieron en un analizador de adsorción de gas altamente sofisticado Autosorb®-iQ, el cual cuenta con tres puertos de análisis de fisisorción para análisis de área de superficie y medidas de tamaño de poro, mediante el método convencional Brunauer, Emmett y Teller (BET) para conocer el área superficial que presenta cada uno de estos materiales propuestos así como su tamaño y distribución de poro. Las muestras previamente secadas, se sometieron a una desgasificación a 110 °C por 10 horas y después se llevó a cabo la construcción de las curvas. Dichas curvas se clasifican como pertenecientes al tipo IV, como se espera en el caso de sólidos mesoporosos, mostraron el típico ciclo de histéresis que generalmente se asocia con la condensación capilar en mesoestructuras (Figura 4.1). La etapa de condensación

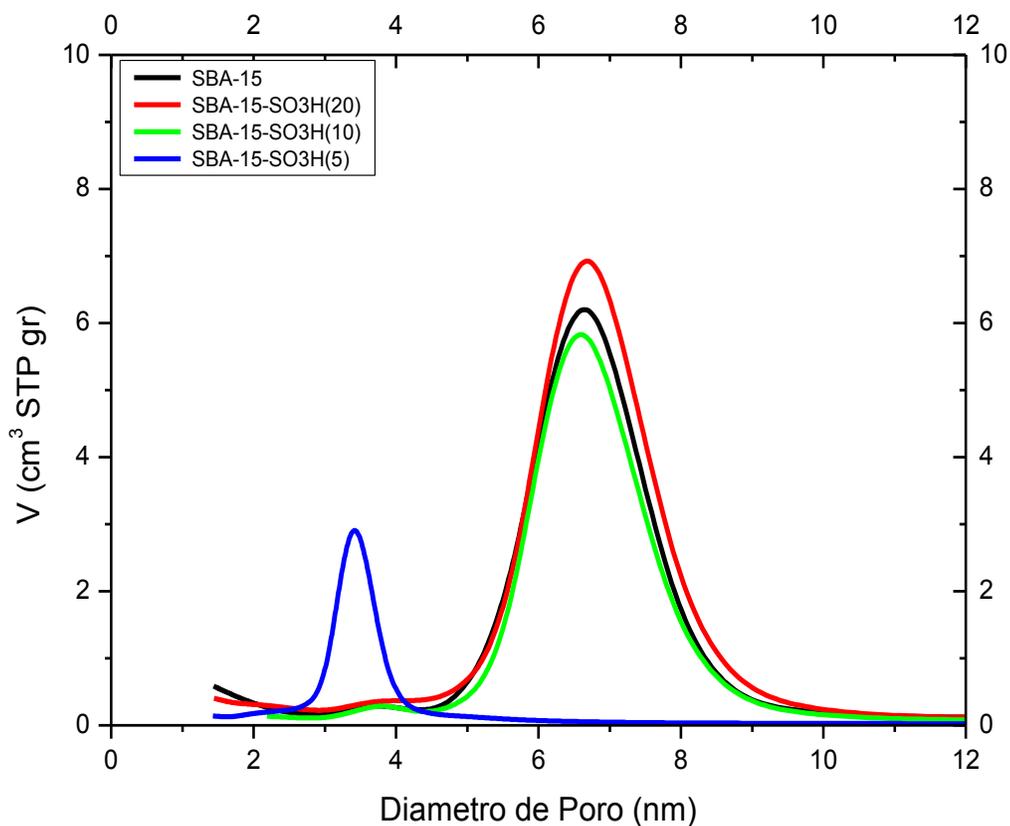
capilar para las muestras funcionalizadas se cierra a valores de  $P/P_0$  más bajos (0.4 aproximadamente) debido a que el tamaño de poro tiende a disminuir con el aumento de la funcionalización sulfónica, tal y como lo reportan Alice Silvia Cattaneo et al en su trabajo “SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: A thorough physico-chemical characterization”.



**Figura 4.1 Isotermas de Adsorción y Desorción de N<sub>2</sub> (BET)**

En el análisis de las Isotermas podemos observar que la sílice mesoporosa hexagonal SBA- 15 muestra lazos de tipo H1, donde las isotermas de adsorción y desorción son casi paralelas y verticales en un amplio rango de presión relativa, ( $P/P_0$ ). Tales isotermas aparecen bastante agudas, similares a lo reportado en la literatura, lo que sugiere una distribución de tamaño de poro estrecho [36]. A diferencia, los sistemas funcionalizados tienden a dar lazos de tipo H2 [37], que se vuelven más y más pronunciados al aumentar el contenido del grupo funcional (-SO<sub>3</sub>H). Los lazos de tipo H2, en particular, indican una distribución no bien definida

del tamaño y la forma de los poros (ver Figura 4.2) debido a la adsorción multicapa (formación de cuellos de botella) [37].



**Figura 4.2 Distribución de tamaño de poro obtenidas de las curvas diferenciales  $dV/dt$**

La funcionalización produce una disminución importante del área superficial y una reducción notable del volumen de poro según se compara con la SBA-15 tal y como se puede observar en la Tabla 1.

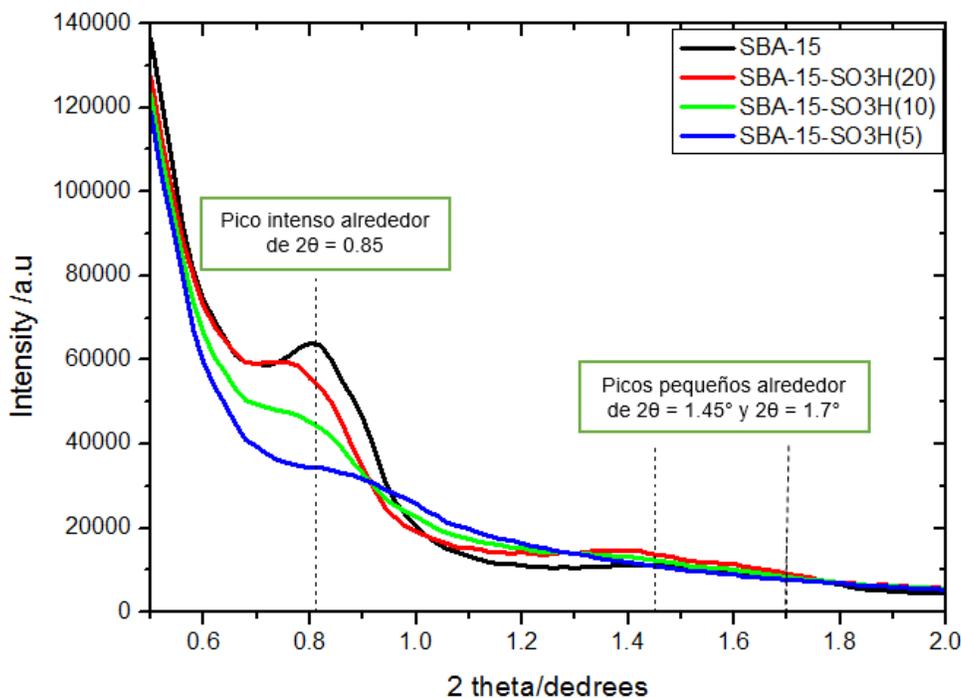
**Tabla 4.1 Propiedades texturales.**

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /gr)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cc/gr)
<b>SBA-15</b>	877	6.6	1.165
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H (20)</b>	857	6.6	1.080
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H (10)</b>	714.48	6.55	0.833
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H (5)</b>	483.59	3.41	0.436

## 4.2 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD).

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

La Figura 4.3 muestra los patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de la sílice mesoporosa hexagonal (SBA-15) y las sílices funcionalizadas SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) (X = Si/S = 20, 10 y 5) los cuales se obtuvieron en un Difractómetro de rayos X marca D8-ADVANCE® en un rango de 0 a 2.0 theta/dedrees. La sílice mesoporosa hexagonal (SBA-15) muestra un pico intenso alrededor de  $2\theta = 0.85^\circ$  y dos picos mucho más pequeños alrededor de  $2\theta = 1.45^\circ$  y  $2\theta = 1.7^\circ$  lo cual indica una estructura hexagonal típica de esta sílice mesoporosa [38]. Los mismos picos se pueden observar para las sílices híbridas, pero se puede notar una baja intensidad en dichos picos al aumentar el grado de funcionalización. Dicho resultado se debe a que se tiene una pequeña pérdida de mesoporosidad ordenada debido a al aumento de grosor de las paredes de la sílice mesoporosa. Xiao et al. Reportaron resultados similares en su trabajo “Mesoporous Silica Materials with an Extremely High Content of Organic Sulfonic Groups and Their Comparable Activities with that of Concentrated Sulfuric Acid in Catalytic Esterification ” que atribuyeron este fenómeno a las condiciones de síntesis (in situ).



