

---

**Universidad Michoacana de**

**San Nicolás de Hidalgo**

---



**Facultad de Ingeniería Química  
División de Estudios de Posgrado**



**Diseño de catalizadores ZnAl-Zr tipo hidrotalcita para la transesterificación de aceite de soya**

**TESIS presentada por:**

**M. C. DENIS AIDEE CABRERA MUNGUÍA**

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

**DOCTORA EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Dr. Horacio González Rodríguez**

**Co-asesora: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre**

**Morelia, Michoacán**

**Agosto de 2018**

---

## ÍNDICE GENERAL

|                                                                            |      |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| RESUMEN .....                                                              | iv   |
| ABSTRACT .....                                                             | vi   |
| ÍNDICE DE TABLAS.....                                                      | viii |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                                    | ix   |
| ÍNDICE DE ESQUEMAS.....                                                    | xi   |
| NOMENCLATURA.....                                                          | xii  |
| AGRADECIMIENTOS.....                                                       | xiii |
| 1. INTRODUCCIÓN.....                                                       | 1    |
| 1.1 GENERALIDADES .....                                                    | 1    |
| 1.2 JUSTIFICACIÓN.....                                                     | 4    |
| 1.3 HIPÓTESIS .....                                                        | 6    |
| 1.4 OBJETIVO GENERAL .....                                                 | 6    |
| 1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                            | 6    |
| 2. MARCO TEÓRICO .....                                                     | 8    |
| 2.1 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: MUNDIAL, NACIONAL Y REGIONAL .....            | 8    |
| 2.2 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....                                   | 10   |
| 2.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A ESCALA INDUSTRIAL .....                      | 14   |
| 2.4 CATALIZADOR BÁSICO HETEROGÉNEO.....                                    | 15   |
| 2.5 HIDROTALCITAS .....                                                    | 17   |
| 2.6 ANTECEDENTES .....                                                     | 20   |
| 3. METODOLOGÍA.....                                                        | 21   |
| 3.1 SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS DEL TIPO $ZnAl-Zr(X)$ .....                  | 22   |
| 3.2 TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE SOYA.....                             | 23   |
| 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....                             | 24   |
| 3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....                                    | 24   |
| 3.3.2 Fisisorción de $N_2$ .....                                           | 25   |
| 3.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....                           | 26   |
| 3.3.4 Análisis Termogravimétrico .....                                     | 27   |
| 3.3.5 Análisis de basicidad .....                                          | 28   |
| 3.3.6 Adsorción de metanol analizada por espectroscopia de infrarrojo..... | 29   |

---

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.7 Resonancia Magnética Nuclear de $^{27}\text{Al}$ .....             | 30 |
| 3.3.8 Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X.....                  | 30 |
| 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.....                                        | 32 |
| 4.1 HIDROTALCITAS $\text{ZnAl-Zr(X)}$ Y PRECURSORES.....                 | 32 |
| 4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN.....                          | 40 |
| 4.3 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Zr. ....                               | 44 |
| 4.4 ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN.....                   | 60 |
| 5. CONCLUSIONES.....                                                     | 64 |
| 6. CONGRESOS Y PUBLICACIONES.....                                        | 65 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....                                          | 68 |
| APÉNDICE A.....                                                          | 75 |
| A.1 Síntesis de $\text{ZnAl-Zr(X)}$ .....                                | 75 |
| A.2 Deconvolución de espectros de XPS.....                               | 75 |
| A.3 Cálculo de las constantes cinéticas de reacción.....                 | 75 |
| APÉNDICE B.....                                                          | 77 |
| B.1 Difracción de Rayos X.....                                           | 77 |
| B.2 Fisisorción de $\text{N}_2$ .....                                    | 78 |
| B.3 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa.....                    | 80 |
| B.4 Análisis termogravimétrico.....                                      | 81 |
| B.5 Análisis de basicidad.....                                           | 82 |
| B.6 Adsorción de metanol analizado por espectroscopia de infrarrojo..... | 82 |
| B.7 Resonancia Magnética Nuclear.....                                    | 84 |
| B.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....                       | 85 |

---

## RESUMEN

### DISEÑO DE CATALIZADORES ZnAl-Zr TIPO HIDROTALCITA EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE SOYA

Por

Denis Aidee Cabrera Munguia

Agosto del 2018

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez,

Co-asesora: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

En esta tesis se analizó el efecto que tiene la incorporación de Zr en las propiedades cristalinas, básicas y catalíticas del material tipo hidrotalcita ZnAl al emplearse como catalizadores para la reacción de transesterificación de aceite de soya. Los materiales ZnAl-Zr(X) se sintetizaron mediante el método de co-precipitación utilizando una relación molar fija de  $\text{Zn/Al}=2$  y variando la relación  $\text{Zr/Al}$  ( $X$ )= $0.0$ ,  $0.10$ ,  $0.25$ . Para determinar la temperatura adecuada de activación, las muestras fueron calentadas a  $100$ ,  $150$ ,  $200$  y  $250$  °C durante 6 h; obteniéndose a  $200$  °C la mayor concentración de sitios básicos y actividad catalítica. Esto representa un avance en el estudio de los materiales ZnAl, al obtenerse una disminución significativa de la temperatura de activación ( $400$  °C) típicamente empleada en catalizadores para la reacción de transesterificación de aceites.

La caracterización fisicoquímica indica la adecuada formación de hidróxidos dobles laminares del tipo ZnAl-Zr, donde la adición de  $\text{Zr}^{+4}$  en la hidrotalcita se efectuó vía la sustitución de  $\text{Al}^{+3}$ . La activación de ZnAl-Zr(X) a  $200^\circ\text{C}$  provocó la formación de una mezcla de fases cristalinas: hidrotalcita, hidrocincita y zincita lo que favoreció un mayor rendimiento a metil ésteres de ácidos grasos. Asimismo, la incorporación de Zr generó un aumento en la concentración de sitios básicos de Brönsted y pares ácido-base de Lewis de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X), que se relaciona con la mayor abundancia de aluminio en coordinación tetraédrica y pentaédrica en ZnAl-Zr( $0.25$ ). La relación entre la existencia de fases cristalinas y sus propiedades básicas explica el por qué los materiales ZnAl-Zr(X)

---

activados a 200°C presentan una mayor actividad catalítica con respecto a lo reportado en la literatura especializada.

Los valores de las constantes específicas de reacción de ZnAl-Zr(X) mostraron que el catalizador ZnAl-Zr(0.25) obtuvo la mayor actividad catalítica, por lo que fue empleado durante 5 ciclos consecutivos de reacción, observándose una insignificante pérdida de la actividad catalítica, sin necesidad de volver a efectuar la activación del mismo. Esto indica que, aún después de reacción los materiales ZnAl-Zr(X) mantienen presentes las fases cristalinas zincita e hidrocincita.

Finalmente, se propone un esquema probable de la reacción de transesterificación en hidrotalcitas ZnAl-Zr(X), planteando que a 200°C se da no sólo la deshidratación de los materiales tipo hidrotalcita, sino también la deshidroxilación de la estructura; dando lugar a la formación de pares acido-base de Lewis, además de mayor accesibilidad a los sitios básicos de Brönsted. Éstos se encargan de sustraer un protón del metanol para formar el grupo metoxi, y de estabilizar a este último para evitar su descomposición a altas temperaturas (140°C); siendo el grupo metoxi la especie responsable de desencadenar la reacción de transesterificación.

**Palabras clave:** Biodiesel, catálisis heterogénea, basicidad, Lewis, Brönsted.

---

## ABSTRACT

### DESIGN OF ZnAl-Zr HYDROTALCITE-LIKE CATALYSTS IN THE TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL.

by

Denis Aidee Cabrera Munguia

August 2018

Doctorate of Science in Chemical Engineering

Directed by: Dr. Horacio González Rodríguez,

Co-advisor: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre.

This thesis analyzed the effect of the Zr incorporation in the crystalline, basic and catalytic properties of ZnAl hydrotalcite-type material when it is applied in the transesterification reaction of soybean oil. ZnAl-Zr(X) catalysts were synthesized by coprecipitation using a fixed Zn/Al molar ratio of 2, and varying Zr/Al(X) molar ratio, being X=0.0, 0.10 and 0.25. The suitable activation temperature of the samples was determined heating them at 100, 150, 200 and 250°C during 6 h, it was found the biggest basic sites concentration and catalytic activity at 200°C. This result represents an advance in the research of ZnAl materials, due to the important reduction in the activation temperature (400°C) typically reported on catalysts when are applied in the transesterification reaction of oils.

The physicochemical characterization indicates the appropriate formation of the ZnAl-Zr lamellar double hydroxides, being the  $Zr^{+4}$  addition in the hydrotalcite framework by the  $Al^{+3}$  replacement. The activation of ZnAl-Zr(X) at 200°C provoked the formation of a mixture of crystalline phases: hydrotalcite, hydrozincite and zincite, which favored an increase in the FAME yield. Additionally, the Zr incorporation generated an increase in the concentration of Brönsted basic sites and Lewis acid-basic pairs of the ZnAl-Zr(X) hydrotalcites. This was related to the biggest abundance of aluminum in tetrahedral and pentahedral coordination of ZnAl-Zr(0.25). The relationship between the crystalline phases

---

and their basic properties explains why ZnAl-Zr(X) catalysts activated at 200°C showed a better catalytic activity, which has not been already reported in the specialized literature.

The reaction rate constants of ZnAl-Zr(X) showed that the ZnAl-Zr(0.25) catalyst obtained the biggest catalytic activity. Then, it was tested during five consecutive reaction cycles, resulting in a negligible catalytic activity lost, without further activation of the catalyst. This result was attributed to the presence of zincite and hydrozincite crystalline phases in ZnAl-Zr(X) materials even after transesterification reaction.

Finally, it is proposed a probable transesterification reaction scheme for ZnAl-Zr(X) hydrotalcites. It is considered that at 200°C the dehydration and dehydroxylation phenomena of the hydrotalcite-type materials are involved, giving rise to the formation of Lewis acid-basic pairs, and to a better accessibility to the Brönsted basic sites. These basic sites are responsible of the methanol proton subtraction to form methoxy group, and also to stabilize methoxy group to avoid its decomposition at high temperatures (140°C); being the methoxy group the causing agent in the transesterification reaction.

---

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 2.1 Plantas de Biodiesel en México (SENER, Noviembre 2017) .....                                                                          | 9  |
| Tabla 2.2 Catalizadores básicos heterogéneos (Babajide y col., 2012, Borugadda y col., 2012, Santacesaria y col., 2012, Liu y col., 2014b)..... | 16 |
| Tabla 3.1 Porcentaje molar de los elementos Zn, Al y Zr .....                                                                                   | 22 |
| Tabla 4.1 Parámetros de red de los materiales ZnAl-Zr(X) .....                                                                                  | 34 |
| Tabla 4.2 Propiedades texturales de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) y sus precursores .....                                                        | 38 |
| Tabla 4.3 Basicidad total y actividad catalítica de ZnAl-Zr(0.0) a diferente temperatura de activación.....                                     | 40 |
| Tabla 4.4 Basicidad y rendimiento de FAMEs de ZnAl-Zr(X) y de sus precursores .....                                                             | 48 |
| Tabla 4.5 Abundancia y coordinación de Al en catalizadores ZnAl-Zr(X) a 200°C.....                                                              | 52 |
| Tabla 6.1 Conversión y tiempo de reacción de los materiales ZnAl-Zr(X) .....                                                                    | 76 |

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 Esquema general de la reacción de transesterificación (Dermibas, 2008).....                                                                                                                                                                                                         | 11 |
| Figura 2.2 Mecanismo de la transesterificación básica (Schuchardt, 1998) .....                                                                                                                                                                                                                 | 12 |
| Figura 2.3 Hidrólisis de grasas y aceites para formar AGL, (Atadashi col., 2013).....                                                                                                                                                                                                          | 13 |
| Figura 2.4 Formación de jabón en la transesterificación homogénea básica, (Atadashi y col., 2013).....                                                                                                                                                                                         | 13 |
| Figura 2.5 Arreglo atómico de la hidrotalcita.....                                                                                                                                                                                                                                             | 17 |
| Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental .....                                                                                                                                                                                                                              | 21 |
| Figura 3.2 Esquema general de la síntesis de los catalizadores ZnAl-Zr(X) .....                                                                                                                                                                                                                | 23 |
| Figura 3.3 Difractómetro de Rayos X .....                                                                                                                                                                                                                                                      | 25 |
| Figura 3.4 Medidor de propiedades texturales .....                                                                                                                                                                                                                                             | 26 |
| Figura 3.5 Espectrómetro UV-Vis-NIR.....                                                                                                                                                                                                                                                       | 27 |
| Figura 3.6 Equipo para TGA y DTA .....                                                                                                                                                                                                                                                         | 28 |
| Figura 3.7 Análisis de basicidad: total (der) y soluble (izquierda).....                                                                                                                                                                                                                       | 29 |
| Figura 3.8 Equipo de XPS .....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 31 |
| Figura 4.1 Difractogramas de (a) precursores de Zn, Al y Zr y b) hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) .....                                                                                                                                                                                                | 33 |
| Figura 4.2 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de a) precursor de Zn, b) precursor de Al y c) precursor de Zr .....                                                                                                                                                             | 35 |
| Figura 4.3 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) .....                                                                                                                                                                                                | 37 |
| Figura 4.4 Estructura esquemática de la “casa de cartas” (Gursky y col., 2006).....                                                                                                                                                                                                            | 37 |
| Figura 4.5 Espectros de (a) UV-vis-DRS y (b) RMN de <sup>27</sup> Al de los materiales ZnAl-Zr(X) .....                                                                                                                                                                                        | 39 |
| Figura 4.6 Correlación de basicidad total vs actividad catalítica .....                                                                                                                                                                                                                        | 41 |
| Figura 4.7 Curvas DTA de los materiales ZnAl-Zr(X) .....                                                                                                                                                                                                                                       | 42 |
| Figura 4.8 (a) Difractogramas del material ZnAl-Zr(0.0) activados a 100 y 150°C y (b) 200 y 250°C. Especies identificadas: ° hidrocincita (Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ), ▼ carbonato de zinc (ZnCO <sub>3</sub> ), ▲ zincita (ZnO).....                 | 44 |
| Figura 4.9 Espectros FT-IR de los catalizadores ZnAl-Zr(X) con metanol adsorbido a temperatura ambiente (T <sub>amb</sub> sev) y T=200°C evacuado (T=200°C ev) .....                                                                                                                           | 46 |
| Figura 4.10 Difractogramas de los (a) precursores y (b) materiales ZnAl-Zr(0.0) activados a 200°C. Especies identificadas: ■ Carbonato de zinc (ZnCO <sub>3</sub> ), ▲ Zincita (ZnO), ° Hidrocincita (Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ), *Hidrotalcita ..... | 50 |
| Figura 4.11 Deconvolución de los espectros de RMN de <sup>27</sup> Al de los materiales ZnAl-Zr(X) a 200°C .....                                                                                                                                                                               | 53 |
| Figura 4.12 (a) Espectro de búsqueda y espectro amplio de (b) O1s y (c) C1s del catalizador ZnAl-Zr(0.25) activado a 200°C.....                                                                                                                                                                | 55 |
| Figura 4.13 Rendimiento vs. Tiempo de reacción de los materiales ZnAl-Zr(X).....                                                                                                                                                                                                               | 57 |
| Figura 4.14 Constante cinética de los materiales ZnAl-Zr(X) .....                                                                                                                                                                                                                              | 58 |

---

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.15 (a) DRX de los materiales ZnAl-Zr(X) luego de reacción, especies identificadas<br>■ Carbonato de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ), ▲ Zincita ( $\text{ZnO}$ ), ° Hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ), y (b)<br>Ciclos consecutivos de reacción del material ZnAl-Zr(0.25)..... | 59 |
| Figura 4.16 Transformación de la hidrotalcita luego de activación .....                                                                                                                                                                                                                                   | 61 |
| Figura 6.1 Clasificación de la IUPAC para las isothermas de adsorción-desorción .....                                                                                                                                                                                                                     | 80 |
| Figura 6.2 Clasificación de la IUPAC para los ciclos de histéresis .....                                                                                                                                                                                                                                  | 80 |
| Figura 6.3 Fenómeno de reflexión.....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 81 |
| Figura 6.4 Equipo TGA-DTA con diseño de dos brazos horizontales.....                                                                                                                                                                                                                                      | 82 |
| Figura 6.5 Componentes básicos de un sistema XPS.....                                                                                                                                                                                                                                                     | 86 |

---

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Esquema 4.1 Injerto de grupos carbonato en hidrotalcitas ZnAl .....                      | 43 |
| Esquema 4.2 Reacción de transesterificación en materiales ZnAl-Zr(X) tipo hidrotalcita.. | 63 |

---

## NOMENCLATURA

| Símbolo       | Descripción                                           |
|---------------|-------------------------------------------------------|
| AGL           | Ácidos grasos libres                                  |
| Al            | Aluminio                                              |
| DRX           | Difracción de Rayos X                                 |
| FT-IR         | Infrarrojo por Transformada de Fourier                |
| RMN           | Resonancia Magnética Nuclear                          |
| TGA           | Análisis termogravimétrico                            |
| TGs           | Triglicéridos                                         |
| UV-Vis-DRS    | Espectroscopia de reflectancia difusa                 |
| XPS           | Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X |
| ZnAl-Zr(0.0)  | Catalizador sin contenido de zirconio                 |
| ZnAl-Zr(0.1)  | Catalizador con relación molar Zr/Al=0.1              |
| ZnAl-Zr(0.25) | Catalizador con relación molar Zr/Al=0.25             |

---

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a CONACYT por el apoyo financiero que otorga a miles de estudiantes en el país para el desarrollo de proyectos de investigación. Así como, al Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, al Dpto. de Química de la UAM-I y a la UNICAT de la UNAM, por el préstamo de sus instalaciones y equipo, necesarios en la metodología experimental de este proyecto de tesis.

Agradezco también al Dr. Horacio González por la confianza en mi persona, así mismo por su dedicación en la dirección y revisión de la tesis; a la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su apoyo total en la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados y siempre sacarnos de apuros para que el trabajo siguiera adelante; aunado a sus atinadas correcciones y comentarios. Asimismo, agradezco al Dr. Francisco Tzompantzi y al Dr. José Luis Rico por abrirme las puertas de sus laboratorios, enseñarme a sintetizar materiales y la disciplina que debe aplicarse en un laboratorio; al Dr. Rafael Huirache por su ánimo en la realización de este trabajo de tesis doctoral. Igualmente, un agradecimiento especial a la Dra. Dora Alicia Solís Casados por su siempre amable respuesta ante mis dudas de XPS.

Por otra parte, doy gracias a mis amigos y compañeros del posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por la charla amena y chistes de pasillo. En particular, agradezco a mis amigos y amigas: Manuel, Chelis, Coche, Juan, Verónica, Osmín y Santiago; con los cuales compartí en clases, congresos y el laboratorio.

Así mismo, agradezco infinitamente a mis padres ya que sin su cuidado, amor y apoyo de siempre, todo esto no sería posible. A mi querido esposo Marco Antonio por su paciencia en mis días de crisis, su alegría en los momentos de tristeza, pero sobre todo en su confianza depositada en mí. Y finalmente, a mi pequeño Vladimir por hacerme muy feliz cada vez que en su carita se dibuja una sonrisa.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 GENERALIDADES

El biodiesel<sup>1</sup> es un combustible alternativo al diésel de petróleo, que puede emplearse sin modificar el motor cuando se mezcla con el diésel hasta en un 20% (Hasan & Rahman., 2017). Además, su alto contenido de oxígeno facilita su combustión generando bajas emisiones de SO<sub>x</sub>, hidrocarburos y materia particulada<sup>2</sup> (Datta & Mandal., 2016; Thangaraja y col., 2016). Típicamente, el biodiesel es obtenido a través de la reacción transesterificación de aceites vegetales refinados, empleando catalizadores de naturaleza básica como el NaOH, obteniendo altos rendimientos. No obstante, su utilización también involucra etapas subsecuentes de neutralización y purificación de los productos de reacción (Atadashi y col., 2011).

La investigación de frontera en esta área tiene como reto el diseño de un catalizador heterogéneo con propiedades básicas que pueda someterse a varios ciclos de reacción sin pérdida de su actividad catalítica (Mardhiah y col., 2017). Los catalizadores básicos heterogéneos que se han desarrollado pueden clasificarse en zeolitas básicas (Ramos y col., 2008; Babajide y col., 2012), óxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos soportados (Dossin y col., 2006; Liu y col., 2008; Martínez y col., 2011;), zirconatos y titanatos de sodio (Sun y col., 2010; Madhuvilakku & Piraman., 2013) e hidrotalcitas (Wang & Jehng., 2011; Sun y col., 2014). Todos ellos han presentado una alta actividad catalítica, pero su aplicación industrial no ha sido viable por la disolución de su fase activa en el medio de reacción.

Por su parte, las hidrotalcitas debido a su estructura de hidróxidos dobles laminares con fórmula general  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n}.yH_2O$  son catalizadores básicos que difícilmente se disuelven en el medio de reacción. Generalmente, se componen de  $Mg^{+2}$  y  $Al^{+3}$ , pero su estructura puede modificarse al reemplazar al Mg por heteroátomos de Li, Zn, Co, Cu y a los átomos de Al por Zr, Cr, Fe y La (Liu y col., 2014b), lo cual es relevante porque el magnesio tiende a formar sales con el glicerol reduciéndose así su actividad catalítica (Hernández-Hipolito y col., 2014). Además, se puede modular la fuerza y tipo de basicidad de las hidrotalcitas al variar su temperatura

---

<sup>1</sup>El biodiesel es una mezcla de (m)-étil ésteres de ácidos grasos, que exhibe propiedades mecánicas muy similares a las del diésel de petróleo. Es sintetizado vía esterificación de los ácidos grasos libres y transesterificación de los triglicéridos, presentes en aceites vegetales, grasas animales o aceites sometidos a coacción.

<sup>2</sup> Es una mezcla de partículas sólidas y líquidas suspendidas en el aire y que forman parte de la contaminación del aire.

---

---

de activación, lo cual es importante ya que para la reacción de transesterificación se requiere de sitios básicos lo suficientemente fuertes para formar el grupo metoxi<sup>3</sup> y a su vez evitar que reaccionen con el glicerol y otros subproductos<sup>4</sup> de la transesterificación, y con ello su pronta desactivación (Cavani y col., 1991; Liu y col., 2007).

En las investigaciones relacionadas con hidrotalcitas para la obtención de biodiesel, se ha encontrado que las del tipo Zn-Al, presentan una buena resistencia a la desactivación del catalizador por agua y ácidos grasos (Jiang y col., 2010; Moraes y col., 2014). Por otro lado, se sabe que la adición de metales tetravalentes como V, Ti, Sn, Ce y Zr mejoran sus propiedades básicas y texturales (Soares Díaz y col., 2012; Tzompantzi y col., 2013; Nowicki y col., 2016). Respecto al Zr, este elemento se ha empleado como soporte y como agente dopante de óxidos de Na, Mg y La en la obtención de biodiesel (Sun y col., 2010; Lara-García y col., 2014; Su y col., 2016). Además, el Zr al tener menor electronegatividad que el aluminio, incrementan la basicidad de los grupos -OH a los que están unidos; y como consecuencia, su actividad catalítica en la reacción de transesterificación.

Por su parte, Liu y col., 2014a encontraron que activando hidrotalcitas de ZnAl a 200°C se obtiene un alto rendimiento en la reacción de transesterificación; a pesar de que la bibliografía reporta temperaturas de activación de 400°C (Jiang y col., 2010; Moraes y col., 2014). En otro trabajo, Liu y col., 2014b incorporan Zr en hidrotalcitas del tipo ZnAl activadas a 200°C, mejorando su actividad y estabilidad catalítica en la reacción de transesterificación. No obstante, los trabajos anteriores no aclaran los procesos físico-químicos que sufre la hidrotalcita del tipo ZnAl cuando es calentada a 200°C ni su efecto en sus propiedades cristalinas y básicas. Aunado a ello, no es explicado el verdadero papel que tiene el Zr en las propiedades básicas y catalíticas del sistema ZnAl cuando se aplica a la reacción de transesterificación.

Por ello, en esta tesis se propone el análisis de la modificación de las propiedades básicas y cristalinas de las hidrotalcitas ZnAl al ser activadas a diferentes temperaturas. Asimismo, se estudiará el efecto que tiene la incorporación de Zr sobre las propiedades básicas y catalíticas de las hidrotalcitas empleando para ello diferentes relaciones molares de Zr/Al en su síntesis. Además

---

<sup>3</sup>Paso limitante de la reacción

<sup>4</sup> Triglicéridos sin reaccionar, diglicéridos y monoglicéridos

---

de efectuar 5 reacciones consecutivas con el material que presente mayor rendimiento para determinar y cuantificar su estabilidad catalítica.

Para comprender y poder relacionar el funcionamiento de estos catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas se estudiará sus propiedades cristalinas (DRX), texturales (fisisorción de N<sub>2</sub>), térmicas (TGA-DTA), básicas (FT-IR de metanol adsorbido, cuantificación de sitios básicos con ácido benzoico), coordinación del Zr (UV-Vis DRS), coordinación del Al (RMN de <sup>27</sup>Al) y estructura química (XPS). Por otro lado, se determinará la temperatura de activación más adecuada de acuerdo a la actividad catalítica obtenida en la reacción de transesterificación de aceite de soya; y a su vez se estudiará su estabilidad catalítica mediante su uso en varios ciclos de reacción. Finalmente, se desarrollará un posible esquema de reacción para la transesterificación de aceite de soya empleando hidrotalcitas del tipo ZnAl-Zr.

El desarrollo de estos nuevos catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel representa una línea de investigación de gran relevancia tanto para el país como a nivel local, y su estudio representa una contribución importante a la generación de conocimiento científico de frontera.

---

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

En México existen sólo algunas plantas industriales para la obtención de biodiesel, las cuales utilizan generalmente NaOH como catalizador, requiriendo de grandes efluentes de agua para su lavado y purificación. Así, el empleo de catalizadores básicos heterogéneos para la síntesis de biodiesel se vuelve atractivo debido a la fácil separación de los productos de reacción. No obstante, su aplicación industrial se ha visto limitada a causa de la disolución de la fase activa en el medio de reacción.

Dentro de este tipo de catalizadores destacan las hidrotalcitas del tipo ZnAl por su resistencia a las presencia de agua y ácidos grasos libres presentes en la materia prima (Jiang y col., 2010). Aunado a ello, su estructura de hidróxidos dobles laminares ha prevenido su disolución en la mezcla de reacción.

Por otro lado, la adición de heteroátomos como el Zr, que trabajan con valencia +4, en la estructura de hidróxidos dobles laminares permite incrementar su diámetro de poro, propiedades básicas y estabilidad catalítica en la reacción de transesterificación empleando una baja temperatura de activación (Liu y col., 2014b). La temperatura utilizada para activar dichos materiales es relevante en la modulación de sus propiedades básicas debido a los fenómenos de deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación que se efectúan cuando el material tipo hidrotalcita se calienta. Se sabe que a temperaturas menores de 150°C las moléculas de agua interlaminares son eliminadas teniendo principalmente sitios básicos de Brønsted ( $^-\text{OH}$ ); entre 300°C y 500°C se forman los óxidos mixtos correspondiente debido a los procesos de deshidroxilación y descarbonatación formándose pares ácido-base de Lewis ( $\text{M-O}^-$ ) de fuerza media; y por encima de 500°C la estructura colapsa dando lugar a la segregación de los óxidos metálicos y formación de la espinela, generándose oxígenos terminales ( $\text{O}^{2-}$ ) en la superficie de muy alta basicidad (Cavani y col., 1991).

