

TAMBORINI, LUCIANO

Decreto de reconocimiento como -estudiante con la ciudad de México-

75071

2016

75071

Universidad Nacional de Río Cuarto

Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales

Departamento de Química



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas

***Tema: DESARROLLO DE CATALIZADORES NANO-
ESTRUCTURADOS PARA LA SÍNTESIS DE BIODIESEL***

Ing. Luciano Tamborini

Río Cuarto – Argentina

2016

15067

75071

MFN
Clasif.
T-1016

El presente trabajo para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas fue realizado en el Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

Doctorando: *Ing. Luciano Henri Tamborini*



Director de Tesis: *Dr. Diego F. Acevedo*



Co-Director de Tesis: *Dr. Cesar A. Barbero*



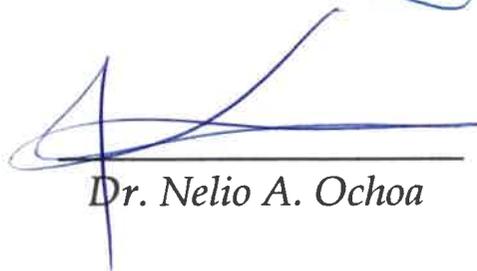
Comisión de Tesis:



Dra. Stella Chiacchiera



Dr. Nelio Vettorazzi



Dr. Nelio A. Ochoa

16 de marzo de 2016

*A Dios,
Dani
y a mi familia.*



Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Agradecimientos

Gracias a todas y a cada una de las personas que colaboraron de una forma u otra en la realización de esta Tesis. En especial:

A mi Director **Diego** y a mi co-director **Cesar**, gracias de corazón por la paciencia y dedicación, por enseñarme y permitirme aprender con libertad y por formarme en esta etapa con tanto afecto.

A los miembros del jurado: **Stella, Nelio, Mariano y Ariel** por su guía y comprensión, fundamentales para realizar este trabajo de tesis y a la **Universidad Nacional de Río Cuarto** y **CONICET**, por haberme ofrecido los medios necesarios para la realización de la misma...

Al **Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados** por el compañerismo y los lindos momentos, a los docentes y a mis compañeros de laboratorio **Juan, Poly, Paula, Rusbel, Pablo, Rebeca, Silvestre, Victoria, Maxi, Vicky, Melisa, Yanina, Lucinda...**

A mis compañeros de oficina (**GB**), por los momentos compartidos, mates, charlas, y especialmente por brindarme afecto día a día.

A los integrantes del **Departamento de Química** de la FCEFQyN y a la UNRC, docentes y no docentes por ayudarme siempre.

A mi familia (los amo!!!!!!):

A mis papás **Liti y Sandra**, gran parte de lo que soy es por ustedes, gracias por todo...

A mis abuelos **Pocho, Olga y Esmeralda** por su cariño...

A **Jorgelina y Amalía**.

A **Lolo, Tito, Pineta y María**, que desde el cielo me iluminan.

A **Roberto, Graciela, Lorena, Gaby, Rudy, Sofía, Santiago, Isaías** y en especial a **Santino**, por enseñarme a desconectarme del mundo jugando. A **Milo y Benicio**, angelitos que están junto a dios.



Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

A **Matías, Fede, Darío, Fede M., Flaco, Pato, Erika, Mary, Luci, Leticia, Romina, Laura** compañeros de la vida que significan tanto para mí.

A mis compañeros del alma: **Fede, Chicho, Rusbel, Gastón, Pablo, Poly, Chiquita, Dani, Matías, Rebeca, Vale...**

A las personas con quienes compartí tantos momentos durante el doctorado, personas hermosas que quiero mucho: **Ceci, Silvestre, Maqui, Emma, Maxi, David, Lina, Eze, Vicky, Jorge, Cristian, Victoria, Bella, Darío...**

A **Daniela** por su apoyo incondicional tanto en mis logros como en mis fracasos y por su amor que me llena el alma.....

A **Dios** (él sabe porque)....

¡Gracias!

Luciano



Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

RESUMEN

En la actualidad, el uso del biodiesel se ve impulsado por la tendencia de sustituir los combustibles derivados del petróleo por otros de fuentes naturales más amigables con el medioambiente. Debido al uso del biodiesel y el alcohol como combustibles alternativos, se han incrementado las necesidades de producción. Por esta razón se hace necesario diseñar procesos más eficientes desde el punto de vista técnico, económico y ambiental. El biodiesel puede ser descrito como ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, los cuales son el resultado de reacciones de esterificación y/o transesterificación de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales con alcoholes. Las mismas pueden ser catalizadas utilizando catalizadores homogéneos o heterogéneos. En los últimos años se incrementó el estudio de la producción de catalizadores heterogéneos ácidos a partir de carbones sulfonados utilizados en la síntesis de biodiesel. Las principales ventajas de este tipo de catalizadores son que eliminan la formación de jabón, son fácilmente separables y logran buenas eficiencias catalíticas. Debido a la baja porosidad de algunos carbones, se producen problemas de difusión y baja generación de sitios activos durante el proceso de sulfonación. El desafío en esta tesis fue obtener carbones sintetizados a partir de distintas resinas y utilizando un secado convencional, de forma de realizar una posterior sulfonación y generar propiedades catalíticas en producción de biodiesel. Dichos carbones deberían tener una porosidad bien desarrollada, de manera de disminuir los problemas de transporte de masa y aumentar la generación de sitios activos durante el proceso de sulfonación. Para tal fin, se estudiaron diferentes métodos para producir carbones con tamaños de poros y volúmenes de micro y mesoporos altamente desarrollados. En los mismos, el uso de los surfactantes catiónicos (bromuro de cetiltrimetilamonio y cloruro de benzalconio) y polielectrolitos catiónicos (cloruro de polidialildimetilamonio) durante el proceso de gelificación y curado y posterior carbonización, logró el objetivo deseado. Los carbones sintetizados fueron sometidos a distintos procesos de sulfonación, siendo la técnica que emplea ácido sulfúrico concentrado la que generó mayor contenido de grupos sulfónicos y sitios ácidos más estables.

Los catalizadores obtenidos fueron evaluados y estudiados en reacciones de esterificación de ácido acético y oleico con etanol a distintas condiciones de reacción. También fueron evaluados en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol a condiciones variables de reacción. Los catalizadores obtenidos lograron eficiencias catalíticas iguales y en algunos casos superiores comparadas con otros catalizadores conocidos logrando el objetivo deseado.

ABSTRACT

Actually, the use of biodiesel is driven by the trend of replacing petroleum fuels by other more environmentally friendly natural sources. Due to the use of biodiesel and bioalcohol as alternative fuels, their production has been increased. For this reason, it is necessary to design more efficient processes from the technical, economic and environmental point of view. Biodiesel can be described as monoalkyl esters of long chain fatty acids, which are the result of reactions of esterification and/or transesterification. For this reaction renewable lipids such as vegetable oils or animal fats with alcohols can be used. The reaction needs to be catalysed using homogeneous or heterogeneous catalysts. In recent years, the study of the production of heterogeneous acid catalysts based on sulfonated carbons for biodiesel synthesis has been increased. The main advantages of this type of catalyst are that they inhibit the soap formation, they are easily separated and they can achieve good catalyst efficiencies. The porosity of the carbons has a strong influence on the diffusion and on the quantity of the active sites produced during the sulfonation process. The challenge in this thesis is to obtain carbons from various resins using a conventional drying. Then based on this material study different sulfonation procedures and generate catalyst for biodiesel production. These carbons should have a well-developed porosity, in order to reduce mass transport problems and increase the generation of active sites during the sulfonation process. Different methods of producing carbons with pore sizes and volumes of micro and mesopores highly developed were studied. Therein, the use of cationic surfactants (cetyltrimethylammonium bromide and benzalkonium chloride) and cationic polyelectrolytes (polydiallyldimethylammonium chloride) during the gelling process and curing and subsequent carbonization, achieved the desired objective. Synthesized carbons were subjected to various processes of sulfonation, and the technique used to concentrate sulphuric acid generated higher content of sulfonic acid groups and more stable acid sites.

The catalysts obtained were evaluated and studied in esterification reactions with acetic and oleic acid with ethanol at different reaction conditions. They were also evaluated for the transesterification reaction of sunflower oil with ethanol at varying reaction conditions. The catalysts obtained achieved equal catalytic efficiencies and in some cases superior, compared to other known catalysts, achieving the desired objective.



Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Índice

Glosario	VIII
Organización del manuscrito de tesis	12
I.1 Introducción general	15
I.2 Biodiesel, estado del arte.....	18
I.2.1 Materias primas usadas en la producción de biodiesel	20
I.2.2 Tecnologías para la producción de biodiesel	23
I.2.3 Reacciones de transesterificación y esterificación	23
I.2.3.1 Transesterificación	23
I.2.3.2 Esterificación	25
I.3 Materiales de carbono.....	25
I.3.1 Carbono vítreo.....	25
I.3.2 Carbones porosos	27
I.3.2.1 Carbón activado.....	27
I.3.2.2 Propiedades de los carbones porosos.....	28
I.3.2.3 Área superficial	28
I.3.2.4 Distribución de poros	29
I.3.2.5 Química superficial de los carbones porosos	30
I.3.2.6 Aerogeles de carbono.....	32
I.3.2.7 Polimerización sol-gel, gelación y curado	33
I.3.2.8 Carbón a partir de geles a base de precursores naturales.....	36
I.3.2.9 Secado del gel	39
I.3.2.10 Estabilización del gel	41
I.3.2.11 Carbonización del gel orgánico seco	43
Capítulo II. Métodos, equipos y materiales	46
II.1 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD	46
II.2 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD-CTAB	46
II.3 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-cloruro de benzalconio.	46
II.4 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-formaldehído.....	47

II.5 Síntesis de carbón a partir de geles de ácido tánico-formaldehído	47
II.6 Síntesis de carbón a partir de geles de quercetina-formaldehído.....	48
II.7 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-furfural	48
II.8 Estudio de las propiedades texturales y morfología de los carbones	48
II.8.1 Isotermas de adsorción-desorción de gases.....	48
II.8.1.1 Teoría de BET.....	50
II.8.1.2 Distribución de tamaño de poros	51
II.8.2 Técnicas electroquímicas	52
II.8.2.1 Voltametría cíclica	52
II.8.2.2 Carbones porosos: proceso en la interfase electrodo/electrolito.....	53
II.8.2.2.1 Doble capa electroquímica	53
II.8.3 Técnicas de caracterización microscópica	56
II.8.3.1 Microscopía electrónica de barrido.....	56
II.8.3.2 Espectroscopia de Difracción de electrones (EDX)	58
II.9. Análisis termogravimétrico (TGA)	58
II.10 Sulfonación	59
II.10.1 Sulfonación Térmica con H ₂ SO ₄	61
II.10.2 Sulfonación con mezcla de agentes sulfonantes ClHSO ₃ /H ₂ SO ₄	61
II.11 Estudio de la estructura química y superficial de los catalizadores.....	62
II.11.1 Espectroscopia infrarroja.....	62
II.11.2 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)	62
II.11.3 Determinación de grupos ácidos funcionales de los catalizadores por titulación de Boehm	65
II.12 Actividad catalítica de los catalizadores.....	67
II.12.1 Esterificación de ácido acético con etanol.....	67
II.12.2 Esterificación de ácido oleico con etanol.....	67
II.12.3 Transesterificación de aceite de girasol con etanol	68
II.12.3.1 Efecto de la cantidad de catalizador	70
II.12.3.2 Efecto de la temperatura de reacción	70
II.12.3.3 Efecto del tiempo de reacción.....	70