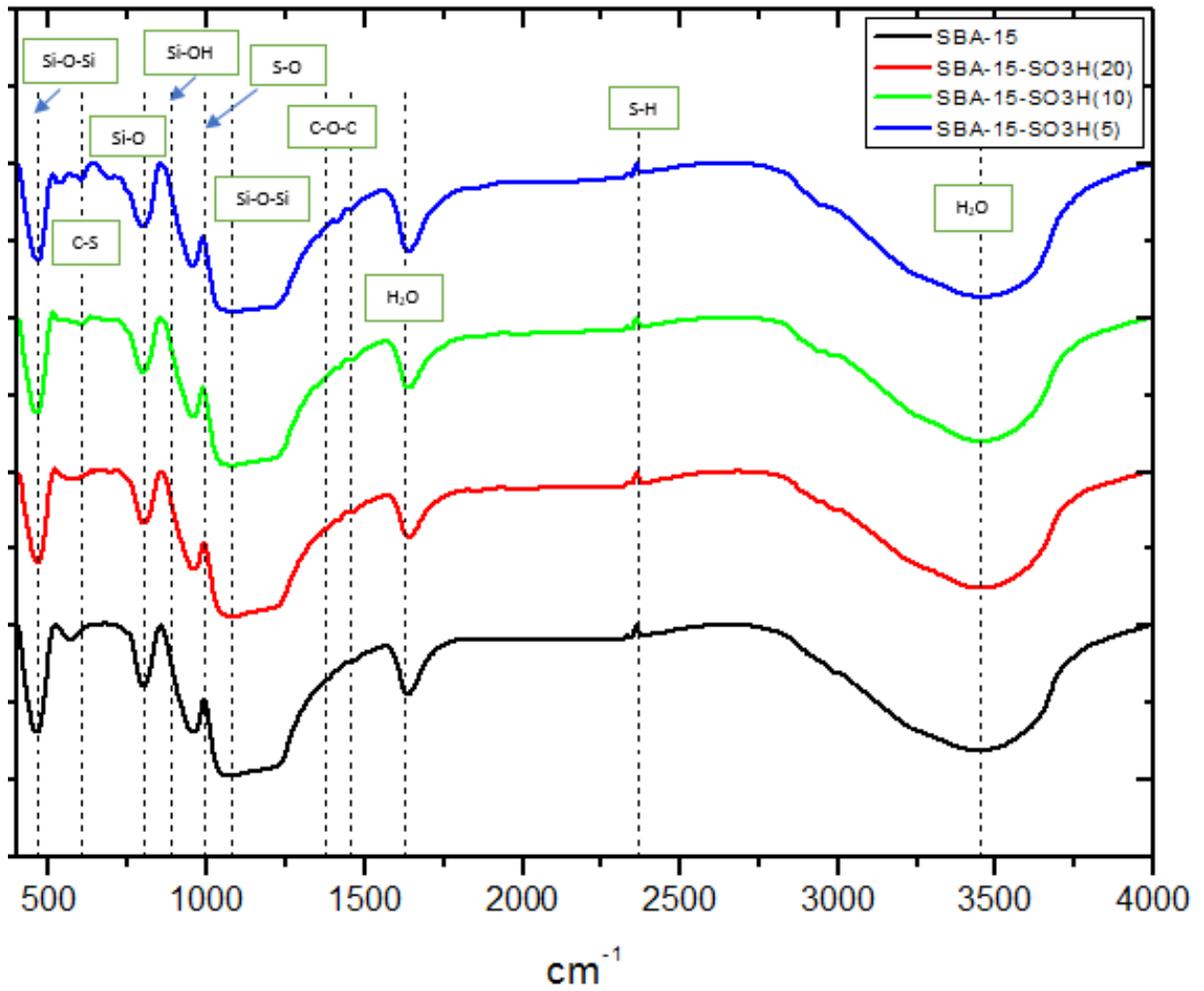
**Figura 4.3 Difracción de rayos X**

### 4.3 Análisis por FT-IR.

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. La Figura 4.4 muestra el análisis por espectrometría infrarroja (FT-IR), el cual se obtuvo en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Marca: Bruker, modelo Tensor 27. No. Serie T27 0680 04 mediante ensayo de identidad de las principales bandas a temperatura ambiente, el espectro de la muestra se obtuvo de acuerdo a los parámetros indicados en la tabla siguiente:

Parámetros	Condiciones
Alcance de la medición	4000 a 400 cm <sup>-1</sup>
Resolución	4 cm <sup>-1</sup>
Tiempo de escaneo de muestra	32 scans
Tiempo de escaneo background	32 scans
Unidad	cm <sup>-1</sup> no. de onda

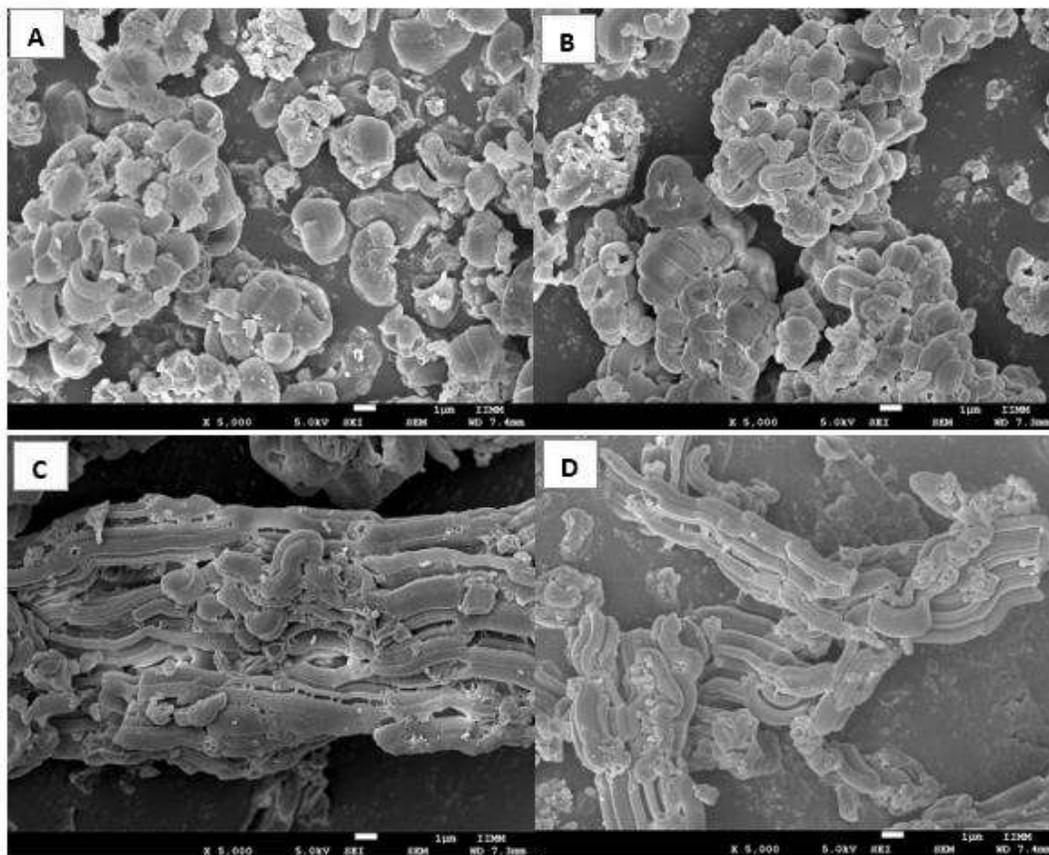
El espectro que corresponde al SBA-15 es igual al reportado por Olivera et al [39]. Vibraciones asimétricas de estiramiento (Si-O-Si) a  $1079.20\text{ cm}^{-1}$ , vibraciones simétricas de estiramiento (Si-O) a  $800\text{ cm}^{-1}$  y vibraciones de flexión (Si-O-Si) a  $462.67\text{ cm}^{-1}$  son claramente observadas. El pico observado alrededor de  $960\text{ cm}^{-1}$  corresponde a grupos Si-OH no condensados [40-41]. Mientras que la banda ancha alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  y el pico alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de estiramiento y flexión del agua. Las vibraciones de enlace tipo C-O-C en  $1375$  y  $1456\text{ cm}^{-1}$  evidencian la presencia del resto del copolímero en las muestras funcionalizadas, siendo menos visible esta señal para la SBA-15SO<sub>3</sub>H(20) apoyando la idea de la presencia de residuos de copolímero. Las bandas en  $600$  y  $890\text{ cm}^{-1}$  se deben vibraciones de estiramiento de enlace C-S y S-O respectivamente. Una vibración débil correspondiente al grupo SH es observado en  $2400\text{ cm}^{-1}$ , indicando la presencia de grupos no oxidados. Estos resultados muestran que la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determina la fracción de grupo SH que es oxidada y, por consiguiente, la acidez final del catalizador. Las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo -SO<sub>3</sub>H son claramente visibles alrededor de  $1046\text{ cm}^{-1}$  y  $1125\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.4** Análisis por espectrometría infrarroja (FT-IR)

#### 4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

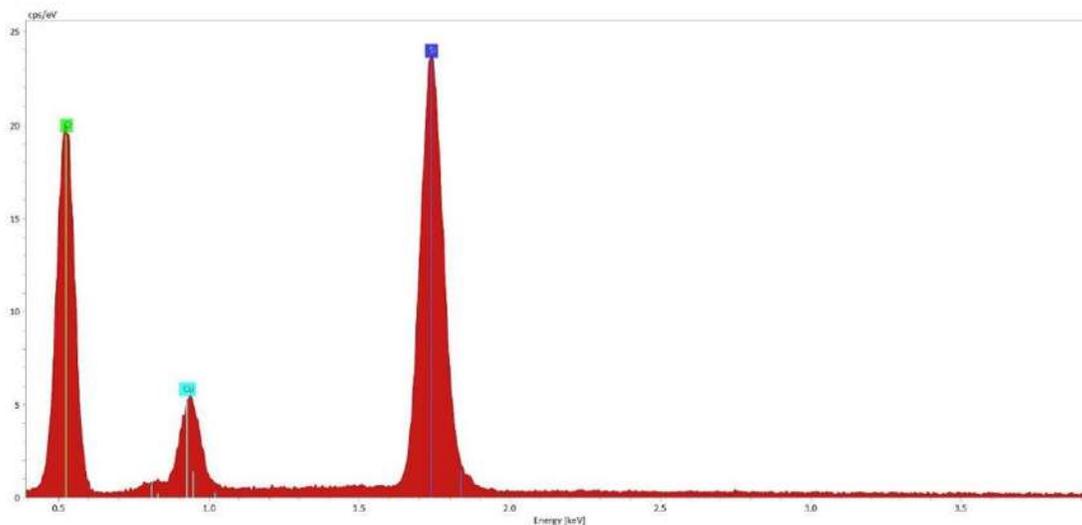
Es una técnica de microscopía electrónica capaz de reproducir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Las imágenes que se muestran en la Figura 4.5 fueron obtenidas en un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de Schottky Field marca JEOL® modelo “JSM-7600F” el cual cuenta con la adopción de un sistema de irradiación de alta potencia óptica y proporciona análisis de elementos de alta resolución, alta velocidad y alta precisión. Las muestras se montaron en cinta de carbón conductor y posteriormente se llevó a cabo la lectura y obtención de las imágenes mediante la técnica de “Electrones secundarios”. Dichas imágenes revelan la típica forma de las partículas de la SBA-15 como partículas aglomeradas en forma de granos de trigo compuestos por pequeños cilindros (Figura 4.5 (A)). La micrografía de microscopia electrónica de barrido indica que la presencia del tiol precursor (MPTS) no altera la morfología habitual presentada por la estructura de la SBA-15, pero el tamaño de estos aglomerados es menor en las muestras funcionalizadas (Figura 4.5 (B, C, D)). Esto se puede explicar teniendo en cuenta que las morfologías dependen de la evolución de las formas de micelas como consecuencia de la interacción con el silicato [42] y el MPTS interfiere con esta interacción tal y como lo reportan Sharon Ruthstein et al en su trabajo “Resolving Intermediate Solution Structures during the Formation of Mesoporous SBA-15”.