Por tanto, para avanzar en el conocimiento básico sobre catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel, se propone analizar el efecto que tiene la incorporación de un metal tetravalente como el zirconio, utilizando distintas relaciones molares de Zr/Al en las propiedades cristalinas, texturales y básicas de hidróxidos dobles laminares del tipo ZnAl-Zr; así como estudiar su comportamiento catalítico a diferentes temperaturas de activación, su estabilidad catalítica en la

---

reacción de transesterificación de aceite de soya en varios ciclos de reacción y en base a ello, proponer un esquema de reacción de la transesterificación.

---

### 1.3 HIPÓTESIS

La incorporación de Zr en hidrotalcitas del tipo ZnAl empleando distintas relaciones molares de Zr/Al, y siendo activadas a bajas temperaturas (200°C) permitirá obtener un catalizador activo y estable químicamente en la reacción de transesterificación de aceite soya al emplearse en varios ciclos de reacción. La menor electronegatividad del Zr respecto al Al y al Zn provocará un aumento en la concentración de los sitios básicos (-OH, M-O<sup>-</sup>) como producto de la deshidratación e hidroxilación de las hidrotalcitas (200°C). Así, las nuevas propiedades básicas y estructurales que genere el Zr en el sistema ZnAl permitirán incrementar la vida útil de los materiales, al obtenerse una basicidad selectiva a la formación del grupo metoxi y que a la vez evite su desactivación por glicerol y subproductos sin desorber de su superficie básica.

### 1.4 OBJETIVO GENERAL

Analizar el efecto que tienen la temperatura de activación y la incorporación de Zr en materiales ZnAl sobre las propiedades estructurales, básicas y catalíticas de los materiales ZnAl-Zr(X) tipo hidrotalcita, al utilizarse en la reacción de transesterificación de aceite soya virgen.

### 1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar el sistema ZnAl al incorporar Zr mediante diferentes relaciones molares de Zr/Al(X) en su síntesis por el método de co-precipitación.
- Analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales ZnAl-Zr(X): estructura cristalina (DRX), propiedades texturales (Fisisorción de N<sub>2</sub>), coordinación del zirconio (UV-Vis-DRS), coordinación del aluminio (RMN de <sup>27</sup>Al), estabilidad térmica (TGA-DTA), basicidad superficial (adsorción de metanol analizado por FT-IR), estructura química (XPS) y relacionarlas con su comportamiento catalítico.
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales ZnAl-Zr(X) al ser activados a diferentes temperaturas de calcinación.
- Investigar la desactivación de los materiales ZnAl-Zr(X) mediante varios ciclos de reacción en la transesterificación de aceite de soya.

- 
- Proponer un esquema de la reacción de transesterificación al emplear catalizadores ZnAl-Zr(X) tipo hidrotalcita.

---

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: MUNDIAL, NACIONAL Y REGIONAL.

El término “biodiesel” empleado en las estadísticas hace referencia a biodiesel (Metil ésteres de ácidos grasos), aceite vegetal hidrogenado y biocombustibles producidos a partir de aceites vegetales en refinerías de petróleo. La unión Europea es el más importante productor de biodiesel a nivel mundial representado un 37% de la producción global de biodiesel sintetizado a partir de aceite de canola. En el continente americano el biodiesel se obtiene a partir de aceite de soya, siendo los principales productores Estados Unidos, Brasil y Argentina. Mientras que en el sudeste de Asia destacan Indonesia y Malasia como productores de biodiesel a partir de aceite de palma (Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen E.V., 2017-2018).

El éxito de estos países se atribuye a i) una política agrícola que promueve el subsidio a los productores de oleaginosas que dedican un 10% de sus tierras para la producción de insumos para obtener biodiesel y ii) la exención de impuestos en el uso del biocombustibles. Sin embargo, estos países líderes en la producción de biodiesel, lo obtienen a partir de aceites vegetales vírgenes lo cual encarece el precio del biodiesel frente al precio del diésel de petróleo.

A pesar de que la producción a gran escala de biodiesel a nivel mundial se efectúa desde hace aproximadamente 20 años en Estados Unidos, Alemania y Francia; en México aún se tiene muy poca experiencia en la producción y uso del biodiesel.

Por otro lado, la falta de abastecimiento para la demanda nacional de semillas oleaginosas en el país ha provocado que las primeras plantas productoras de biodiesel en México (ver Tabla 2.1) empleen como insumos aceites vegetales y grasas usadas, así como el aceite de semilla de higuierilla. Para la obtención de la materia prima, existen 4 empresas dedicadas a recolectar aceite de cocina usado, para la producción de biodiesel:

- (a) **Reoil México:** Recolecta aceite usado de cocina principalmente en Ciudad de México y Toluca, y produce “Pre TPO” (Pre aceite técnico de planta), que exporta a la Unión Europea donde se lo procesa para biodiesel. Cuenta con 2 plantas en Europa. La capacidad de producción es confidencial.

- (b) **MORECO:** Recolecta aceite usado de cocina y lo transforma en biodiesel. Trabaja en Michoacán, Guanajuato y Querétaro. Tiene 3 plantas instaladas, una en cada estado. Procesa de 100 a 200 m<sup>3</sup>/año.
- (c) **Biofuels de México:** Recolecta aceite usado de cocina y produce biodiesel en Puebla, Toluca, Cuernavaca, Tlaquepaque, Zapopán, Tonalá, Veracruz, Córdoba, Xalapa, Boca del Río, Querétaro, Cancún, Playa del Carmen, Chetumal. Produce 288 m<sup>3</sup> de biodiesel anualmente, la cantidad máxima es de 3 m<sup>3</sup>/día.
- (d) **SOLBEN:** De Monterrey, Nuevo León recolecta aceite usado de cocina, produce biodiesel, vende plantas de biodiesel y presta servicios como caracterización de semillas y aceites, soporte técnico, automatización y análisis de calidad del biodiesel. La capacidad de producción de su planta es de 960 m<sup>3</sup>/año.

**Tabla 2.1 Plantas de Biodiesel en México (SENER, Noviembre 2017)**

| Plantas de biodiesel en México |                                    |               |                        |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------------|
| Ubicación                      | Capacidad<br>(m <sup>3</sup> /año) | Materia prima | Inicio de<br>operación |
| Puebla                         | 90                                 | Aceite usado  | 2010                   |
| Puebla                         | 950                                | Grasa animal  | 2011                   |
| Baja California                | 74                                 | Higuerilla    | 2014                   |
| Durango                        | 1440                               | Grasa animal  | 2015                   |
| México                         | 628                                | Grasa animal  | 2015                   |
| Oaxaca                         | 1000                               | Higuerilla    | 2015                   |

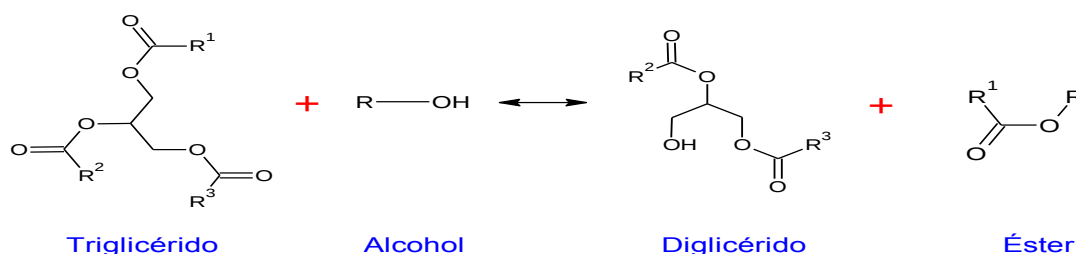
Debido a que esta materia prima contiene elevadas cantidades de ácidos grasos libres y agua, es necesario darles un pre-tratamiento antes de su conversión a biodiesel. Así mismo, el uso de catalizadores homogéneos como el NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la conversión de estos insumos, eleva el costo del biodiesel producido al necesitar de múltiples etapas de separación y purificación. Por ello, se vuelve imperiosa la necesidad del desarrollo de catalizadores heterogéneos en México, que sean resistentes a la humedad y ácidos grasos libres; y con ello, ser capaces de convertir materias primas de baja calidad, para abatir el costo del biodiesel que se produce en el país.

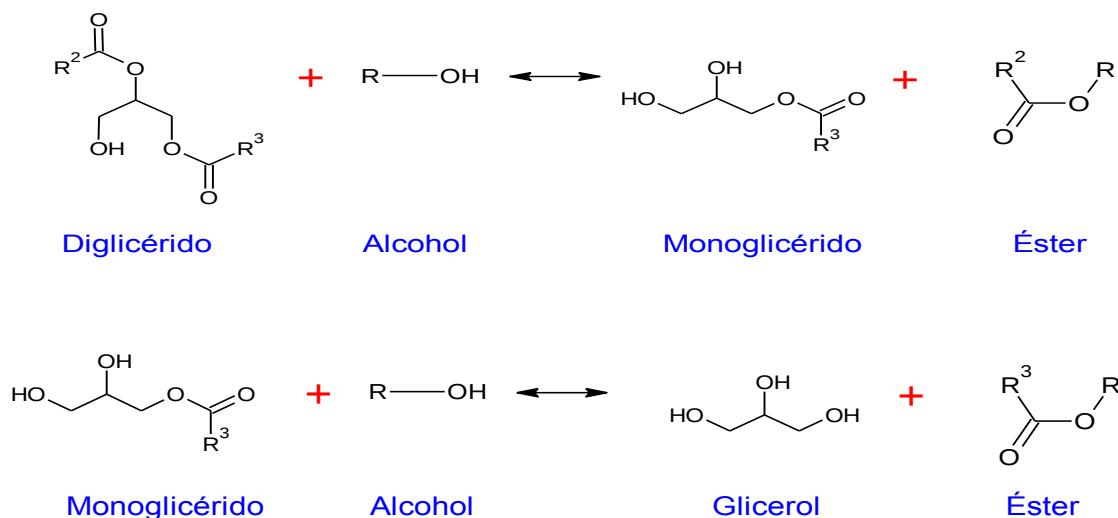
A nivel regional se encontró que la planta productora de biodiesel del grupo Pro Palma (Bioenergex) cerró en 2008 debido a la falta de abastecimiento de aceite de higuera (Montero y col., 2015). No obstante, también en el estado de Michoacán, se cuenta con la pequeña empresa Biodiesel MORECO encargada de la recolección de aceites vegetales y grasas de desecho para su posterior conversión en biodiesel, dicha asociación obtiene materias primas recicladas de la industria alimenticia dedicada a la producción de productos fritos, así como de cadenas restauranteras e incluso residuos domésticos.

A pesar de ello, el estado de Michoacán comparte el mismo escenario nacional, al emplear insumos con alto contenido de ácidos grasos libres y utilizando catalizadores homogéneos para su conversión. Esta situación, es motivante para el desarrollo de catalizadores sólidos que sean aptos para la obtención de biodiesel y con ello reducir el costo de lavado y su purificación.

## 2.2 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Transesterificación es el término empleado para referirse a una reacción orgánica donde un éster es transformado en otro por intercambio con un alcóxido, también se le conoce como alcoholólisis (Schuchardt y col., 1998). Típicamente, el biodiesel producido es vía la reacción de transesterificación (ver Figura 2.1), la cual puede dividirse en 3 reacciones consecutivas y en equilibrio. Donde una molécula de triglicérido, los principales constituyentes de aceites y grasa animal, se combina con 3 moléculas de un alcohol de cadena corta, por lo regular metanol; para obtener 3 moléculas de metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) y una molécula de glicerol como subproducto.





**Figura 2.1 Esquema general de la reacción de transesterificación (Dermibas, 2008)**

### 2.2.1 Catálisis básica

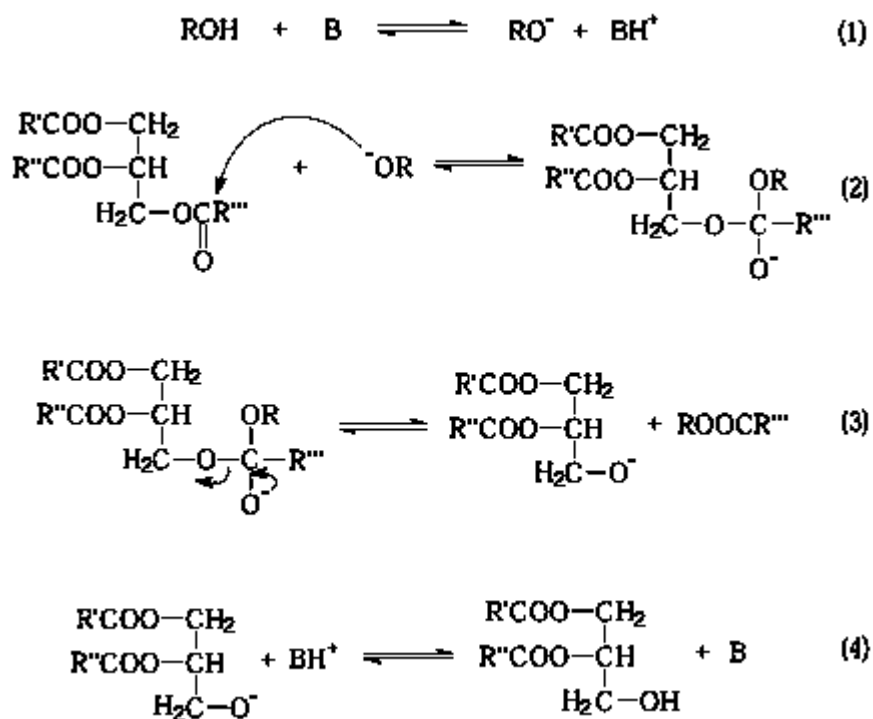
La reacción de transesterificación requiere de catalizadores de naturaleza ácida o básica para acelerarla; así como del empleo de un exceso de alcohol para elevar el rendimiento de la reacción, debido al equilibrio implícito en ella.

La transesterificación es catalizada por ácidos de tipo Brönsted preferentemente ácido sulfúrico o sulfónico, obteniéndose altos rendimientos de los alquil ésteres, pero la reacción se efectúa muy lentamente requiriéndose una temperatura por arriba de los 100°C y más de 3 h de reacción, para alcanzar una alta conversión (Schuchardt y col., 1998).

Así la catálisis básica (NaOH o KOH) es preferida debido a: i) requiere de baja temperatura (65°C) y presión (1 atm), ii) altas conversiones (98%) con mínimas reacciones secundarias y menor tiempo de reacción (1 hr) y iii) materiales de construcción simples por ser menos corrosivos que los catalizadores ácidos (Dermibas, 2008).

El mecanismo de la transesterificación básica se muestra en la Figura 2.2. El primer paso (1) es la reacción de la base con el alcohol, produciéndose un alcóxido y el catalizador protonado. Posteriormente, el alcóxido realiza un ataque nucleofílico al grupo carbonilo del triglicérido generando un intermediario tetraédrico (2), a partir del cual se forma un alquil éster y el

correspondiente anión del diglicérido (3). Este último desprotona al catalizador, dando lugar a la regeneración del catalizador básico y el correspondiente diglicérido (4). Diglicérido y monoglicérido son convertidos de manera similar en una mezcla de alquil ésteres (biodiesel) y glicerol.

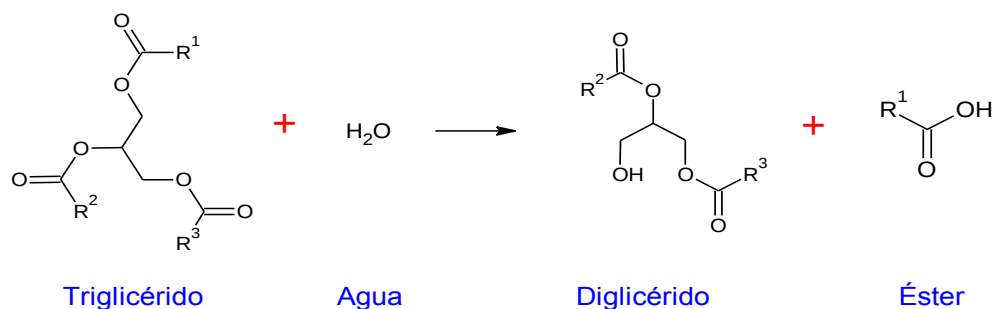


**Figura 2.2 Mecanismo de la transesterificación básica (Schuchardt, 1998)**

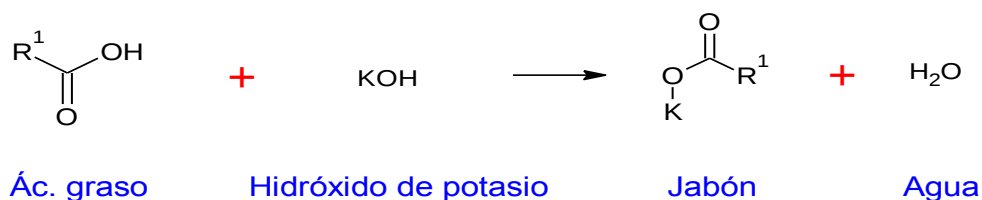
### 2.2.2 Materia prima

La materia prima empleada para la transesterificación básica no debe contener impurezas (agua y ácidos grasos libres), sólo se permite usar materia prima con un contenido de ácidos grasos libres <2% y carentes de agua (aceites vegetales vírgenes), encareciendo el valor del biodiesel producido (Atadashi y col., 2013). Esto se debe a que la presencia de agua beneficia la hidrólisis de los triglicéridos (ver Figura 2.3) con la subsecuente formación de ácidos grasos libres, los cuales en presencia de los catalizadores convencionales (NaOH o KOH) se convierten por saponificación en jabón. La reacción indeseable de saponificación (ver Figura 2.4) reduce la conversión a biodiesel, haciendo complicada la recuperación del glicerol debido a la formación de emulsiones y

requiriendo mayor cantidad de catalizador, al consumirse parte de éste en la saponificación de los ácidos grasos libres.



**Figura 2.3 Hidrólisis de grasas y aceites para formar AGL, (Atadashi col., 2013)**



**Figura 2.4 Formación de jabón en la transesterificación homogénea básica, (Atadashi y col., 2013)**

### 2.2.3 Cinética y termodinámica de la transesterificación

La reacción de transesterificación de TGs consiste en un sistema consecutivo de reacciones reversibles, donde el triglicérido es convertido a diglicérido, monoglicérido y finalmente glicerol (Figura 2.2). Se cree que la formación de alquil ésteres a partir de monoglicéridos es la etapa determinante de la velocidad de reacción debido a que los monoglicéridos son los intermediarios más estables, y por tanto difícilmente ceden el único ácido graso unido a su estructura (Dermibas, 2008). Esto pudo ser corroborado por Richard y col. (2013) en la transesterificación de aceite de girasol con etóxido de sodio, en donde claramente la constante cinética directa en la obtención de alquil ésteres a partir de monoglicéridos es hasta 10 veces un orden de magnitud menor que las otras dos constantes cinéticas. Además, el aumento de la relación metanol/aceite afecta positivamente dichas constantes de rapidez, ya que el equilibrio químico se desplaza hacia la producción de metil ésteres.

---

Por su parte Li y col., (2014) obtuvieron los siguientes valores para la energía de activación de cada una de estas 3 reacciones consecutivas: 50.57 kJ/mol, 50.8 kJ/mol y 86.67 kJ/mol.

## 2.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A ESCALA INDUSTRIAL

La producción de biodiesel a escala industrial a partir de la reacción de transesterificación de aceites vegetales refinados empleando catalizadores básicos homogéneos, presenta la desventaja que estos catalizadores al ser solubles en metanol no pueden ser regenerados (Zabeti y col., 2009). Además, el biodiesel y glicerol producidos se encuentran contaminados con el aceite, alcohol y catalizador que no reaccionaron durante la reacción de transesterificación (Sharma y col., 2011). De ahí que el biodiesel crudo necesite de una posterior purificación, la cual usualmente involucra una neutralización para eliminar el catalizador básico remanente y para separar posible jabón formado en el proceso de reacción, el jabón reacciona con el ácido (HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para formar agua, sales solubles y ácidos grasos libres. Posteriormente, el alcohol que no reaccionó se debe remover mediante destilación, para luego realizar el lavado del biodiesel mediante cualquiera de los siguientes pasos: i) lavado con agua, ii) lavado en seco o iii) extracción por membranas (Leung y col., 2010). No obstante, a escala industrial se utiliza el lavado con agua, ya que sólo mediante este método se obtiene biodiesel con las especificaciones que exige la norma EN 14214. En este paso, se utilizan grandes cantidades de agua tibia libre de sales para eliminar remanentes de alcohol, sales de sodio y jabón, después de la realización de varios lavados, el biodiesel y agua son separados por decantación o centrifugación. El agua que pueda quedar en el biodiesel puede ser removida haciendo pasar el producto por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  caliente al 25% en peso con respecto al contenido de biodiesel durante 12 h, el cual posteriormente, se separa por filtración. Sin embargo, los inconvenientes de este método de obtención de biodiesel son: i) el tiempo y costo de producción, ii) grandes efluentes de agua contaminada y iii) la pérdida del catalizador.

Lo anterior denota que la producción de biodiesel a escala industrial tiene 3 desafíos por superar: i) uso de materia prima más económica, ii) el desarrollo de un catalizador que tolere el agua y ácidos grasos libre de insumos económicos y iii) un catalizador sólido para su fácil recuperación y iv) un catalizador que pueda ser regenerado fácilmente. Si se cumplieran todos estos retos, el biodiesel sería un biocombustible de excelencia: de bajo costo y “amigable” con el ambiente.

---

## 2.4 CATALIZADOR BÁSICO HETEROGÉNEO

### 2.4.1 Características deseables

Los catalizadores heterogéneos deben ser diseñados de forma tal que presenten una alta estabilidad térmica y mecánica, que prevenga los problemas de atrición y sinterización por su uso constante. Igualmente, deben ser altamente activos y selectivos hacia la obtención de (m)-etil ésteres (biodiesel). Por otro lado, deben tener realmente una naturaleza heterogénea, la fase activa no debe ser lixiviada en el medio de reacción para que el catalizador pueda ser reutilizado (Sharma y col., 2011). Finalmente, su superficie debe ser hidrofóbica, de forma tal que se facilite el transporte de los triglicéridos (reactivos) y (m)-etil ésteres (productos), moléculas no polares. Todas estas características harán posible la prolongación del tiempo de vida de los catalizadores heterogéneos.

### 2.4.2 Estado del arte

Los catalizadores básicos heterogéneos efectúan rápidamente la reacción de transesterificación en comparación con los catalizadores ácidos heterogéneos; estos se caracterizan por una alta densidad de sitios básicos fuertes. Entre este tipo de catalizadores encontramos a las zeolitas modificadas por intercambio iónico para modular su basicidad, óxidos de Ca y Mg soportados para mejorar su estabilidad mecánica, zirconatos y titanatos de sodio e hidrotalcitas. En la Tabla 2.3 se muestra brevemente, algunos de los trabajos más importantes en este tipo de catalizadores, mencionando las condiciones de operación, ventajas y desventajas de cada uno de ellos. Del análisis de esta tabla se desprende que las hidrotalcitas como catalizadores básicos heterogéneos constituidos por elementos como el aluminio, zinc y zirconio, resultan interesantes debido a que al no tener Mg no forman sales con la glicerina. Además, de acuerdo a la temperatura a la que sean calcinadas se puede modular sus propiedades básicas y con ello, otorgarle estabilidad para su posible reutilización a diferencia de los demás catalizadores ya estudiados.

Tabla 2.2 Catalizadores básicos heterogéneos (Babajide y col., 2012, Borugadda y col., 2012, Santacesaria y col., 2012, Liu y col., 2014b)

| Catalizador            | Ejemplos                         | Condiciones de operación |                |           |               | Ventajas                                                                                                                                                      | Desventajas                                                                                                                     |
|------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------|-----------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                        |                                  | Temperatura, °C          | Metanol/Aceite | Tiempo, h | % Rendimiento |                                                                                                                                                               |                                                                                                                                 |
| Zeolitas               | NaX                              | 65                       | 6              | 8         | 83.53         | Estabilidad térmica                                                                                                                                           | Lixiviado de la fase activa                                                                                                     |
|                        | KX                               |                          |                |           |               | Modulación de su basicidad                                                                                                                                    | No reusable                                                                                                                     |
| Óxidos                 | MgO/SBA-15                       | 220                      | -              | 5         | 96.00         | Fuerte basicidad                                                                                                                                              | Solubles en metanol                                                                                                             |
| alcalinotérreos        | CaO/SBA-15                       | 60                       | 12             | 5         | 95.00         | Soportarlos mejora prop. mecánicas                                                                                                                            | Desactivación con H <sub>2</sub> O y CO <sub>2</sub>                                                                            |
| Zirconatos y titanatos | Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> | 60                       | -              | 3         | 98.30         | Alta actividad                                                                                                                                                | Fase activa lixiviada                                                                                                           |
|                        | Na <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> | 50                       | 6              | 0.5       | 30.00         |                                                                                                                                                               |                                                                                                                                 |
| Hidrotalcitas          | CaZrO <sub>3</sub>               | 60                       | -              | 6         | 88.00         | Resistente hasta 10,000 ppm de H <sub>2</sub> O<br>Grandes áreas superficiales<br>Recuperación de su estructura laminar<br>Sitios básicos de Brönsted y Lewis | Temperatura relativamente alta<br>Desactivación en presencia de H <sub>2</sub> O y CO <sub>2</sub> al tener Mg en su estructura |
|                        | Mg-Al                            | 65                       | -              | 4         | 90.50         |                                                                                                                                                               |                                                                                                                                 |
|                        | Li-Al                            | 65                       | -              | 1         | 83.00         |                                                                                                                                                               |                                                                                                                                 |
|                        | Zr-Zn-Al                         | 200                      | 24             | 1         | 91.71         |                                                                                                                                                               |                                                                                                                                 |

## 2.5 HIDROTALCITAS

Las hidrotalcitas de fórmula  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , son una clase de arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares (si son sintetizadas). Su estructura es análoga a la de la brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde el Mg se encuentra en configuración octaédrica, coordinado a seis grupos hidroxilo; dichos octaedros al compartir sus orillas forman láminas bidimensionales. Estas láminas bidimensionales se apilan una encima de la otra y se mantiene juntas por enlace de hidrógeno. Cuando los cationes  $\text{Mg}^{+2}$  son reemplazados por  $\text{Al}^{+3}$  o algún otro ion trivalente o tetravalente, se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar de hidroxilos adquiere carga residual positiva, que para compensarla requiere de un anión, por lo regular alojado en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua de cristalización (ver figura 2.5). Éstos se localizan aleatoriamente en la región interlaminar, siendo libres de moverse y de romper sus enlaces para formar nuevos. Los átomos de oxígeno del agua y de los grupos  $\text{CO}_3^{-2}$  son distribuidos cerca de los ejes de simetría que pasan los grupos hidroxilos adyacentes a la capa tipo brucita. Los  $-\text{OH}$  están unidos directamente a grupos  $-\text{CO}_3^{-2}$  o a través de enlaces de hidrógeno con el  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{HO}-\text{CO}_3-\text{OH}$  o  $\text{HO}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3-\text{OH}$

Por otro lado, la fórmula general que las representa es:  $[\text{M}^{+2}_{1-x}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , siendo x la porción del catión metálico trivalente que sustituye al catión metálico divalente, usualmente va de  $0.20 < x < 0.34$ ;  $\text{M}^{+2}$  puede ser  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ;  $\text{M}^{+3}$  puede ser  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$ ; mientras que  $\text{A} = \text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ; por lo tanto, pueden sintetizarse fácilmente una amplia variedad de materiales tipo hidrotalcita en el laboratorio (Wang & Jehng., 2011).