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Capítulo III.A Resultados y discusión: Síntesis de carbones, propiedades texturales, difusión y estudio del proceso de carbonización	72
III.A.1 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD	72
III.A.1.1 Influencia de la concentración del catalizador (Na_2CO_3) en la síntesis de CxPy ..	72
III.A.1.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	73
III.A.1.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	74
III.A.1.1.3 Voltametría cíclica	78
III.A.2 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD-CTAB.....	81
III.A.2.1 Influencia del PD y CTAB en la síntesis de C200SPx	81
III.A.2.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	82
III.A.2.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	83
III.A.2.1.3 Voltametría cíclica	85
III.A.3 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído estabilizados con cloruro de benzalconio.....	88
III.A.3.1 Influencia de la concentración de cloruro de benzalconio en la síntesis de C200Bx	88
III.A.3.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	88
III.A.3.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	90
III.A.3.1.3 Voltametría cíclica	92
III.A.4 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-formaldehído.....	95
III.A.4.1 Influencia de la variación de pH en la porosidad de geles de tanino-formaldehído95	
III.A.4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental (EDX).....	96
III.A.4.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	99
III.A.4.1.3 Voltametría cíclica	103
III.A.5 Síntesis de carbón a partir de ácido tánico-formaldehído	105
III.A.5.1 Influencia de la variación de pH en la porosidad de geles de ácido tánico-formaldehído.....	105
III.A.5.1.1 Voltametría cíclica	106
III.A.6 Síntesis de carbón a partir de geles de quercetina-formaldehído.....	109
III.A.6.1 Influencia en la variación del pH en la porosidad de los geles de quercetina-formaldehído.....	109

III.A.6.1.1 Voltametría cíclica	109
III.A.7 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-furfural	111
III.A.7.1 Influencia de la variación de catalizador y agua en carbón a partir de geles de tanino-furfural	112
III.A.7.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	112
III.A.7.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	113
III.A.7.1.3 Voltametría cíclica	115
III.A.8 Estudio de la estructura de los geles sintetizados durante el proceso de carbonización	119
III.A.9 Relación entre capacidad específica y área superficial BET	125
III.A.10 Conclusiones	127
Capítulo III.B. Resultados y discusión: Técnicas de sulfonación y determinación del contenido de grupos ácidos	133
III.B.1 Sulfonación de los carbones CxP7	133
III.B.1.1 Determinación de cambios en la estructura química por espectroscopia infrarroja, antes y después del proceso de sulfonación	133
III.B.1.2 Determinación de la composición elemental por EDX.....	134
III.B.1.3 Determinación de grupos superficiales por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)	135
III.B.1.4 Determinación del contenido de grupos ácidos de los catalizadores CxP7 por titulación de Boehm.....	136
III.B.1.5 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores a partir de CxP7	139
III.B.1.6 Estabilidad térmica de los grupos sulfónicos en CxP7 sulfonados.....	141
III.B.2 Sulfonación de los carbones C200SPx	142
III.B.2.1 Determinación de la composición elemental por EDX.....	142
III.B.2.2 Determinación de grupos superficiales por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)	143
III.B.2.3 Determinación del contenido de grupos ácidos de los catalizadores C200SPx por titulación de Boehm.....	144
III.B.2.4 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores a partir de C200SPx.....	144

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

III.B.2.5 Estabilidad térmica de los grupos sulfónicos en C200SPx sulfonados.....	146
III.B.3 Sulfonación de los carbones C200Bx.....	147
III.B.3.1 Determinación de grupos superficiales por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)	148
III.B.3.2 Determinación del contenido de grupos ácidos de los catalizadores C200Bx por titulación de Boehm.....	149
III.B.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores a partir de C200Bx.....	149
III.B.3.4 Estabilidad térmica de los grupos sulfónicos en C200Bx sulfonados	151
III.B.4 Sulfonación de los carbones CTFx	152
III.B.4.1 Determinación de la composición elemental por EDX.....	153
III.B.4.2 Determinación de grupos ácidos funcionales de los catalizadores a partir de CTFx por titulación de Boehm	154
III.B.5 Sulfonación de los carbones CTFux	155
III.B.5.1 Determinación de grupos ácidos funcionales de los catalizadores a partir de CTFux por titulación de Boehm.....	155
III.B.6 Conclusiones	156
Capitulo III.C. Resultados y discusión: Estudio de la actividad catalítica en la síntesis de biodiesel	158
III.C.1 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones CxP7	158
III.C.1.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol	158
III.C.1.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol	170
III.C.1.2.1 Curva de calibración de los patrones a partir de aceite de girasol.....	170
III.C.1.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador	172
III.C.1.2.3 Efecto de la temperatura de reacción	174
III.C.1.2.4 Efecto del tiempo de reacción	176
III.C.2 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones C200SPx	177
III.C.2.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol	177
III.C.2.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol	182
III.C.3 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones C200Bx.....	184
III.C.3.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol	184

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

III.C.3.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol	186
III.C.4 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones CTFx	188
III.C.4.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol	188
III.C.4.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol	190
III.C.5 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones CTFux	190
III.C.5.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol	190
III.C.5.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol	192
III.C.6 Conclusiones	193
Capítulo IV. Conclusiones generales	197
Referencias.....	201



Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Glosario	
Abreviación	Significado
AT	ácido tánico
B	cloruro de benzalconio
BD	biodiesel
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
CA	catalizador
C_{BET}	relación entre capacidad específica y área superficial
CE	capacidad específica
CxPy	carbón de resorcinol-formaldehido-carbonato de sodio-cloruro de polidialildimetilamonio
CTFx	carbón de tanino-formaldehido variando el pH del gel
CAFx	carbón de ácido tánico-formaldehido
CQFx	carbón de quercetina-formaldehido
CTAB	bromuro de cetiltrimetilamonio
CTFuAx	carbón de tanino-furfural-NaOH
CTFuBx	carbón de tanino-furfural- Na_2CO_3
CTFuCx	carbón de tanino-furfural- $NaHCO_3$
$ClHSO_3$	ácido clorosulfónico
C200Bx	carbón de resorcinol-formaldehido-cloruro de benzalconio
C200SPx	carbón de resorcinol-formaldehido- cloruro de polidialildimetilamonio- bromuro de cetiltrimetilamonio
C_{vol}	capacidad específica determinada por voltametría cíclica

Dd	dodecano
DPT	distribución de tamaño de poros
DTG	derivada de la pérdida de masa
Dp	diámetro de poro
EDX	espectroscopia de difracción de electrones
EE	etilesteres
Et	etilesteres del patrón primario
F	Faradios
F	formaldehido
Fu	furfural
FtHK	ftalato de potasio monoácido
GC	carbón vítreo
h	hora
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
KOH	hidróxido de potasio
M	molar
Me	metanol
NaOH	hidróxido de sodio
Na ₂ CO ₃	carbonato de sodio
NaHCO ₃	bicarbonato de sodio
nm	nanómetro
n _{csf}	contenido de grupos ácidos superficiales
NLDFT	teoría del funcional de la densidad no localizado
PD	polielectrolito (PDAMAC)
P	presión de vapor (o gas)

P/P_0	presión relativa de equilibrio de vapor (o gas)
PD/R	relación molar entre PDAMAC y resorcinol
P_0	presión de saturación de vapor (o gas)
PDAMAC	cloruro de polidialildimetilamonio
Q	quercetina
R	resorcinol
R/B	relación molar entre resorcinol y cloruro de benzalconio
R/CA	relación molar entre resorcinol y catalizador
S	surfactante
S_{BET}	área superficial obtenida por el método BET
S/P	relación molar entre CTAB y PDADMAC
SEM	microscopía electrónica de barrido
T	tanino
TC	tinta de carbón
T/CA	relación molar entre tanino y catalizador
T/F	relación molar entre tanino y formaldehído
T/Fu	relación molar entre tanino y furfural
TGA	termogravimetría
T/W	relación molar entre tanino y agua destilada
T	temperatura de gelación y curado
t	tiempo de gelación y curado
V	potencial
v	velocidad de barrido
V_m	volumen de mesoporo

V_t	volumen total de poro
V_0	volumen de microporo
W	agua destilada
XPS	espectroscopía de fotoemisión de rayos X

Organización del manuscrito de tesis

Para la descripción del trabajado realizado, esta tesis se ha estructurado en los capítulos que se describen a continuación:

Capítulo I. Objetivos e introducción

En este capítulo se presentan los objetivos de esta tesis. Se realiza una introducción y revisión bibliográfica sobre el concepto y los orígenes de los carbones porosos, así como también sobre las características y propiedades de los distintos materiales que se emplearan como precursores de catalizadores para la síntesis de biodiesel.

Capítulo II. Métodos, equipos y materiales

En este capítulo se presentan y describen las técnicas experimentales empleadas para el desarrollo de esta tesis. Se describen las etapas de obtención de los catalizadores heterogéneos ácidos a partir de la síntesis de carbón poroso sintetizados a partir de precursores sintéticos y naturales mediante un proceso de polimerización sol-gel de nanopartículas de carbono, controlando la nucleación y el crecimiento de las mismas. Además, se investigan distintas técnicas de sulfonación de la superficie de los carbones y se evalúa la actividad catalítica de estos catalizadores para la síntesis de biodiesel, mediante reacciones de esterificación de ácidos grasos libres de distintos tamaños de cadena y en reacciones de transesterificación de aceites vegetales. Por último, se expone una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas:

- Espectroscopia infrarroja (FTIR).
- Análisis termogravimétrico (TGA).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Espectroscopia de Difracción de electrones (EDX).
- Isotermas de adsorción-desorción de gases.
- Técnicas de caracterización electroquímica: voltametría cíclica.
- Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).
- Determinación de grupos ácidos funcionales por titulación de Boehm.
- Cromatografía gaseosa acoplada a detector de masas.

Capítulo III. Resultados y discusión

Capítulo III.A. Síntesis de carbones, propiedades texturales, difusión y estudio del proceso de carbonización

En este capítulo se aborda la discusión de los resultados obtenidos de la síntesis de los distintos carbones a partir de las correspondientes técnicas de caracterización utilizadas para cada material en particular.

Capítulo III.B. Técnicas de sulfonación y determinación del contenido de grupos ácidos

En este capítulo se evalúan los posibles mecanismos de sulfonación y las propiedades fisicoquímicas de los carbones sulfonados, estableciendo las relaciones entre estructura, propiedades y contenido de grupos ácidos superficiales.

Capítulo III.C. Estudio de la actividad catalítica en la síntesis de biodiesel

Se estudia el comportamiento catalítico de los carbones sulfonados en la síntesis de biodiesel a partir de las reacciones de esterificación y transesterificación.

Capítulo IV. Conclusiones generales

El presente capítulo recoge las conclusiones generales más importantes que se derivan del trabajo realizado en la presente tesis.