**Figura 4.5. Imágenes de SEM: (A) SBA-15, (B) SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20), (C) SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10), (D) SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5).**

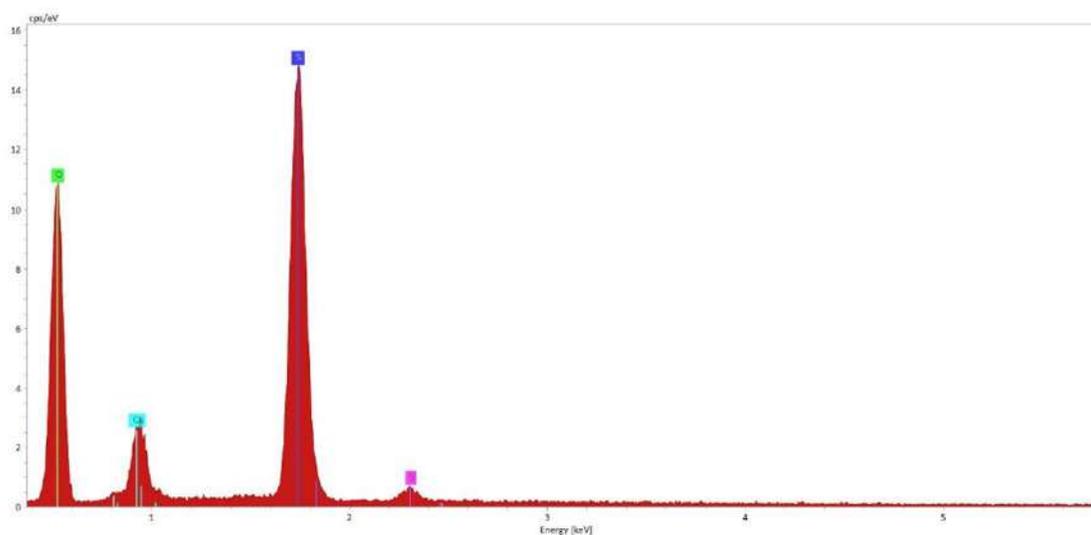
#### **4.4.1 Espectro de energía dispersiva (EDS).**

En las imágenes que se muestran a continuación (Figuras 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9), la cual nos proporciona información acerca de los elementos presentes en cada una de nuestras muestras, así como también podemos observar un análisis cuantitativo de los elementos. En dichas imágenes se muestra que solo se tienen elementos de interés, descartando así la posibilidad de algún contaminante. Se puede observar también que en el caso de las sílices híbridas el contenido de Azufre va en incremento conforme a lo que se espera, descartando también la presencia de algún contaminante.



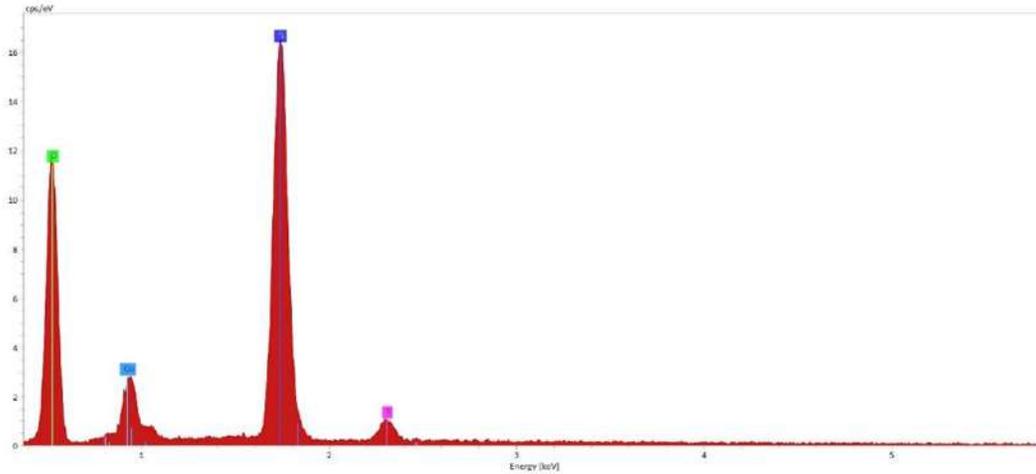
<i>Elemento</i>	<i>Número Atómico</i>	<i>Porcentaje en masa</i>
<i>Oxigeno</i>	8	63.73584241
<i>Silicio</i>	14	36.26415759

**Figura 4.6 Espectro de energía dispersiva para SBA-15**



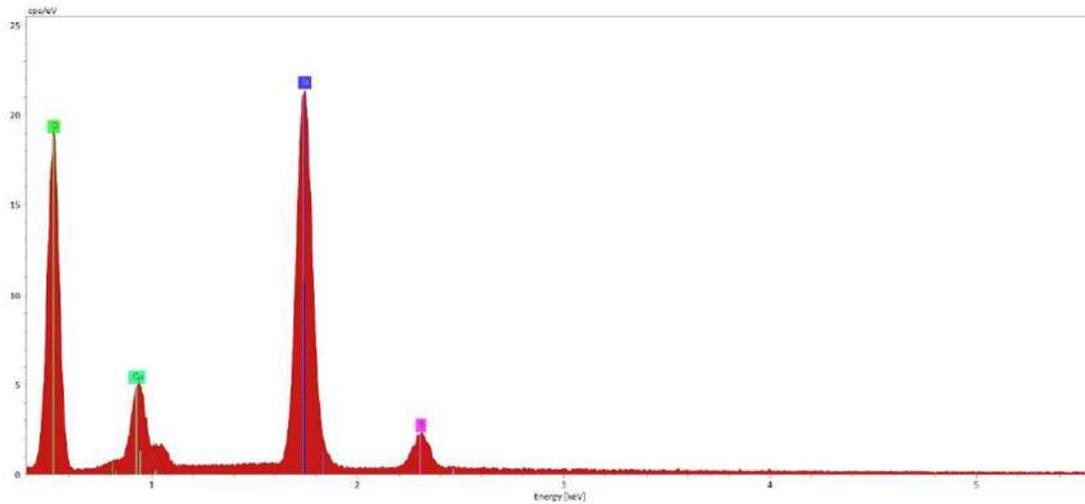
<i>Elemento</i>	<i>Número Atómico</i>	<i>Porcentaje en masa</i>
<i>Oxigeno</i>	8	60.9113422
<i>Silicio</i>	14	37.2658287
<i>Azufre</i>	16	1.82282908

**Figura 4.7 Espectro de energía dispersiva para SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20)**



<i>Elemento</i>	<i>Número Atómico</i>	<i>Porcentaje en masa</i>
Oxígeno	8	59.6310369
Silicio	14	37.6075629
Azufre	16	2.76140016

**Figura 4.8 Espectro de energía dispersiva para SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10)**



<i>Elemento</i>	<i>Número Atómico</i>	<i>Porcentaje en masa</i>
Oxígeno	8	62.5903012
Silicio	14	32.8761317
Azufre	16	4.53356713

**Figura 4.9 Espectro de energía dispersiva para SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5)**

#### 4.5 capacidad ácida (carga de H<sup>+</sup>).

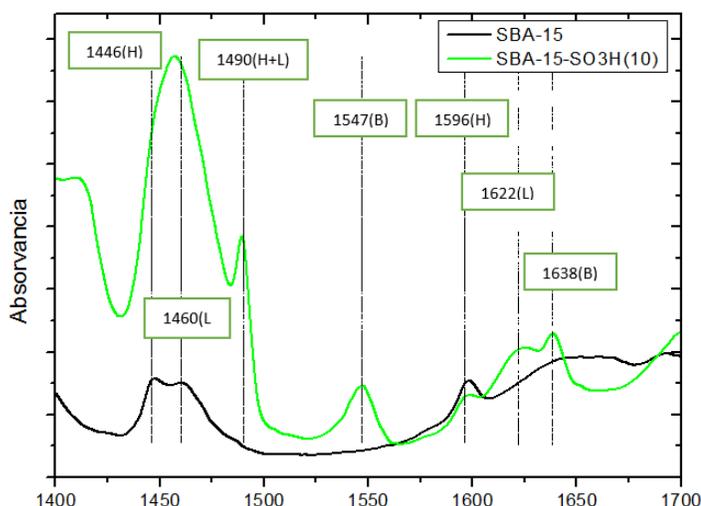
La capacidad ácida (carga de H<sup>+</sup>) mediante intercambio iónico con NaCl de las sílices mesoporosas SBA-15 se determinó por valoración con NaOH 0.01 M. En este experimento se añadió 0.1 g de sólido a 10 mililitros de Solución de NaCl 0.2 M como agente de intercambio. Después de equilibrar la solución, se tituló mediante la adición gota a gota de una solución de NaOH 0.01 M. Tal como se muestra en la tabla 4.2 la capacidad ácida de los materiales de sílice sulfónica se basa en mmol H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>. Se observa que los materiales dopados con grupos sulfónicos presentan una mayor capacidad ácida tal y como lo reportan Parisa Gholamzadeh et al en su trabajo “Silica functionalized propyl sulfonic acid (SiO<sub>2</sub>-Pr-SO<sub>3</sub>H): An efficient catalyst in organic reactions”. Esto último, debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre pares de ácidos adyacentes, así como también a la concentración de sitios ácidos de Lewis [43].