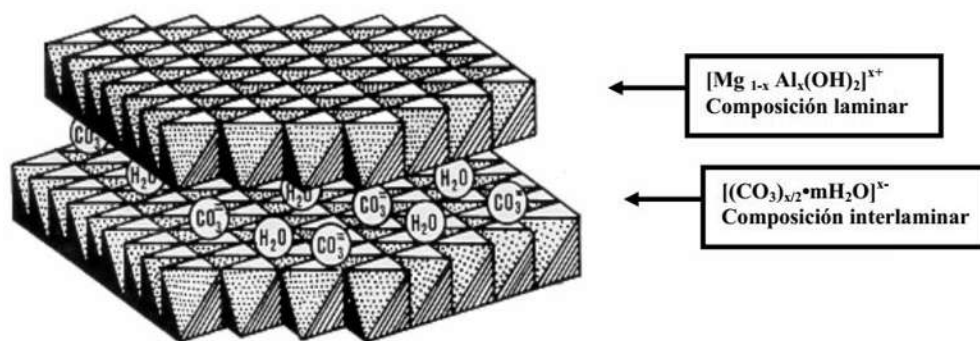


Figura 2.5 Arreglo atómico de la hidrotalcita

### 2.5.1 Efecto memoria

Por el término “efecto memoria” se entiende como la capacidad de las muestras que se obtienen de la descomposición térmica de las hidrotalcitas que contienen un anión volátil como el  $\text{CO}_3^{2-}$ , y que pueden reconstituir su estructura laminar original tras la adsorción de varios de sus aniones o por simple exposición al aire.

Esta propiedad depende de la temperatura de calentamiento lo que da lugar a la descomposición térmica de la hidrotalcita. Ésta se efectúa en dos etapas, con la pérdida pre-eliminar de moléculas de agua intersticiales cerca de los  $200^\circ\text{C}$ ; y adicionalmente a temperaturas en un rango de  $280^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$ , la pérdida de grupos hidroxilos y carbonatos en forma de agua y dióxido de carbono, respectivamente; lo que origina a sus respectivos óxidos mixtos.

Aunado a ello, la reconstrucción de la hidrotalcita laminada es posible mediante la exposición de dicha muestra de óxidos mixtos con agua, estos materiales reconstruidos reportan una alta actividad catalítica, ya que durante la rehidratación, las láminas de tipo brucita son reformadas y la carga que compensaba los aniones carbonatos es reemplazada por aniones hidroxilo, de ahí que se dé la formación de sitios básicos de Brönsted muy reactivos al  $\text{CO}_2$  del medio ambiente, y por ende, la rápida desactivación de los materiales por la formación de carbonato en su superficie (Xi & Davis., 2009).

### 2.5.2 Tratamiento térmico y basicidad asociada

La temperatura de calcinación tiene un efecto importante sobre las hidrotalcitas, provocando diversos cambios en sus propiedades físico-químicas. Por ejemplo (i) a temperaturas menores de  $150^\circ\text{C}$  se expulsan las moléculas de agua; (ii) entre  $300$  y  $500^\circ\text{C}$  se da lugar a la deshidroxilación de las láminas y descomposición del carbonato, que trae consigo el colapso del arreglo laminar; (iii) entre  $500$  y  $600^\circ\text{C}$  se forma una solución sólida de  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  y (iv) a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  se produce  $\text{MgO}$  libre y la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Estos productos de calcinación tienen la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan el anión inicial u otro diferente (efecto memoria).

A temperatura de 200°C se elimina principalmente el agua interlaminar obteniéndose predominantemente sitios básicos débiles de tipo Brönsted<sup>5</sup>. En tanto que a temperatura de entre 300°C y 500°C las hidrotalcitas se descomponen para formar óxidos mixtos de  $M^{+2}$  y  $M^{+3}$  metales, generando altas áreas superficiales y sitios básicos de fuerza media presumiblemente de tipo Lewis en la superficie sólida.

### 2.5.3 Tipos de sitios básicos

Las propiedades básicas del MgO han sido reconocidas desde hace mucho tiempo. Las cuales se atribuyen a la presencia de sitios básicos fuertes ligados a la presencia de grupos  $-O^{2-}$ , sitios básicos de fuerza media que corresponden a grupos  $-O^-$  localizados cerca de grupos hidroxilo, y sitios básicos débiles referente a grupos  $-OH$  (Cavani y col., 1991). De forma similar encontramos estos tipos de sitios básicos en la hidrotalcitas al ser sometidas a tratamiento térmico. A continuación, se enlista cada uno de ellos y sus características.

1. Sitios básicos débiles ( $-OH$ ).-Corresponden a los grupo hidroxilo coordinados a los cationes que conforma la capa tipo brucita, estos se localizan en los bordes, en la superficie elemental y en la capa interlaminar inherente a las hidrotalcitas. Ya que el espaciamiento de la capa interlaminar es muy estrecho, entonces estos grupos  $-OH$  accesibles son los que se encuentran en los bordes y en la superficie elemental de la hidrotalcita (Liu y col., 2014a). Así, estos grupos actúan como bases de Brönsted ya que son capaces de abstraer un protón de la molécula de un reactivo<sup>6</sup> para dar lugar a la formación de un anión<sup>7</sup>.
2. Sitios básicos de fuerza media ( $M-O^-$ ).-Están conformados por un par ácido-base de Lewis, donde el elemento ácido es el metal y la base de Lewis el átomo de oxígeno cargado negativamente, capaz de donar un par de electrones. Estos se forman al elevar la temperatura de la hidrotalcita hasta llegar a la etapa de la deshidroxilación, donde dos grupos  $-OH$  adjuntos dan lugar a la formación de agua y a un par ácido-base de Lewis.
3. Sitios básicos fuertes ( $-O^{2-}$ ).-Son los sitios básicos de mayor fuerza en las hidrotalcitas y corresponden a oxígenos terminales. Para los óxidos de Zn-Al calentados a temperaturas mayores a los 400°C, la incorporación de cationes de aluminio en la estructura cristalina del

---

<sup>5</sup>Sitio básicos debido a los  $-OH$  terminales de la estructura.

<sup>6</sup> Por ejemplo metanol

<sup>7</sup> Como el grupo  $-CH_3O^-$

ZnO puede crear vacancias catiónicas, las cuales pueden ser intercambiadas por cationes de Zn superficiales, lo que provoca la generación de aniones  $O^{-2}$  aislados (Liu y col., 2014a).

## 2.6 ANTECEDENTES

Los hidróxidos dobles laminares del tipo Zn-Al han presentado muy buenas propiedades que los hacen resistentes al contenido de agua y ácidos grasos libres presentes en la materia prima (Jiang y col., 2010; Moraes y col., 2014); lo cual es óptimo para su estabilidad y reúso. Además, de acuerdo con Liu y col. (2014b), la incorporación de Zr a dicho sistema ha logrado que se incremente su diámetro de poro y se mejore la fuerza básica de sus sitios básicos, debido a la baja electronegatividad del zirconio en comparación con el aluminio, al cual reemplaza en parte en la estructura.

De ahí que en el presente proyecto se plantee el estudio de la relación molar de Zr/Al, y su efecto en las propiedades básicas y estructurales de hidróxidos dobles laminares del tipo ZnAl-Zr; con la intención de analizar su actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de soya refinado, utilizando diferentes temperaturas de activación. Asimismo, se evaluará su estabilidad catalítica al emplearse varios ciclos de reacción en un reactor por lotes. Se relacionarán las propiedades físicoquímicas de los materiales ZnAl-Zr(X) con el rendimiento obtenido a metil ésteres; y finalmente se propondrá un mecanismo de la reacción de transesterificación en las hidrotalcitas del tipo ZnAl-Zr.

### 3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describen brevemente las condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores ZnAl-Zr(X). También se indican las condiciones de operación a las que se llevaron las reacciones catalíticas; así como las técnicas de caracterización realizadas a estos materiales (ver Figura 3.1).

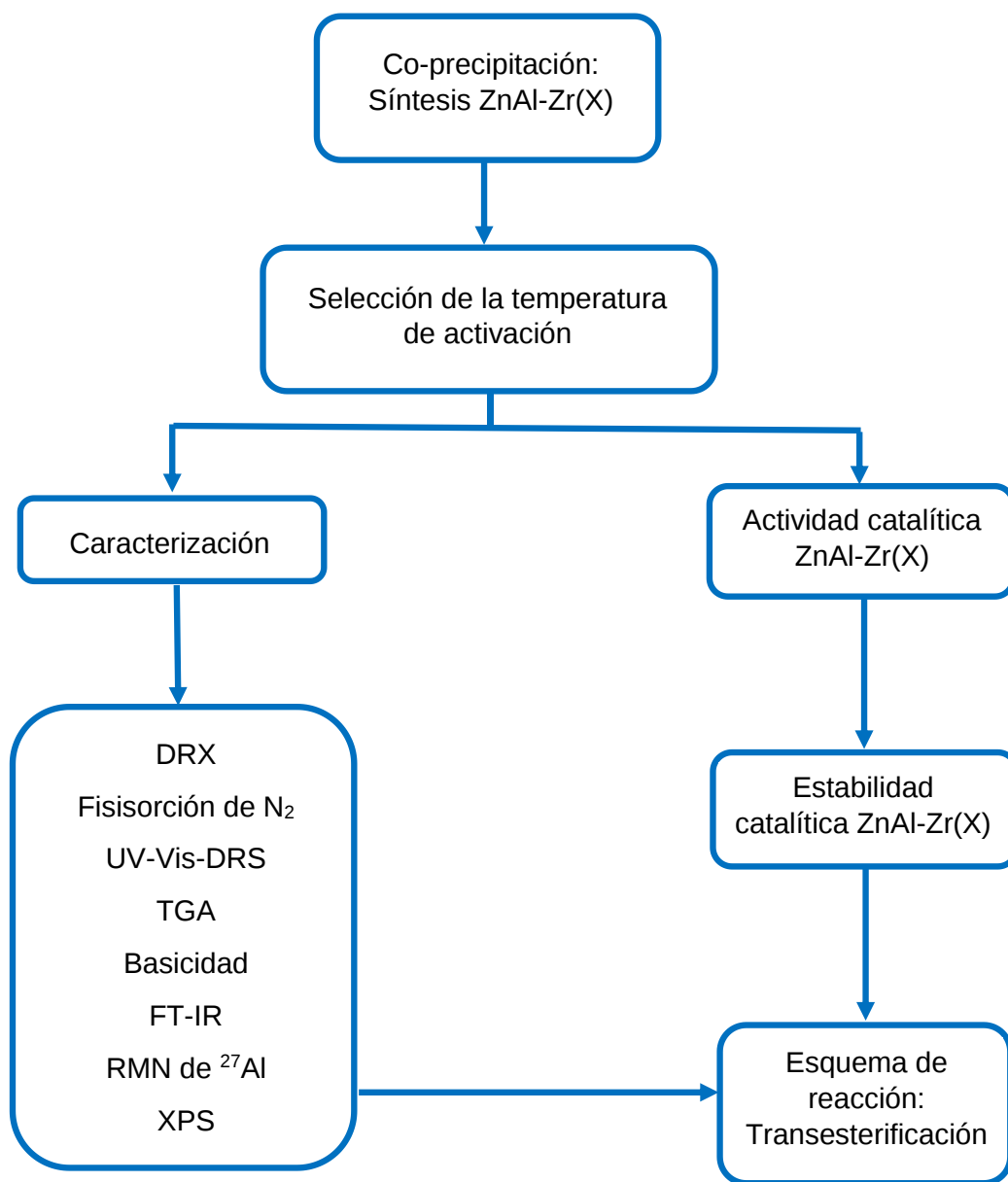


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental

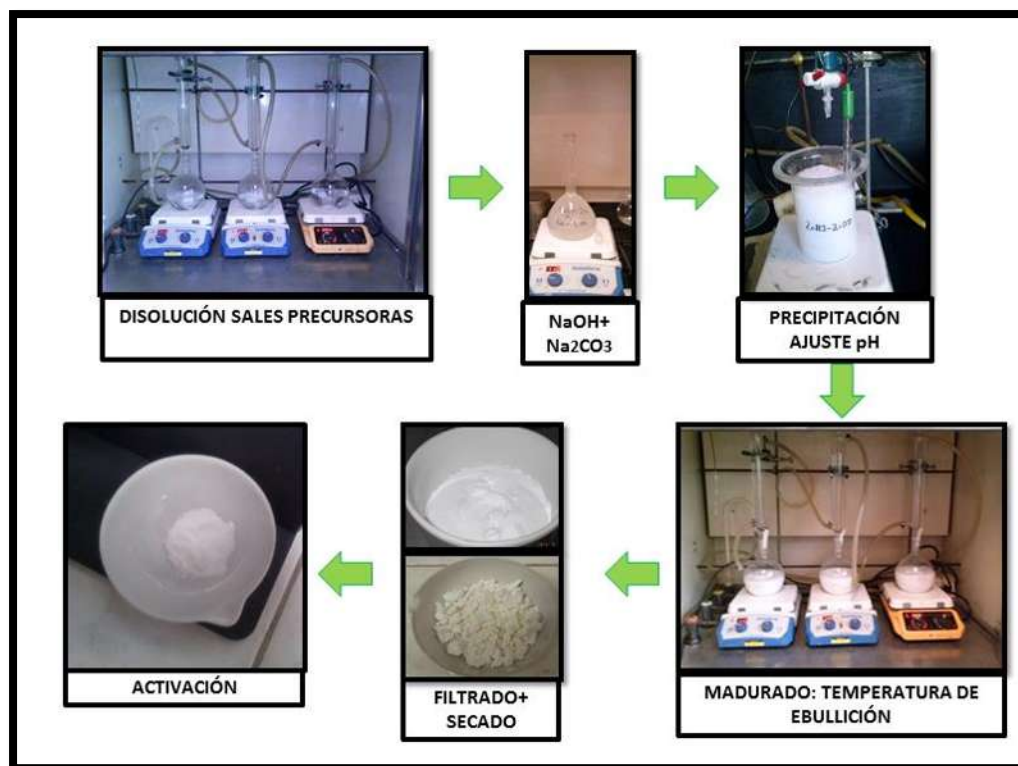
### 3.1 SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS DEL TIPO ZnAl-Zr(X)

Los materiales hidrotalcita del tipo ZnAl-Zr(X) fueron preparados por el método de co-precipitación (Figura 3.2), donde X representa la relación molar Zr/Al utilizada. Para ello, se preparó una solución acuosa de las sales precursoras  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , en cantidades tales que se cumpliera una relación atómica fija de  $\text{Zn}/\text{Al}=2$  y relaciones atómicas variables de  $\text{Zr}/\text{Al}= 0.0, 0.10, 0.25$  (ver Tabla 3.1 y apéndice A.1).

Se ajustó el pH de dicha solución de sales mediante la adición de una solución saturada de NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a temperatura ambiente, prosiguiendo con la titulación hasta alcanzar un pH entre 9.0 y 9.5. La solución lechosa obtenida se colocó en calentamiento hasta ebullición con agitación de 600 rpm y en el sistema de reflujo durante 24 h para su madurado. Transcurrido dicho tiempo la solución lechosa se filtra vacío y se lava con agua desionizada hasta obtener un pH=7.0. La torta blanca de fino lodo formada se seca a 80 °C por 12 horas para así obtener las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X). Así mismo cada una de las sales de Zn, Al, y Zr fueron precipitadas empleando las mismas condiciones que anteriormente se han descrito, por lo que de ahora en adelante se les llamará precursores de Zn, Al y Zr.

**Tabla 3.1 Porcentaje molar de los elementos Zn, Al y Zr**

| Catalizador   | % mol Zn | % mol Al | % mol Zr |
|---------------|----------|----------|----------|
| ZnAl-Zr(0.0)  | 66.7     | 33.3     | 0.00     |
| ZnAl-Zr(0.10) | 64.5     | 32.3     | 3.23     |
| ZnAl-Zr(0.25) | 61.5     | 30.8     | 7.69     |



**Figura 3.2 Esquema general de la síntesis de los catalizadores ZnAl-Zr(X)**

### 3.2 TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE SOYA

#### 3.2.1 Selección de la temperatura de activación

Para determinar la temperatura de activación más adecuada para los materiales ZnAl-Zr(X). Porciones del material ZnAl-Zr(0.0), es decir, sin zirconio se calentaron a  $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$  y  $250^{\circ}\text{C}$  durante 6 h y con una rampa de calentamiento de  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Posteriormente, fueron empleados en la reacción de transesterificación de aceite de soya, eligiéndose la temperatura a la cual se obtuvo una mayor actividad catalítica.

#### 3.2.2 Condiciones experimentales de la transesterificación

La reacción de transesterificación de aceite de soya se efectuó en un reactor por lotes de acero inoxidable de la marca Parr a una temperatura de reacción de  $200^{\circ}\text{C}$ , una relación molar metanol/aceite de 30:1, 3% en peso de catalizador y un tiempo de reacción de 1h, con la finalidad de definir la temperatura de activación adecuada para los materiales ZnAl-Zr(X).

### 3.2.3 Determinación de las constantes cinéticas de reacción

Las constantes cinéticas de la reacción de transesterificación de los materiales ZnAl-Zr(X) se obtuvieron mediante ajuste de los datos experimentales de conversión obtenidos bajo las mismas condiciones de reacción mencionadas en la sección anterior, pero a un tiempo de reacción de 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos.

### 3.2.4 Estabilidad catalítica de los materiales ZnAl-Zr(X)

Se eligió al material ZnAl-Zr(X) tipo hidrotalcita que presentó mayor actividad catalítica para estudiar su estabilidad catalítica. Como se mencionó, para el primer ciclo de reacción, el material ZnAl-Zr(X) requirió de una previa activación empleando un tratamiento térmico. No obstante, para los posteriores ciclos de reacción, el catalizador fue recuperado mediante centrifugación y lavado con acetona, se secó a temperatura ambiente con aire; obteniendo un polvo fino, el cual fue usado nuevamente en 4 ciclos de reacción posteriores.

## 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) como: estructura cristalina (DRX), propiedades texturales (fisisorción de N<sub>2</sub>), coordinación del Zr (UV-Vis DRS), análisis termogravimétrico (TGA-DTA), basicidad (adsorción de metanol analizada por FT-IR, cuantificación mediante titulación con C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH), coordinación del Al (<sup>27</sup>Al RMN) y estados de oxidación de Zn, Al y Zr (XPS) para relacionar el comportamiento catalítico de dichos materiales con sus propiedades físico-químicas.

### 3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En este estudio, se analizó la estructura cristalina y ordenamiento de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) sintetizadas, activadas y recuperadas luego de reacción, mediante el método de polvos; en un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D-8, en un intervalo de 5°<2θ<8° con un cátodo de Cu (λ=1.54 Angstroms) a 0.02°/min de velocidad de giro (ver apéndice B.1). De la misma manera, se realizó el análisis de Difracción de rayos X de los precursores de Zn, Al y Zr.



**Figura 3.3 Difractómetro de Rayos X**

### 3.3.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Se realizaron isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno líquido a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}^8$ , con el objeto de determinar propiedades texturales tales como área superficial específica, tamaño y volumen de poros de los materiales ZnAl-Zr(X) (ver apéndice B.2). Previamente a la adsorción, las muestras se sometieron a un tratamiento de degasificación a vacío en el sistema *Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System*, a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  con el fin de eliminar todo tipo de compuestos inicialmente adsorbidos sobre su superficie. Posteriormente, se dosificó la cantidad adecuada de nitrógeno, en el medidor de área superficial y porosidad *Micromeritics TriStar* (Figura 3.4), para cubrir el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a saturación ( $P/P_0=0,995$ ), registrándose en todos los casos las ramas de adsorción y desorción de la isoterma.

---

<sup>8</sup>Punto de ebullición del nitrógeno.



**Figura 3.4 Medidor de propiedades texturales**

### 3.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa

La técnica de espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS<sup>9</sup>) indica si el Zr fue incorporado adecuadamente en la estructura doble laminar del ZnAl, ya que en caso de existir iones  $Zr^{4+}$  aislados en la superficie del material (con una sensibilidad de ppm), se observará una banda con longitud de onda de 210 nm (Liu y col., 2014). Los espectros de UV-Vis-DRS se obtuvieron con un espectrómetro *UV-Vis-NIR* de marca Varian y modelo *Cary 500 Scan*; para lo cual primero se tomó el escaneo de la línea base, empleando como referencia un material opaco de teflón (PTFE<sup>10</sup>); para después tomar el espectro de las muestras en polvo (ver apéndice B.3).

<sup>9</sup>Por sus siglas en inglés Ultraviolet Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy

<sup>10</sup>Politetrafluoroetileno



**Figura 3.5 Espectrómetro UV-Vis-NIR**

### 3.3.4 Análisis Termogravimétrico

La estabilidad térmica de los materiales  $\text{ZnAl-Zr(X)}$  se estudió mediante la técnica de TGA<sup>11</sup>, ya que los hidróxidos dobles laminares a medida que se calientan tienden a sufrir 3 procesos que conllevan pérdida de masa: i) eliminación de agua interlaminar, ii) eliminación de grupos orgánicos, generalmente  $\text{CO}_2$  y iii) el colapso de la estructura doble laminar por deshidroxilación. Para efectuar el estudio, se utilizó un equipo TGA marca *TA Instruments* modelo *SDT 2960*, para lo cual se colocó cierta cantidad de muestra en un crisol de alúmina, se fijó un flujo de  $\text{N}_2$  de 100 mL/min y una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $850^\circ\text{C}$ ; posteriormente se dejó estabilizar el equipo por 15 minutos para comenzar la corrida. Terminada la prueba, se enfrió el horno empleando un flujo de aire comprimido (ver apéndice B.4).

<sup>11</sup>Por sus siglas en inglés Thermal Gravimetric Analysis



**Figura 3.6 Equipo para TGA y DTA**

### 3.3.5 Análisis de basicidad

La cuantificación de la basicidad total de los materiales ZnAl-Zr(X) se realizó mediante titulación con ácido benzoico (Fraile y col., 2010). En este método, una suspensión de 0.15g de catalizador y 5 mL de  $C_6H_6$  fue titulada con una solución 0.01 M de  $C_6H_5COOH$  en  $C_6H_6$  empleando como indicador fenolftaleína para cuantificar basicidad total. Asimismo, una suspensión de 0.5g de muestra activada fue agitada con 50 mL de agua durante 2 h, a temperatura ambiente, el catalizador fue filtrado; y la solución restante se tituló con una solución 0.01 M de  $C_6H_5COOH$  en  $CH_3OH$  empleando como indicador fenolftaleína y posteriormente azul de bromotimol para cuantificar la basicidad soluble. La fuerza básica de los catalizadores fue determinada mediante la titulación de Hammet (Jiang y col., 2010). En donde, una cierta cantidad de material activado se añade a un tubo de ensayo que contiene 1 mL de indicador de Hammet, el tubo de ensayo fue agitado y después de 2 h se relacionó el color de la solución con la de los indicadores de Hammet; los cuales incluyen al azul de bromotimol ( $pK=7.2$ ), fenolftaleína ( $pK=8.2$ ), 2,4-dinitroanilina ( $pK=15$ ) y 4-Nitroanilina ( $pK=18.4$ ) (ver apéndice B.5).



**Figura 3.7 Análisis de basicidad: total (der) y soluble (izquierda)**

### 3.3.6 Adsorción de metanol analizada por espectroscopia de infrarrojo.

La adsorción de metanol a vacío en los materiales  $\text{ZnAl-Zr(X)}$  permite observar las vibraciones características del metanol adsorbido sobre sitios básicos de Zn y Al (ver apéndice B.6). Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca *Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR* utilizando pastillas muy delgadas de catalizador (aproximadamente 20 mg). Estas muestras fueron activadas en una celda de vidrio desgasificando a 200 °C por 2 h. Los experimentos de adsorción consistieron en dejar 3 min de contacto el catalizador activado con vapor de metanol (5 Torr), lo cual permite la saturación de la superficie disponible. Después de esto, se llevó a cabo la evacuación a temperatura ambiente y a 200 °C; los espectros fueron

obtenidos después de cada evacuación, utilizando una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro.

### 3.3.7 Resonancia Magnética Nuclear de $^{27}\text{Al}$

El análisis de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{27}\text{Al}$  (RMN de  $^{27}\text{Al}$ ) determina el grado de incorporación del aluminio en las estructuras de los catalizadores ZnAl-Zr(X). Dicho estudio se realizó en un espectrómetro marca Bruker, modelo AVANCE-II 300, los espectros fueron adquiridos empleando una sonda CP-MAS de 4mm, 31P-15N, y las muestras sintetizadas y activadas fueron giradas a 9 kHz (ver apéndice B.7).

Para el caso específico del espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$ , se observará un pico cercano a  $\sim 70$  ppm correspondiente a aluminio tetracoordinado o un pico cercano a  $\sim 0$  ppm, que corresponderá a un átomo de aluminio hexacoordinado a la estructura tipo hidrotalcita (Valente y col., 2011).

### 3.3.8 Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X

La técnica de espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS), permite identificar el estado químico de cada uno de los elementos que componen las hidrotalcitas (Zn, Al, Zr, O, C); obteniendo información de los enlaces locales de dichos átomos (Ver apéndice B.8). Así mismo, posibilitará identificar los cambios estructurales después de haber sido calcinadas a  $200^\circ\text{C}$ ; para con ello elucidar un posible esquema de reacción de la transesterificación de aceite de soya al emplearse las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X).



**Figura 3.8 Equipo de XPS**

## 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en la fase experimental. El primer apartado presenta la caracterización por DRX, fisisorción de  $N_2$  y UV-Vis-DRS de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) y de los precursores Zn, Al y Zr. En el segundo apartado, se discute el efecto de la temperatura de activación en las propiedades cristalinas, básicas y catalíticas del material ZnAl-Zr(0.0). En el tercer apartado, se analiza el efecto del Zr en la estabilidad térmica, basicidad, cristalinidad, estructura química y actividad catalítica de los materiales ZnAl-Zr(X); incluyendo el cálculo de las constantes cinéticas de reacción y el estudio de la estabilidad catalítica del catalizador con mayor rendimiento en la reacción de transesterificación. Finalmente, el cuarto apartado propone un esquema de la reacción de transesterificación que responde al análisis de los resultados de caracterización y actividad catalítica de los materiales ZnAl-Zr(X).

### 4.1 HIDROTALCITAS ZnAl-Zr(X) Y PRECURSORES

#### 4.1.1 Difracción de Rayos X

La Figura 4.1(a) muestra el difractograma de los precursores de Zn, Al y Zr que precipitan principalmente como hidrocincita<sup>12</sup> (Kowalik y col., 2015) con una pequeña fracción de zincita al identificarse un pico en  $2\theta=47.6$ , pseudoboehmita<sup>13</sup> (Souza-Santos y col., 2011) e hidróxido de zirconio<sup>14</sup> (Wu y col., 2013), respectivamente.

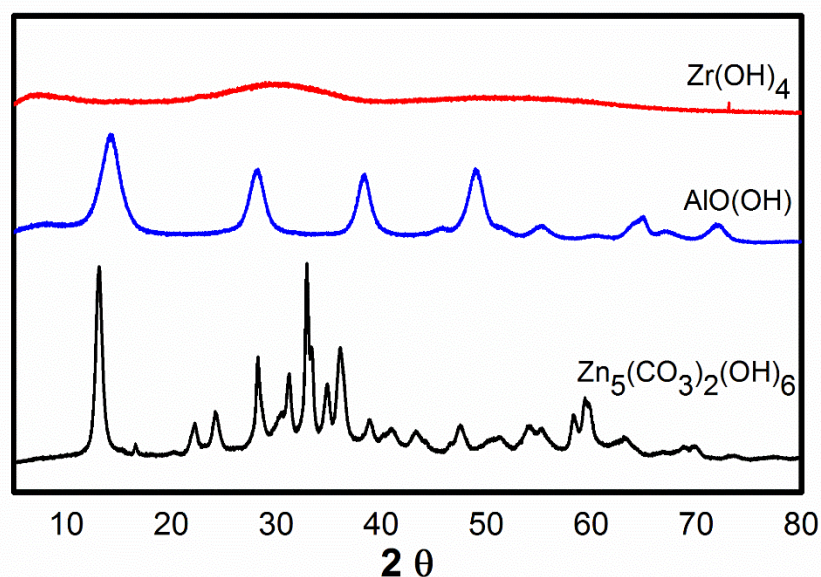
La Figura 4.1(b) exhibe un patrón de difracción característico de hidrotalcitas con estructura ZnAl con picos definidos en  $11.6^\circ$ ,  $23.3^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $39.1^\circ$ ,  $46.7^\circ$ ,  $60.1^\circ$  y  $61.6^\circ$  en  $2\theta$  (PDF 04-011-8023); cuya intensidad disminuye conforme la relación Zr/Al se incrementa de 0 a 0.25 lo cual es resultado de la distorsión de las capas de hidrotalcita, dicho efecto es inducido por la sustitución de  $Al^{+3}$  por iones  $Zr^{+4}$  (Velu y col., 1998; Tichit y col., 2002; Koilraj & Kannan; 2010).