CAPITULO I

OBJETIVOS E

INTRODUCCION

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

I.1 Introducción general

Debido al agotamiento de las reservas de petróleo del mundo y del aumento de las preocupaciones por mantener mejores condiciones ambientales, actualmente hay una gran demanda de fuentes alternativas de combustible. El biodiesel ha sido recientemente considerado como el mejor candidato para la sustitución de combustible diésel. Es un combustible renovable y limpio, puede ser utilizado en cualquier motor sin la necesidad de modificaciones [1]. Químicamente, el biodiesel es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga y se hace típicamente a partir de triglicéridos, como los aceites vegetales [2], grasas de origen animal [3] o incluso aceite de cocina usado [4,5]. La síntesis de biodiesel involucra la transesterificación de triglicéridos con alcoholes (ej. metanol) para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol. Ya que los triglicéridos naturales, y especialmente el aceite de cocina usado, contienen ácidos grasos libres, también involucra la esterificación de ácidos grasos libres. Ambas reacciones presentan equilibrio y requieren catálisis. En la síntesis de biodiesel la idea principal del uso de diferentes catalizadores es mejorar las condiciones de proceso y superar algunas dificultades en la reacción dadas las características de las materias primas usadas. En general, existen tres categorías de catalizadores utilizados para la producción de biodiesel: álcalis, ácidos y los enzimáticos [6]. Los catalizadores enzimáticos se han vuelto más atractivos recientemente, ya que pueden evitar la formación de jabones y el proceso de purificación es más fácil de lograr. Sin embargo, son menos usados comercialmente a causa de que los tiempos de reacción son más largos y poseen un costo más alto [7]. En comparación con los catalizadores enzimáticos, los ácidos o básicos son más comunes [8]. Los catalizadores básicos y ácidos pueden ser homogéneos o heterogéneos. Generalmente se utiliza el hidróxido de sodio o de potasio como catalizadores homogéneos alcalinos debido al bajo costo [9]. Otra ventaja es que el empleo de estos catalizadores hace que el proceso sea más económico porque se lleva a cabo a temperatura ambiente o cercana a esta y a presión atmosférica. Inclusive la tasa de conversión es alta y no es necesario realizar procedimientos intermedios. Sin embargo, los catalizadores alcalinos homogéneos son altamente higroscópicos y absorben el agua del aire durante el almacenamiento afectando el rendimiento del mismo en el proceso de producción [10] y por tanto, deben ser manejados adecuadamente. La reacción catalizada por bases produce jabón, esta reacción no es deseable porque el jabón reduce el rendimiento del biodiesel e inhibe la separación de los ésteres y el glicerol. Además, este se une con el catalizador lo que significa que más

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

catalizador será necesario y por lo tanto el proceso implicará un mayor costo [11]. El agua, originada durante la reacción de saponificación o la proveniente de la materia prima, retarda la reacción de transesterificación [12] a través de una reacción de hidrólisis, en la cual los triglicéridos se pueden hidrolizar produciendo diglicéridos, ácidos grasos libres y otras formas más.

Por otro lado, los catalizadores heterogéneos son sólidos y podrían ser rápidamente separados del producto por filtración. Además, los catalizadores sólidos heterogéneos pueden catalizar la reacción de esterificación y transesterificación con lo cual se puede evitar el paso previo de esterificación, por lo que estos catalizadores son especialmente útiles para aquellas materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres [13]. Sin embargo, utilizando un catalizador sólido, la reacción se desarrolla a un ritmo más lento debido a que la mezcla de reacción la constituye un sistema de tres fases, que estará limitada por el acceso de reactivos a la superficie del catalizador.

Entre los catalizadores heterogéneos ácidos [14,15] estudiados hasta la fecha para la transesterificación, se encuentran las zeolitas [16], MCM-41 [17], zirconio, Amberlyst-15 [18] y Nafion [19]. Algunos problemas comunes con los catalizadores ácidos sólidos son la baja concentración de sitios activos ácidos, la microporosidad, el carácter hidrofílico de la superficie del catalizador, y la lixiviación del sitio activo. El alto costo también es un obstáculo para la comercialización utilizando muchos de los actuales catalizadores heterogéneos ácidos [20,21]. Recientemente, se descubrió que una nueva clase de catalizadores ácidos heterogéneos, los carbones sulfonados ($C-SO_3H$), derivados de la carbonización incompleta de azúcares simples muestra un excelente desempeño como catalizador para la síntesis de biodiesel [22]. El catalizador de carbón sulfonado mostró mejor actividad para la trans/esterificación que muchos de los otros catalizadores sólidos ácidos utilizados para este propósito, incluidos la sílice sobre Nafion, el zirconio sulfonado (SZ) y el ácido níobico. Se estima que el carbón sulfonado es un material compuesto por hidrocarburos aromáticos sulfonados policíclicos. Dependiendo de las condiciones de sulfonación, la densidad de sitios activos ácidos puede estar en el rango de 0,48-1,74 mmol/g, un número de sitios superior a lo que se ha informado de sólidos inorgánicos ácidos como SZ (0,1-0,5 mmol/g), pero inferior a la densidad de sitios ácidos de las resinas disponibles en el mercado, como Amberlyst-15 (4,7 mmol/g). Los carbones aromáticos policíclicos sulfonados deberían ser más resistentes al desanclaje de grupos sulfónicos como resultado del efecto de

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

estabilización de los electrones que ejercen los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Por lo tanto, la mayor estabilidad es otro aspecto atractivo de los materiales de carbono sulfonados, además de bajo costo.

La **Tabla 1.1** muestra la clasificación de las tres categorías de catalizadores con sus ventajas y desventajas más importantes.

Tabla 1.1: Comparación entre los distintos catalizadores.

	Tipo	Ejemplos	Ventajas	Desventajas
Alcalinos	Homogéneo	NaOH, KOH	Alta actividad catalítica. Bajo costo. Condiciones de operación moderada.	Requiere de bajas concentraciones de ácidos grasos libres. Requiere de condiciones anhidras. Formación de emulsiones. Mayor cantidad de agua para la purificación.
	Heterogéneo	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂ , ETS-10, zeolita, alúmina/sílica soportada, K ₂ CO ₃	No corrosivo. No contamina el ambiente. Reciclable. Pocos problemas de eliminación. Fácilmente separables. Alta selectividad. Largo tiempo de utilización.	Requiere de bajas concentraciones de ácidos grasos libres. Requiere de condiciones anhidras. Mayor cantidad de agua para la purificación. Requiere alta relación alcohol-aceite. Alta temperatura y presión de reacción. Problemas de difusión.
Ácidos	Homogéneo	Ácido sulfúrico concentrado.	Cataliza la esterificación y la transesterificación simultáneamente. Elimina la formación de jabón.	Requiere equipamiento resistente a la corrosión. Difícil de reciclar. Alta temperatura de reacción. Largos tiempos de reacción.
	Heterogéneo	ZrO ₂ , SO ₄ ²⁻ , TiO ₂ , carbón zirconia, Amberlyst-15, Nafion NR50, carbón sulfonado.	Cataliza la esterificación y la transesterificación simultáneamente. Elimina la formación de jabón. Pocos problemas de eliminación. Fácilmente separables. Largo tiempo de utilización.	Poca cantidad de sitios activos. Baja porosidad. Limitaciones de difusión. Alto costo de síntesis del catalizador.

En base a lo antes dicho, en esta tesis doctoral se propone la búsqueda de un catalizador ácido sólido heterogéneo compuesto por partículas porosas que provea un alto rendimiento para la síntesis de biodiesel. El catalizador debe poseer además de la característica antes mencionada las siguientes propiedades, i- no debe ser contaminante, ii- debe poseer una actividad elevada que no decaiga rápidamente en el tiempo, iii- su síntesis debe ser sencilla y sobre todo económicamente viable de forma de poder industrializar el proceso y comercializar este catalizador.

1.2 Biodiesel, estado del arte

El biodiesel puede ser descrito como ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, los cuales son el resultado de reacciones de lípidos naturales tales como aceites vegetales o grasas animales con alcoholes. El alcohol más comúnmente utilizado es metanol, dando un producto sólo parcialmente renovable (en inglés FAME, "Fatty Acid Methyl Esters"). En los últimos años se ha ampliado la definición incluyendo otros productos como los ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE, "Fatty Acid Ethyl Esters"), donde el metanol es reemplazado por bioetanol, obteniéndose un producto totalmente renovable, en cuanto a materias primas.

Los biocombustibles como alcoholes, éteres, ésteres y otros compuestos químicos pueden ser obtenidos a partir de biomasa (**Figura 1.1**), entendiendo como biomasa todas las materias primas producidas a través de fotosíntesis. La mayoría de las especies vegetales usan la energía solar y la almacenan en forma de azúcares, almidón, aceite, etc. En el caso particular del biodiesel, las materias primas (biomasa) son generalmente los aceites vegetales; es así que el combustible obtenido a partir de estas es renovable y es biodegradable. Durante el proceso de producción convencional, el aceite es mezclado con hidróxido de sodio o potasio y un alcohol (por ejemplo metanol o etanol). Los productos de reacción obtenidos son ésteres metílicos o etílicos (biodiesel) y glicerol como subproducto [23,24,25]. En la **Figura 1.2** se muestra el esquema general para la producción de biodiesel mediante reacciones de esterificación y transesterificación.

En la actualidad, el biodiesel se ha convertido en uno de los combustibles más atractivos debido a sus múltiples ventajas, pero sin olvidar sus conocidas desventajas (ver **Tabla 1.2**).

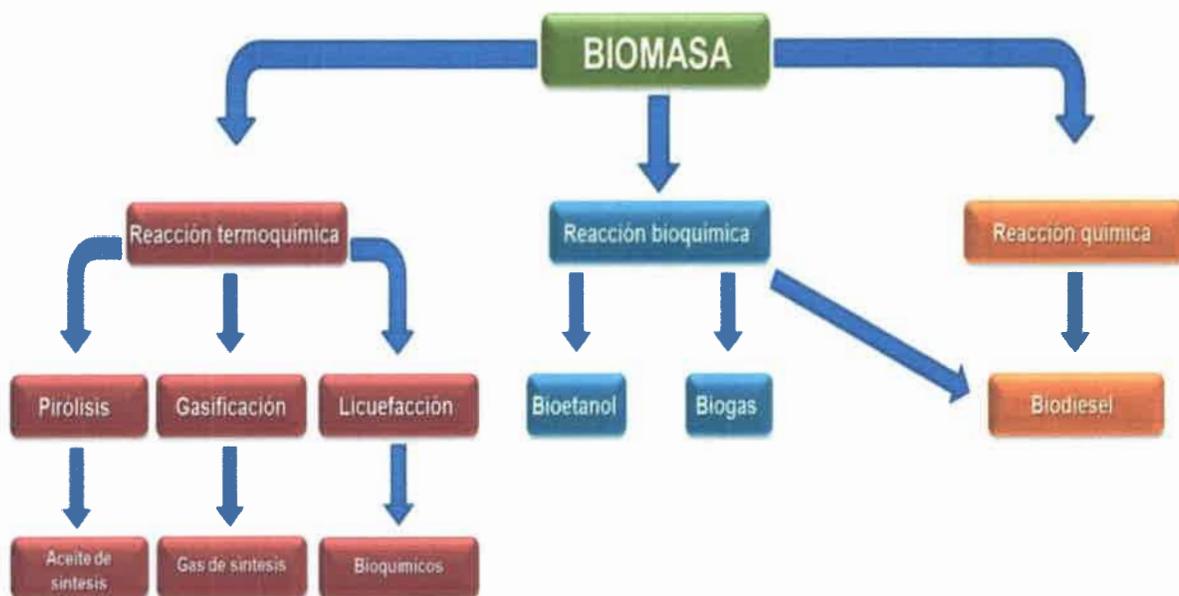


Figura 1.1: Procesos de conversión de biomasa.