**Tabal 4.2 Capacidad ácida (mmol H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>) de los diferentes catalizadores.**

<b>Material</b>	<b>Capacidad ácida (mmol H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
<b>SB-A15</b>	0.7674
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20)</b>	0.8670
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10)</b>	0.9200
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5)</b>	0.9440

#### 4.6 Análisis de acidez por adsorción de piridina.

Los experimentos de adsorción de piridina analizados por FT-IR se realizaron para determinar la concentración de sitios de ácidos de la superficie de los materiales SBA-15 y SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) únicamente (Figura 4.10). La concentración de sitios ácidos de Lewis y Brønsted se estimó a partir de la absorbancia integrada de las bandas ubicadas en 1460 cm<sup>-1</sup> (sitios ácidos de Lewis) y 1547 cm<sup>-1</sup> (sitios ácidos de Brønsted) [44]. En la Figura 4.10 se puede observar que la concentración de sitios ácidos de Lewis (85 % aproximadamente) es más notable que los sitios ácidos Brønsted en la SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10). La naturaleza de estos sitios ácidos de Lewis en SBA-15-SO<sub>3</sub>H se debe a la formación de un átomo coordinado insaturado de Silicio y un sitio de puente de siloxano tensado (Si-O-Si) que se forman cuando se agrega el MPTMS como precursor de los grupos -SO<sub>3</sub>H, dichos resultados concuerdan con los reportados por B. A. Morrow y I. A. Cody en su trabajo "Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 5. Lewis acid sites on dehydroxylated silica". Una prueba de este nuevo sitio ácido de Lewis es el desplazamiento de la banda comúnmente ubicada a 1457 cm<sup>-1</sup> a 1460 cm<sup>-1</sup>, el cual es un sitio fuerte de ácido de Lewis que solo se obtiene por deshidroxilación de la sílice superficie a altas temperaturas [45].



**Figura 4.10 Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 100°C. (H): Puente de hidrógeno, (L): sitios de ácido de Lewis, (B): sitios de ácido de Brønsted.**

#### 4.7 FT-IR con ventanas de celda de K-Br (40,000-400 $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Figura 4.11 se muestran los espectros FT-IR con ventana de celda de K-Br de los materiales SBA-15 y SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) únicamente las cuales fueron realizadas para conocer los grupos funcionales en nuestras muestras, los cuales concuerdan con los reportados por Anthony J. Crisci et al. Las bandas ubicadas a 470  $\text{cm}^{-1}$  y 1090  $\text{cm}^{-1}$  son debidas a las vibraciones de flexión de flexión y asimétricas de Si-O-Si. La banda alrededor de 960  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los grupos Si-OH no condensados, y las bandas a 1630  $\text{cm}^{-1}$  y 3400  $\text{cm}^{-1}$  están relacionadas con H<sub>2</sub>O. Además, una banda a 2920  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de etileno resultante de grupos sulfónicos, esta banda es más evidente en la muestra SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10). Las bandas a 1052  $\text{cm}^{-1}$  y 1140  $\text{cm}^{-1}$  las cuales se encuentran en la muestra SBA-15-SO<sub>3</sub>H se atribuyen a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos -SO<sub>3</sub>H [46].

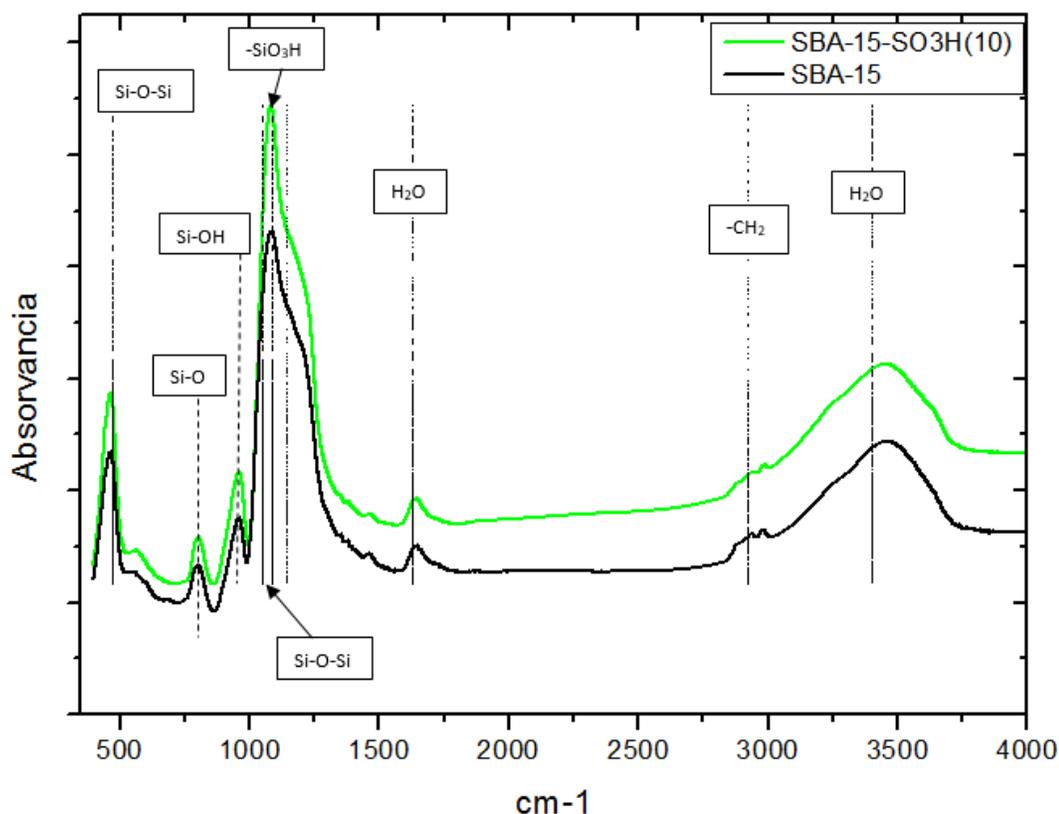
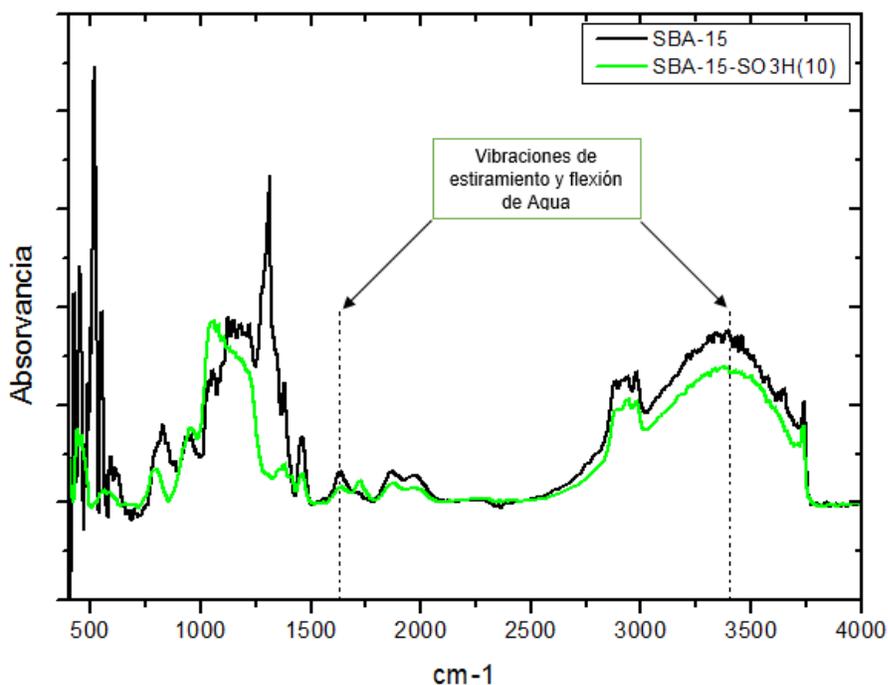


Figura 4.11 Espectros FT-IR con K-Br

#### 4.8 Análisis de las propiedades hidrofóbicas por adsorción de agua.

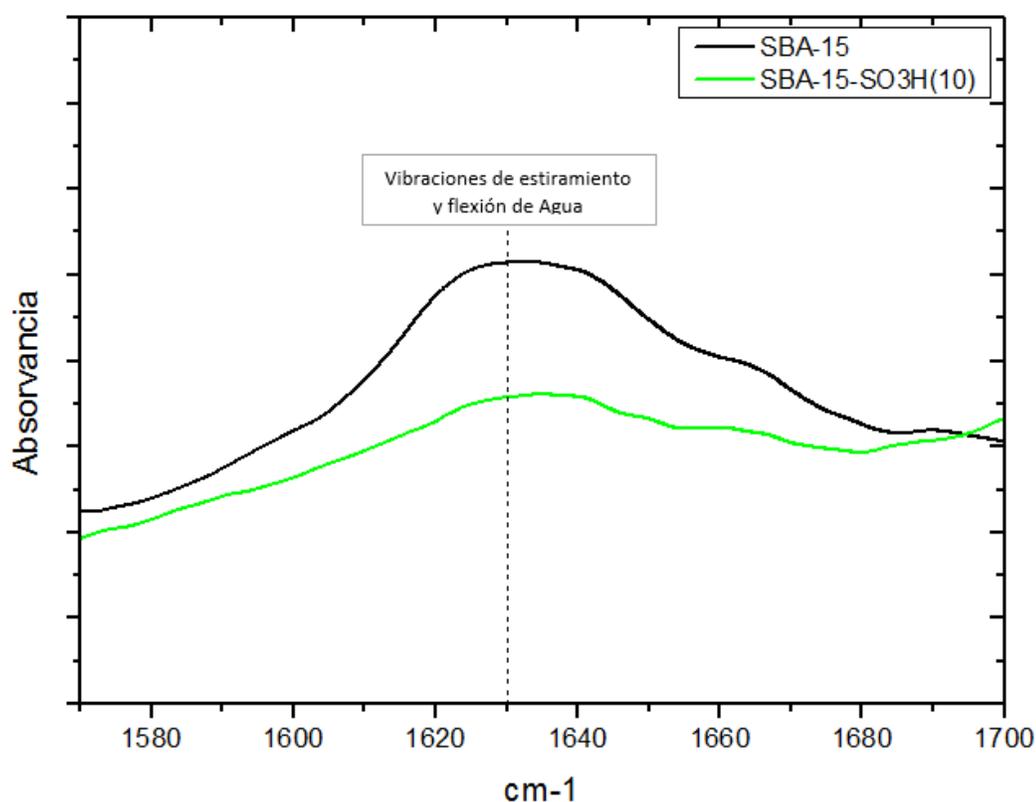
Este análisis se llevó a cabo para conocer el proceso de adsorción de agua de cada uno de los materiales (hidrofobicidad), el cual parece depender de la química de la superficie de la muestra, la cobertura de la superficie y el tamaño de poro. En los casos de materiales con poros más anchos, la condensación capilar de agua a presiones relativas altas también puede jugar un papel importante. De hecho, en los casos de materiales con poros más anchos, la adsorción de agua el proceso parece depender no solo de la cobertura de la superficie sino también de un proceso superpuesto de condensación capilar [47].