---

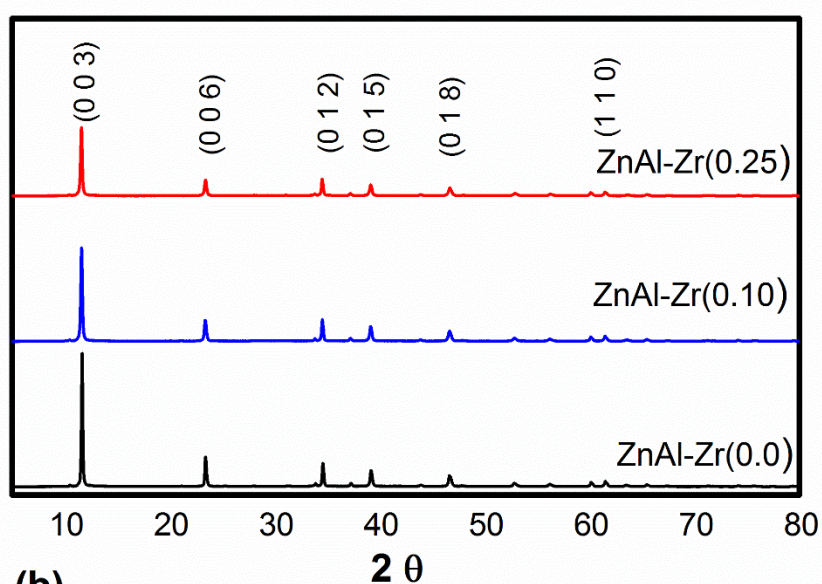
<sup>12</sup>  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

<sup>13</sup>  $AlO(OH)$

<sup>14</sup>  $Zr(OH)_4$



(a)



(b)

**Figura 4.1 Difractogramas de (a) precursores de Zn, Al y Zr y b) hidrotalcitas  $\text{ZnAl-Zr(X)}$**

Los valores de los parámetros de red “a”<sup>15</sup> y “c”<sup>16</sup> fueron calculados a partir de las intensidades de los planos (1 1 0) y (0 0 3), respectivamente (ver apéndice B.1). La Tabla 4.1

<sup>15</sup> Medida de la distancia promedio catión-catión en las láminas de tipo brucita.

<sup>16</sup> Indicativo del espesor de la capa tipo brucita y la distancia interplanar.

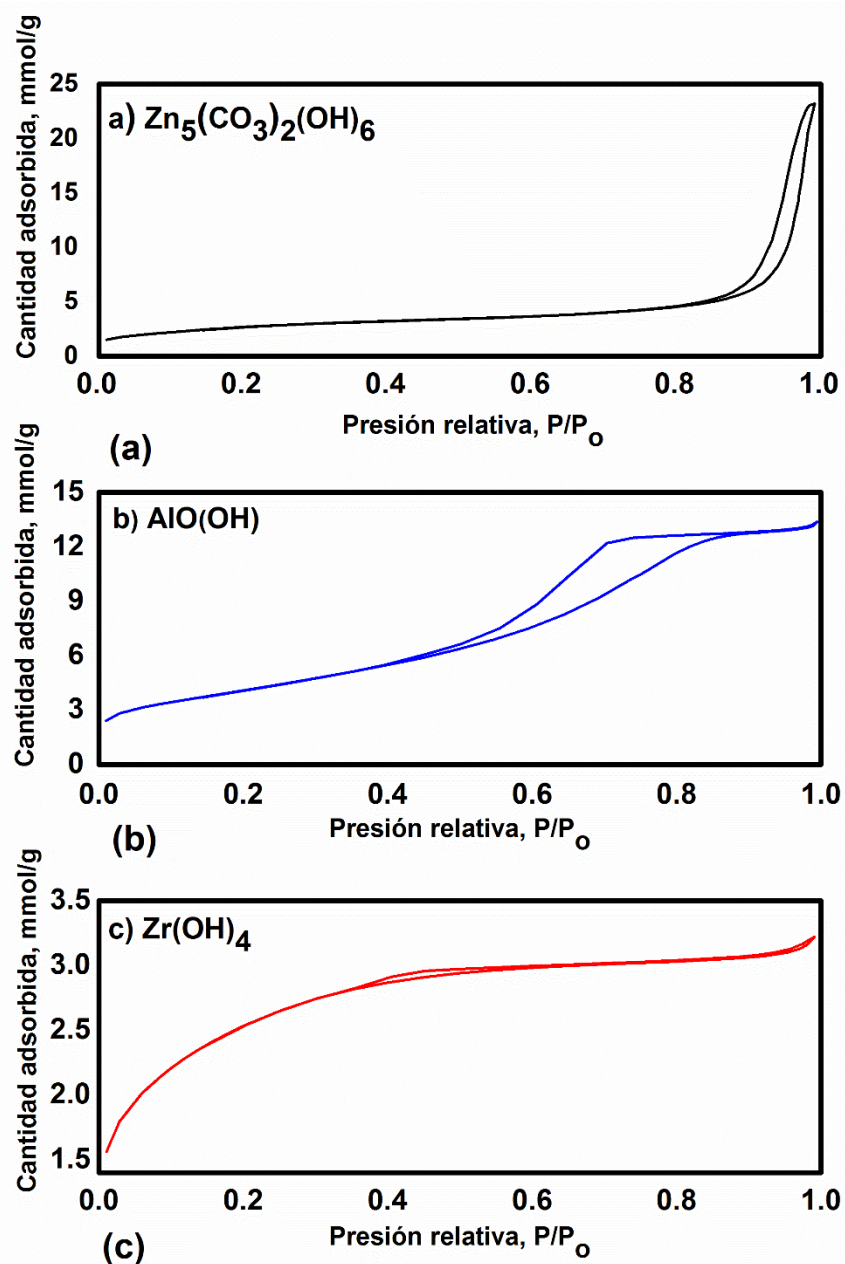
muestra los valores estimados de los parámetros de red “a” y “c”, indicando el incremento del parámetro de red “a” al aumentar la relación Zr/Al, lo cual se atribuye a la sustitución isomórfica de los iones  $\text{Al}^{+3}$  (0.53 Å) por iones  $\text{Zr}^{+4}$  (0.72 Å) de mayor radio iónico (Das y col., 2004). De acuerdo con la literatura, el reemplazo de  $\text{Al}^{+3}$  por iones  $\text{Zr}^{+4}$  es más efectivo en hidrotalcitas ZnAl con una relación molar Zn/Al=2 debido al alto contenido de  $\text{Al}^{+3}$  (Koilaraj & Kannan; 2010). De manera similar, el valor de “c” se incrementa a medida que es mayor la relación molar Zr/Al, lo cual se relaciona con la mayor cantidad de grupos  $\text{CO}_3^{-2}$  requeridos para neutralizar la carga positiva (Velu y col., 1998; Seftel y col., 2008) de los nuevos iones  $\text{Zr}^{+4}$  incorporados a la estructura cristalina de la hidrotalcita ZnAl.

**Tabla 4.1 Parámetros de red de los materiales ZnAl-Zr(X)**

| Catalizador   | a, Å   | c, Å    |
|---------------|--------|---------|
| ZnAl-Zr(0.0)  | 2.9347 | 22.6732 |
| ZnAl-Zr(0.1)  | 2.9362 | 22.7521 |
| ZnAl-Zr(0.25) | 2.9367 | 22.7916 |

#### 4.1.2 Fisisorción de $\text{N}_2$

La Figura 4.2 muestra las isotermas de fisisorción de  $\text{N}_2$  de los precursores de Zn, Al y Zn. La Figura 4.2(a) muestra que la isoterma de la hidrocincita describe una histéresis del tipo III, la cual es característica de materiales de placas laminares. Lo anterior, obedece a la estructura de la hidrocincita, hecha de capas tetraédricas-octaédricas-tetraédricas que se mantienen unidas por moléculas distorsionadas de carbonatos (Sanna y col., 2015). La Figura 4.2(b) indica que la isoterma de la pseudoboehmita presenta 2 pasos en la rama de desorción (histéresis tipo II), lo que sugiere la presencia de mesoporos en forma de cuello de botella en este material. Adicionalmente, la Figura 4.2(c) presenta la isoterma del hidróxido de zirconio, señalando una histéresis del tipo IV, la cual también es atribuida a materiales de placas laminares con poros pequeños, lo cual corresponde a la estructura polimérica del hidróxido de zirconio, donde los átomos de zirconio son posicionados entre puentes de grupos hidroxilos y/o oxígeno; aunado a moléculas de agua coordinadas en su superficie (Sengupta y col., 2016).



**Figura 4.2** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de a) precursor de Zn, b) precursor de Al y c) precursor de Zr

El área específica exhibida por la hidrocincita (Tabla 4.2) es de 223 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro grande (18nm) como ha sido reportado previamente por Wang y col., (2014). En cuanto a los precursores de Al y Zn, éstos presentan un área superficial de 330 m<sup>2</sup>/g y 203 m<sup>2</sup>/g, respectivamente; que es un resultado común cuando se emplea el método de precipitación para la obtención de estos materiales (da Silva y col., 2002; Yang y col., 2012).

La Figura 4.3 muestra las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los catalizadores ZnAl-Zr(X), en donde todos los materiales presentan isothermas del tipo IV características de materiales mesoporosos, cuya histéresis del tipo III es típica para materiales compuestos de partículas laminares o de adsorbentes que poseen poros de placas laminares, como lo son las arcillas; siendo indicativo de una adecuada formación de la estructura laminar.

La porosidad generada en las hidrotalcitas que han sido calcinadas es debida a 2 diferentes procesos: 1) La porosidad intrapartícula se debe al proceso de “formación de cráteres” que ocurre durante la calcinación al perder su agua de cristalización, generando huecos (Sánchez-Cantú y col., 2010), 2) Las partículas de placas laminares colapsan tras la calcinación en forma desordenada, creando lo que se describe como una estructura de “casa de cartas” (Figura 4.4) típica de interacciones partícula esquina-cara (Gursky y col., 2006).

El área superficial de los materiales ZnAl-Zr(X) (Tabla 4.2) se incrementa cuando la relación molar Zr/Al aumenta, lo que involucra la disminución del diámetro de poro, este incremento en el área superficial se debe a la sustitución isomórfica de los iones  $Al^{+3}$  que son reemplazados por los iones  $Zr^{+4}$ , lo que conlleva a la deformación de la estructura tipo hidrotalcita (Koilaraj & Kannan., 2010).

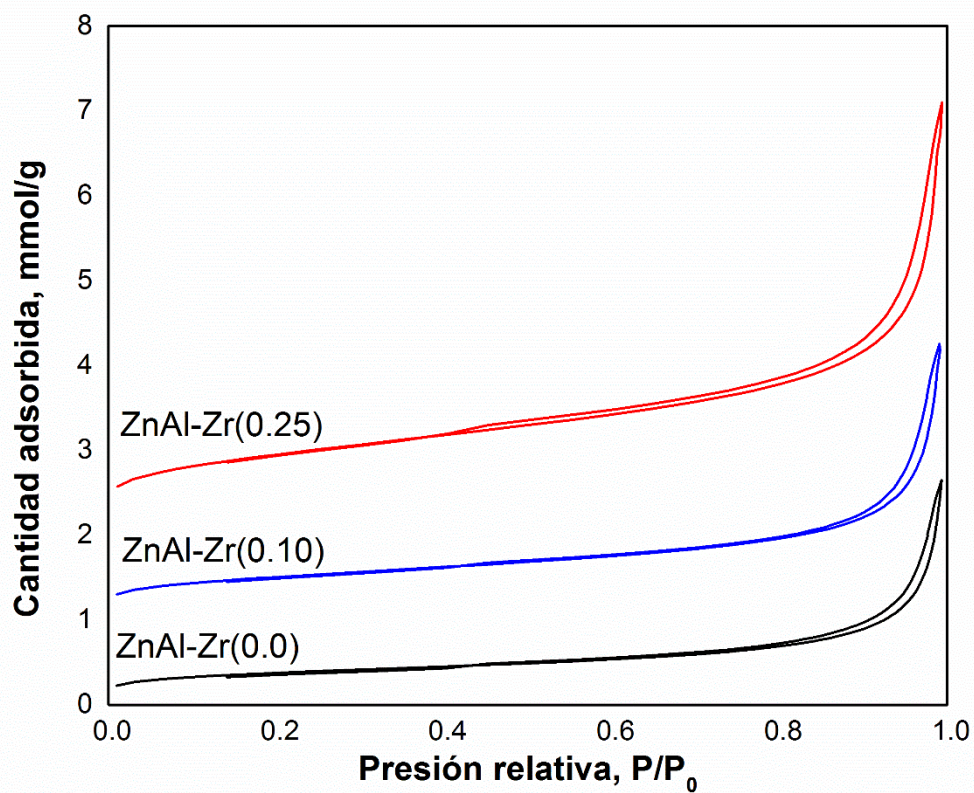


Figura 4.3 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de hidrotalcitas ZnAl-Zr(X)



Figura 4.4 Estructura esquemática de la “casa de cartas” (Gursky y col., 2006)

**Tabla 4.2 Propiedades texturales de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) y sus precursores**

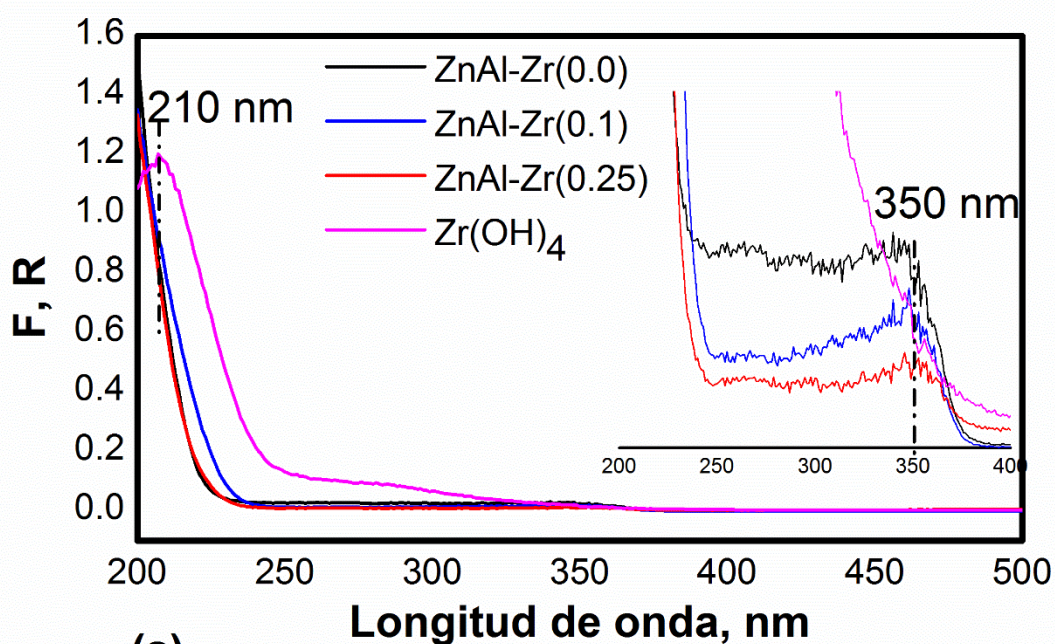
| <b>Catalizadores</b>                                              | <b>S<sub>BET</sub>, m<sup>2</sup>/g</b> | <b>D<sub>BJH</sub>, nm</b> |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|
| <b>Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub></b> | 223                                     | 18                         |
| <b>AlO(OH)</b>                                                    | 330                                     | 5                          |
| <b>Zr(OH)<sub>4</sub></b>                                         | 203                                     | 3                          |
| <b>ZnAl-Zr(0.0)</b>                                               | 30.1                                    | 15                         |
| <b>ZnAl-Zr(0.1)</b>                                               | 40.7                                    | 13                         |
| <b>ZnAl-Zr(0.25)</b>                                              | 76.2                                    | 10                         |

#### 4.1.3 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa

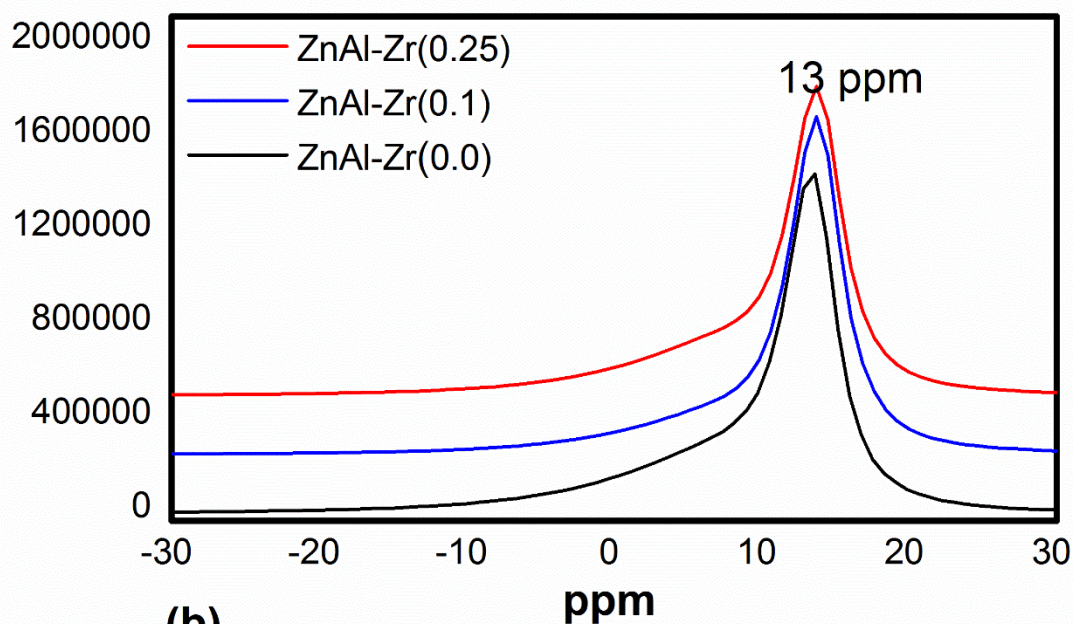
Los espectros UV-vis-DRS de los materiales ZnAl-Zr(X) (Figura 4.5(a)) muestran la adecuada incorporación del Zr<sup>+4</sup> en coordinación octaédrica debido a la ausencia de una banda ancha en 210 nm, la cual se relaciona a las transiciones de transferencia de carga de iones Zr<sup>+4</sup> aislados (Velu y col., 1998). Esta transición electrónica se observa claramente en el espectro UV-vis-DRS del precursor precipitado de Zr (Zr(OH)<sub>4</sub>). Además, una pequeña banda con máximo en 350 nm aparece en todas las muestras de ZnAl-Zr(X), la cual se atribuye a especies de Zn en forma de zincita (ZnO) (Wu y col., 2013).

#### 4.1.4 Resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup>Al

La Figura 4.5(b) presenta los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) sintetizadas, todas las muestras indican un pico intenso cercano a 0 ppm (~13 ppm), el cual se atribuye a aluminio en coordinación octaédrica (Al<sub>VI</sub>) (Valente y col., 2011; Álvarez y col., 2013) indicando una formación adecuada de la estructura tipo brucita lo cual concuerda con los resultados de DRX. Además, se observa un decremento en la intensidad del espectro a medida que la relación Zr/Al se incrementa, esto confirma que en los materiales ZnAl-Zr(X) el Al<sup>+3</sup> es sustituido por iones Zr<sup>+4</sup>.



(a)



(b)

Figura 4.5 Espectros de (a) UV-vis-DRS y (b) RMN de <sup>27</sup>Al de los materiales ZnAl-Zr(X)

Los resultados de caracterización de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) muestran que la incorporación de  $Zr^{+4}$  dentro de la estructura de la hidrotalcita ZnAl se efectúa por la sustitución de  $Al^{+3}$  por iones  $Zr^{+4}$ , obteniéndose materiales con una mayor área específica que su contraparte la hidrotalcita ZnAl-Zr(0.0).

#### 4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN

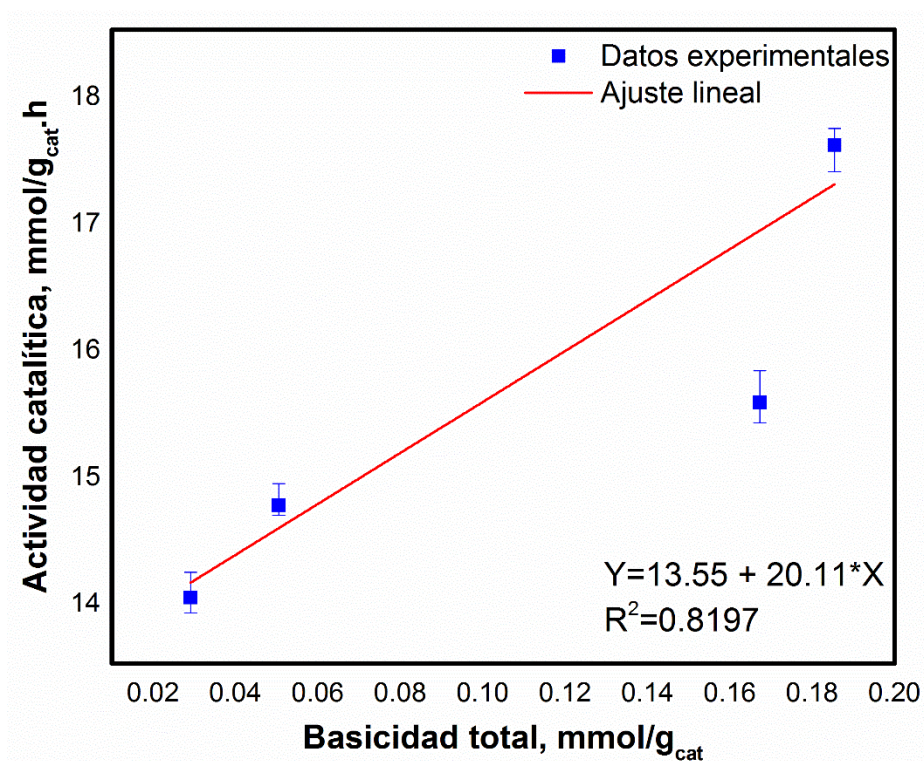
Generalmente, las hidrotalcitas al ser empleadas como catalizadores para la reacción de transesterificación de aceites vegetales, requieren ser activadas a aproximadamente 450°C para formar los correspondientes óxidos mixtos. No obstante, una baja temperatura de activación es deseable para evitar el colapso de la estructura de la hidrotalcita (300-500°C) lo que llevaría a la segregación de los correspondientes óxidos mixtos, afectando su estabilidad catalítica.

Por ello, varias porciones del material ZnAl-Zr(0.0) fueron activadas a 100, 150, 200 y 250 °C, para luego probar su desempeño catalítico en la transesterificación de aceite de soya. De acuerdo con la Tabla 4.3, la mayor actividad catalítica fue obtenida al activar el catalizador ZnAl-Zr a 200°C; lo anterior concuerda con la mayor basicidad determinada por titulación de la muestra. Encontrándose una buena relación entre la basicidad total del catalizador ZnAl-Zr(0.0) activado a diferentes temperaturas con su actividad catalítica en la reacción de transesterificación (Figura 4.6). Este comportamiento indica que el rendimiento<sup>17</sup> a FAMES obtenido por el material ZnAl-Zr(0.0) depende principalmente de sus propiedades básicas moduladas por la temperatura de activación.

**Tabla 4.3 Basicidad total y actividad catalítica de ZnAl-Zr(0.0) a diferente temperatura de activación**

| Temperatura, °C | Actividad catalítica,<br>mmol/g <sub>cat.</sub> h | Basicidad total,<br>mmol/g | Basicidad<br>soluble, mmol/g |
|-----------------|---------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 100             | 14.02                                             | 0.0291                     | 0.0096                       |
| 150             | 14.75                                             | 0.0505                     | 0.0168                       |
| 200             | 17.59                                             | 0.1854                     | 0.0178                       |
| 250             | 15.56                                             | 0.1673                     | 0.0281                       |

<sup>17</sup> El rendimiento porcentual a FAMES se definió como: % Rendimiento =  $(3n_{FAME})/(n_{TG}) \cdot 100$ , donde n indica número de moles.

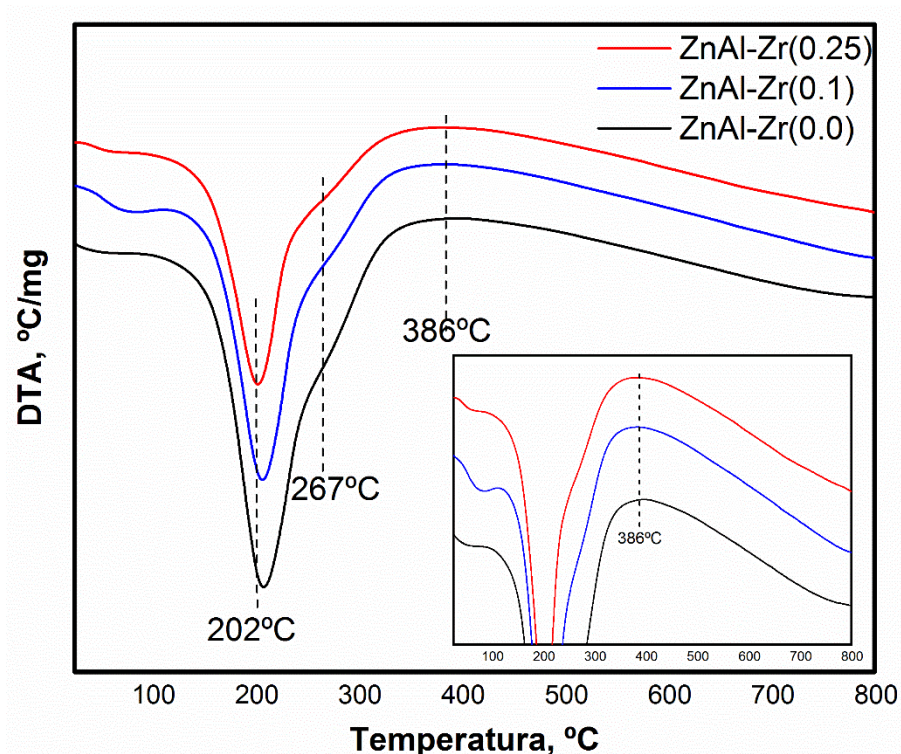


**Figura 4.6 Correlación de basicidad total vs actividad catalítica**

#### 4.2.1 Análisis TGA-DTA

La Figura 4.7 muestra las curvas de DTA de los materiales ZnAl-Zr(X). Identificándose tres pérdida de peso, la primera asociada al proceso de deshidratación por la pérdida de agua fisisorbida y agua interlaminar, a 208°C para el material ZnAl-Zr(0.0) y en 202°C para la muestra ZnAl-Zr(0.25). La segunda pérdida de peso se atribuye a la descomposición de carbonatos, en aproximadamente 262°C y 267°C para el catalizador ZnAl-Zr(0.0) y ZnAl-Zr(0.25), respectivamente, indicando una basicidad superior para este último material debido a su mayor retención de grupos carbonatos. La última pérdida de peso corresponde a la descomposición de la estructura tipo brucita (López y col., 1997) a 395°C para el ZnAl-Zr(0.0) y 386°C para ZnAl-Zr(0.25). Además, la intensidad de las curvas (pérdida de peso) de DTA disminuye cuando la relación molar Zr/Al de los catalizadores aumenta de 0 a 0.25, lo que denota la fuerte interacción entre las capas tipo brucita con la capa interlaminar al incorporarse el  $Zr^{+4}$  (Velu y col., 1998). Asimismo, la Figura 4.7 muestra un comportamiento similar en los perfiles de DTA del material ZnAl-Zr(0.0) y los catalizadores ZnAl-Zr(X), por lo tanto, es de esperarse que el efecto de la

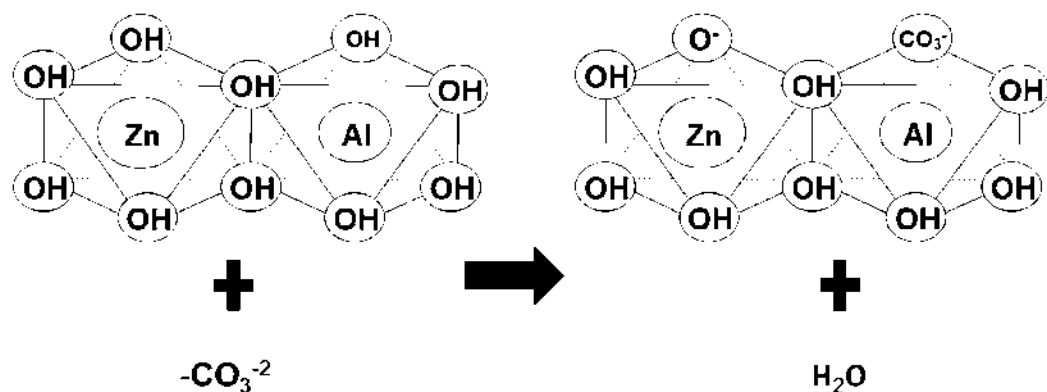
temperatura de activación en los catalizadores que contienen Zr sea similar a la del material ZnAl sin zirconio.