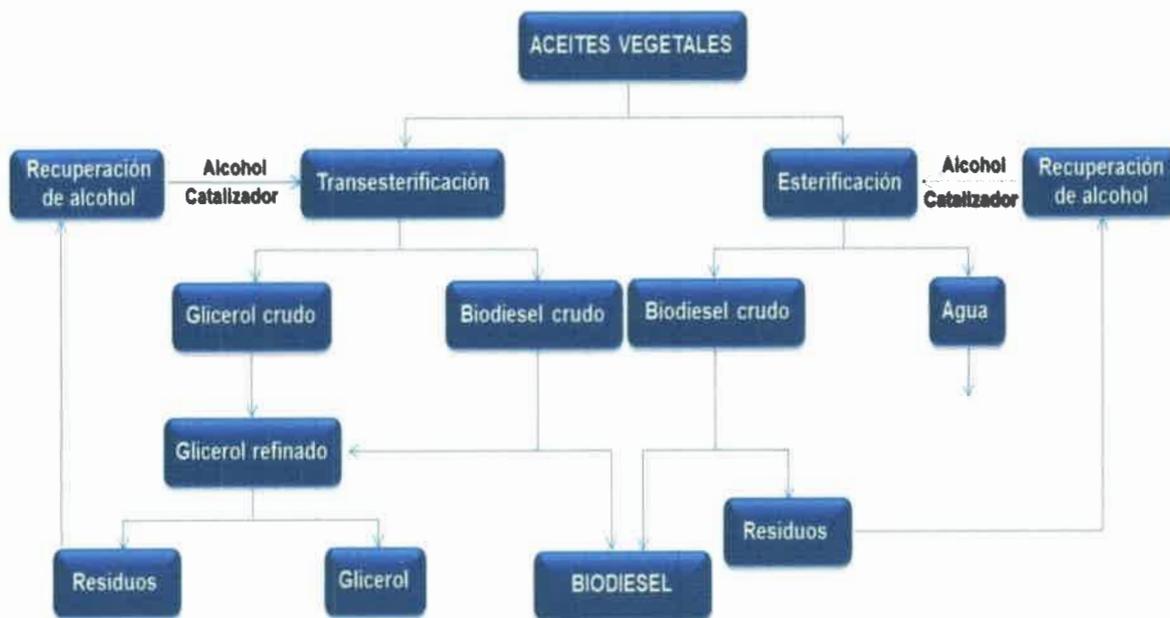


Figura 1.2: Esquema básico para la producción de Biodiesel.

Tabla 1.2: Ventajas y desventajas del Biodiesel

Ventajas	Desventajas
Renovable, bajas emisiones, reducción de la contaminación urbana.	Alta viscosidad.
No tóxico y velocidad de degradación cuatro veces mayor comparada con la del diésel de petróleo. Su contenido de oxígeno mejora el proceso de degradación.	Menos oxidativamente estable que el diésel de petróleo. Combustibles viejos pueden convertirse en ácidos y formar sedimentos. Esto puede prevenirse usando aditivos.
Alto número cetánico y excelente lubricación.	Tiene 5 % menos de energía cada 3,7854 L.
Alto punto de inflamación (> 150 °C).	Puede formar geles (igual que el diésel regular), se puede controlar mediante el uso de aditivos.
No requiere modificaciones en el motor.	Puede causar taponamiento en los filtros (a bajas temperaturas, debido a la formación de polímeros, depósitos en el tanque de combustible y otros contaminantes). Puede evitarse filtrando el combustible.
Desarrollo rural e industrial, nuevas oportunidades económicas en áreas rurales.	En relación con el diésel convencional el biodiesel muestra un pobre comportamiento de flujo en frío.
Los esteres monoalquílicos contienen aproximadamente un 10 % de oxígeno en peso, mejorando la eficiencia en la combustión.	El consumo de combustible primero disminuye y luego incrementa con el aumento de velocidad. La razón de esto es que la potencia producida a bajas velocidades es consumida para superar la fricción en el motor.
Bajo contenido de azufre y compuestos aromáticos.	Altas emisiones de óxido de nitrógeno.
Reducción en la importación de diésel.	

1.2.1 Materias primas usadas en la producción de biodiesel

Los aceites vegetales se constituyen en la principal materia prima para la producción de biodiesel debido a sus beneficios ambientales y a que son recursos renovables [26,27]. Los aceites químicamente son ésteres de ácidos grasos. La longitud y el grado de saturación (número

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

de enlaces dobles entre los átomos de carbono) del ácido graso del cual proviene el ester afectan las propiedades físicas (viscosidad, punto de fusión), por ejemplo un aceite totalmente saturado o mono insaturado se solidifica a mayor temperatura que uno poli saturado.

Es sabido que la producción global de biodiesel aumentó de 56 a 88 millones de toneladas entre 1990 y el año 2000 [28], y que el consumo global se pasó de 56 a 86 millones de toneladas dejando un excedente relativamente alto. Entre los aceites más usados en la producción de biodiesel se pueden nombrar: aceites de colza, canola, soja, girasol y palma entre otros. Por otro lado se pueden emplear como materias primas las grasas por ejemplo: sebo de carne y vísceras, aceites de aves de corral y otros de origen animal, así como el aceite de cocina también son fuentes de materia prima (Tabla 1.3).

Tabla 1.3: Algunos aceites usados para la producción de biodiesel [29].

Composición en ácidos grasos libres % Peso en Peso							
Aceite	Mirístico (14:0)	Palmítico (16:0)	Esteárico (18:0)	Oleico (18:1)	Linoléico (18:2)	Linolénico (18:3)	Láurico (12:0)
Algodón	0,80	22,90	3,10	18,50	54,20	0,50	0,00
Canola	0,10	3,70	1,70	59,40	23,50	10,20	0,00
Coco	18,30	9,20	2,90	6,90	1,70	0,00	0,00
Girasol	0,00	6,40	2,90	17,70	72,90	0,00	0,00
Jatopa	1,40	15,60	9,70	40,80	32,10	0,00	0,00
Linaza	0,00	6,70	3,70	21,70	15,80	52,10	0,00
Maíz	1,20	8-12	2-5	19-49	34-62	1,10	0,00
Maní	0,00	10,40	8,90	47,10	32,90	0,50	0,00
Micro algas	12-21	55-57	1-2	58-60	4-20	14-30	0,00
Oliva	0,00	11,00	3,60	75,30	9,50	0,60	0,00
Palma	1,40	43,90	17,00	30,10	9,50	0,30	0,00
Babacú	17,00	8,00	4,50	14,00	2,00	0,00	44,00
Sebo, grasas	2,90	28,70	19,50	44,40	3,60	0,90	0,00
Sésamo	0,00	13,10	3,90	52,80	30,10	0,00	0,00
Soja	0,10	6-10	2-5	20-30	50-60	5-11	0,00
Usado cocina	1,00	23,00	10,00	50,00	15,00	0,00	0,00

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Varios aceites han sido usados como materia prima, en diferentes países, dependiendo de su disponibilidad en cada región. Aceite de soja y girasol, son comúnmente usados en Estados Unidos, China y Turquía y en Latinoamérica en países como Argentina y Brasil. El aceite de colza es usado en muchos países de Europa, Estados Unidos y otros países, mientras que los aceites de coco y palma son usados en países como Malasia e Indonesia. En India y sudeste asiático, el aceite de *Jatropha* es usado como una importante fuente para la producción de biodiesel [30].

Entre las materias primas comúnmente usadas en la producción de biodiesel están incluidos los aceites de soja, canola, maíz, colza y palma, pero en la actualidad se está incursionando en el uso de otras materias primas como aceite de semillas de mostaza, girasol y algodón. En cuanto a las grasas animales, las más consideradas son las provenientes de aves de corral, ganado vacuno y porcino.

A pesar de la cantidad de materias primas estudiadas, la producción sostenible de energía renovable está siendo objeto de acalorados debates a nivel mundial, debido al uso de cultivos destinados a la alimentación, en especial el uso de semillas oleaginosas para la producción de combustibles de primera generación como el biodiesel.

Por lo anterior ha venido cobrando interés el desarrollo de una segunda generación de biocombustibles producidos de materias primas no alimenticias como lo son las algas y micro algas, que ofrecen grandes oportunidades a largo plazo. La producción de esteres metílicos de aceites de microalgas ya ha sido demostrado [31].

A diferencia de algunos cultivos oleaginosos, las microalgas crecen muy rápidamente y muchas son muy ricas en aceites. Las microalgas comúnmente doblan su contenido de biomasa en 24 horas y durante el período de crecimiento exponencial pueden hacerlo en 3,5 horas. De esta forma, el contenido de aceite de microalgas puede ser superior al 30 % y 80 % en peso de biomasa seca [32]. Por ejemplo, las algas más comunes (*Chlorella*, *Cryptocodium*, *Cylindrotheca*, *Dunaliella*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis*, *Neochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodactylum*, *Porphyridium*, *Schizochytrium*, *Tetraselmis*) tienen niveles de aceite de entre 20 y 50 %, pero pueden alcanzar mayores productividades. *Chlorella* parece ser una buena opción para la producción de biodiesel [33,34].

Con respecto a los alcoholes, el metanol, etanol, propanol o butanol pueden ser usados. El metanol es el alcohol preferido debido a las altas velocidades de reacción obtenidas con respecto a otros alcoholes de mayor peso molecular. Sin embargo, en la actualidad se incrementó el uso de etanol, debido al aumento en la producción de bioetanol, logrando velocidades de reacción de orden similar [35].