En la Figura 4.12 se muestran los espectros UV-Vis-DRS los cuales fueron tomados en un intervalo de 200 a 2500 nm en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Varian-Cary 500 modo scan. Antes del análisis las muestras se sometieron a un tratamiento a vacío a 110 °C durante 3 horas. Después las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se introdujo un pulso de agua (1 Torr) y finalmente se tomó el espectro UV-Vis-DRS. En la Figura 4.12A pueden observar las bandas a 1630  $\text{cm}^{-1}$  y 3400  $\text{cm}^{-1}$  las cuales están relacionadas con la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.12A Espectro UV-Vis-DRS**

En la banda que se encuentra en la región acotada entre 1570 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  del Espectro UV-Vis-DRS (Figura 4.12B) se puede hacer la comparación de la hidrofobicidad de estos dos materiales, ya que la banda que presenta el material SBA-15SO<sub>3</sub>H(10) es de menor intensidad que la banda que presenta el material que no cuenta que el grupo sulfónico en su estructura, de alguna manera, esta banda se aproxima a la forma de las isothermas obtenidas en materiales altamente hidrofóbicos, como los carbonos activados según lo reporta Jesús C. Echeverría et al en su trabajo "Characterization of the hydrophobicity of mesoporous silicas and clays with silica pillars by water adsorption and DRIFT"



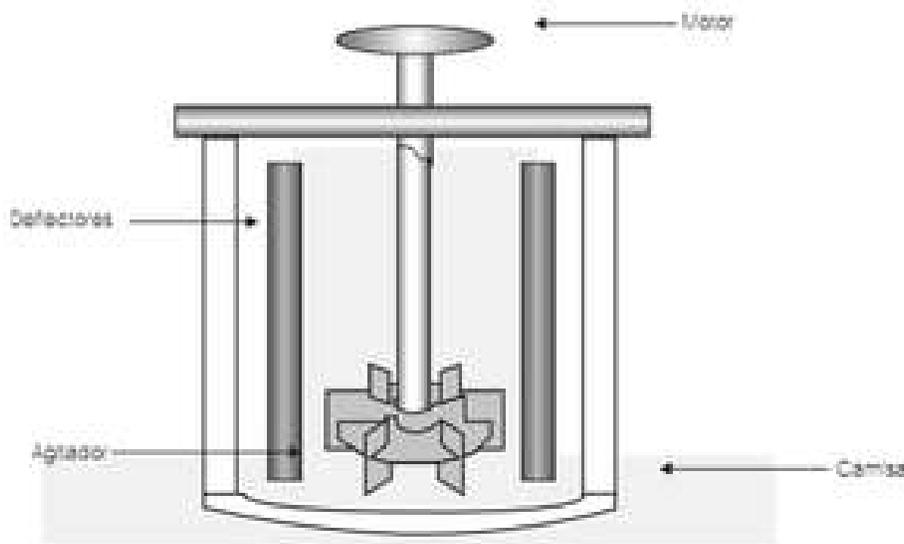
**Figura 4.12B Espectro UV-Vis-DRS en la región acotada entre 1570 y 1700  $\text{cm}^{-1}$**

## **4.9 Reacciones de síntesis de biodiésel.**

La reacción de esterificación de ácido oleico se ha llevado a bajas temperaturas y bajas presiones (60°C, presión atmosférica), con la finalidad de solo comparar la actividad catalítica de nuestros materiales, es decir, si se logra una mejoría en dicha reacción.

### **4.9.1 Sistema a Presión atmosférica**

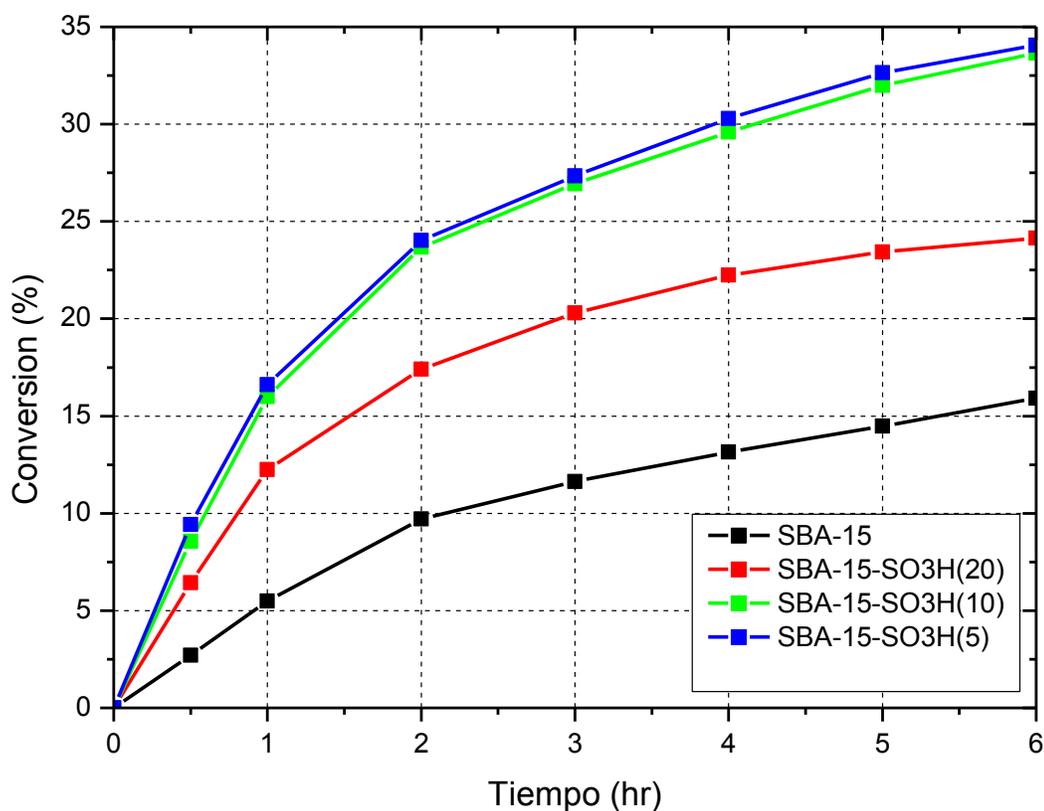
La reacción de esterificación del ácido oleico se ha llevado a cabo en un reactor discontinuo a volumen constante e isotérmicamente, dicho sistema consiste básicamente en un recipiente agitado en el que se introducen los reactivos y se dejó proceder a la reacción química con el sistema cerrado a 60°C y una atmosfera de presión, tal y como se muestra en la Figura 4.10. Se introdujeron, el ácido oleico y el metanol con una relación molar aceite/metanol de 1:15 y los diferentes catalizadores que vamos a utilizar con un porcentaje de peso de 5 % en base al ácido oleico. El sólido (catalizador) se puso en contacto con el ácido oleico una vez que el sistema alcanzó los 50°C y después se añadió el metanol al medio. El contenido se sometió a una intensa y continua agitación para que de esta manera el catalizador se mantuviese en suspensión. Las muestras se extrajeron a distintos tiempos con un sistema de jeringa y tubería acopladas.



**Figura 4.13 Sistema con agitación mecánica donde se llevó a cabo la reacción de esterificación de ácido oleico.**

El avance de la reacción química se siguió midiendo las concentraciones del reactivo (ácido oleico) a diferentes tiempos mediante análisis químico de alícuotas. En la Figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos para los distintos sólidos estudiados como catalizadores en la reacción de esterificación, observándose que en los sistemas en donde se obtiene una mayor conversión son aquellos donde el catalizador cuenta con una mayor concentración del grupo propil sulfónico obteniendo así más altas conversiones en el siguiente orden: SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5) > SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) > SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20) > SBA-15, y esto se debe a que la acidez que presentan los catalizadores en cuestión, crece en la misma relación (ver Tabla 4.2) y esto ayuda a que el medio en que se lleva a cabo la reacción sea más ácida, logrando así una mayor conversión. En dicha Figura se muestra también que el sistema donde el catalizador es SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5) (línea azul) se alcanza casi una similar conversión comparándola con el sistema catalizado por SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) (línea verde), y esto se debe a que, como se dijo anteriormente con una mayor concentración del grupo propil sulfónico se obtiene una mayor acidez, pero como se puede constatar en las pruebas de caracterización la estructura se va

deformando al aumentar la cantidad de los grupos dopantes, como se puede ver en la Figura 4.1 dicho material cuenta con una distribución no bien definida del tamaño y la forma de los poros, de igual manera la Tabla 4.1 nos muestra que el área se reduce significativamente al igual que el tamaño de poro (ver Figura 4.2). El análisis por difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXRD) sugiere una pequeña pérdida de mesoporosidad ordenada en el material con la mayor concentración del grupo propil sulfónico (ver Figura 4.3). Esto se puede traducir en un grosor de las paredes con el incremento molar del grupo funcional (-SO<sub>3</sub>H). En conclusión, se puede afirmar que conforme aumenta la concentración de estos grupos dopantes la estructura mesoporosa y ordenada de la SBA-15 se va perdiendo y esto causa que la conversión se vea afectada y contrarrestada.



**Figura 4.14 Perfil de conversión de ácido oleico vs tiempo (T = 60 °C, 1 atm).**

#### 4.10 Cálculo de la constante cinética aparente

Con los datos de conversión de ácido oleico con metanol obtenidos a  $T = 60$  °C y una atmósfera de presión, relación molar metanol/ácido 15:1 y 5% p/p de catalizador respecto al ácido oleico, fue posible ajustar estos datos a un modelo simplificado para obtener una constante cinética aparente de la reacción global de esterificación; siendo esta:



Donde “A” es el ácido oleico, “B” es el metanol, “C” es el metil éster de ácido oleico y “D” es el agua. La reacción se considera irreversible debido a la presencia excesiva de metanol en la reacción.