**Figura 4.7** Curvas DTA de los materiales ZnAl-Zr(X)

#### 4.2.2 DRX de ZnAl-Zr(0.0) activado a diferentes temperaturas

Los difractogramas del catalizador ZnAl-Zr(0.0) activado a 100 y 150°C (Figura 4.8(a)) indica una disminución de la intensidad de los principales picos de difracción típicos de la hidrotalcita, lo cual refleja el proceso de deshidratación a la cual es sometida la muestra. Mientras que la Figura 4.8(b) presenta los difractogramas del material ZnAl-Zr(0.0) calentado a 200 y 250°C, éstos evidencian el proceso de deshidratación y además, un posible injerto (Esquema 4.1) de los aniones carbonatos en las capas del material ZnAl-Zr(0.0) (Vaysse y col., 2001).

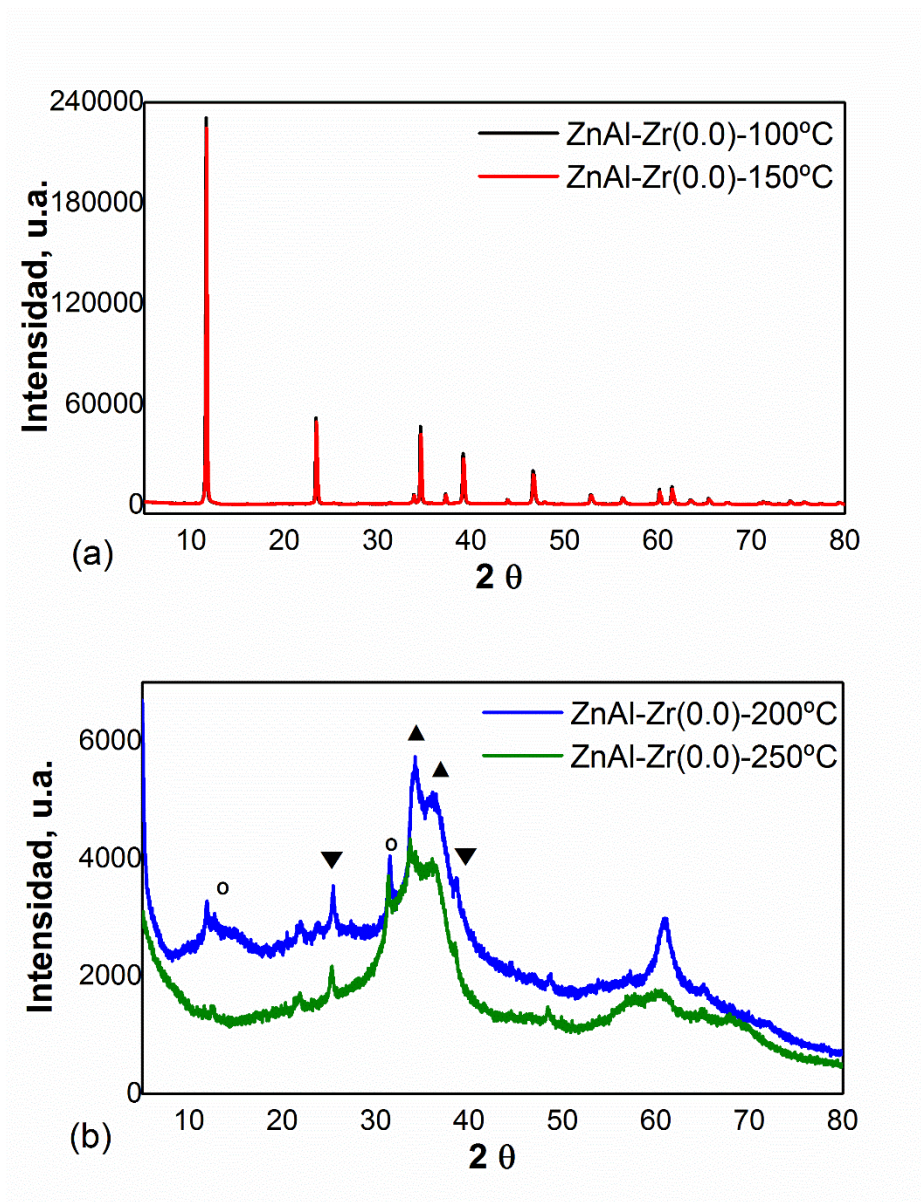


**Esquema 4.1 Injerto de grupos carbonato en hidrotalcitas ZnAl**

La presencia de la zincita (ZnO) (PDF 01-089-1397), hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) (PDF 19-1458) y carbonato de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ) (PDF 03-0774) en las muestras de ZnAl-Zr(0.0) activadas a 200°C y 250°C concuerda con el posible injerto de los aniones carbonato en la capa tipo brucita, al reemplazar a un grupo hidroxilo que ha sido eliminado en forma de agua por el proceso de deshidroxilación de la hidrotalcita, generándose pares ácido-base de Lewis ( $\text{M-O}^-$ ). Además, se observa que a 250°C las señales típicas de las hidrotalcitas en  $2\theta = 11.6$  y  $60.1^\circ$  han desaparecido por completo, en tanto que a 200°C aún persisten.

Por otro lado, la zincita es reconocida como la fase activa en la transesterificación de aceite de soya con metanol (Moraes y col., 2014), dicha fase es producto del calentamiento de la hidrotalcita ZnAl. Este compuesto aparece como una banda ancha en los difractogramas de las hidrotalcitas calentadas a 200°C, mientras que a 300°C las difracciones típicas de las hidrotalcitas prácticamente desaparecen, permaneciendo sólo los picos correspondientes a la zincita (Jiang y col., 2010).

Por tanto, de acuerdo con el análisis de las curvas de DTA una temperatura de activación de 200°C ocasiona principalmente la deshidratación y deshidroxilación de los materiales ZnAl-Zr(X), permitiendo una mejor accesibilidad a sitios básicos de Brønsted ( $^-\text{OH}$ ) y la formación de pares ácido-base de Lewis ( $\text{M-O}^-$ ) (Cavani y col., 1991; Liu y col, 2014a). Además, el patrón de DRX del material ZnAl-Zr(0.0)-200°C denota el proceso descarbonatación con la disminución de las principales líneas de difracción de la hidrotalcita. Por ello, esta temperatura fue seleccionada para activar los materiales ZnAl-Zr(X) antes de ser empleados en los experimentos catalíticos.



**Figura 4.8 (a) Difractogramas del material ZnAl-Zr(0.0) activados a 100 y 150°C y (b) 200 y 250°C. Especies identificadas: ° hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ), ▼ carbonato de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ), ▲ zincita ( $\text{ZnO}$ )**

#### 4.3 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Zr.

En este apartado, primero se discute las nuevas propiedades básicas que se obtienen al incorporar Zr a la hidrotalcita ZnAl y su respectivo rendimiento de reacción. Luego, se continúa con el análisis de la estructura cristalina y química de los materiales ZnAl-Zr(X) al ser activados a

200°C. Se prosigue con el cálculo de las constantes cinéticas de reacción y el estudio de la estabilidad catalítica con el material que presentó mayor actividad catalítica.

#### 4.3.1 FT-IR de metanol adsorbido en catalizadores ZnAl-Zr(X).

Uno de los pasos que involucra la catálisis heterogénea es la adsorción de uno de los reactivos en la superficie catalítica. Así, mediante FT-IR se puede estudiar la interacción entre el metanol y los sitios básicos del catalizador a la temperatura de reacción, entendiéndose por interacción a los diferentes modos vibracionales de la molécula de metanol con sitios básicos correspondientes a Zn y a Al.

La Figura 4.9 muestra los espectros de FT-IR de metanol adsorbido en los materiales ZnAl-Zr(X) activados a 200°C, permitiendo su contacto a temperatura ambiente ( $T_{amb}$  sev) y después de degasificación a 200°C ( $T=200^{\circ}\text{C}$  ev). Una banda inversa en  $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la perturbación de grupos hidroxilo de alúmina por la adsorción de metanol (Busca y col., 1985); persistiendo incluso a  $T=200^{\circ}\text{C}$  ev en el material ZnAl-Zr(0.25). En la región de estiramiento C-H se tiene la presencia de dos bandas localizadas en  $\sim 2940\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 2820\text{ cm}^{-1}$  asignadas a vibraciones de estiramiento C-H de la molécula de metanol adsorbida (Riva y col., 1988). Después de degasificación a 200°C se encuentran bandas características en  $\sim 1610$ ,  $\sim 1590$ ,  $\sim 1450$  y  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ , indicando la adsorción de grupos formiato, producto de la descomposición de metanol, mediante puente de hidrógeno con los sitios básicos del Zn (Riva y col., 1988; Chauvin y col, 1990).

Debido a la interacción de moléculas de metanol con la superficie de los materiales calcinados, se tienen dos tipos de grupos metoxilo superficiales con bandas en  $\sim 1088$  y  $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de estiramiento C-O. La banda en  $1188\text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo de deformación por balanceo del grupo metilo (Montanari y col., 2010). Como comparación, el estiramiento del enlace C-O en grupos metoxilo en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se ubica en  $1095\text{ cm}^{-1}$  y en sistemas ZnO se ubica entre  $1080$  and  $1050\text{ cm}^{-1}$  (Montanari y col., 2010). El catalizador ZnAl-Zr(0.0) presenta bandas más intensas propias de sitios básicos de Zn ( $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, al aumentar la cantidad incorporada de Zr, la intensidad de dichas bandas disminuye, mientras que la intensidad de la banda correspondiente a deformación o estiramiento de Al-O-Al se incrementa ( $1095\text{ cm}^{-1}$ ); así como la intensidad de la banda inversa correspondiente a  $\text{-OH's}$  ocupados por la adsorción de metanol ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ), denotando que la adición de Zr en la estructura de la hidrotalcita principalmente mejora las propiedades básica de los iones  $\text{Al}^{+3}$ , lo cual concuerda con el análisis

de fisisorción de  $N_2$ , sugiriendo el reemplazo de los iones  $Al^{+3}$  por  $Zr^{+4}$  (Velu y col., 1998; Tichit y col., 2002; Koilraj & Kannan; 2010).

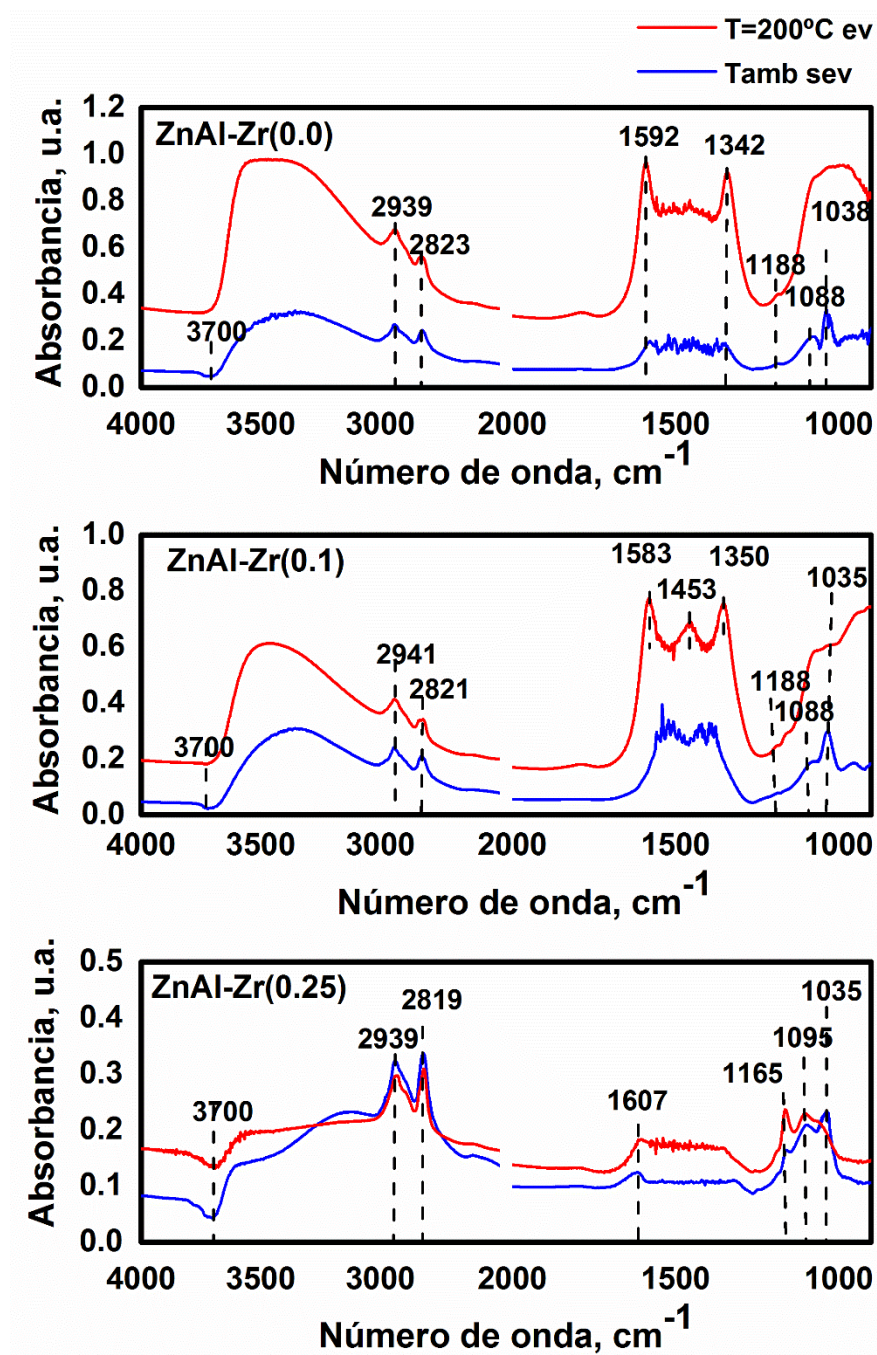


Figura 4.9 Espectros FT-IR de los catalizadores ZnAl-Zr(X) con metanol adsorbido a temperatura ambiente (Tamb sev) y T=200°C evacuado (T=200°C ev)

#### 4.3.2 Basicidad y rendimiento de catalizadores ZnAl-Zr(X)

Se realizó la cuantificación de la basicidad total (sitios de Brönsted y de Lewis) de las hidrotalcitas y de sus precursores luego de activación a 200°C, mediante titulación con ácido benzoico. El objetivo fue medir de manera sencilla y rápida la basicidad inherente a cada material y asociar dichos resultados con el rendimiento obtenido por cada uno de ellos en la reacción de transesterificación.

La Tabla 4.4 muestra los valores correspondientes a la fuerza y cuantificación de la basicidad total de los materiales ZnAl-Zr(X) y sus precursores precipitados, además del rendimiento obtenido a FAMEs empleando 2 h como tiempo de reacción. De acuerdo con la Tabla 4.4 la pseudoboehmita (AlO(OH)) posee sitios básicos de menor fuerza que la hidrocincita y el hidróxido de zirconio, este resultado concuerda con el bajo rendimiento obtenido a metil ésteres (0.5%). El hidróxido de zirconio tiene la misma fuerza básica que la hidrocincita, pero con una concentración de sitios básicos 16 veces menor en comparación con la hidrocincita. No obstante, nos existe una diferencia apreciable entre el rendimiento que presenta la hidrocincita (47.8%) y el hidróxido de zirconio (33.7%). Posiblemente esto se deba a la mayor accesibilidad de los grupos –OH en la estructura amorfa del hidróxido de zirconio, en comparación con la estructura cristalina de la hidrocincita. Además de la formación, de pares ácido-base de Lewis (M-O<sup>-</sup>) luego de deshidratar al precursor de Zr a 200°C.

Los resultados de los materiales ZnAl-Zr(X) (Tabla 4.4) indica que a medida que incrementa la relación Zr/Al(X) se mejora el rendimiento porcentual de metil ésteres de un 68.3% hasta un 82.0% para el material ZnAl-Zr(0.25); lo cual esta de acuerdo con su mayor basicidad total.

Por otro lado, también se realizaron experimentos catalíticos con materiales que contaban con una relación molar de Zn/Al=4 y las mismas relaciones de Zr/Al que en el presente estudio se mencionan. No obstante, se obtuvo un rendimiento del 82.7 % para el material ZnAl(4)-Zr(0.0), se observó que al añadir Zr sólo se generó una ligera mejoría en el rendimiento del catalizador ZnAl(4)-Zr(0.1) (85.4%); representando sólo un 3.4% mayor al obtenido por el material ZnAl-Zr(0.25). Incluso al agregar una mayor cantidad de Zr, el rendimiento del material ZnAl(4)-Zr(0.25) cayó a un 78%; lo cual se atribuyó a que el menor contenido de Al en la relación Zn/Al=4 limita la adecuada incorporación del Zr a la estructura hidrotalcita, como se ha reportado

previamente (Koilaraj & Kannan; 2010). Por tanto, en el presente estudio se fijó la relación molar Zn/Al a 2.

**Tabla 4.4 Basicidad y rendimiento de FAMEs de ZnAl-Zr(X) y de sus precursores**

| Catalizador          | Basicidad total,<br>mmol/g | Fuerza básica    | Rendimiento de FAMEs,<br>% |
|----------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|
| ZnAl-Zr(0.0)         | 0.1854                     | $8.2 < pK < 15$  | 68.3                       |
| ZnAl-Zr(0.10)        | 0.3611                     | $8.2 < pK < 15$  | 79.1                       |
| ZnAl-Zr(0.25)        | 0.4260                     | $8.2 < pK < 15$  | 82.1                       |
| $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ | 2.2484                     | $8.2 < pK < 15$  | 47.8                       |
| AlO(OH)              | 0.6799                     | $7.2 < pK < 8.2$ | 0.5                        |
| Zr(OH) <sub>4</sub>  | 0.1389                     | $8.2 < pK < 15$  | 33.7                       |

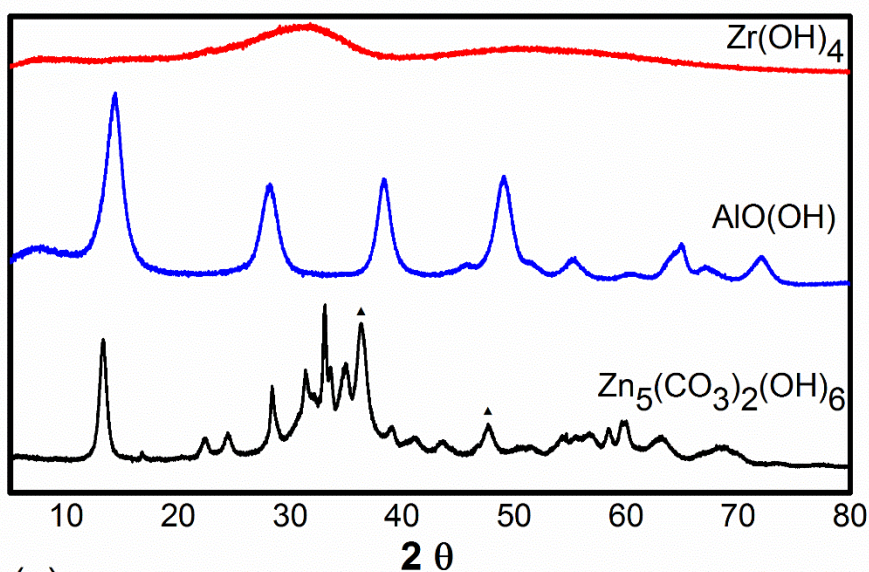
#### 4.3.3 DRX de los catalizadores ZnAl-Zr(X) y sus precursores activados.

La Figura 4.10(a) exhibe los patrones de difracción de rayos X de los precursores de Zn, Al y Zr luego de ser calentados a 200°C, donde únicamente el precursor de Zn sufre un pequeño cambio en sus estructura cristalina, dando lugar a un pequeño incremento en la presencia de la fase zincita, que proviene de la eliminación de las moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, cuando la estructura de la  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  es calentada a 200°C (Wang y col., 2014).

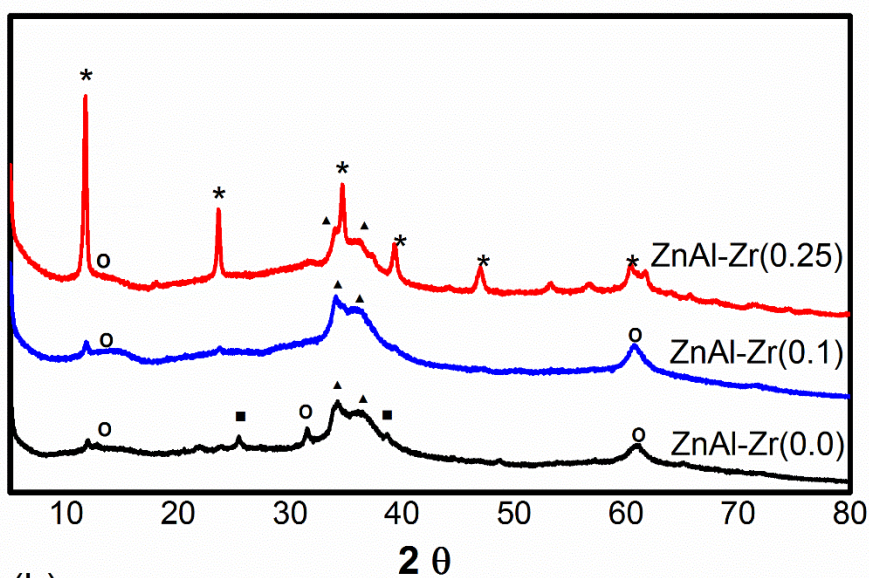
Los difractogramas de los materiales ZnAl-Zr(X) activados a 200°C (Figura 4.10 (b)), indican la pérdida de agua de la zona interlamina y de grupos carbonatos, generando una disminución de los picos característicos de la hidrotalcita. No obstante, dichas líneas de difracción se mantienen en el material ZnAl-Zr(0.25) lo cual se relaciona a la retención de grupos carbonatos debido a sus fuertes sitios básicos, lo que concuerda con el análisis de TGA-DTA. Asimismo, todas las muestras de ZnAl-Zr(X) poseen una banda ancha en  $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$  indicando la presencia de la fase zincita (ZnO, PDF 01-089-1397) Mientras que la hidrocincita se identifica como una banda ancha en  $2\theta = 13.07^\circ$  y un pico en  $60.67^\circ$  ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ , PDF 19-1458). Esta última es el precursor de la zincita, ya que cuando la hidrocincita es calentada a 200° C ésta es parcialmente

descompuesta en ZnO (Sanna y col., 2015), tal como se muestra en la Figura 4.10(a). Por lo tanto, una mezcla de las fases hidrotalcitas, zincita e hidrocincita es un parámetro clave en el desempeño catalítico de los materiales ZnAl-Zr(X) calentados a 200°C.

Por otro lado, se observaron picos de difracción en  $2\theta=25.5^\circ$  and  $38.9^\circ$  para la muestra ZnAl-Zr(0.0) correspondientes a  $\text{ZnCO}_3$  (PDF 03-0774), indicando una segregación parcial de este material como resultado del tratamiento térmico a 200°C.



(a)



(b)

**Figura 4.10 Difractogramas de los (a) precursores y (b) materiales ZnAl-Zr(0.0) activados a 200°C. Especies identificadas:  $\blacksquare$  Carbonato de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ),  $\blacktriangle$  Zincita ( $\text{ZnO}$ ),  $\circ$  Hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ), \*Hidrotalcita**

#### 4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^{27}\text{Al}$

Esta técnica de caracterización se efectuó para analizar los cambios en la química de coordinación del catión de  $\text{Al}^{3+}$  en los catalizadores  $\text{ZnAl-Zr(X)}$  cuando son activados a 200 °C. Los diferentes tipos de coordinación del Al encontrados nos permiten describir los probables cambios físicos a los que se somete el material tipo hidrotalcita; así como la basicidad asociada a cada tipo de coordinación del aluminio.

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales  $\text{ZnAl-Zr(X)}$  activados a 200°C (Figura 4.11) exhiben dos picos importantes, el primero con un desplazamiento químico cercano a 10 ppm y asignado a especies en coordinación octaédrica ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ); en tanto que la segunda cercana a 70 ppm se relacionan a aluminio en coordinación tetraédrica (Álvarez y col., 2013). Sin embargo, no está resuelta la línea base de estos picos, por lo que se les realizó una deconvolución Lorentziana para distinguir la posible formación de aluminio en coordinación pentaédrica ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ); cuya aparición ha sido previamente reportada cuando hidrotalcitas de ZnAl, que contiene aniones carbonatos o sulfatos en la zona interlamina, sufren tratamiento térmico (Velu y col., 1997). Es importante mencionar que el  $\text{Al}^{\text{V}}$  es un aluminio distorsionado con una coordinación hacia el oxígeno fuertemente perturbada que puede fácilmente transformarse en  $\text{Al}^{\text{IV}}$  o  $\text{Al}^{\text{VI}}$  y se asocia con sitios ácidos de tipo Lewis (Chen y col., 1992). Además, este  $\text{Al}^{\text{V}}$  se atribuye a defectos de oxígenos producidos durante el proceso de deshidroxilación, donde algunos  $\text{Al}^{\text{VI}}$  son convertidos en  $\text{Al}^{\text{IV}}$  generándose vacancias de oxígeno y, por tanto, sitios coordinativamente insaturados de aluminio (Álvarez y col., 2013; Coster & Fripiatt, 1993).