1.2.2 Tecnologías para la producción de biodiesel

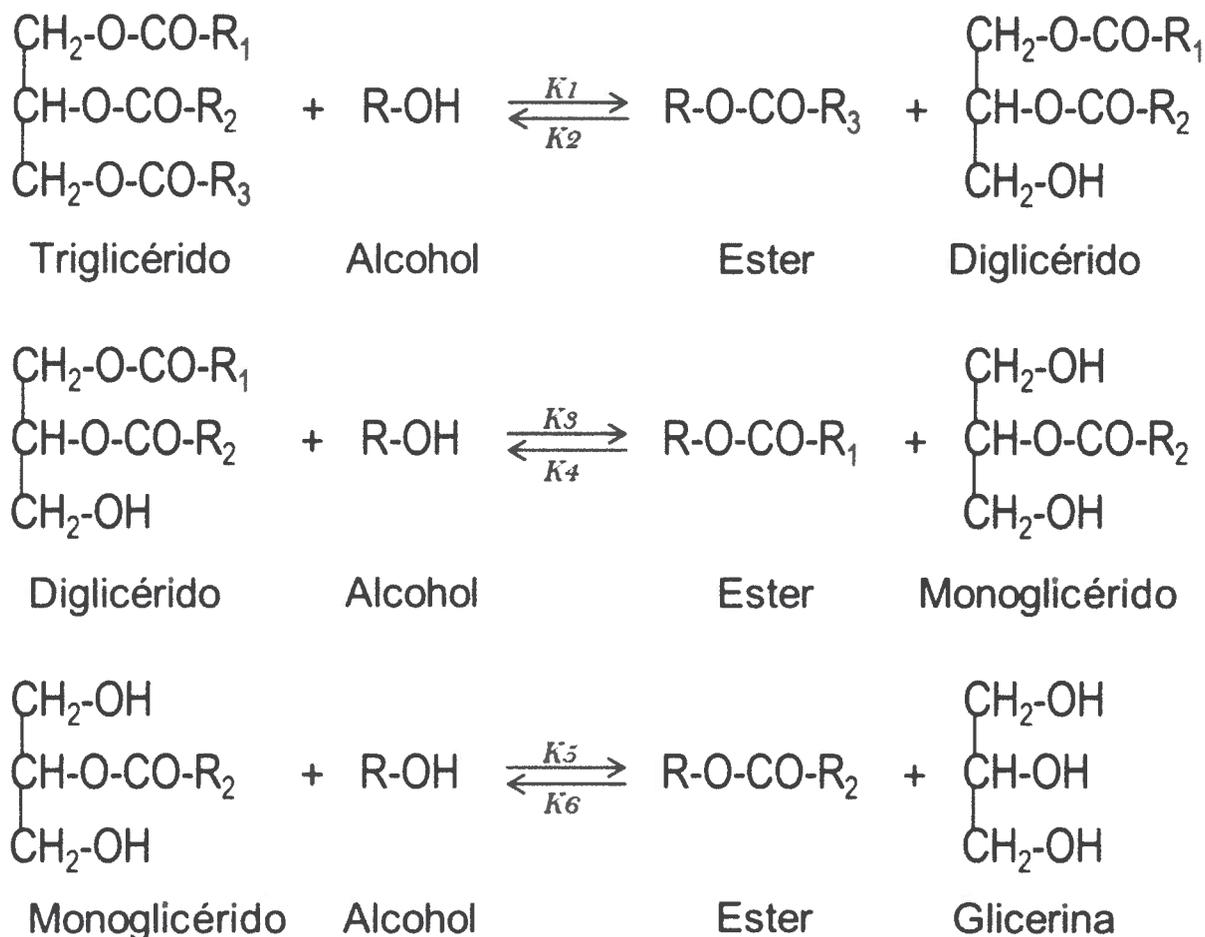
En un contexto general, desde el punto de vista investigativo, el biodiesel, presenta una creciente evolución en el tiempo, igual tendencia muestran las tecnologías para su producción.

Los aceites vegetales empleados como biodiesel pueden usarse: directamente como una mezcla de aceites vegetales, como microemulsión con alcoholes de cadena corta, cracking térmico (pirólisis) de aceites vegetales, entre otros, pero la transesterificación y esterificación son las de mayor interés industrial [36,37]. Por esta razón, la transesterificación de triglicéridos, catalizada con bases, ácidos o enzimas y la esterificación de ácidos grasos con alcohol, usando catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos son a menudo objetos de estudio.

1.2.3 Reacciones de transesterificación y esterificación

1.2.3.1 Transesterificación

La producción de biodiesel por transesterificación, hace referencia a una reacción catalizada donde mediante el uso de un alcohol los triglicéridos son transformados a esteres alquílicos y glicerol como subproducto [38,39,40]. La transesterificación básica o alcoholólisis de triglicéridos (TGs) es la ruta más común para la producción de biodiesel y se lleva a cabo a velocidades de reacción altas y a bajas temperaturas. Este procedimiento es preferido sobre la esterificación directa de los ácidos grasos porque el exceso de alcohol necesario para obtener una conversión satisfactoria durante la esterificación directa es considerablemente alto (mayor a 10:1). Usualmente, el metanol en exceso es mezclado con los triglicéridos en presencia de hidróxido de sodio o metóxido de sodio. Utilizando este procedimiento la conversión es mayor al 93–98 % en 1 hora para aceites de soja, girasol, maní y algodón a 60 °C con una relación 6:1 metanol: aceite [41,42]. La reacción de transesterificación es un proceso en etapas donde los triglicéridos (TG) son primero convertidos a diglicéridos, luego a monoglicéridos y posteriormente a esteres y glicerol (**Esquema 1.1**).



Esquema 1.1: Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel.

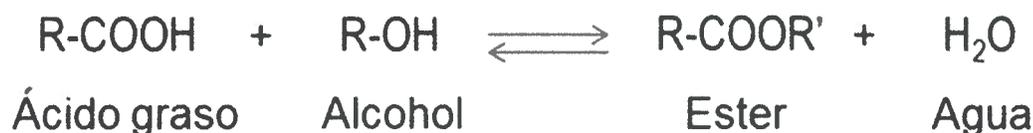
La conversión y rendimiento de la reacción de transesterificación se ven afectados por variables como la relación molar de alcohol a aceite, la temperatura, impurezas y catalizador. Una relación molar de 6:1 (alcohol: aceite) es recomendada para la óptima conversión de TG. Relaciones menores resultan en bajas conversiones y el exceso de etanol causa problemas en la separación del glicerol e incrementa los costos debido a la separación de etanol.

Generalmente, la reacción de transesterificación es llevada a cabo a la temperatura de ebullición del alcohol. Aunque la reacción inicial es controlada por la transferencia de masa y las altas temperaturas resultan en altas velocidades de reacción debido al incremento de la solubilidad del aceite y alcohol [43], sin embargo hay que tener en cuenta que el incremento de la

temperatura de la mezcla reaccionante ocasiona el aumento de la velocidad de reacciones secundarias como la de saponificación y otras cuando se utilizan catalizadores básicos.

1.2.3.2 Esterificación

La esterificación de ácidos grasos con alcoholes de bajo peso molecular es otra ruta para la producción de biodiesel (**Esquema 1.2**).



Esquema 1.2: Reacción de esterificación para la obtención de biodiesel.

Esta reacción es más rápida que la transesterificación de triglicéridos debido a la alta solubilidad de los ácidos grasos en el alcohol y además a que es una reacción en un solo paso, mientras que la reacción de transesterificación de triglicéridos, como se mencionó anteriormente, consiste en tres reacciones consecutivas.

1.3 Materiales de carbono

El carbono es un elemento que posee un gran número de estructuras alotrópicas, cuyas propiedades físicas presentan una amplia diversidad que depende de la forma estructural del material. Los materiales carbonosos poseen propiedades tales como: conductividad eléctrica, buena resistencia a la corrosión, estabilidad térmica, control en la estructura porosa del material, fácil procesamiento y compatibilidad para formar materiales compuestos. Además es factible generar materiales carbonosos compactos, como así también porosos (con una alta superficie específica) y relativo bajo costo de producción. Dichas propiedades hacen que estos materiales presenten gran interés para ser usados en diversos sistemas, tales como celdas de combustible [44], dispositivos de deionización [45], almacenadores de energía en supercapacitores [46], entre otros.

1.3.1 Carbono vítreo

El carbono vítreo es un carbono monolítico con una muy elevada anisotropía de sus propiedades físicas y estructurales. Por otro lado posee una permeabilidad muy baja a líquidos y

gases, debido a su porosidad prácticamente nula. Las superficies originales y de fractura tienen una apariencia pseudovidriosa. Este tipo de carbones combinan ciertas propiedades de los vidrios y los materiales cerámicos con las del grafito. Los carbones vítreos tienen una gran resistencia térmica, pudiendo alcanzar temperaturas superiores a los 2000 °C sin deterioro del material (desvitrificación) y son extremadamente resistentes al ataque químico (más incluso que el grafito).

En la estructura propuesta para el carbono vítreo, los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 formando unidades gráficas las cuales se encuentran retorcidas en forma de lazos (Figura 1.3), haciendo que las dimensiones de los planos gráficos no sean suficientes como para poder ser considerado un carbón gráfico.

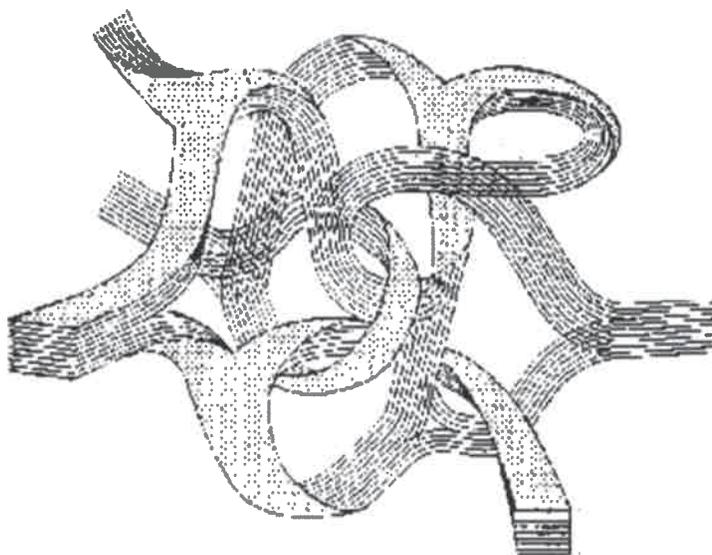


Figura 1.3: Estructura propuesta para el carbono vítreo.

Una estructura alternativa ha sido propuesta recientemente por Harris [47], basada en medidas de TEM de alta resolución. La estructura muestra dominios similares al fullereno (C_{60}) con anillos aromáticos de 5 y 6 carbonos. Muchas propiedades del carbono vítreo (baja permeabilidad, inercia química, imposibilidad de grafitización) parecen ser mejor explicadas por esta estructura.

El carbón vítreo fue producido por primera vez en Gran Bretaña por la Compañía General Electric, a comienzos de 1960, usando celulosa como precursor. Poco después se produjo en Japón a partir de resinas fenólicas. La preparación del carbón vítreo implica someter al material de

partida, que generalmente suele ser un polímero (resinas fenólicas, fenol-formaldehído, etc.), a una serie de tratamientos térmicos como una carbonización (en atmósfera inerte) a temperaturas del orden de los 1000 °C y un tratamiento térmico posterior que llega a alcanzar temperaturas del orden de los 3000 °C (que aunque a veces se denomina grafitización, sin embargo no puede ser considerado como un proceso de grafitización ya que el material resultante no es grafitico).

I.3.2 Carbones porosos

I.3.2.1 Carbón activado

El carbón activado es un material que presenta un elevado grado de porosidad y una gran área superficial. Este es un material carbonizado que se ha sometido, a reacción con gases oxidantes (como CO_2 o aire), o con vapor de agua; o bien a un tratamiento con adición de productos químicos como el H_3PO_4 , durante (o después) de un proceso de carbonización, con el objeto de aumentar su porosidad.

Estructuralmente, el carbón activado está constituido por un conjunto irregular de capas de carbono, siendo los espacios entre las mismas los que constituyen la porosidad del material (Figura 1.4).