##### 4.10.1 Método diferencial

El método diferencial se basa en las velocidades reales de las reacciones, midiendo las pendientes en las curvas concentración–tiempo. La idea se basa en relacionar la velocidad con la concentración de un reactivo mediante la ecuación. Haciendo un balance de materia con respecto a “A” siendo este el reactivo de interés y/o reactivo limitante:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Acumulación} + \text{Desaparición} \quad 4.2$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)V; \quad V = \text{cte} \quad 4.3$$

$$(-r_A) = -\frac{d\left(\frac{N_A}{V}\right)}{dt} \quad \text{ó} \quad (-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} \quad 4.4$$

Donde “V” en este caso es el volumen de la reacción, ya que esta tiene lugar en fase líquida (la variación de la densidad es despreciable). De acuerdo con el modelo de ley de potencias, podemos escribir lo siguiente:

$$-r_A = K C_A^\alpha C_B^\beta \quad 4.5$$

Donde “k” es la constante de velocidad, “α” es el orden de reacción respecto a “A”, “β” es el orden de reacción respecto a “B” “C<sub>A</sub>” y “C<sub>B</sub>” son las concentraciones de “A” y “B” respectivamente. Para evitar el cálculo de varios parámetros en simultáneo, el reactivo “B” (metanol) se encuentra en exceso, de manera que su concentración no varía en el tiempo. Se supone entonces para este caso que C<sub>B</sub><sup>β</sup> es prácticamente constante, de modo que la velocidad de reacción se puede escribir como:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = KC_A^\alpha C_B^\beta = K' C_A^\alpha \quad 4.6$$

De manera que poniendo en exceso un reactivo la cinética queda similar al caso de una reacción tipo A → C, solo que en la constante de velocidad de reacción se enmascara la concentración en exceso del reactivo en exceso.

Volviendo a la ecuación 4.6, si pudiéramos obtener los valores de la derivada de la concentración con respecto al tiempo, podríamos disponer de los valores de la velocidad de reacción, y finalmente a partir de estos últimos valores determinar los parámetros cinéticos. Si aplicamos logaritmo natural a ambos miembros de la dicha ecuación, resulta:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln(K') + \alpha \ln(C_A) \quad 4.7$$

La ecuación 4.7 puede ser graficada eligiendo el lado izquierdo de la ecuación como eje “y” y C<sub>A</sub> como eje “x”. En esta representación la pendiente de la recta representa el orden de la reacción y la ordenada al origen Ln(k’).

Haciendo uso de un método de ajuste para la obtención de los datos de velocidad, el cual consisten en ajustar los puntos experimentales a una función (generalmente de tipo polinómico) con ayuda de un paquete de software (Excel®) linealizar la ecuación cinética tomando logaritmos decimales o neperianos.

$$C_A = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots + a_n t^n \quad 4.8$$

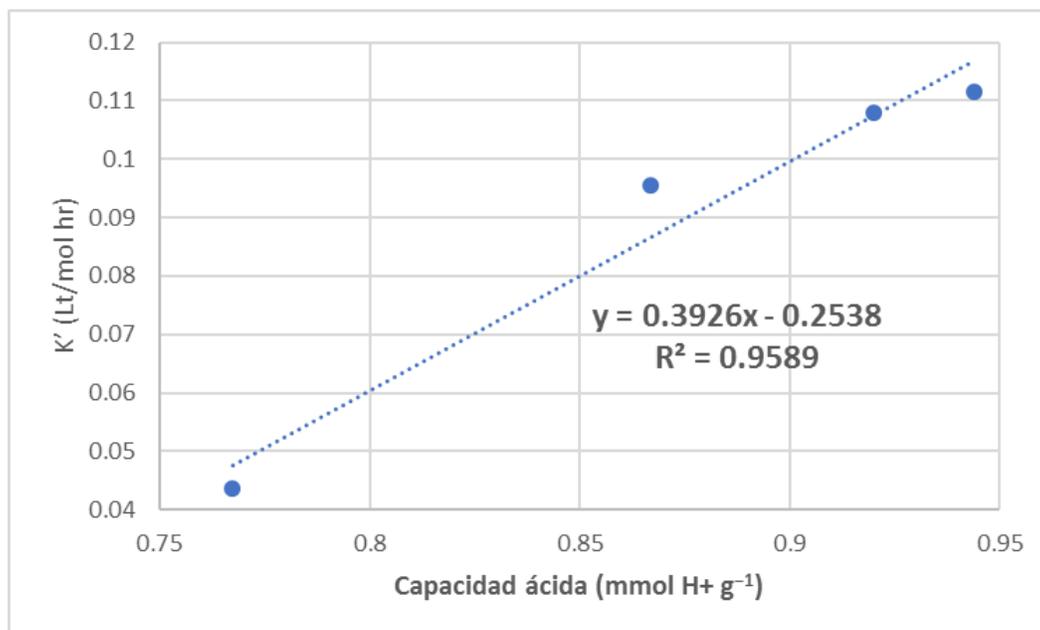
$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = -(a_1 + 2a_2 t + 3a_3 t^2 + \dots + na_n t^{n-1}) \quad 4.9$$

Utilizando el método diferencial como se describió anteriormente, se obtienen los datos reportados en la tabla 4.3.

**Tabal 4.3 parámetros cinéticos**

Catalizador	Orden de reacción	K' (Lt/mol hr)
SBA-15	2	0.04358684
SBA-15-SO <sub>3</sub> H(20)	2	0.095397777
SBA-15-SO <sub>3</sub> H(10)	2	0.107840715
SBA-15-SO <sub>3</sub> H(5)	2	0.111458829

Como se había dicho anteriormente el rendimiento catalítico de los materiales mesoporosos empleados en la esterificación de ácido oleico, demostró una fuerte dependencia de la fuerza ácida del medio en el que se lleva a cabo la reacción, tal y como se muestra en la Figura 4.15 en donde se grafica en la coordenada de abscisas la capacidad ácida (mmol H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>) y en la coordenada de las ordenadas se encuentra la contante cinética aparente de cada uno de los materiales estudiados en este trabajo.



**Figura 4.15 Constantes cinéticas contra acidez de los catalizadores.**

#### 4.11 Discusión general de resultados

En el estudio de la reacción de esterificación de ácido oleico con la finalidad de obtener biodiésel, la cual se llevó a cabo a bajas temperaturas y bajas presiones se observó que una mejoría en la actividad catalítica de nuestros materiales, alcanzando conversiones más altas durante el mismo periodo de tiempo conforme a la siguiente relación: SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5) > SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) > SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20) > SBA-15. El rendimiento de los materiales mesoporosos funcionalizados demostró una fuerte dependencia de la fuerza ácida del grupo de ácido sulfónico, tal y como se puede observar en la Figura 4.15, en donde se ve claramente que hay una dependencia directamente proporcional de la constante cinética aparente con la acidez que presentan los catalizadores.

Sin embargo, se observa que en el sistema donde el catalizador cuenta con la más alta concentración de grupo ácido propil sulfónico (SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5)) se alcanza una similar conversión comparándola con el sistema catalizado por (SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10)) y esto se debe a que, con una mayor concentración del grupo propil sulfónico en la estructura de la sílice se obtiene una mayor acidez, pero la estructura se va deformando al aumentar la cantidad de dichos grupos como se puede observar en las imágenes de microscopia electrónica de barrido (Figura 4.5), lo cual también se puede comparar en la siguiente tabla en dónde se reportan la cantidad de moles por m<sup>2</sup> de cada uno de los reactores.

**Tabal 4.4 Moles de Azufre por metro cuadrado de catalizador**

<b>Muestra</b>	<b>Moles de Azufre/m<sup>2</sup></b>
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20)</b>	0.000568479
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10)</b>	0.000861188
<b>SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5)</b>	0.001413868

Como se puede observar en La Figura 4.14 la evolución de conversión de ácido oleico a 60°C después de las 6 horas de reacción, la conversión de ácido oleico utilizando la muestra SBA-15, SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20), SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) y SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5) alcanzó un valor de 15.90294, 24.13859, 33.65448 y 34.05032 respectivamente. En esta misma gráfica se puede observar también que la conversión que alcanzó el material SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5) después de 6 horas es casi similar a la conversión que alcanza la SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10), aún teniendo esta más moles de azufre por metro cuadrado (Figura 4.4), esto se debe a que conforme aumenta la concentración de los grupos sulfónicos a la estructura de la SBA-15, esta se va deformando y perdiendo su forma hexagonal, aunado a esto, presenta también tamaño y distribución de poros no bien definidos, evidenciando que se forman cuellos de botella en los poros de la estructura.

Además, fue posible simplificar la reacción de esterificación a una reacción irreversible debido al exceso de metanol obteniendo un orden de reacción de segundo grado mediante un análisis de los datos cinéticos por el método diferencial.

## Capítulo 5

### Conclusiones

- La investigación morfológica y microestructural que se llevó a cabo, muestra que la incorporación in-situ del grupo ácido propil sulfónico en la estructura hexagonal de la SBA-15 describe una progresiva pérdida de la típica mesoestructura de la SBA-15 conforme la cantidad del grupo ácido propil sulfónico va en aumento, tal es el caso de SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5) en donde se puede observar que el arreglo hexagonal casi se pierde.
- Se logró mejorar la hidrofobicidad de los materiales con la inclusión de grupos sulfónicos a la estructura de la SBA-15, esto concuerda con las bandas menos intensas relacionadas con la humedad (H<sub>2</sub>O) y los grupos silanol (Si-OH) en los espectros FT-IR con K-Br en material SBA-15-SO<sub>3</sub>H que conduce a un material más hidrófobo.
- Al incluir estos grupos ácido propil sulfónico en la estructura de la SBA-15 se logró mejorar su capacidad ácida lo cual es benéfico para la reacción de esterificación de ácido oleico.
- La cinética de reacción de la esterificación catalizada de ácido oleico y metanol se estudió para calcular la constante de velocidad y el orden de reacción. La incorporación in situ de grupos sulfónicos en la estructura hexagonal de SBA-15 da como resultado una disminución del área superficial y del diámetro de poro y un aumento en las propiedades ácidas. Los resultados de acidez superficial indican el siguiente orden SBA-15 < SBA-15-SO<sub>3</sub>H(20) < SBA-15-SO<sub>3</sub>H(10) < SBA-15-SO<sub>3</sub>H(5). Entre los catalizadores estudiados, aquellos que cuentan con grupos sulfónicos en su estructura SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X) exhibieron una mejor actividad catalítica, la cual se atribuye a su mayor concentración de sitios ácidos de Lewis.