La Tabla 4.5 indica la posición y abundancia relativa de cada posible coordinación del aluminio en los catalizadores  $\text{ZnAl-Zr(X)}$ . Inicialmente, las hidrotalcitas  $\text{ZnAl-Zr(X)}$  poseen aluminio en coordinación octaédrica (Figura 4.5(b)), representativa de la estructura de la hidrotalcita. Cuando los materiales  $\text{ZnAl-Zr(X)}$  son activados a 200°C ocurren los procesos de deshidratación y deshidroxilación como se observa en la curvas de DTA (Figura 4.7) obteniéndose aluminio en coordinación tetraédrica y pentaédrica, respectivamente. Además, el  $\text{Al}^{\text{V}}$  puede formarse cuando los iones carbonato son descompuestos con iones metálicos en la capa tipo brucita (Velu y col., 1997). De acuerdo con los resultados de la Tabla 4.5 cuando la relación molar de  $\text{Zr/Al}$  aumenta de 0 a 0.25, el aluminio en coordinación octaédrica fácilmente cambia a coordinación

tetraédrica o pentaédrica, incrementándose por tanto la población de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  en un 5.8% y 11.4%, respectivamente.

Este incremento en la población de  $\text{Al}^{\text{V}}$  genera vacancias de oxígeno donde la densidad electrónica es mayor que la encontrada en  $\text{Al}^{\text{IV}}$  coordinado a cuatro oxígenos (Wang y col., 1999). Por lo tanto, el  $\text{Al}^{\text{IV}}$  relacionado a especies  $\text{Al}(\text{OH})_3$  posee un carácter más ácido que el  $\text{Al}^{\text{V}}$ ; y por ende, los oxígenos coordinados a éste son más básicos. Por lo que, una mayor abundancia relativa de  $\text{Al}^{\text{V}}$  favorece la reacción de transesterificación con el catalizador  $\text{ZnAl-Zr}(0.25)$ , obteniendo un rendimiento de FAMEs de hasta un 82.1%.

**Tabla 4.5 Abundancia y coordinación de Al en catalizadores  $\text{ZnAl-Zr}(\text{X})$  a 200°C**

| Catalizador            | Desplazamiento químico, ppm |             |             | Abundancia relativa, % |             |             |
|------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|-------------|
|                        | Octaédrico                  | Pentaédrico | Tetraédrico | Octaédrico             | Pentaédrico | Tetraédrico |
| $\text{ZnAl-Zr}(0.0)$  | 8.5                         | 59.1        | 71.7        | 68.0                   | 17.7        | 14.3        |
| $\text{ZnAl-Zr}(0.1)$  | 8.5                         | 55.8        | 71.2        | 53.3                   | 27.4        | 19.3        |
| $\text{ZnAl-Zr}(0.25)$ | 7.7                         | 55.9        | 71.2        | 50.7                   | 29.1        | 20.2        |

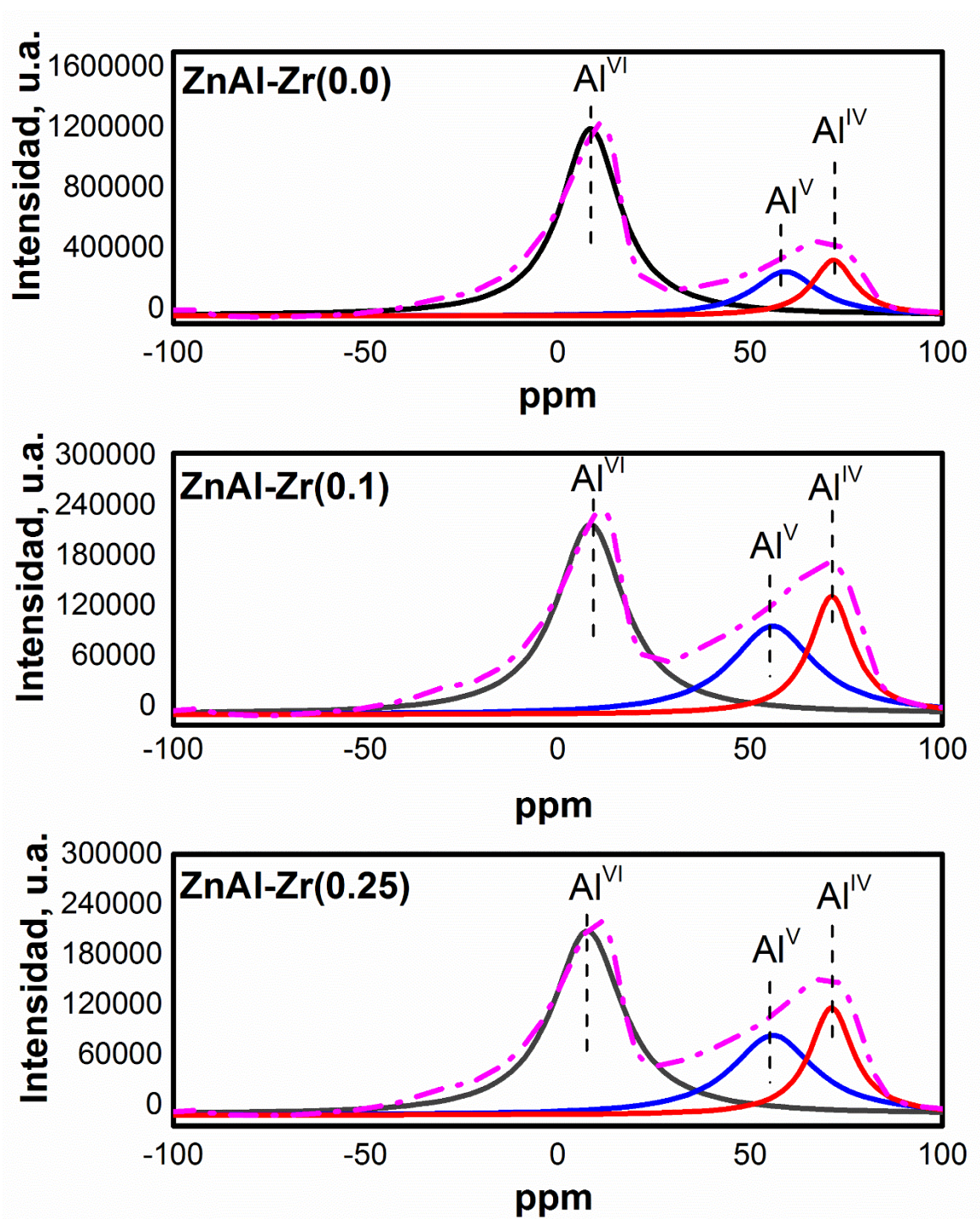


Figura 4.11 Deconvolución de los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales ZnAl-Zr(X) a 200°C

#### 4.3.5 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

La caracterización por XPS permite estudiar el entorno químico y estado de oxidación de cada uno de los elementos que conforman una muestra. En el caso de las hidrotalcitas, el estudio de los elementos oxígeno y carbono nos darán un amplio panorama sobre las especies formadas cuando los materiales ZnAl-Zr(X) son calentados a 200°C.

La Figura 4.12 (a) muestra el espectro de búsqueda de la muestra ZnAl-Zr(0.25) cuando se calienta a 200°C, indicando las emisiones de sus elementos correspondiente Zn, Al, Zr, O y C. Los espectros de alta resolución de XPS de O1s y su correspondiente deconvolución (Figura 4.12(b), ver apéndice A.2) exhibe que el entorno químico del O1s se conforma por 3 picos, el primero centrado en una energía de enlace de ~531.4 eV; el cual se asocia a la presencia de sitios ácido-base de Lewis (M-O<sup>-</sup>), donde M puede ser Zn, Al o Zr; indicando la deshidroxilación parcial de las capas tipo brucita. Otro pico centrado en ~532.2 eV se asigna a la presencia de grupos M-OH, sitios básicos de Brönsted. La última banda en ~533.4 eV es atribuida a enlaces químicos de M-OCR, el cual puede ser formado por el proceso de deshidroxilación y el subsecuente injerto de grupos carbonato en la capa tipo brucita (Vaysse y col., 2001).

Esto último fue confirmado con la deconvolución del espectro de alta resolución de C1s (Figura 4.12(c)) formada por 5 picos. Los picos centrados en ~282.7 eV, ~283.1 eV y ~283.9 eV son asociados a carbono enlazado a Zr, Al y Zn a través de enlaces con oxígeno, respectivamente; lo que significa que en las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) activadas a 200°C existe la interacción entre un metal polarizado y carbonatos injertados, lo que está en línea con las señales en ~283.4 eV y ~283.7 eV reportadas en la base de datos NIST, correspondientes a la interacción entre moléculas orgánicas y metales como el Zn y el Al, respectivamente. Además, los picos centrados en ~284.6 eV y ~285.4 eV fueron asignados al enlace carbono-carbono y carbono-oxígeno, respectivamente. Este último, se asocia a carbonatos interactuando con los sitios básicos formados a 200°C en los catalizadores ZnAl-Zr(X).

Por lo tanto, la activación a 200 °C usada para los materiales ZnAl-Zr(X), provoca un colapso parcial de la estructura debido a la pérdida de agua fisisorbida, obteniéndose mayor accesibilidad a sitios básicos de Brönsted (M-OH). El agua es adicionalmente producida en la deshidroxilación parcial de la capas tipo brucita dando lugar a la formación de pares ácidos-base de Lewis (M-O<sup>-</sup>)

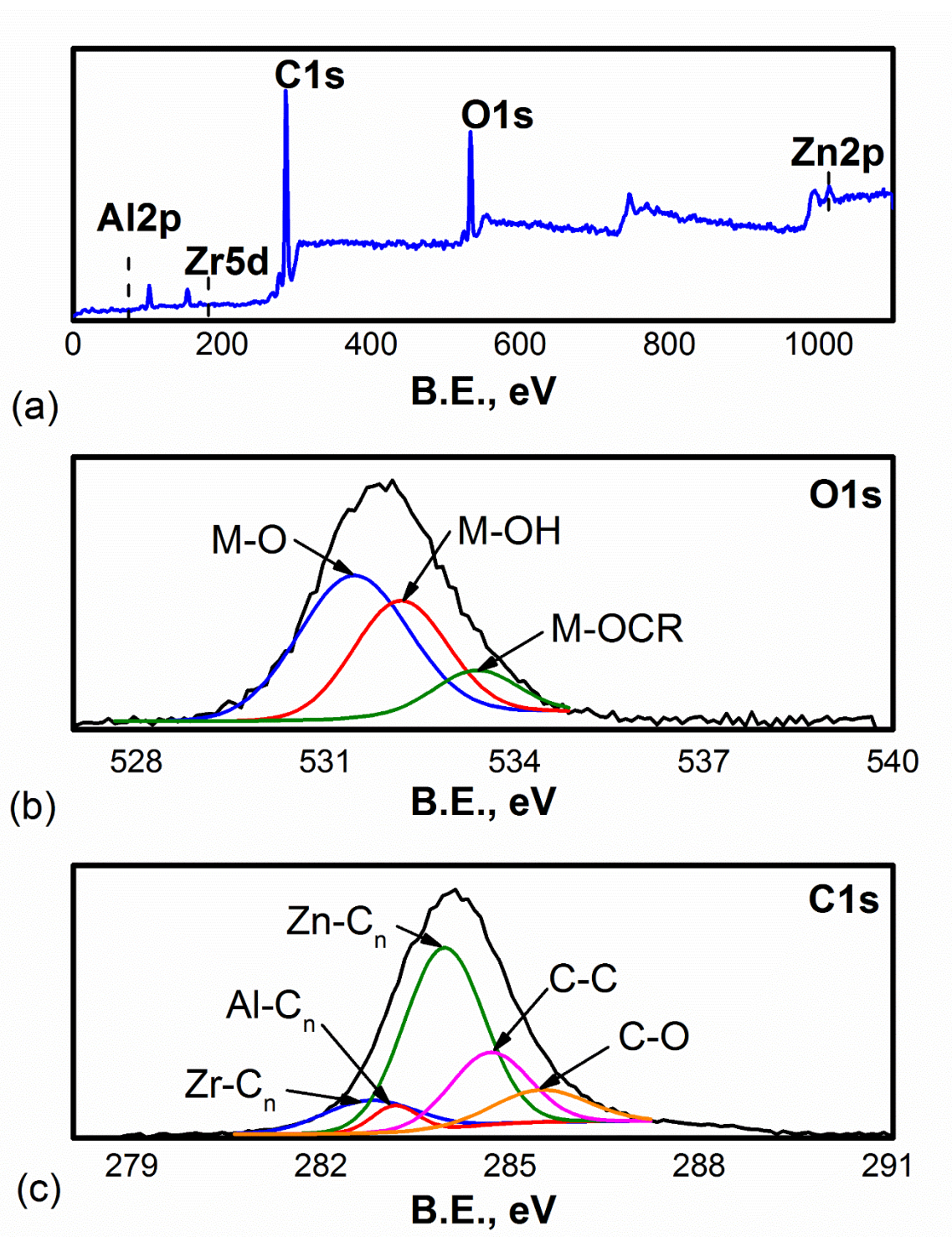


Figura 4.12 (a) Espectro de búsqueda y espectro amplio de (b) O1s y (c) C1s del catalizador ZnAl-Zr(0.25) activado a 200°C.

#### 4.3.6 Constantes cinéticas de los materiales ZnAl-Zr(X)

Se realizaron ensayos experimentales con cada uno de los catalizadores ZnAl-Zr(X) empleando una temperatura de calcinación y de reacción de 200°C, 3% p/p de catalizador, una relación molar CH<sub>3</sub>OH/Aceite de 30:1 y variando el tiempo de reacción: 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos (Figura 4.13 y ver apéndice A.3). Debido al exceso de metanol empleado, fue posible simplificar el esquema de reacción de la transesterificación, a una reacción irreversible, cuyo ajuste dio lugar a una ecuación de velocidad de pseudo primer orden con respecto a los triglicéridos (TG).

Es decir;



Donde G es el glicerol, y FAMEs son metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel), siendo la ecuación de velocidad de reacción:

$$-r_{\text{TG}} = kC_{\text{TG}} \quad (2)$$

La ecuación (2) al ser empleada en la ecuación de diseño de un reactor intermitente e integrando, da lugar a:

$$(N_{\text{TGo}}/W)(dx_{\text{TG}}/dt) = kC_{\text{TGo}}(1 - X_{\text{TG}}) \quad (3)$$

Los valores de las constantes específicas de reacción se presentan en la Figura 4.14, observándose que el valor de la constante cinética aumenta conforme se incrementa la relación Zr/Al. De esta forma, el catalizador ZnAl-Zr(0.25) presenta mayor actividad catalítica, lo cual se atribuye a su mayor área superficial, concentración de sitios básicos y menor pérdida parcial de la estructura tipo hidrotalcita luego de calcinación (DRX).

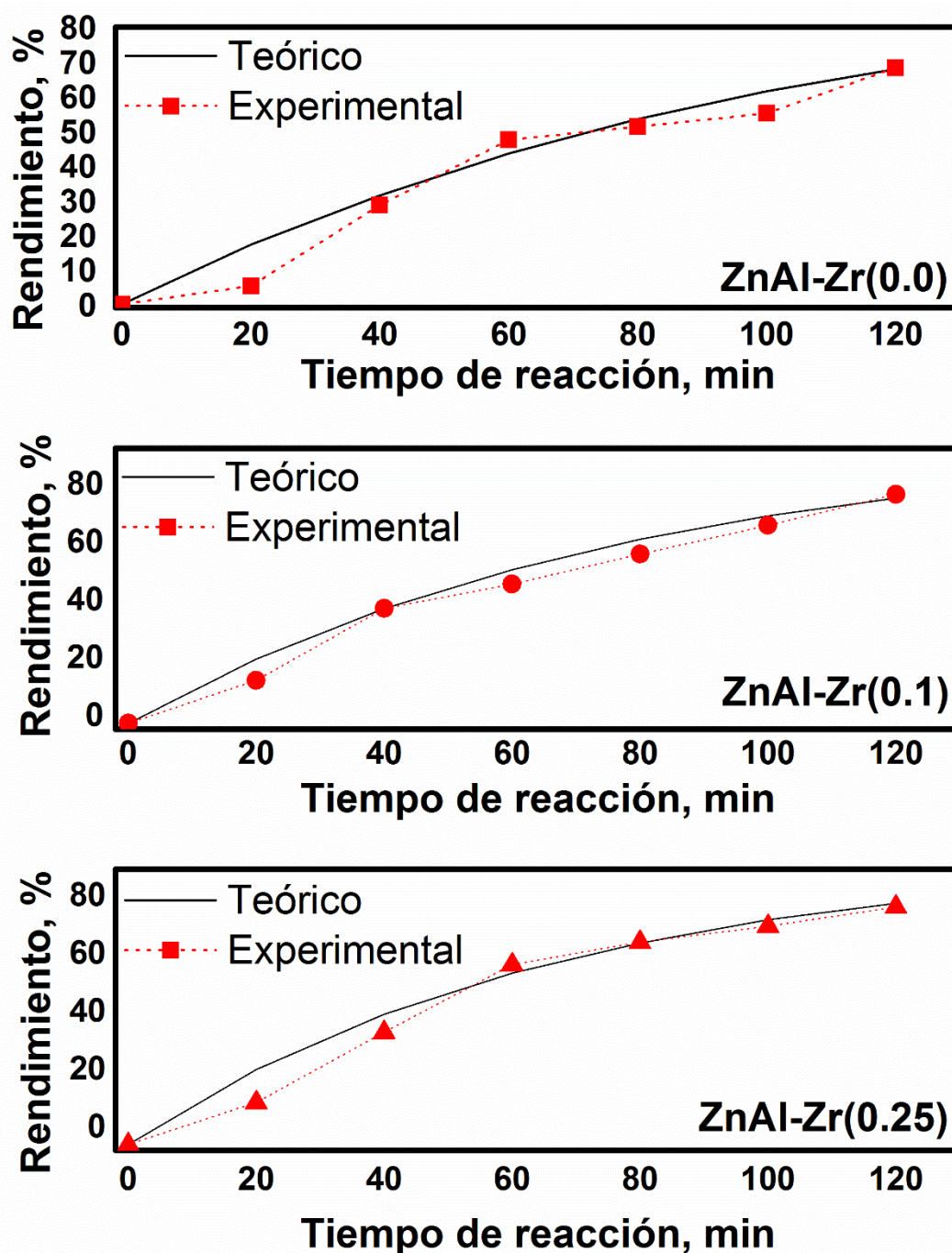
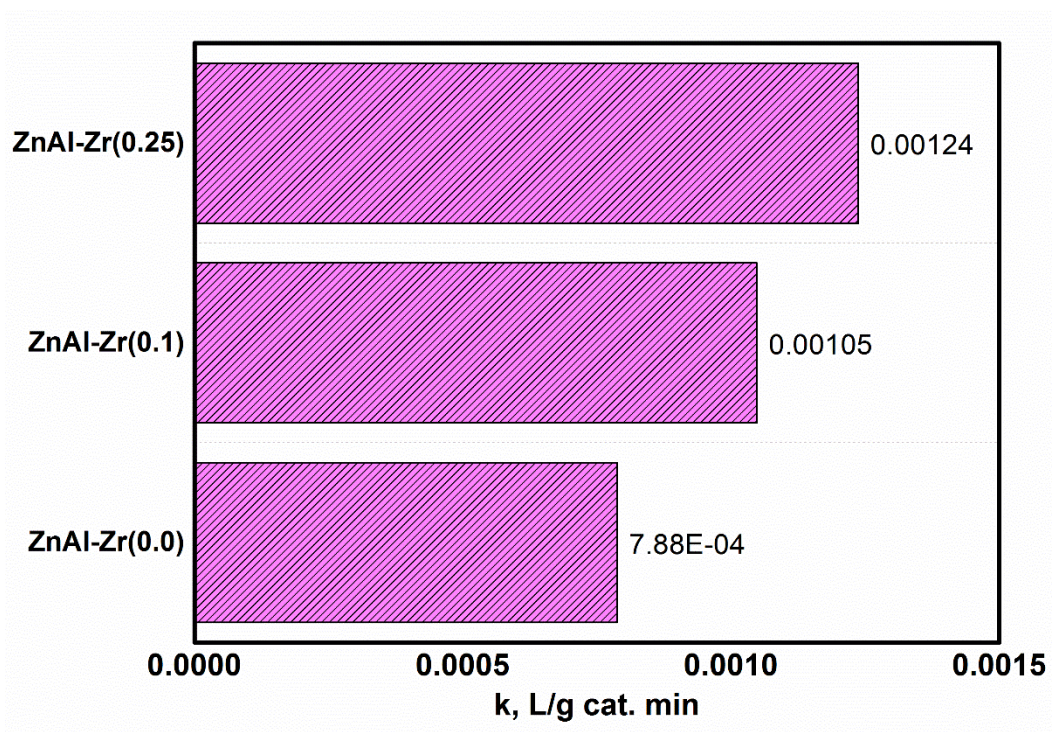


Figura 4.13 Rendimiento vs. Tiempo de reacción de los materiales ZnAl-Zr(X)



**Figura 4.14 Constante cinética de los materiales ZnAl-Zr(X)**

#### 4.3.7 Estabilidad catalítica del material ZnAl-Zr(0.25)

La Figura 4.15(a) muestra los difractogramas de DRX de los catalizadores ZnAl-Zr(X) recuperados luego de reacción y lavados con acetona para eliminar la mayor cantidad de restos de aceite. Estos difractogramas indican nuevamente la presencia de las fases zincita  $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$  e hidrocincita en  $2\theta = 60.4^\circ$ ; asimismo se observa en ZnAl-Zr(0.0) la presencia de  $\text{ZnCO}_3$  ( $2\theta = 25.5^\circ$  y  $38.9^\circ$ ), indicando cierta segregación del material.

Como el catalizador ZnAl-Zr(0.25) mostró las mejores propiedades físicoquímicas y catalíticas, éste fue elegido para realizar ciclos consecutivos de reacción y analizar la estabilidad catalítica del mismo. Para ello, después de reacción fue lavado con acetona y reutilizado en la transesterificación de aceite de soya, sin necesidad de volver a activar la muestra a  $200^\circ\text{C}$ . En la Figura 4.15(b) se muestra que el catalizador ZnAl-Zr(0.25) presentó una desactivación insignificante después de 5 ciclos de reacción consecutivos.

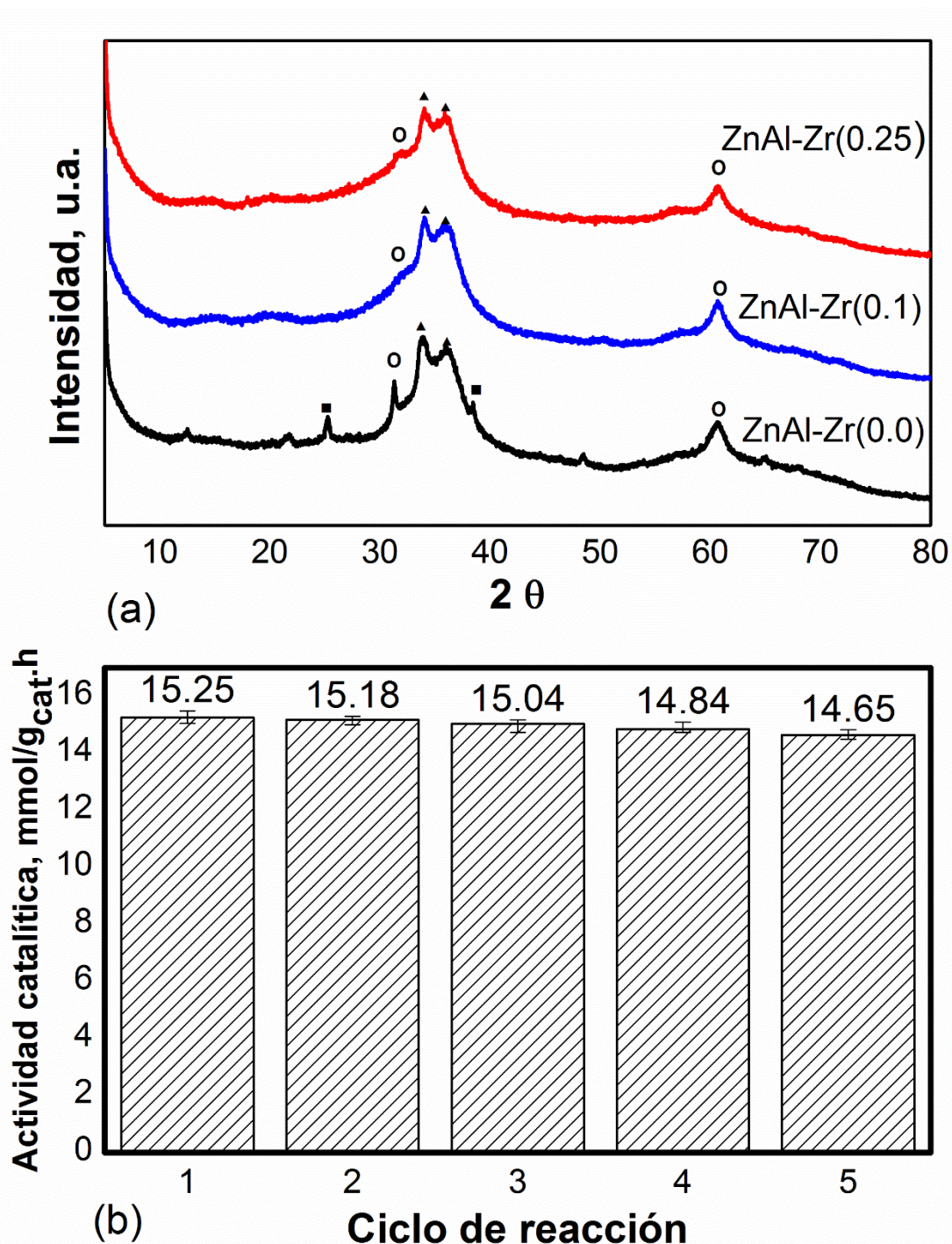


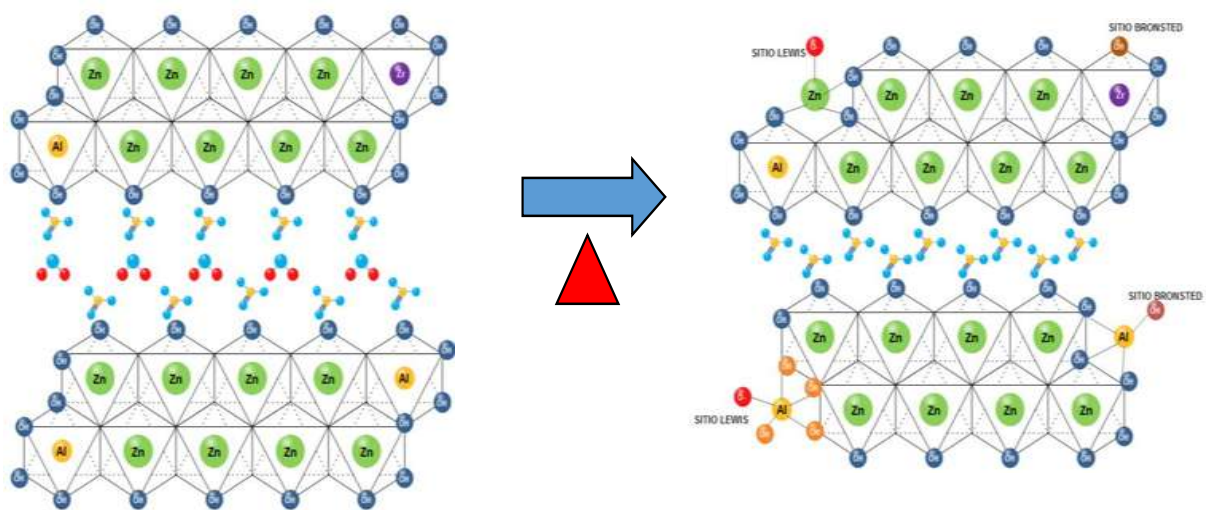
Figura 4.15 (a) DRX de los materiales ZnAl-Zr(X) luego de reacción, especies identificadas ■ Carbonato de zinc (ZnCO<sub>3</sub>), ▲ Zincita (ZnO), ° Hidrocincita (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), y (b) Ciclos consecutivos de reacción del material ZnAl-Zr(0.25)

#### 4.4 ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN

Se seleccionó una temperatura de activación de 200°C para los materiales ZnAl-Zr(X) para su empleo en todos los experimentos catalíticos. Así, el mayor rendimiento a metil ésteres a dicha temperatura responde a la mayor accesibilidad a sitios básicos débiles ( $-\text{OH}$ ) y de fuerza media ( $\text{M}-\text{O}^-$ ). Esto es de relevancia, ya que el metanol se adsorbe en los materiales hidrotalcita en forma de grupos metoxi a temperatura ambiente, no obstante, a partir de 140°C el metanol comienza a descomponerse. De acuerdo con Debecker y col., (2009), un grupo metoxi es más estable si se encuentra formando un puente con la superficie catalítica a si esta como un grupo metoxi terminal. Para que lo anterior suceda debe unirse preferentemente a sitios básicos de fuerza media ( $\text{M}-\text{O}^-$ ), de manera que el sitio básico de Lewis sustraiga el protón del metanol, y la carga del grupo metoxi sea estabilizado por el sitio ácido de Lewis (Liu y col., 2014a), para evitar de esta manera la descomposición del metanol.