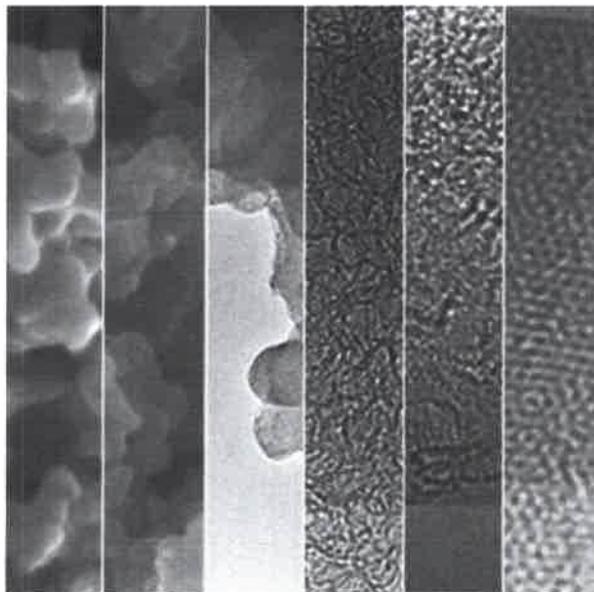


Figura 1.4: Estructura del carbón activado. Imágenes TEM adaptadas de referencia [48].

Los carbones activados poseen una capacidad de adsorción elevada y se utilizan para la purificación de líquidos y gases [49]. Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se puede obtener una gran variedad de carbones activados que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros.

1.3.2.2 Propiedades de los carbones porosos

Los carbones porosos al tener una gran superficie específica ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$), como también las propiedades típicas del carbón: buena conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión y estabilidad térmica permiten que este tipo de material sea de gran utilidad en aplicaciones donde se requiere una extensa superficie de interfase electrodo/electrolito [50]. Un ejemplo de ello son los supercapacitores electroquímicos (SE) para almacenamiento de energía. Los SE se pueden clasificar en dos categorías: capacitores de doble capa eléctrica (EDLC, de sus siglas en inglés: electric double layer capacitor) o pseudocapacitores redox (SCR). Los EDLCs se basan en la acumulación de carga en la doble capa eléctrica sin reacciones faradaicas, mientras que los SCR tienen lugar en materiales con grupos superficiales que pueden sufrir reacciones de oxidación y reducción [51,52], contribuyendo así a la capacitancia faradaica.

Las propiedades en la capacidad de doble capa de los materiales carbonosos porosos dependerán principalmente de: el área superficial, la distribución de tamaño de poros, la capacidad de mojado del material y la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón. Con este tipo de estudio de la velocidad de carga y descarga de la doble capa es posible determinar la accesibilidad de los iones en la porosidad de los carbones y en la síntesis de carbones sulfonados podría brindar información acerca de cómo sería la accesibilidad del ácido sulfúrico en la porosidad de los carbones. Esto es muy importante, además de las propiedades mencionadas anteriormente para fabricar carbones con una micro y mesoporosidad bien desarrolladas, con el fin de aumentar los sitios de anclaje de los grupos sulfónicos generados en el proceso de sulfonación para obtener carbones sulfonados, donde la difusión de reactivos sea rápida.

1.3.2.3 Área superficial

Teóricamente, cuanto mayor sea el área superficial del material, mayor capacidad eléctrica (o simplemente capacidad) presentará [53] y habrá mayor posibilidad de anclajes de grupos

sulfónicos en el mismo. En el caso de la capacidad eléctrica, esta conclusión se deriva de la ecuación que expresa la capacitancia para un condensador de placas paralelas ($C = \epsilon A/d$). Teniendo en cuenta esta expresión, se deduce que cuanto más poroso sea un material, mayor será el valor de capacitancia correspondiente.

En el afán de relacionar la capacidad de los materiales carbonosos con parámetros tales como el área superficial, el volumen de microporos, etc., se han realizado diversos trabajos. Por ejemplo, Linares-Solano y col. [54] obtuvieron una relación lineal entre la capacitancia específica y el área superficial específica de los materiales carbonosos utilizados. Sin embargo, las muestras con una porosidad más estrecha presentaban valores de capacidad inferior a los esperados. Paralelamente, las muestras con un mayor número de grupos oxigenados superficiales mostraban valores ligeramente superiores. Por otra parte, Yoon y col. [55] y Barbieri y col. [56], observaron que la capacidad específica mostraba una relación lineal en el área superficial hasta valores de unos 1000-1200 m²/g, aproximadamente. Sin embargo para valores mayores de área superficial, la capacidad específica mantenía un valor constante. Sin lugar a dudas, la superficie específica y la capacitancia específica están relacionadas linealmente entre ellas, pero en la práctica no es posible obtener dicho comportamiento, ya que existen diversos parámetros propios del material que hay que tener en cuenta, tales como la no uniformidad en el tamaño de poro, el volumen y el diámetro de los mismos. Estos parámetros, junto con el área superficial de los carbones, tienen vital importancia a la hora de obtener carbones sulfonados para ser utilizados en la síntesis de biodiesel, ya que un material que presente una porosidad bien desarrollada, con micro y mesoporosidad interconectada, acompañado de poros con un tamaño que permita la difusión del ácido sulfúrico en el interior del material, permitirá aumentar el contenido de grupos sulfónicos y de esta forma lograr una eficiencia catalítica elevada.

1.3.2.4 Distribución de poros

Los elevados valores de área superficial (> 500 m²/g) se deben en gran medida a la distribución de tamaño y el número de poros que presentan los materiales carbonosos. El tamaño de los poros, según la IUPAC [57], se clasifica en tres grupos:

- Macroporos: poros cuyos diámetros son mayores a los 50 nm.
- Mesoporos: poros cuyos diámetros se encuentran entre los 2 y 50 nm.
- Microporos: poros cuyos diámetros son menores a los 2 nm.

En la **Figura 1.5** se muestra la representación esquemática de las diferentes formas y tamaños de poros que pueden ser producidos en el material.

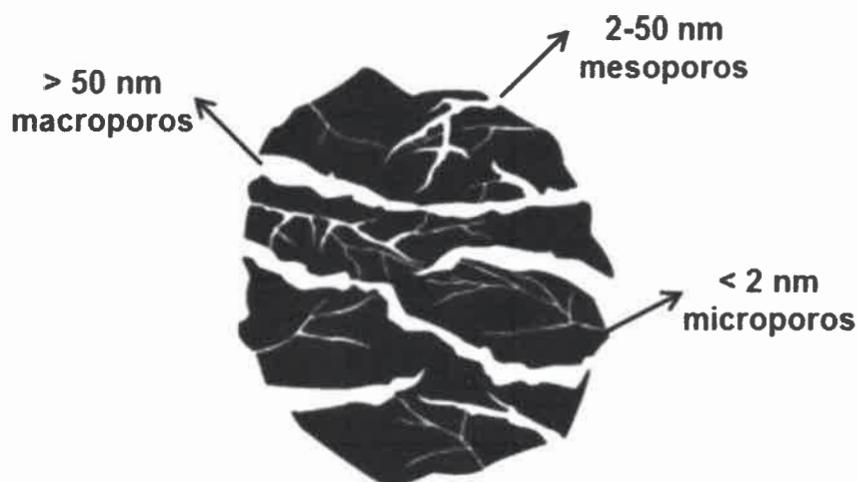


Figura 1.5: Representación esquemática del sistema poroso de un carbón y clasificación de los poros según su tamaño.

El tamaño de los poros es un parámetro muy importante en aquellos materiales carbonosos que serán usados como catalizadores, ya que los mesoporos y los microporos juegan un rol importante en la incorporación de sitios activos y en la difusión de reactivos a través de los mismos cuando los carbones son utilizados como soportes de sitios activos en catálisis.

1.3.2.5 Química superficial de los carbones porosos

Analizando la superficie del carbón, ha sido demostrado que los átomos de carbono en los bordes del material se encuentran combinados, en mayor o menor proporción, con otros átomos distintos al carbono, dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, los átomos de carbono en la parte exterior del material, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados que pueden actuar como grupos donores de electrones [58]. La **Figura 1.6** muestra los principales grupos funcionales que pueden encontrarse en el carbón.

La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afectan a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos. Por ejemplo, todos los carbones pueden ser considerados, en principio, como hidrófobos por su poca afinidad por el agua, no obstante se puede aumentar el carácter hidrofílico

mediante la adición de grupos superficiales polares. La formación de grupos oxigenados proporciona centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puente hidrógeno.

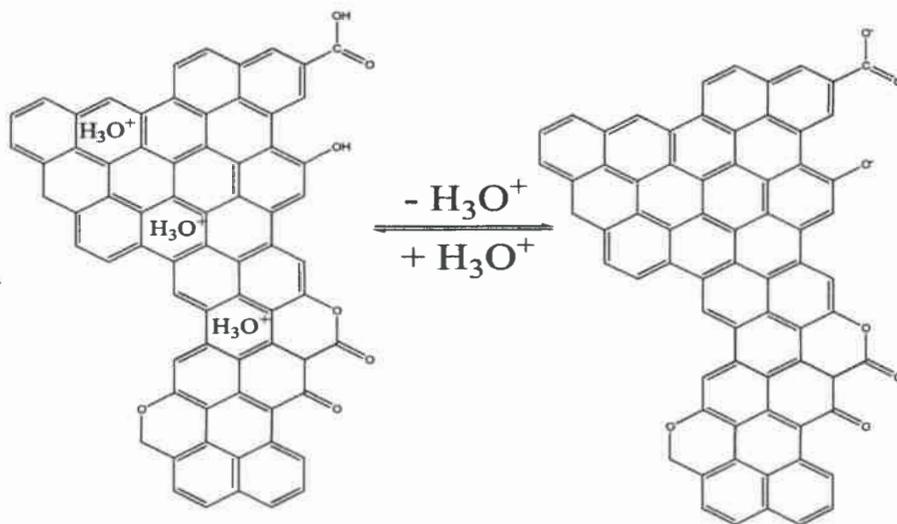


Figura 1.6: Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de electrones deslocalizados y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno).

Como se puede observar en el **Figura 1.6**, los grupos ácidos presentes en el carbón tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón.

De forma genérica, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pH_{PZC} , pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pH_{PZC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Dado que la variación del pH de una solución de algún adsorbato específico de interés no siempre resulta sencilla, es preferible optimizar la química superficial del carbón poroso teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima.

Optimizar la textura porosa y la química superficial de un material carbonoso no siempre es una tarea sencilla, especialmente si se tiene en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón ya que se puede bloquear parte de los microporos, lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces es necesario llegar a soluciones de compromiso cuando se pretende optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón.

1.3.2.6 Aerogeles de carbono

El primer aerogel orgánico fue sintetizado por Pekala y col. en el año 1989 mediante la policondensación sol-gel de resorcinol (R) con formaldehído (F) usando carbonato de sodio como catalizador (CA) [59,60,61]. Mediante el proceso sol-gel se puede obtener una amplia variedad de estructuras, tales como películas, fibras, membranas o materiales porosos, los cuales se pueden sintetizar a partir de materiales orgánicos o inorgánicos. El proceso sol-gel se basa en la transición de una suspensión estable de partículas sólidas coloidales o unidades moleculares presentes en un líquido llamado sol a una fase sólida denominada gel. Este gel es una red porosa sólida entrecruzada tridimensionalmente. Si la red sólida se realiza a partir de partículas coloidales se obtiene un gel coloidal. Si la red sólida es realizada a partir de unidades químicas entonces se obtiene un gel polimérico. Los carbones a base de geles se obtienen a partir de la carbonización de geles poliméricos orgánicos, por ejemplo geles de resorcinol-formaldehído. Estos materiales carbonosos están formados por una red interconectada de partículas poliméricas, generalmente con un diámetro en el orden de los nanómetros, cuya estructura crea poros en los espacios generados en la agregación entre las partículas. Además, éstas partículas ya poseen poros en su estructura (microporos) [62].