## 5.1 Recomendaciones

Con la finalidad de complementar este trabajo o llevar a cabo nuevos trabajos a futuro, se recomienda en base lo realizado, lo siguiente:

- ❖ Realizar pruebas experimentales tomando en cuenta otras relaciones molares para dopar la estructura de la SBA-15 para así poder encontrar la concentración óptima la cual puede ser utilizada para dopar la estructura de la SBA-15.
- ❖ Llevar a cabo la reacción de esterificación de ácido oleico con otras condiciones de Presión y Temperatura ( $P= 30$  bar y  $T= 100^{\circ}\text{C}$ ) en un sistema de control de temperatura de reacción y también con un sistema de control de presión manteniendo estas condiciones de reacción constantes con valores de  $100^{\circ}\text{C}$  y 30 bar durante 7 horas.
- ❖ Hacer el seguimiento de la reacción de esterificación mediante un sistema de cromatografía de gases. Y determinar también la acidez del medio, una vez terminada la reacción.
- ❖ Establecer una relación óptima entre fuerza ácida de los sólidos y actividad catalítica
- ❖ Llevar a cabo una simulación del sistema con un paquete computacional mediante Dinámica molecular.

## Bibliografía

- [1] Leahy M., Barden J. L., Murphy B. T., Slater-thompson N. and Peterson D., "International Energy Outlook 2013.", The U.S. Energy Information Administration (EIA), Washington DC. U.S, The annual report, pp. 55-87, Apr. 2013.
- [2] Babajide O, Musyoka N, Petrik L, Ameer F. Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Catal. Today* 2012; 190, 54-60.
- [3] Chen S, Y., Mochizuki T., Abe Y., Toba M., Yoshimura Y. Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels. *Appl Catal B-Environ* 2014; 148-149: 344-356.
- [4] Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy Fuels*, **2008**, 22 (1), pp 207–217
- [5] Adelman, M., Fixed View of Resource Limits Creates Undue Pessimism, *Oil & Gas Journal*, 4 de julio de 1997.
- [6] Issariyakul, T., Dalai, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014), 446-471.
- [7] Bankovi I. B., Stojkovi I. J., Stamenkovi O. S., Veljkovic, V. B., Hung, Y. T., Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews* 32 (2014), 238-254.
- [8] Bhuiya M. M. K., Rasul M. G., Khan M. M. K., Ashwath N., Azad, A., Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel|part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55 (2016), 1109-1128.
- [9] Sakthivel R., Ramesh, K., Purnachandran, R., Shameer, P. M., A review on the properties, performance and emission aspects of the third-generation biodiesels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2017).

- [10] Atadashi I. M., The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum* 25, 1 (2016), 21-31.
- [11] Verma P., Sharma M. P., Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62 (2016), 1063-1071.
- [12] Barthelet V. J., Gordon V., Daun J. K., Evaluation of a colorimetric method for measuring the content of FFA in marine and vegetable oils. *Food chemistry* 111, 4 (2008), 1064-1068.
- [13] Marso T. M. M., Kalpage C. S., Udugala-Ganehenege, M. Y., Metal modified graphene oxide composite catalyst for the production of biodiesel via preesterification of calophyllum inophyllum oil. *Fuel* 199 (2017), 47-64.
- [14] Ajala E. O., Aberuagba F., Olaniyan A. M., Ajala M. A., Sunmonu M. O., Optimization of a two-stage process for biodiesel production from shea butter using response surface methodology. *Egyptian Journal of Petroleum* (2016).
- [15] Meher L. C., Sagar D. V., Naik S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. *Renewable and sustainable energy reviews* 10, 3 (2006), 248-268.
- [16] McMURRY J., *Química organica*. Cengage Learning Editores, 2012.
- [17] Wade L. G., *Química Orgánica (vol. 2)*. Editorial Pearson, 2011.
- [18] Portnoff, M., et al. "Methods for producing Biodiesel." US Patent application publication US 2005/0274065 A1 (2005).
- [19] SCHMIDT L. D. *The engineering of chemical reactions*. Oxford University Press, USA, 1998.
- [20] Kartnaller V., Junior I. I., De Souza A. V., Costa I. C., Rezende M. J., Da Silva J. F. C., De Souza R. O. M. A., Evaluating the kinetics of the esterification of oleic acid with homo and heterogeneous catalysts using inline real-time infrared

spectroscopy and partial least squares calibration. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 123 (2016), 41-46.

[21] Okuhara T., Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. *Chem. Rev.*, **2002**, 102 (10), pp 3641–3666

[22] Aranda D. A. G., Santos R. T. P., Tapanes N. C. O., Ramos, A. L. D. and Antunes O. A. C., Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis letters* 122, 1-2 (2008), 20-25.

[23] Marchetti J. M. and Errazu A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy* 32, 9 (2008), 892-895.

[24] Unnithan U. R. and Tiwari, K. K., Kinetics of esterification of oleic-acid and mixtures of fatty-acids with methanol using sulfuric-acid and para-toluene sulphony acid as catalysts. *Indian Journal of Technology* 25, 11 (1987), 477-479.

[25] Lucena I. L., Silva G. F. and Fernandes, F. A. N., Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 18 (2008), 6885-6889.

[26] Heitner-Wirguin C., Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *Journal of Membrane Science*, Volume 120, Issue 1, 30 October 1996, Pages 1-33.

[27] Mauritz K., Moore R., State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, 104 (10), pp 4535–4586.

[28] Hino M., Kobayashi S., Arata K., Solid catalyst treated with anion. 2. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion. Solid superacid catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101 (21), pp 6439–6441.

[29] Venuto P., Organic catalysis over zeolites: A perspective on reaction paths within micropores. Volume 2, Issue 5, June 1994, Pages 297-411.

- [30] Wight A. P., Davis M. E., Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts. *Chem. Rev.*, 2002, 102 (10), pp 3589–3614.
- [31] Testa M. L., La Parola, V., Venezia A., M., Esterification of acetic acid with butanol over sulfonic acid-functionalized hybrid silicas. Volume 158, Issues 1–2, 5 December 2010, Pages 109-113.
- [32] Ziarani G. M., Lashgari N. and Badiei A., Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr- SO<sub>3</sub>H) as solid acid catalyst in organic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 397 (2015), 166-191.
- [33] Fedeyko J. M., Vlachos D. G. and Lobo R. F., 2006. Understanding the differences between microporous and mesoporous synthesis through the phase behavior of silica. *Microporous Mesoporous Mat.*, 90: 102-111.
- [34] Mohammadi A., Ziarani G., Badiei A., Abbasi A., Farahani Z., Cross-aldol Condensation of Cycloalkanones and Aromatic Aldehydes in the Presence of Nanoporous Silica-based Sulfonic Acid (SiO<sub>2</sub>-Pr-SO<sub>3</sub>H) under Solvent Free Conditions. *Chinese Journal of Chemistry*, 2009, 27, 1537—1542.
- [35] Mokhlesi M., Silica-Functionalized Sulfonic Acid. *Synlett* 10 (2010) 1574.
- [36] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1.
- [37] F. Fajula, A. Galarneau, F. Di Renzo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 227.
- [38] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [39] A. Giaya, R.W. Thompson, R. Denkewiz Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 205.
- [40] J.C. Doadrio, E.B. Sousa, I. Izquierdo-Barba, A.L. Doadrio, J. Perez-Pariente, M. Vallet-Regi, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 462.
- [41] A. Fidalgo, L. Ilharco, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 392.
- [42] M.M.L.R. Carrott, A.J.E. Candeias, P.J.M. Carrott, K.K. Unger, *Langmuir* 15 (1999) 8895.

- [43] M. Anderson, W.J. Klinowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 82 (1986) 1449.
- [44] Emeis CA. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. J Catal 1993; 141(2), 347-354.
- [45] Morrow BA, Cody IA. Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 5. Lewis acid sites on dehydroxylated silica. J Phy Chem-US 1976; 18, 1995-1998.
- [46] Dalla Costa BO, Legnoverde MS, Lago C, Decolatti HP, Querini CA. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. Micropor Mesopor Mat 2016; 230: 66-75.
- [47] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, V.V. Serpinsky, J. Chem. Soc. (1955) 1760.
- [48] A. Giaya, R.W. Tompson, R. Denkewicz Jr., Micropor. Mesopor. Mater. 40 (2000) 205.
- [49] T. Kawai, K. Tsutsumi, Colloid Polym. Sci. 270 (1992) 711.
- [50] S. Komarneni, R. Pidugu, V.C. Menon, J. Porous Mater. 3 (1996) 99.
- [51] J. Pires, A. Carvalho, M. Pinto, J. Rocha, J. Porous Mater. 13 (2006) 107.
- [52] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zieüba, R. Leboda, S.V. Pakhovchishin, V.I. Zarko, L.V. Petrus, O.V. Stebelska, M.D. Tsapko, Langmuir 19 (2003) 10816.
- [53] K.E. Collins, A.B. Dimiras, V.R. Camargo, C.H. Collins, Micropor. Mesopor. Mater. 89 (2006) 246.
- [54] J. Pires, M.L. Pinto, A. Carvalho, M.B. Carvalho, Adsorption 9 (2003) 303.
- [55] M.M. Dubinin, Carbon 27 (1989) 457.
- [56]. Sing K. S. W., Everett D., H., Haul L., Moscou R. A., Pierotti J., Rouquerol T., Siemienewska., Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603 - 619.
- [57] Kruk M., Jaroniec M., Ko C. H., Ryoo R., Chem. Mater. 12 (2000) 1961 – 1968

- [58] Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., Chmelka B. F., Stucky G. D., Chem. Mater., 2000, 12 (8), pp 2448–2459.
- [59] Aldenor S.de Oliveira Santiago J.S.Vasconcelos Jackson R.de Sousa Francisco F.de Sousac Josué M.Filho Alcinea C.Oliveira. Volume 168, Issue 2, 1 April 2011, Pages 765-774
- [60] I.Izquierdo-Barba M., Colilla M., Manzano M., Vallet-Regí., In vitro stability of SBA-15 under physiological conditions. Volume 132, Issue 3, August 2010, Pages 442-452.
- [61] Sartori G., Bigi F., Maggi R., Sartorio R., Macquarrie D. J., Lenarda L., Storaro S., Coluccia G., Catalytic activity of aminopropyl xerogels in the selective synthesis
- [62] Sharon Ruthstein, Judith Schmidt, Ellina Kesselman, Yeshayahu Talmon, Daniella Goldfarb. Resolving Intermediate Solution Structures during the Formation of Mesoporous SBA-15. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (10), pp 3366–3374.
- [63] Testa M. L., Parola V., Venezia A. M., Esterification of acetic acid with butanol over sulfonic acid-functionalized hybrid silicas. Volume 158, Issues 1–2, 5 December 2010, Pages 109-113.
- [64] A.K. Singh, S.D. Fernando, Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts, Chemical Engineering and Technology 30 (2007) 1716–1720.
- [65] H.S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
- [66] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons Inc., New York, 1999.