##### 4.4.1 Cambios estructurales de la hidrotalcita

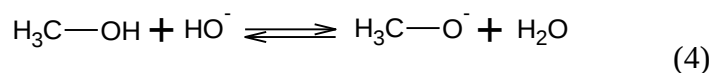
La configuración octaédrica de Zn en los catalizadores ZnAl-Zr(X) activados a 200°C, cambia a una configuración tetraédrica-octaédrica-tetraédrica intercalada con grupos  $^-\text{OH}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  lo que da lugar a la formación de la fase activa hidrocincita (Sanna y col., 2015), que precede a la fase activa zincita con coordinación tetraédrica (pares ácido-base de Lewis). La pérdida de agua fisisorbida y la deshidroxilación parcial de la estructura tipo brucita, provoca que una fracción de los hidroxicarbonatos de aluminio ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) cambia su coordinación a las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ , asociadas a sitios básicos de Brönsted y pares ácido-bases de Lewis. Adicionalmente, el Zr juega un papel clave en la abundancia relativa de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ , ya que su incorporación involucra la sustitución de iones  $\text{Al}^{+3}$ ; por lo tanto, una alta relación molar de Zr/Al favorece la presencia de aluminio tetraédrico y pentaédrico. Además, el Zr posee una electronegatividad de 1.33, menor que la del Al (1.61) y el Zn (1.65), implicando una alta densidad electrónica en los oxígenos vecinos ( $-\text{OH}$  o  $\text{Zr}-\text{O}^-$ ), y por tanto una mayor fuerza básica de Brönsted y Lewis; lo que explica la actividad catalítica mejorada que se obtiene con los catalizadores que contienen zirconio (Figura 4.16).



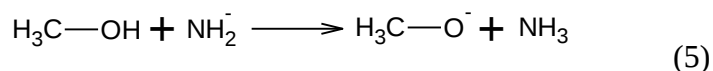
**Figura 4.16 Transformación de la hidrotalcita luego de activación**

#### 4.4.2 Generación y estabilización del grupo metoxi

Se sabe que la generación del grupo metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) mediante la sustracción de un protón del metanol, es un paso fundamental para efectuar la reacción de transesterificación en medio básico (Dermibas A., 2008). Por su parte, los alcóxidos como el grupo metoxi, son las bases de los alcoholes, que se obtienen por reacción del alcohol correspondiente con una base fuerte (Ec. 4), como lo es el NaOH o el KOH, empleados comúnmente como catalizadores homogéneos en la obtención de biodiesel. No obstante, el ión hidróxido es una base demasiado débil para formar el hidróxido en cantidad importante.



En cambio, el ión amiduro ( $\text{NH}_2^-$ ) es una base muy fuerte y desplaza el equilibrio a la derecha, transformando el metanol en metóxido (ec. 5).

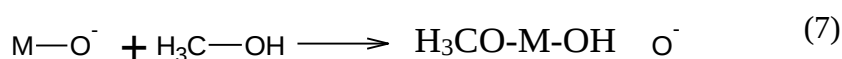
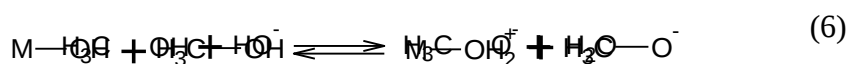


La diferencia entre el ión hidroxilo y el ión amiduro, es que el primero es una base de Brønsted<sup>18</sup> y el segundo una base de Lewis<sup>19</sup>. De acuerdo con Cavani y col., (1991), a pesar de que

<sup>18</sup> Aquella capaz de aceptar un protón.

<sup>19</sup> Aquella capaz de donar un par de electrones.

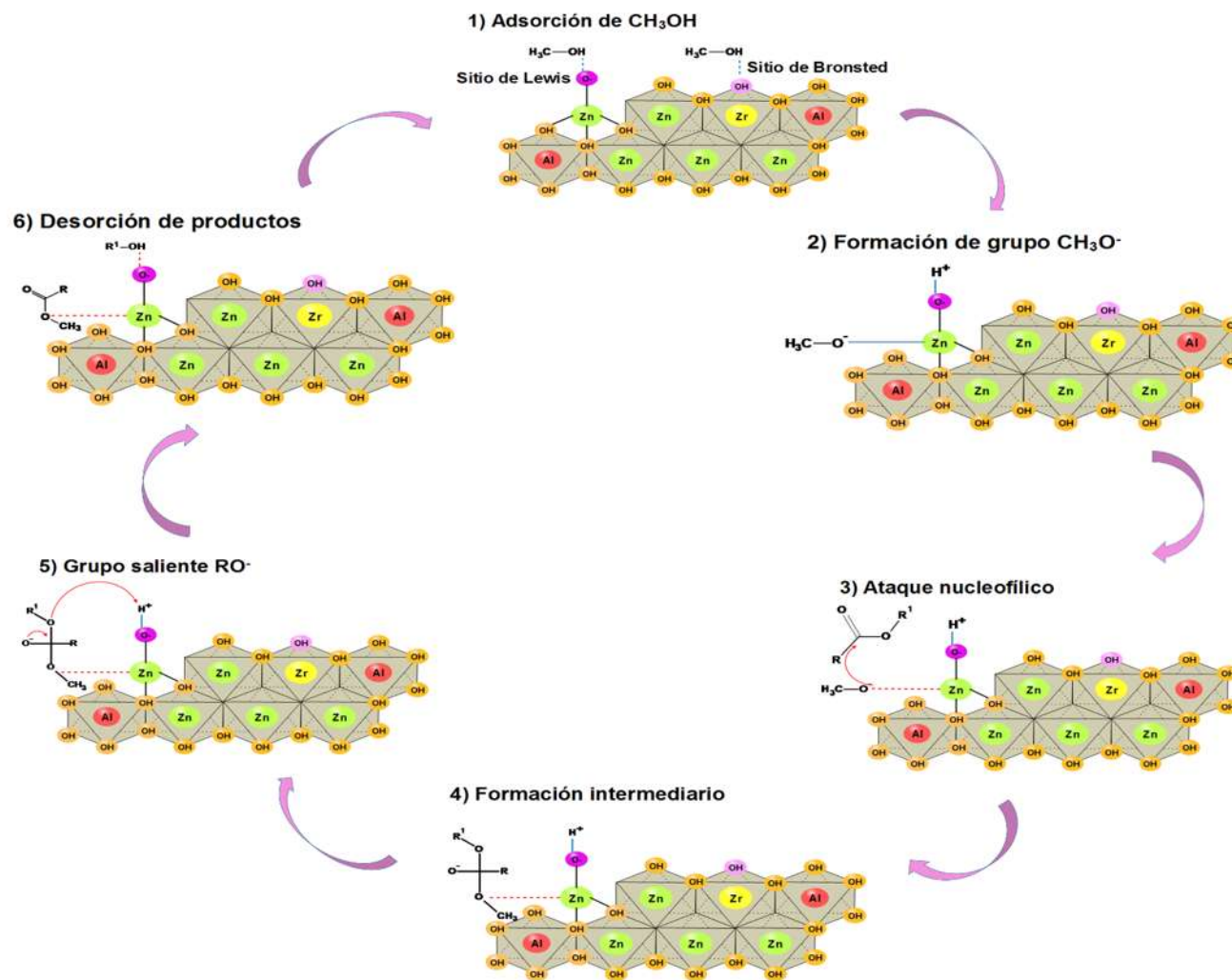
las hidrotalcitas tienden primero a desorber agua, luego comienzan a descarbonatarse, para finalizar con su deshidroxilación y pérdida total de su estructura; se ha encontrado que en la etapa de eliminación de agua fisisorbida y de cristalización también cierta fracción de la hidrotalcita se puede estar deshidroxilando. No obstante, es difícil poder cuantificar u observar dicho fenómeno mediante un análisis termogravimétrico. Por su parte, el análisis de DRX, RMN de  $^{27}\text{Al}$  y XPS realizado a los materiales ZnAl-Zr(X), señala no sólo la generación de hidróxidos de Al y Zr (asociados a sitios básicos de tipo Brönsted), sino también la generación de óxidos de Zn, Al y Zr (asociados a sitios básicos de Lewis) al efectuarse la deshidroxilación parcial de los hidróxidos de Zn, Al y de Zr. Por tanto el grupo metoxi en los catalizadores ZnAl-Zr(X) se genera mediante sitios básicos de Brönsted (ec. 6) y de Lewis (ec. 7).



Como se observa en la ec. (7) el par ácido-base de Lewis estabiliza al grupo metoxi e impide su descomposición a alta temperatura ( $>140^\circ\text{C}$ ). Por otra parte, el zirconio al tener una electronegatividad de 1.33, es decir, menor a la del Al (1.61) y del Zn (1.65), ayuda a obtener una mayor densidad electrónica en el oxígeno vecino, y por ende mayor fuerza básica de Lewis.

#### 4.4.3 Transesterificación en hidrotalcitas ZnAl

El esquema 4.2 muestra la reacción de transesterificación efectuado en hidrotalcitas ZnAl-Zr(X). El cual en 1) la abstracción de un protón del metanol ya sea por una base de Brönsted o de Lewis; 2) el grupo metoxi formado es estabilizado por la carga positiva de un metal ( $\text{M}=\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$  o  $\text{Al}$ ); 3) El oxígeno del grupo metoxi realiza un ataque nucleofílico al carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  del triglicérido, 4) Se forma un intermediario que es estabilizado con un par de electrones libres localizado en el oxígeno del carbonilo original; 5) El par de electrones forma un doble enlace con el carbono unido al grupo metoxi, obligándolo a librarse del enlace del grupo saliente  $\text{RO}^-$  que a su vez arrebató un protón al sitio básico de Lewis y 6) finalmente, se da la desorción del metil éster de ácido graso del sitio ácido de Lewis.



Esquema 4.2 Reacción de transesterificación en materiales  $\text{ZnAl-Zr(X)}$  tipo hidrotalcita.

## 5. CONCLUSIONES

- La incorporación de  $\text{Zr}^{+4}$  en la estructura de los catalizadores ZnAl se efectúa vía la sustitución de iones  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Zr}^{+4}$  generando materiales con mayor área superficial y propiedades básicas mejoradas. Así, una alta relación molar de Zr/Al favorece la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica y pentaédrica, especies químicas relacionadas a sitios básicos de Brønsted y pares ácido-base de Lewis, lo cuales son responsable del alto rendimiento a FAMEs obtenido por los materiales ZnAl-Zr(X). Además, la incorporación del Zr, genera un catalizador estable a la desactivación y evita la segregación de Zn como carbonato de zinc, alargando la vida útil del mismo.
- La activación de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) a 200°C para su empleo en la reacción de transesterificación, da lugar a la formación de sitios básicos de Brønsted y pares ácido-base de Lewis, resultado del proceso de deshidratación y deshidroxilación de la estructura de la hidrotalcita. Estos sitios activos fueron asociados a la presencia de las fases cristalinas hidrotalcita, hidrocincita y zincita.
- La insignificante desactivación del material ZnAl-Zr(0.25) después de 5 ciclos de reacción consecutivos se asocia a la permanencia de las fases cristalina zincita e hidrocincita; así como a su basicidad selectiva que evita la adsorción de aceite y glicerol sobre la superficie catalítica.
- En el esquema de reacción propuesto, la adsorción del metanol en los sitios básicos de las hidrotalcitas ZnAl-Zr(X) es un paso fundamental para efectuar la transesterificación, ya que no sólo se genera el grupo metoxi, desencadenante de la reacción de transesterificación; sino que además el grupo metoxi es estabilizado para evitar su descomposición en grupos formiato al emplearse una temperatura de reacción de 200°C.

## 6. CONGRESOS Y PUBLICACIONES

### Congresos:

- Ponencia “Enhanced catalytic properties of ZnAl hydrotalcites by incorporation of Zr, for biodiesel production”, en International Congress on Chemical Reaction Engineering, en Querétaro, Querétaro del 5-9 de junio de 2016.
- Ponencia “ZnAl-Zr hydrotalcite-type materials as catalysts for the synthesis of biodiesel”, en XXV International Materials Research Congress, celebrado en Cancún, Quintana Roo del 14-19 de Agosto de 2016.
- Ponencia “Caracterización de catalizadores tipo hidrotalcita modificados con Zr y su aplicación en la síntesis de biodiesel”, en el XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, efectuado en Montevideo, Uruguay del 18-23 de septiembre de 2016.
- Cartel “Reaction study for the esterification of oleic acid over M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H (M=Al, Ti) catalyst” y “ZnAl-Zr hydrotalcite-like compounds activated at low temperature as solid base catalyst for the transesterification of vegetable oils”, 9<sup>th</sup> International Conference on Applied Energy (ICAE 2017), Cardiff, UK; del 21 al 24 de Agosto de 2017.
- Cartel “Esquema de la reacción de transesterificación empleando hidrotalcitas ZnAl: propiedades básicas y cristalinas”, “Hidrotalcitas de ZnAl modificadas con Ce empleadas en la transesterificación de aceite de soya” y “Esterificación de ácido oleico empleando materiales funcionalizados M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H: Estudio de reacción”; XV Congreso Mexicano de Catálisis-VI Congreso Internacional, Monterrey, Nuevo León, del 1 al 6 de octubre de 2017.

### Artículos y memorias de congreso:

- Cabrera-Munguia D.A., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandre A., Rico J.L., Solís-Casados D.A., González H. “New insights on the basicity of ZnAl-Zr hydrotalcites activated at low temperature and their application in transesterification of soybean oil”. Sometido en: Journal of Materials Research. Estado: En espera de prueba de imprenta.
- Cabrera-Munguia D.A., Tututí-Ríos E., Gutiérrez-Alejandre A., Rico J.L., González H. “Acid properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H (M=Al, Ti) materials and their role on esterification of oleic acid”. Sometido en: Journal of Materials Research. Estado: En respuesta a revisiones mayores

- Pamatz-Bolaños T., Cabrera-Munguia D.A., González H, del Río R.E., Rico J.L., Rodríguez-García G, Gutiérrez-Alejandre A., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandre A., Gómez-Hurtado M.A. “Transesterification of Caesalpinia eriostachys seed oil using heterogeneous and homogeneous basic catalysts”. *International Journal of Green Energy*, 15(8), 465-472.
- Cabrera-Munguia D.A., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandre A., Rico J.L., González H. (2017). “ZnAl-Zr hydrotalcite-like compounds activated at low temperature as solid base catalyst for the transesterification of vegetable oils”. *Energy Procedia*, 142, 582-589.
- Cabrera-Munguia D.A., Tututí-Ríos E., Gutiérrez-Alejandre A., Rico J.L., González H. (2017). “Reaction study for the esterification of oleic acid over M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H(M=Al, Ti) catalysts”. *Energy Procedia*, 142, 590-596.
- Cabrera-Munguia D.A., González H., Gutiérrez-Alejandre A., Rico J.L., Huirache-Acuña R., Maya-Yescas R., del Río R.E. (2017). “Heterogeneous acid conversion of a tricaprylin-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis”. *Catalysis Today*, 282(2), 195-203.
- Barreto-Gutiérrez M., González H., Cabrera-Munguia D.A., Rico J.L., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandre A. (Mayo 2017). “Aplicación de hidrotalcitas ZnAl modificadas con Ce en la producción de biodiesel”. En A. M. Sales Cruz (presidencia). XXXVIII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C. “La Ingeniería Química en el desarrollo sostenible de nuevos procesos y productos”, Ixtapa Zihuatanejo, Guerrero. ISBN 978-607-95593-5-9 (CAT 53-CAT 58).
- Tututí-Ríos E., González H., Cabrera-Munguia D.A., Rico J.L., Gutiérrez-Alejandre A. (Mayo 2017). “Síntesis y caracterización de materiales M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H (M=Al, Ti) y su aplicación en la esterificación de ácido oleico”. En A. M. Sales Cruz (presidencia). XXXVIII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C. “La Ingeniería Química en el desarrollo sostenible de nuevos procesos y productos”, Ixtapa Zihuatanejo, Guerrero. ISBN 978-607-95593-5-9 (CAT 80-CAT 85).
- Cabrera-Munguia D.A., González H., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandre A., Solís-Casados D.A., Rico J.L. (Noviembre 2016). Transesterificación de aceite de soya empleando hidrotalcitas ZnAl-Zr: Caracterización y actividad catalítica. En E. Aguilar

(presidencia). XIII Foro de Ingeniería e investigación en Materiales, Morelia, Michoacán. ISSN 2448-6892 (395-402).

- Cabrera-Munguia D.A., Barreto-Gutiérrez M., González H., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandro A., Rico J.L. (Noviembre 2016). Materiales ZnAl-Ce tipo hidrotalcita como catalizadores heterogéneos para la transesterificación de aceite de soya. En E. Aguilar (presidencia). XIII Foro de Ingeniería e investigación en Materiales, Morelia, Michoacán. ISSN 2448-6892 (403-410).
- Cabrera-Munguia D.A., González H., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandro A., Rico J.L. (Mayo 2016). “Efecto del Zr en la caracterización de hidrotalcitas tipo ZnAl como catalizadores para obtención de biodiesel”. En A.M.Sales Cruz (presidencia). XXXVII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C. “Nuevas tecnologías y tendencias en la Ingeniería Química”, Puerto Vallarta, Jalisco. ISBN 978-607-95593-4-2 (CAT 27-CAT 32).

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. **Álvarez M.G., Chimentão R.J., Barrabés N., Föttinger K., Gispert-Guirado F., Kleymentov E., Tichit D., & Medina F. (2013).** Structure evolution of layered double hydroxides by ultrasound induced reconstruction. *Applied Clay Science*, vol. 83-84, 1-11.
2. **Atadashi I.M., Aroua M.K., & Abdul Aziz A. (2011).** Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, vol. 36, 437-443.
3. **Babajide O., Musyoka N., Petrik L. & Ameer F. (2012).** Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Catalysis Today*, vol. 190, 54-60.
4. **Borugadda V.B. & Goud V.V. (2012).** Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, 4763-4784.
5. **Busca G., Rossi P.F., Lorenzelli V., Benaissa V., Travert J., & Lavalley J.C. (1985).** Microcalorimetric and Fourier transform infrared spectroscopic studies of methanol adsorption on alumina. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, 5433-5439.
6. **Cavani F., Trifiró F, Vaccari A. (1991).** Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, vol. 11, 173-301.
7. **Chauvin C., Saussey J., Lavalley J.C., Idriss H., Hindermann J.P., Kiennemann A., Chaumette P., & Courty P. (1990).** Combined infrared spectroscopy, chemical trapping, and thermos programmed desorption studies of methanol and decomposition on  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ . *Journal of Catalysis*, vol. 121, 56-69.
8. **Chen F.R., Davis J.G., & Fripiat J.J. (1992).** Aluminum coordination and lewis acidity in transition aluminas. *Journal of Catalysis*, vol. 133, 263-278.
9. **Coster D. & Fripiat J.J. (1993).** Memory effects in gel-solid transformations: coordinately unsaturated Al sites in nanosized aluminas. *Chemistry of Materials*, vol. 5, 1204-1210.
10. **Das N.N., Konar J., Mohanta M.K., & Srivastava S.C. (2004).** Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto  $\text{Zr}^{4+}$ -substituted  $\text{ZnAl/MgAl}$ -layered double hydroxides: effect of  $\text{Zr}^{4+}$  substitution in the layer. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 270, 1-8.

11. **da Silva G., da Silva M. & Caetano T. (2002).** Preparation and characterization of hydrous zirconium oxide formed by homogenous precipitation. *Materials Research*, vol. 5(2), 149-153.
12. **Datta A. & Mandal B.K. (2016).** A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, 799-821.
13. **Debecker D.P., Gaigneaux E.M., & Busca G. (2009).** Exploring, tuning and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. *Chemistry a European Journal*, vol. 15, 3920-3935.
14. **Dermibas A. (2008).** Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, Ed. Springer, Londres, Inglaterra.
15. **Dossin T.F., Reyniers M-F., & Marin G.B. (2006).** Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 61, 35-45.
16. **Gursky J.A., Blough S.D., Luna C., Gómez C., Luevano A.N. & Gardner E.A. (2006).** Particle-particle interactions between layered double hydroxide nanoparticles. *Journal American Chemical Society*, vol. 128 (26), 8376-8377.
17. **Hasan M.M. & Rahman M.M. (2017).** Performance and emission characteristics of biodiesel-diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, 938-948.
18. **Hernández-Hipolito P., García-Castillejos M., Martínez-Klimova E., Juárez-Flores N., Gómez-Cortés A. & Klimova T. (2014).** Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. *Catalysis Today*, vol. 220-222, 4-11.
19. **Ilgen O. (2014).** Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. *Fuel Processing Technology* vol.124, 134–139.
20. **Jiang W., Lu H-F., Qi T., Yan S-L. & Liang B. (2010).** Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel. *Biotechnologie, Advances*, vol. 28, 620-627.
21. **Koilraj P., & Kannan S. (2010).** Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 341, 289-297.

22. **Kowalik P, Konkol M, Antoniak-Jurak K, Próchniack W, Wiercioch P, Rawski M, Borowiecki T. (2015).** Structure and morphology transformation of ZnO by carbonation and thermal treatment. *Materials Research Bulletin*, vol. 65, 149-156.
23. **Lara-García H.A., Romero-Ibarra I.C. & Pfeiffer H. (2014).** Hierarchical Na-doped cubic ZrO<sub>2</sub> synthesis by a simple hydrothermal route and its application in biodiesel production. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 218, 213-220.
24. **Li K., Bai L., Yang Y. y Jia X. (2014).** Kinetics of ionic liquid-heteropolyanion salts catalyzed transesterification of oleic acid methyl ester: A study by sequential method. *Catalysis Today*, vol. 233, 155–161
25. **Liu Y., Lotero E., Goodwin jr J. & Mo X (2007).** Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, vol. 331, 138-148.
26. **Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., & Piao X. (2008).** Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* vol. 87(2), 216-221.
27. **Liu Q., Wang B., Wang C., Tian Z., Wei Q., Ma H. & Xu R. (2014a).** Basicities and transesterification activities of ZnAl hydrotalcites-derived solid bases. *Green Chemistry*, vol. 16, 2604-2613.
28. **Liu Q., Wang C., Qu W., Wang B., Tian Z., Ma H. & Xu R. (2014b).** The application of Zr incorporated Zn-Al dehydrated hydrotalcites as solid base in transesterification. *Catalysis Today*, vol. 234, 161–166.
29. **Madhuvilakku R., & Piraman S. (2013).** Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. *Bioresource Technology*, vol 150, 55-59.
30. **Mardhiah H.H., Ong H.C., Masjuki H.H., Lim S., & Lee H.V. (2017).** A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, 1225-1236.
31. **Martínez S.L., Romero R., López J.C., Romero A., Sánchez Mendieta V., & Natividad R (2011).** Preparation and characterization of CaO nanoparticles/NaX zeolite catalysts for the transesterification of sunflower oil. *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 50(5), 2665-2670.
32. **Montanari T., Sisani M., Nocchetti M., Vivani R., Herrera-Delgado M.C., Ramis G., Busca G., & Constantino U. (2010).** Zinc-Aluminum hydrotalcites as

- precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol. *Catalysis Today*, vol. 152, 104-109.
33. **Moraes P., Severino A., de Figueiredo M., de Oliveira C. & Asumpção C. (2014).** Zn, Al-catalysts for heterogeneous biodiesel production: Basicity and process optimization. *Energy*, vol. 75, 453-462.
34. **Nowicki J., Lach J., Organek M., & Sabura E. (2016).** Transesterification of rapeseed oil to biodiesel over Zr-doped MgAl hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*, vol. 524, 17-24.
35. **Ramos M.J., Casas A., Rodríguez L., Romero R., & Pérez A. (2008)** Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*. vol. 346, 79-85.
36. **Richard R., Thiebaud-Roux S. y Prat L. (2013).** Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. *Chemical Engineering Science*, vol. 87, 258–269.
37. **Riva A., Trifiro F., Vaccari A., Mintchev L., & Busca G. (1988).** Structure and reactivity of zinc-chromium mixed oxides. Part 2.—Study of the surface reactivity by temperature-programmed desorption of methanol. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol 84, 1423-1435.
38. **Sánchez-Cantú M., Pérez-Díaz L.M., Maubert A.M. & Valente J.S. (2010).** Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO<sub>x</sub> reduction. *Catalysis Today*, vol. 150, 332-339.
39. **Santacesaria E., Martínez V., Di Serio M. & R. Tesser. (2012).** Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, vol. 195 (1), 2-13.
40. **Sanna R, Medas D, Poddada F, Meneghini C, Casu M, Lattanzi P, Scorciapino MA, Floris C, Cannas C & de Giudici G. (2015).** Binding of bis-(2-ethylhexyl) phthalate at the surface of hydrozincite nanocrystals: An example of organic molecules absorption onto nanocrystalline minerals. *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 457, 298-306.
41. **Schuchardt U., Sercheli R., & Matheus R. (1998).** Transesterification of vegetable oils a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 9(3), 199-210.
42. **Seftel EM, Popovici E, Mertens M, De Witte K, Van Tendeloo G, Cool P & Vansant EF (2008).** Zn-Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization

- and photocatalytic application. *Microporous and mesoporous materials*, vol. 113, 296-304.
43. **SENER (Noviembre 2017)**. Diagnóstico de la situación actual del biodiesel en México y escenarios para su aprovechamiento. Ciudad de México, México. Descargado de <https://www.gob.mx>
44. **Sengupta A, Malik SN & Bahadur D (2016)**. Developing superhydrophobic and oleophobic nanostructure by a facile chemical transformation of zirconium hydroxide surface. *Applied Surface Science*, vol. 363, 346-355.
45. **Sharma Y.C., Singh B. & Korstad J. (2011)**. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and ecofriendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, vol.90, 1309-1324.
46. **Soares Dias A.P., Bernardo J., Felizardo P., & Neiva Correia M.J. (2012)**. Biodiesel production over thermal activated cerium modified Mg-Al hydrotalcites. *Energy* vol. 41, 344-353.
47. **Souza-Santos P, Vieira-Coelho A.C., Souza-Santos H., Kunihiro-Kiyohara P. (2009)**. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Materials Research*, vol 12(4), 437-445.
48. **Su J., Li Y., Wang H., Yan X., Pan D., Fan B. & Li R. (2016)**. Super-microporous solid base MgO-ZrO<sub>2</sub> composite and their application in biodiesel production. *Chemical Physics Letters*, vol. 663, 61-65.
49. **Sun H., Ding Y., Duan J., Zhang Q., Wang Z., Lou H., & Zheng X. (2010)**. Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO<sub>2</sub> supported La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Bioresource Technology*, vol. 101, 953-958.
50. **Sun C., Qiu F., Yang D., & Ye B. (2014)**. Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as heterogeneous solid base catalyst. *Fuel Processing Technology* vol. 126, 383-391.
51. **Thangaraja J., Anand K., & Mehta P.S. (2016)**. Biodiesel NO<sub>x</sub> penalty and control measures-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 61, 1-24.
52. **Tichit D., Das N., Coq B., & Durand R. (2002)**. Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acid-basic properties of their mixed oxides. *Chemistry of Materials*, vol. 14, 1530-1538.
53. **Tzompantzi F., Carrera Y., Morales-Mendoza G., Valverde-Aguilar G., & Mantilla A. (2013)**. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered double hydroxides as catalyst

precursors for the esterification of oleic acid fatty grass at low temperature. *Catalysis Today*, vol. 212, 164-168.