Las propiedades del material carbonoso están íntimamente relacionadas con la estructura polimérica del gel precursor, la cual depende fuertemente de las condiciones de síntesis [63,64],

que modificadas adecuadamente, pueden generar una gran cantidad de materiales con muy diversas propiedades. Los geles precursores de carbón se pueden obtener a partir de tres etapas principales: i) formación del gel polimérico resorcinol-formaldehído (RF) a través de reacciones sol-gel, gelación y curado, ii) secado del gel y iii) carbonización del gel orgánico seco.

I.3.2.7 Polimerización sol-gel, gelación y curado

Los reactivos más utilizados en la síntesis de geles precursores de carbón son el resorcinol (R) y el formaldehído (F), aunque en algunos casos se han utilizado otros precursores, como melanina [65], o furfural [66]. La policondensación del R y el F ocurre a través de una reacción sol-gel, que resulta en la formación de un gel con alto grado de entrecruzamiento. El 1,3-dihidroxibenceno, conocido comúnmente como resorcinol (**Figura 1.7**), es considerado un material ideal para producir geles debido a la alta habilidad de formarlos con formaldehído a relativas bajas temperaturas. La molécula de resorcinol al tener dos grupos oxhidrilo, tiene las posiciones 2, 4 y 6 del anillo aromático (**Figura 1.7**) que son de 10 a 15 veces más reactivos que los mismos en el fenol, el cual posee solo un grupo oxhidrilo, de esta manera el resorcinol puede reaccionar con el formaldehído a través de una reacción sol-gel para producir polímeros de RF, de manera similar a la química sol-gel de los materiales inorgánicos [67].

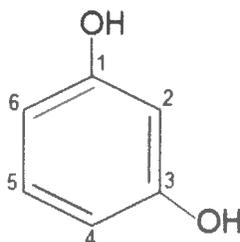


Figura 1.7: Estructura molecular del resorcinol.

Como se observa en el **Figura 1.8** el mecanismo de polimerización sol-gel de RF comienza con la formación de aniones fenolatos debido a la presencia de catalizadores (CA) básicos (por ejemplo Na_2CO_3 , NaOH , KOH , etc.).

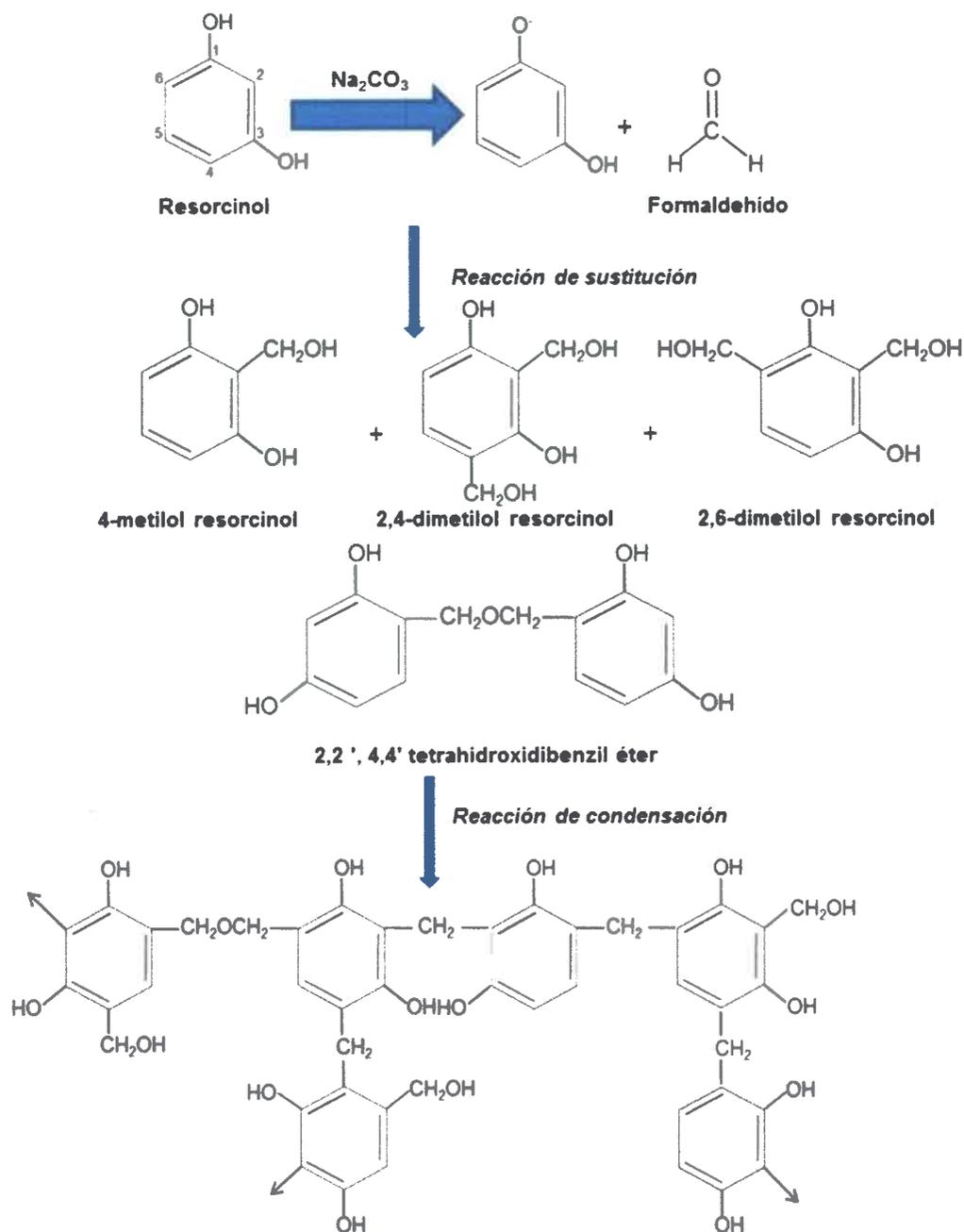


Figura 1.8: Mecanismo de polimerización de resorcínol y formaldehído.

En el **Figura 1.8** se pretende mostrar cuáles son los productos iniciales que se forman después de las primeras reacciones de sustitución y cuáles son las posibles combinaciones que sufren posteriormente en las reacciones de condensación [68]. La formación de aniones fenolatos actúa

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

como activante en el anillo aromático para la reacción de sustitución electrofílica aromática del formaldehído sobre el resorcinol.

La reacción inicial de sustitución produce principalmente grupos hidroximetilos, los cuales condensan posteriormente para formar oximetilenos y puentes metileno. Este tipo de mecanismo produce partículas primarias, generalmente del orden de los nanómetros, las cuales posteriormente comienzan a agregarse en forma de aglomerados generando una estructura de partículas interconectadas (**Figura 1.9**).

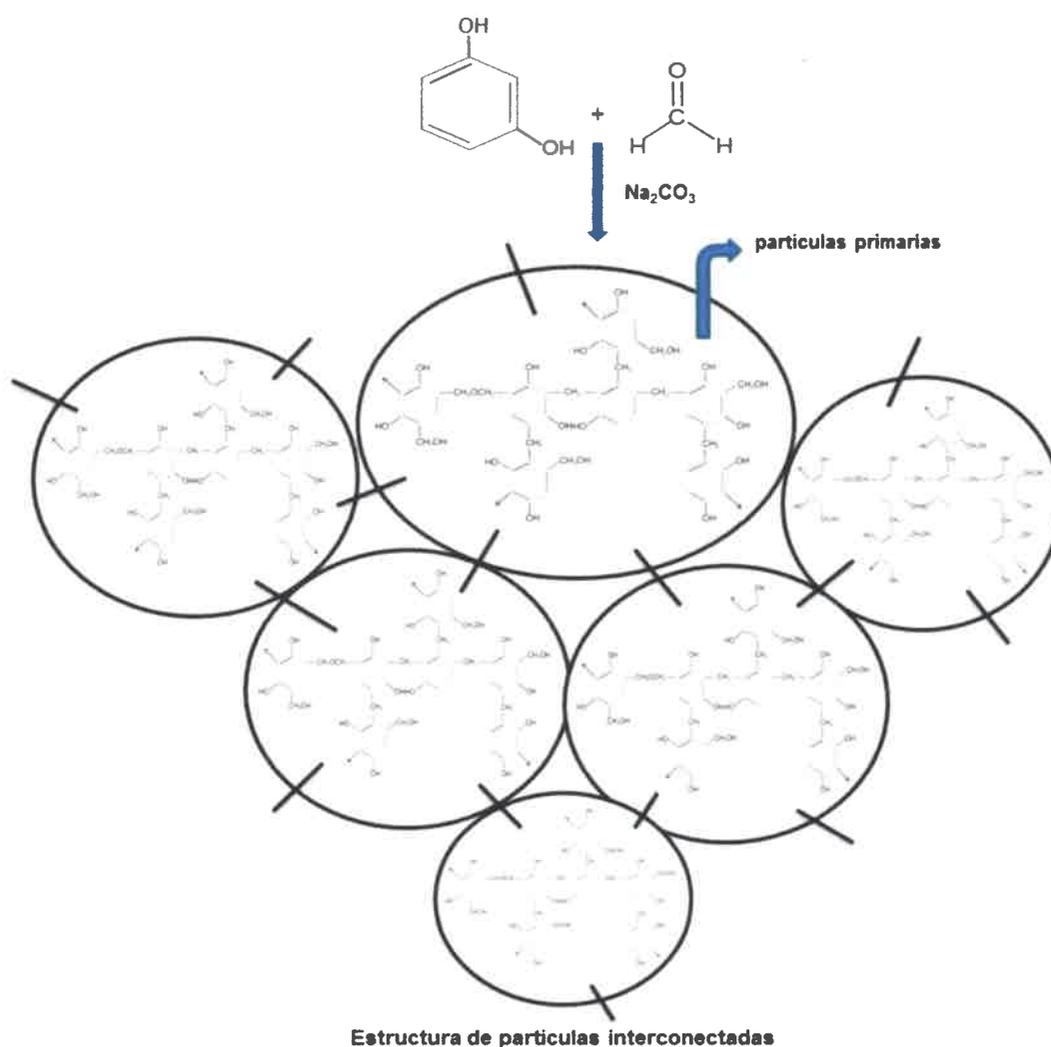


Figura 1.9: Formación de agregados a partir de partículas primarias en la polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

En este tipo de polimerización, el catalizador y la relación molar entre el resorcinol y el catalizador son algunas de las condiciones de síntesis a tener en cuenta, ya que de ella depende el pH de la solución y éste va a influir en las propiedades texturales finales del gel (volumen de poros y superficie específica), capacidad electroquímica, etc. Tanto R, como F y CA se disuelven en un medio que puede ser agua, un disolvente orgánico o un alcohol, lo cual genera la formación de geles denominados, hidrogeles, liogeles o alcogeles, respectivamente. De la concentración en la disolución inicial depende también el tamaño de las partículas en el gel y su porosidad. Durante la gelación y el curado se produce el entrecruzamiento del gel, una etapa crucial para las propiedades finales del material.