# Apéndice A

## Caracterización de los catalizadores SBA-15 y SBA-15-SO<sub>3</sub>H(X).

En esta tesis se sintetizaron materiales mesoporosos ácidos mesoporos del tipo SBA-15-SO<sub>3</sub>H el cual fue sintetizado mediante el método sol-gel, empleando relaciones molares Si/S = 20, 10 y 5 tomando como base el catalizador SBA-15 sin el grupo sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). Dichos materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD), fisisorción de Nitrógeno (BET), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), análisis por espectrometría infrarroja (FT-IR), su capacidad ácida (carga de H<sup>+</sup>) mediante intercambio iónico con NaCl.

### A.1 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero. Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión ([Kratky 1982]). La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra. Una parte de ellos emitirá radiación coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente tendremos un máximo, que es lo que detectamos. El máximo de la intensidad estará en la dirección de  $2\theta$  (siendo  $\theta$  el ángulo de incidencia). Consideremos un objeto de longitud del orden del angstrom. La interferencia constructiva ocurrirá cuando la diferencia de camino sea igual a una longitud de onda  $\lambda$ . Para un objeto de tamaño mayor, la interferencia constructiva de las ondas producidas por dos electrones ubicados en extremos opuestos del objeto ocurrirá para un ángulo  $2\theta$  menor que antes, ya que la diferencia de camino es menor (ver figura 1). Los objetos que tengan dimensiones características del orden de los nanómetros mostrarán máximos a ángulos muy pequeños ([Porod 1982]).

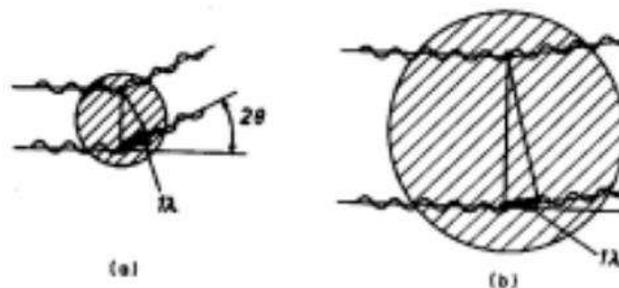
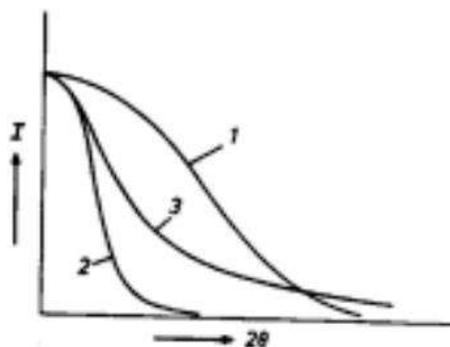


FIG. 1



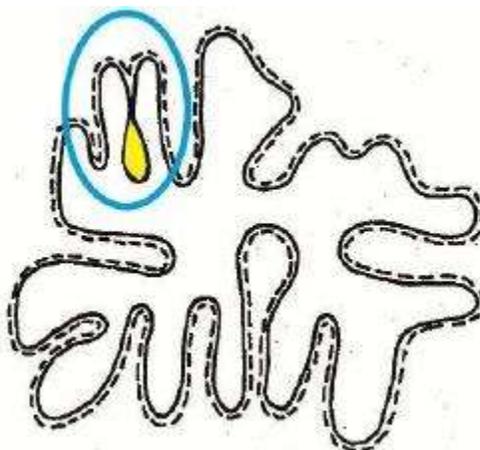
**Figura A1. Una onda incidiendo sobre dos esferas de diferente tamaño. La esfera de (a) producirá la curva de dispersión 1 del gráfico inferior. La esfera mayor (b) producirá la curva 2. Tomado de [Kratky 1982] pág. 4.**

El problema de La dispersión de rayos X a bajos ángulos es deducir forma, tamaño, masa y densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Uno debe proponer un modelo que pueda describir al sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente.

## A.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorptivo necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato (Figura A2). Los poros inaccesibles no se detectan. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas siempre y cuando adsorba físicamente mediante

fuerzas débiles de Van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.



**Figura A2. Partícula con superficie detectada mediante adsorción. Monocapa definida mediante línea de puntos. El poro aislado (amarillo), no es detectado mediante esta técnica (UNE-ISO 9277:2009).**

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a su bien conocida ecuación BET, que admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas. La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

Cuando  $P = P^0$  el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito ( $P^0$ : presión de saturación del vapor). Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La

capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.

Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito decapas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:

$$\frac{P/P^0}{n_a(1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot P/P^0$$

Donde:

$P/P^0$  = es la presión relativa de equilibrio

$n_a$  = número de moles de gas adsorbido en 1 gramo de adsorbente (mol/gr)

$n_m$  = capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/gr).

$C$  = es un parámetro que en la práctica se considera como:  $C = e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}}$

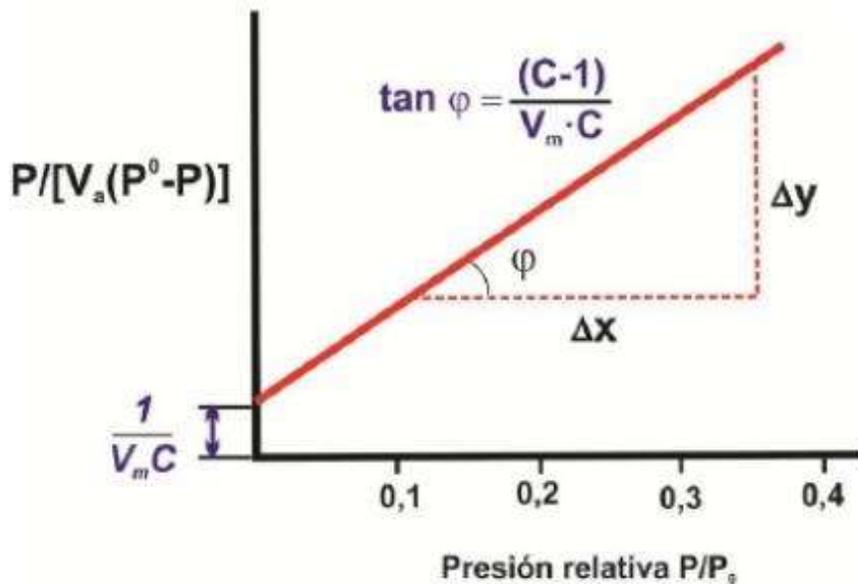
$q_1$  = Calor de adsorción de la primera capa

$q_L$  = Calor de adsorción del adsorbato

$R$  = constante de los gases ideales (8.314 J/mol K)

T = Temperatura (K)

La ecuación BET permite la representación  $P/V_a(P^0-P)$  respecto a  $P/P^0$  (Figura A3), siendo “ $V_a$ ” el volumen de gas adsorbido y “ $V_m$ ” la capacidad de monocapa expresada en términos de volumen, que debería asemejarse a una recta  $y = a + bx$  dentro del rango de presión relativa comprendido entre  $P/P^0 = 0.05 - 0.3$ . El valor de intersección en el eje de ordenadas “ $a$ ” debe ser positivo y tendría un valor de  $1/V_m C$ . Tanto el punto de intersección “ $a$ ” como la pendiente  $\tan \varphi = \frac{C-1}{V_m C}$  pueden determinarse gráficamente o mediante regresión lineal.



**Figura A3. Representación gráfica de la ecuación en su forma lineal**

A partir de ambos valores puede calcularse la capacidad de monocapa y el parámetro “ $C$ ” del modelo BET. Si la recta se define matemáticamente como:  $y = a + bx$ .

Capacidad de monocapa  $V_m$ :

$$V_m = \frac{1}{a + b} = \frac{1}{(V_m \cdot C) + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C}\right)}$$

Parámetro "C"

$$C = \frac{b}{a} + 1 = \left[ \frac{\left( \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right)}{\left( \frac{V_m \cdot C}{V_m \cdot C} \right)} \right] + 1$$

El método BET no es válido si no se obtiene una recta o si hay una intersección negativa. Según los diferentes autores consultados, este diagrama puede representarse indistintamente en función de volúmenes (volumen de monocapa ( $V_m$ ) y adsorbido ( $V_a$ )), o de número de moles ( $n_m$  y  $n_a$  respectivamente), siendo los parámetros resultantes exactamente iguales. Finalmente, es posible determinar la superficie específica de la muestra a partir del área ocupada por una única molécula de adsorbato, suponiendo un empaquetado compacto en la superficie, mediante la fórmula:

$$a_s = n_m a_m L$$

Donde:

$a_s$  = es el área superficial específica ( $m^2/g$ )

$n_m$  = es la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas ( $mol/g$ )

$a_m$  = es el área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa ( $nm^2$ )

$L$  = Constante de Avogadro:  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### **A.3 Microscopía Electrónica de Barrido**

La microscopía electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas

- Electrones retrodispersados (e1)
- Electrones secundarios (e2)

Además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas. El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- Detector de electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Image) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Image) Con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersiva: (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.
- 

### **A.4 Espectrometría infrarroja (FT-IR)**

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utiliza principalmente en el análisis cualitativo de grupos funcionales. Al absorber radiación infrarroja, las unidades y agrupaciones estructurales de los sólidos experimentan un

cambio neto en su momento dipolar, el cual es consecuencia de sus movimientos de vibración y de rotación.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$ . La mayoría de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$  (de 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) o el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

## Apéndice B

### Propiedades físicas y formulas moleculares

#### B.1 Densidad

Tabal B.1 Densidades de los compuestos a 25 °C

Compuesto	Densidad a 25 °C (gr/Lt)
Ácido Oleico	895
Metanol	791.8
Agua	997.13

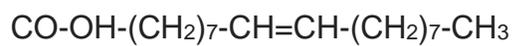
#### B.2 Peso Molecular

Tabal B.2 Pesos moleculares de los compuestos

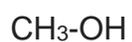
Compuesto	Peso Molecular
Ácido Oleico	282.461
Metanol	32.040
Agua	18.0152

### **B.3 Formulas Moleculares**

**Ácido oleico:**



**Metanol:**



**Agua:**



**Metil Ester de ácido oleico:**