54. **Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen E.V (2017-2018).** UFOP Report on Global Market Supply 2017-2018. Germany. Descargado de <https://www.ufop.de>
55. **Valente J.S., Pfeiffer H., Lima E., Prince J. & Flores J. (2011).** Cyanoethylation of alcohols by activated Mg-Al layered double hydroxides: Influence of rehydration conditions and Mg/Al molar ratio on Brönsted basicity. *Journal of Catalysis*, vol. 279, 196-204.
56. **Vaysse C, Guerlou-Demorgues L & Delmas C. (2001).** Thermal evolution of carbonate pillared layered hydroxides with (Ni, L)(L=Fe, Co) base slabs: grafting or nongrafting of carbonate anions? *Inorganic Chemistry* vol. 41, 6905-6913.
57. **Velu S., Ramkumar V., Narayanan A., & Swamy C.S.(1997).** Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminum hydrotalcite-like compounds. *J. Mater. Sci.* 32, 957-964.
58. **Velu S., Sabde D.P., Shah N., & Sivasanker S. (1998).** New hydrotalcite-like anionic clays containing  $Zr^{4+}$  in the layers: Synthesis and physicochemical properties. *Chemistry of Materials*, vol. 10, 3451-3458.
59. **Wang J.A., Bokhimi X., Novaro O., López T., Tzompantzi F., Gómez R., Navarrete J., Llanos M.E., López-Salinas M.E. (1999).** Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 137, 239-252.
60. **Wang Y.B. & Jehng J.M. (2011).** Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification. *Chemical Engineering Journal*, vol. 175, 548– 554.
61. **Wang M., Zhao B., Xu S., Lin L., Liu S. & He D. (2014).** Synthesis of hierarchically structured ZnO nanomaterials via a supercritical assisted solvothermal process. *Chemical Communications*, vol. 50, 930-932.
62. **Wu D., Wang W., Tan F., Sun F., Lu H. & Qiao X. (2013).** Fabrication of Pit-structured ZnO nanorods and their enhanced photocatalytic performance. *RSC Adv*, vol. 3, 20054-20059.
63. **Xi Y. & Davis R.J. (2009).** Influence of textural properties and trace water on the reactivity and deactivation of reconstructed layered hydroxide catalysts for

transesterification of tributyrin with methanol. *Journal of Catalysis*, vol. 268, 307–317.

- 64. Yang F., Wang Q., Yan J., Fang J., Zhao J. & Shen W. (2012).** Preparation of high pore volume pseudoboehmite doped with transition metal ions through direct precipitation method. *Industrial Engineering Chemical Research*, vol. 51(47), 15386-15392.
- 65. Zabeti M., Wan Daud W.M.A. & Aroua M.K. (2009).** Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, vol. 90 (6), 770-777.

## APÉNDICE A

### A.1 Síntesis de ZnAl-Zr(X)

Para determinar la cantidad necesaria de cada una de las sales de los precursores para la síntesis de los catalizadores ZnAl-Zr(X), es necesario realizar relaciones gravimétricas respetando la relación molar propuesta, de  $Zn/Al=2$  y  $Zr/Al=0.1$ ; y establecer una base de cálculo. Por ejemplo, para 100 g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (base de cálculo), los gramos necesarios de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  son:

$$100 \text{ g } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \left( \frac{1 \text{ mol de } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{297.49 \text{ g } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{2 \text{ mol de } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) \left( \frac{375.13 \text{ g } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1 \text{ mol } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} \right) = 63.05 \text{ g } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$100 \text{ g } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \left( \frac{1 \text{ mol de } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{297.49 \text{ g } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{2 \text{ mol de } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } ZrOCl_2 \cdot 8H_2O}{10 \text{ mol } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} \right) \left( \frac{322.25 \text{ g } ZrOCl_2 \cdot 8H_2O}{1 \text{ mol } ZrOCl_2 \cdot 8H_2O} \right) = 5.42 \text{ g } ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$$

De manera similar, se hicieron los cálculos para la relación molar  $Zr/Al=0.25$ .

### A.2 Deconvolución de espectros de XPS

El tratamiento de deconvolución de los espectros de alta resolución de C1s y O1s de los catalizadores ZnAl-Zr(X) se efectuó en el programa Origin v. 8.2. La corrección de carga fue ajustada al carbono (C1s) en 284 eV como energía de enlace. La línea base se ajustó a una del tipo Shirley, la cual fue sustraída del espectro, para realizar la deconvolución de la señal en curvas Gaussianas y determinar las energías de enlace de los diferentes niveles de energía de los elementos. Asimismo, la base de datos NIST se utilizó para identificar el correspondiente elemento de acuerdo a la medida de las energías de enlace.

### A.3 Cálculo de las constantes cinéticas de reacción

La ecuación (3) de la sección 4.3.6 indica que para un reactor intermitente se cumple que:

$$(N_{TG0}/W)(dx_{TG}/dt) = kC_{TG0}(1-X_{TG}) \quad (3)$$

Al ser la ecuación (3) del tipo diferencial, este puede resolverse mediante el método integral, el cual considera resolver la ecuación para diferentes casos donde el valor del orden de reacción de los TGs pueda tener el valor de 0, 1, 2 o 3.

Resolviendo la ecuación (3) mediante el uso del método integral y utilizando las ecuaciones ya integradas de Ilgen, O. (2014). Se continúa con el cálculo de la conversión obtenida, la concentración y moles iniciales de TGs, con la finalidad de construir una tabla (Tabla 5.1) y facilitar las regresiones lineales efectuadas.

Así para el material ZnAl-Zr(0.1), por ejemplo:

| <b>t, min</b> | <b>XTG</b> | <b>NTG, mol</b> | <b>CTG0</b> | <b>NTG0/W</b> |
|---------------|------------|-----------------|-------------|---------------|
| 0             | 0          | 0.01146263      | 0.458186269 | 0.03820877    |
| 20            | 0.14900143 | 0.01129986      | 0.454108486 | 0.037919      |
| 40            | 0.3966356  | 0.01109331      | 0.456904722 | 0.03796477    |
| 60            | 0.48099455 | 0.01180525      | 0.457068807 | 0.03804463    |
| 80            | 0.58461184 | 0.01125608      | 0.456603818 | 0.03789924    |
| 100           | 0.68363102 | 0.01161795      | 0.457279854 | 0.03795475    |
| 120           | 0.79133496 | 0.01102293      | 0.457193156 | 0.03812842    |

**Tabla 6.1 Conversión y tiempo de reacción de los materiales ZnAl-Zr(X)**

De manera semejante se puede realizar esta metodología para los catalizadores ZnAl-Zr(X) restantes.

|           |                      |          | <b>Mol aceite</b> | <b>Inial</b>       |                   |
|-----------|----------------------|----------|-------------------|--------------------|-------------------|
| t,<br>min | g, aceite<br>inicial | XTG      | NTG, mol          | CTG0               | NTG0/W            |
| <b>0</b>  |                      | <b>0</b> | <b>0.01146263</b> | <b>0.458186269</b> | <b>0.03820877</b> |

|     |  |            |            |             |            |
|-----|--|------------|------------|-------------|------------|
| 20  |  | 0.14900143 | 0.01129986 | 0.454108486 | 0.037919   |
| 40  |  | 0.3966356  | 0.01109331 | 0.456904722 | 0.03796477 |
| 60  |  | 0.48099455 | 0.01180525 | 0.457068807 | 0.03804463 |
| 80  |  | 0.58461184 | 0.01125608 | 0.456603818 | 0.03789924 |
| 100 |  | 0.68363102 | 0.01161795 | 0.457279854 | 0.03795475 |
| 120 |  | 0.79133496 | 0.01102293 | 0.457193156 | 0.03812842 |

## APÉNDICE B

### B.1 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada para la identificación de compuestos sólidos, aprovechando su cristalinidad y ordenamiento de sus átomos. En dicha técnica un haz de rayos X con una longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico ( $\lambda \sim 0.5\text{-}2 \text{ \AA}$ ), se hace incidir sobre una muestra; éste interactúa con los electrones que rodean los átomos, y el haz de rayos X emergente contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino; a dicho fenómeno se le conoce como difracción.

La difracción obedece la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda n \quad (6.1)$$

Aquí:

$\lambda$ , longitud de onda

$d$ , distancia interplanar

$\theta$ , ángulo de difracción

$n$ , múltiplo entero de la longitud de onda

Esto se debe a que los cristales (muestra), gracias a su estructura ordenada, “dispersan elásticamente” los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción, el cual tras su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material en estudio.

Como cada sustancia cristalina presenta un ordenamiento atómico diferente, por ende, tendrá un patrón de difracción único, como una huella digital, que permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa en caso de tener mezclas de materiales.

#### *B.1.1 Cálculo de los parámetros de red de una hidrotalcita*

Los parámetros a y c fueron calculados a partir de las ecuaciones:

$$a = 2(d_{(110)}) \quad (6.2)$$

$$c = 3(d_{(003)}) \quad (6.3)$$

Para ello, se empleó la ley de Bragg:

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

Donde:

$\lambda$  = Long. de onda del Cu, 1.5406 angstroms

$\theta$  = Ángulo de difracción, radianes

$d$  = Distancia interplanar, angstroms

#### *B.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>*

La adsorción es un fenómeno de superficie, por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del cuerpo sólido o líquido. Mientras que la desorción, es el fenómeno por el que una molécula de gas adsorbida en la superficie de un sólido, como respuesta a un descenso de la presión del medio, se desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido. Traduciéndose en una disminución del número de moléculas adsorbidas en superficie como consecuencia de la disminución de presión del sistema en equilibrio.

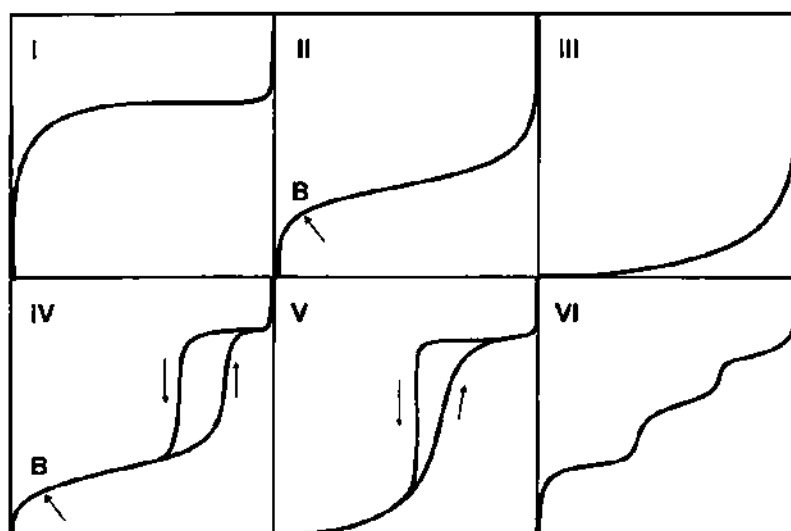
Siendo entonces la adsorción física o fisisorción el proceso mediante el que las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals.

Propiedades:

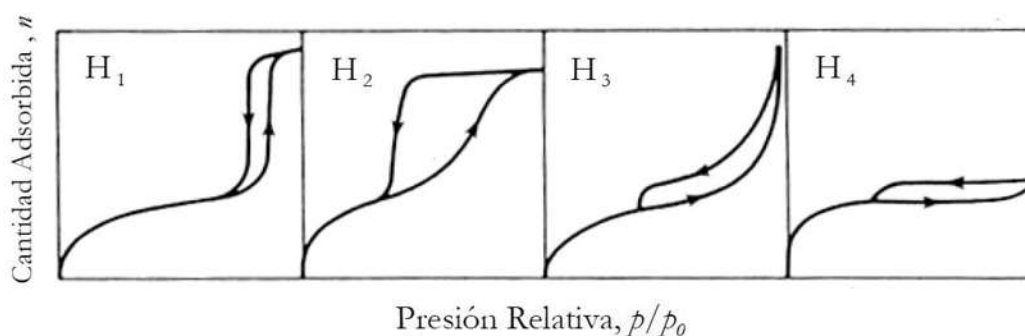
- ❖ Es una interacción débil, ya que las fuerzas de Van der Waals son débiles.
- ❖ Es un proceso exotérmico (las fuerzas de Van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados,  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido ( $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ ) que se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- ❖ Al ser un proceso exotérmico, la fisisorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión.
- ❖ La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa de ésta, y depende de la temperatura, presión de vapor del gas y naturaleza del sólido y del gas.

Cuando la fisisorción se da a temperatura constante se obtiene una *isoterma de adsorción-desorción*, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión relativa ( $P/P_0$ ). Ésta a su vez se puede clasificar de acuerdo con la IUPAC en 6 tipos (Figura 6.1) de las cuales para efectos de catálisis es de interés la isoterma tipo IV, al ser característica de materiales mesoporosos y la aparición de un ciclo de histéresis, causado por el proceso de llenado y vaciado de los poros el cual es gobernado por la condensación capilar y las propiedades percolativas del sólido. A su vez, el ciclo de histéresis se clasifica de acuerdo con la IUPAC en 4 tipos los cuales se asocian a la morfología de los poros predominantes en el material (Figura 6.2):

- ❖ **H<sub>1</sub>**: Obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, por ejemplo, los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o de aglomerados de partículas esféricas de tamaño y distribuciones aproximadamente uniformes.
- ❖ **H<sub>2</sub>**: La mayoría de los óxidos orgánicos (sílica gel) producen la tipo H<sub>2</sub>, la que es la más común.
- ❖ **H<sub>3</sub>**: Al igual que la histéresis H<sub>4</sub>, ésta se obtiene al trabajar con aglomerados de poros de placas paralelas, como lo son las arcillas pilareadas.
- ❖ **H<sub>4</sub>**: También, es característica de carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.



**Figura 6.1** Clasificación de la IUPAC para las isothermas de adsorción-desorción



**Figura 6.2** Clasificación de la IUPAC para los ciclos de histéresis

### B.3 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa

Ya que la luz no puede penetrar materiales opacos (sólidos), ésta es reflejada en la superficie del material. Como muestra la Figura 6.3, cuando la luz incidente reflejada es simétrica respecto a la línea normal se le llama reflexión especular (reflectividad), mientras que cuando la luz incidentes es dispersada en diferente dirección se le llama reflexión difusa (reflectancia).

De manera tal que la reflectancia difusa se da en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (Figura 6.3), y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbente a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

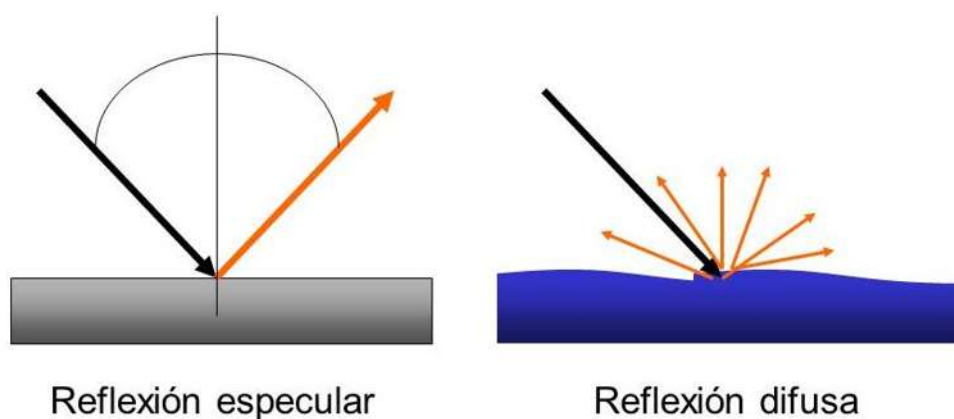
#### *Ventajas*

- ❖ Poca cantidad de muestra.

- ❖ Análisis de materiales no reflectores, incluyendo materiales opacos o poco absorbentes.
- ❖ Análisis de superficies irregulares y materiales duros.
- ❖ Alta sensibilidad (pocos ppm).

#### *Desventajas*

- ❖ Limitada a muestras en polvo.
- ❖ La muestra no debe contener agua, para evitar interferencia en el espectro.
- ❖ El llenado de celda es poco reproducible, no siendo apto para análisis cuantitativo.



**Figura 6.3 Fenómeno de reflexión**

#### B.4 Análisis termogravimétrico

El análisis TGA es una técnica en la que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o la temperatura, mientras se somete a ésta a un programa de temperatura controlado a una atmósfera específica.

##### *B.4.1 Características*

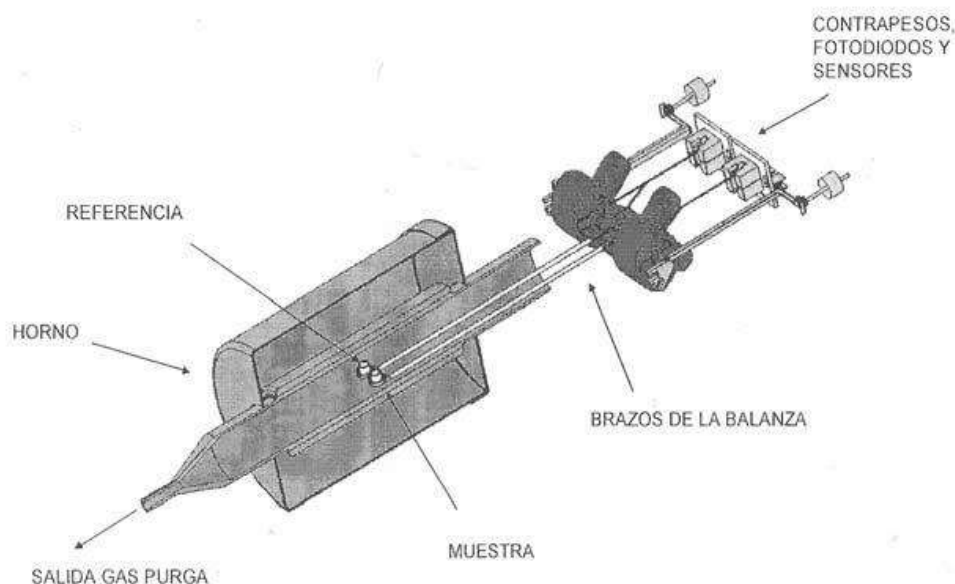
- ❖ El programa de temperatura se puede mantener constante, efectuar el calentamiento con cierta velocidad, enfriamiento de la muestra o combinación de ellos.
- ❖ Habitualmente se pierde peso, pero también se pueda dar una ganancia de éste.
- ❖ La atmósfera puede ser estática o dinámica con un flujo determinado, empleándose comúnmente  $N_2$ , aire, Ar,  $CO_2$ ; o incluso  $H_2$ ,  $Cl_2$  o  $SO_2$ .

- ❖ Determina procesos en las que existen variaciones de peso, como: descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, adsorción, etc. Pero no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

#### B.4.2 Equipo

Se emplea una termobalanza que consta de 5 partes principales (Figura 6.4):

1. Una microbalanza electrónica y su equipo de control.
2. Un horno y los sensores de temperatura, generalmente, un termopar colocado en las proximidades de la muestra.
3. Un programador de temperatura.
4. Un controlador de atmósfera
5. Un dispositivo para almacenamiento de datos de peso y temperatura



**Figura 6.4** Equipo TGA-DTA con diseño de dos brazos horizontales

#### B.5 Análisis de basicidad

La titulación directa de un sólido con ácido benzoico empleando un indicador para investigar la basicidad de las hidrotalcitas es un método sencillo para realizar un análisis cualitativo y cuantitativo. Para ello, un amplio grupo de indicadores llamado Hammett son empleados para evidenciar la presencia de sitios básicos en cierto rango de pKa. Los indicadores con determinado pKa son añadidos a una solución dispersa que contiene el polvo a analizar con un solvente orgánico; siguiendo la titulación fácilmente debido al cambio de color.

#### B.6 Adsorción de metanol analizado por espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopía infrarroja es un espectroscopía de absorción de luz que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al infrarrojo, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace, y con ello, ayudar en la identificación de sustancias generalmente orgánicas. El espectro obtenido, es comparado con algún estándar disponible en bases de datos o con un espectro obtenido de algún material conocido.

Por otro lado, la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. Ya que en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, seguía la luz IR<sup>20</sup> (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva), se representa usualmente como un gráfico de intensidad o transmitancia o absorbancia contra número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Cuando se requiere el estudio de la reactividad de los sólidos, es necesario el uso de una molécula-sonda cuyas propiedades espectroscópicas varíen al resultar adsorbida sobre un centro superficial ácido o básico.

*Propiedades de la molécula sonda:*

- ❖ Alta presión de vapor
- ❖ Par no compartido u orbital vacío (Lewis)
- ❖ Capacidad de ceder o captar protones (Brönsted)
- ❖ Bandas IR modificadas al formar el ácido/base conjugado

---

<sup>20</sup> Infrarrojo.

❖ Espectros con bandas en la región mayor a  $1000\text{cm}^{-1}$ 

Ejemplo de dichas moléculas sonda son el amoníaco y la piridina, que, al ser de naturaleza básica, proporcionan información acerca de la naturaleza de sitios ácidos. En el caso de las hidrotalcitas primordialmente básica se puede utilizar como moléculas sonda dióxido de carbono; no obstante, como uno de los reactivos de la reacción de transesterificación es el metanol, y cumple con algunas de las características mencionadas anteriormente, éste puede ser empleado como molécula sonda para proporcionar información cualitativa acerca de los sitios básicos correspondientes al Zn y Al.

### B.7 Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica que puede utilizarse para el estudio de núcleos atómicos con número impar de protones o neutrones (o ambos). Esta situación se da por ejemplo en los átomos del  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , etc. Dichos núcleos son magnéticamente activos, al poseer un espín  $>0$ , igual que los electrones, lo cual se debe a que los núcleos poseen una carga positiva y se mueven alrededor de su propio eje, lo cual provoca que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ .

La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado. Así, cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

De esta manera, cuando una muestra es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, la cual se encuentra en la región de las radiofrecuencias del espectro electromagnético, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Y cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ ; el espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia (generalmente a través del parámetro  $\delta$ ) y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. El análisis detallado de estos espectros proporciona valiosa información estructural y estereoquímica.

#### B.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica para el análisis de la superficie química de una material. La cual mide la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y electrónico de los elementos dentro de un material.

Los espectros de XPS son obtenidos mediante la radiación de la superficie del sólido con una fuente de rayos X, mientras simultáneamente se obtiene la medida de la energía cinética y el número de electrones que escapan desde una capa de la superficie del material (0-10 nm de profundidad) que es analizada a alto vacío ( $10^{-8}$  Torr). El espectro de XPS es registrado mediante el conteo de los electrones expulsados versus la energía de enlace del electrón (B.E.). Los picos que aparecen en el espectro pertenecen a los electrones con energía de enlace característica del átomo del cual fueron emitidos (ver Figura 6.5). Dichos picos espectrales característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones dentro de los átomos (1s, 2s, 2p, 3s, ..., etc). El número de electrones detectados en cada uno de los picos está relacionado directamente con la cantidad del elemento dentro del volumen de muestreo de XPS. Para generar un valor del porcentaje atómico, cada señal de XPS debe ser corregida dividiendo la intensidad de su señal (número de electrones detectados) por un “factor de sensibilidad relativo”, y ser normalizado sobre todos los elementos detectados (Ecuación 6.4). Como el hidrógeno no puede ser detectado, estos porcentajes atómicos excluyen al hidrógeno.

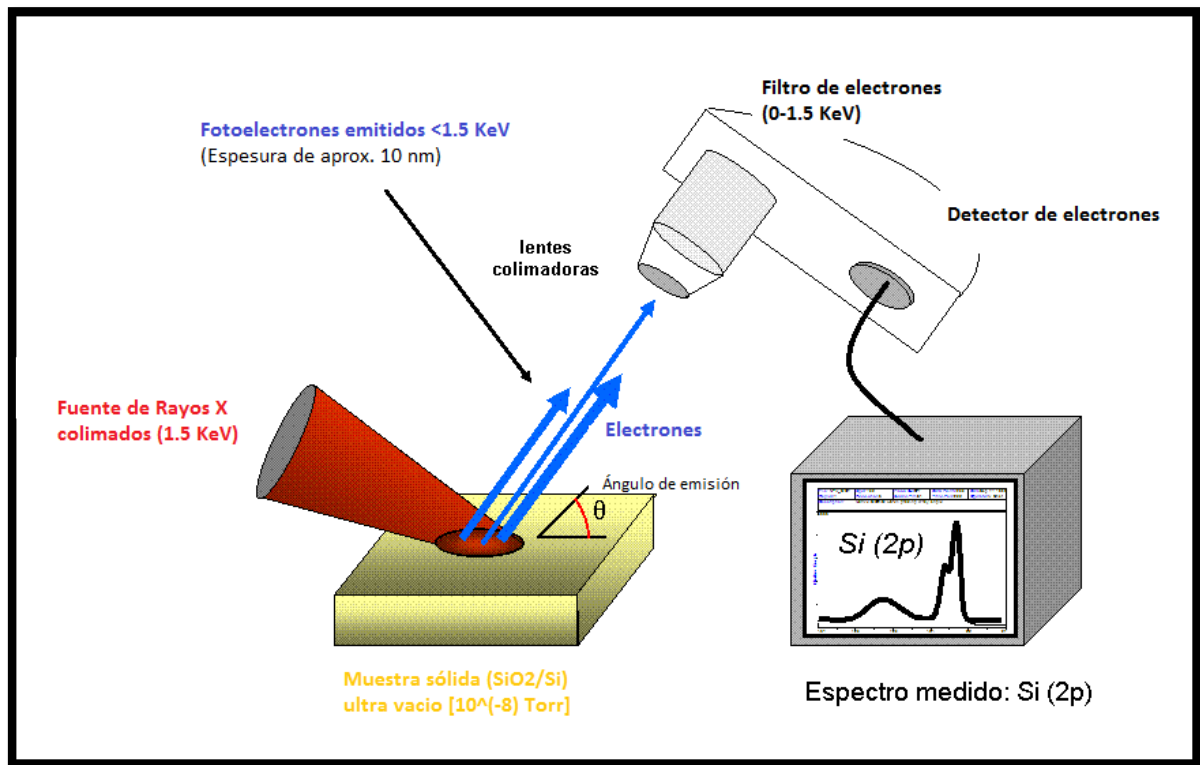


Figura 6.5 Componentes básicos de un sistema XPS

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\frac{I_i}{S_i} + \dots + \frac{I_n}{S_n}} \quad (6.4)$$

Aquí:

$C_i$ , conc. del elemento i

$I_i$ , área del pico del elemento i

$S_i$ , factor de sensibilidad del elemento i

$I_n$ , área del pico del elemento n

$S_n$ , factor de sensibilidad del elemento n