I.3.2.8 Carbón a partir de geles a base de precursores naturales

En la actualidad existe un gran interés en fabricar y usar materiales sustentables ("*green*"), de síntesis sencilla y que sean económicamente viables para ser industrializados. En cuanto a los geles precursores de carbón una manera de reducir los costos puede ser mediante el cambio del material precursor y otra, mediante el tipo de secado a utilizar, siempre y cuando, se obtenga un material con características similares o superiores a los ya conocidos. Para reducir el costo del gel de carbón se puede utilizar un precursor más económico que el resorcinol. Los taninos son flavonoides de origen natural que poseen anillos polifenólicos y pueden ser usados como precursores. Estos recursos fenólicos biológicos se utilizan ampliamente en el tratamiento de cueros, industrias químicas y de alimentos. Otra ventaja es que están disponibles en grandes cantidades en calidad constante, una característica rara para materias primas naturales. La estructura química de los taninos está compuesta principalmente por anillos aromáticos que llevan grupos hidroxilos, presentan reactividad bastante similar a la del resorcinol o fenol, y por lo tanto, pueden ser un sustituto muy valioso para moléculas sintéticas más costosas. Los geles a base de taninos son preparados y comercializados [69,70], y se ha demostrado que son buenos precursores de materiales carbonos [71]. Más aún la República Argentina es un productor de taninos naturales, habiendo sido en una época el principal productor mundial [72]. De esta manera, el uso de taninos permite cumplir el objetivo de incorporar recursos locales a la fabricación de carbones, generar catalizadores más económicos y más amigables con el ambiente.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

El tanino (T) es una macromolécula que posee una estructura polihidroxifenol, generalmente extraído de la corteza de árboles de mimosa (*Acacia mearnsii*) o del quebracho colorado (*Schinopsis lorentzii* y *Schinopsis balansae*) como es en el caso de Argentina. Estos taninos se componen principalmente de cadenas oligoméricas llamadas profisetinidin y prorobinetinidin [73] (Figura 1.10), que son estructuralmente similares.

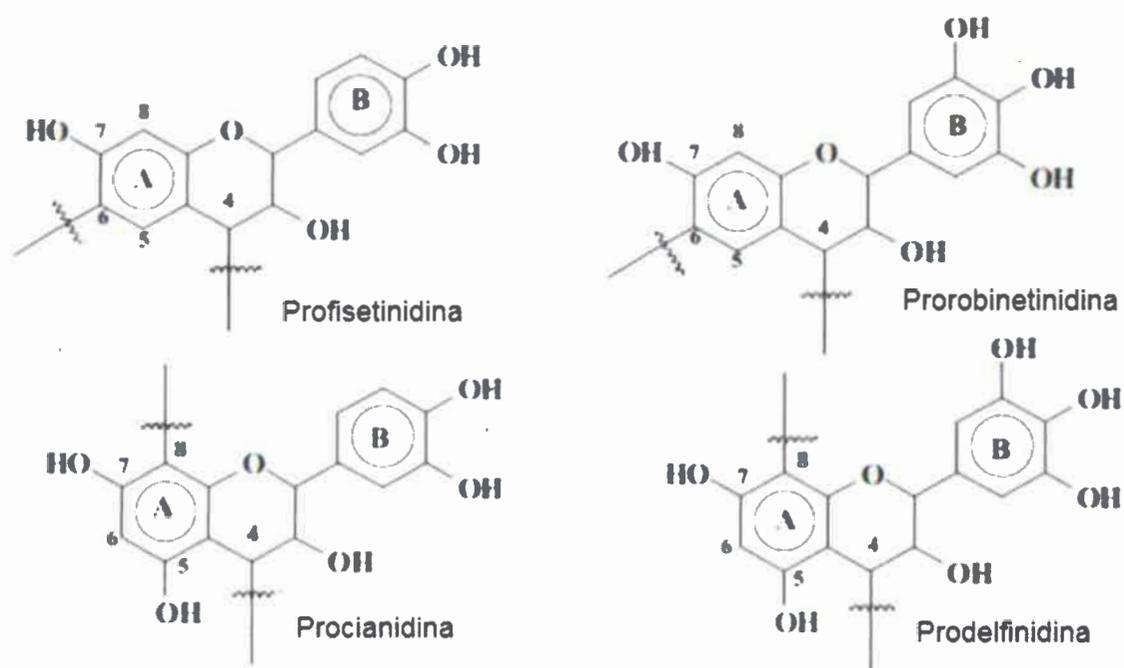


Figura 1.10: Unidades de repetición en los taninos de profisetinidina (quebracho), prorobinetinidina (mimosa) y en prodelfinidina y procianidina (pino). Figura adaptada de referencia [72].

El anillo A puede llevar uno o dos grupos hidróxidos y es llamado anillo resorcinol. El anillo B puede tener dos o tres grupos hidróxidos y se denomina anillo catecol. Cualquier combinación entre A y B es posible, lo que conduce a cuatro flavonoides diferentes que tiene distintos nombres y reactividades [74]. Las unidades de repetición están generalmente en la posición 4,6 y en 4,8. Unidades de flavonoides se repiten de 2 a 10 veces para producir un tanino con un grado de polimerización de 4 a 5 [75,76]. La estructura química estimada de la molécula de tanino condensada se muestra en la Figura 1.11 y se sugiere que el peso molecular es de 860 g/mol.

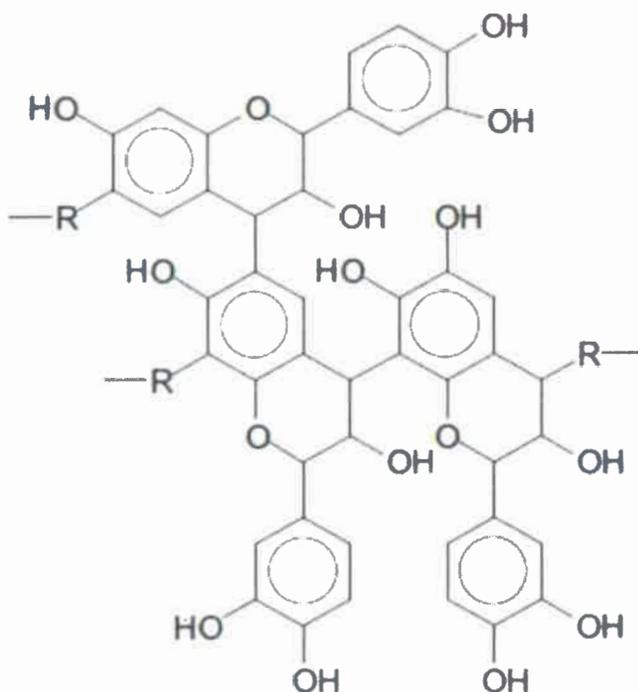


Figura 1.11: Unidades de repetición de la molécula de tanino. Figura adaptada de referencia [75].

Como se puede observar la existencia de moléculas precursoras de mayor peso molecular es una ventaja a la hora de producir polímeros ya que se requieren menos pasos de reacción para lograr moléculas de alto peso molecular.

Los taninos flavonoides reaccionan con aldehídos como formaldehído y furfural, a través de los sitios nucleófilos en sus anillos resorcinol, que son más reactivos que los catecol y son comparables con los del resorcinol sintético.

En el caso de geles orgánicos de resorcinol-formaldehído [77] hay tres pasos de reacción: (1) se forman derivados de hidroximetileno de resorcinol (2) se produce la condensación de los derivados de hidroximetileno para formar compuestos de metileno y cloruro de metileno en puente metileno y (3) se rompen los puentes metileno para formar oximetilenos y formaldehído como subproducto. Para formar derivados de hidroximetileno el resorcinol reacciona en las posiciones 2, 4, y 6, debido a la alta densidad de electrones [78], la cual se muestra en la **Figura 1.12**. Debido a que una parte del tanino tiene densidad electrónica similar al resorcinol, los geles pueden ser

sintetizados mediante el uso de taninos, ya que ocurre la misma reacción de policondensación sol-gel de R-F.

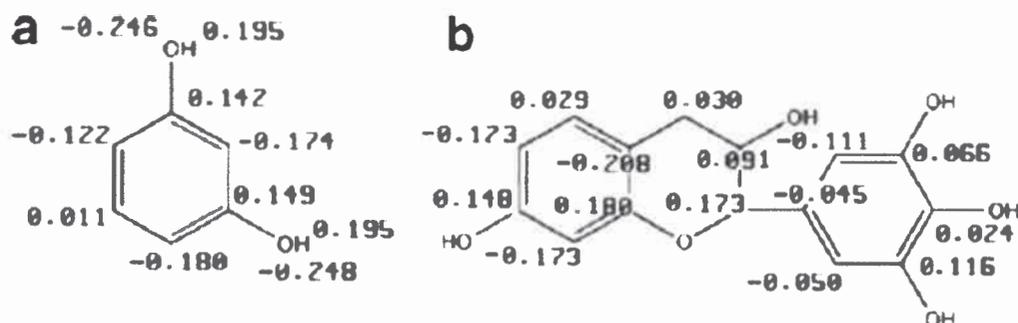


Figura 1.12: Densidad electrónica de la molécula de a) resorcinol y b) tanino. Figura adaptada de referencia [77].

El otro monómero de las resinas RF es el formaldehído. Este aldehído es el más reactivo de los aldehídos simples y de bajo costo. Sin embargo, su manipulación y/o liberación por la resina formada, generan problemas ambientales, debido a su toxicidad y volatilidad [79].

Posibles reemplazos, acetaldehído, acroleína, etc., también tienen origen sintético y/o presentan toxicidad. Otro posible reemplazo es el furfural, que puede ser obtenido por deshidratación de xilosa, que se obtiene en el mismo proceso por hidrólisis de polisacáridos presentes en residuos agrícolas (ej. marlos de maíz) [80]. El uso de este compuesto permitiría fabricar resinas TFu cuyo carbón sea 100% proveniente de fuentes renovables.

1.3.2.9 Secado del gel

El secado del gel orgánico se puede realizar por distintos métodos: secado convencional, secado supercrítico y secado criogénico. Cada uno de estos métodos de secado da lugar a un gel con unas características diferentes, y se le aplica por lo tanto una nomenclatura distinta: xerogel [81,82], aerogel [83] y criogel [84], respectivamente.

Con el secado convencional, se obtienen geles muy densos, denominados xerogeles. Estos geles presentan un cambio importante en la estructura del gel, produciéndose un colapso de la estructura porosa, que afecta fundamentalmente a los poros >10 Å cuando se secan sin agentes

estabilizadores de poro mediante un proceso de secado a temperaturas subcríticas. Esto se debe a que en el momento de remoción del solvente por evaporación, se produce un frente de evaporación. En esta interfase líquido/vapor, se generan fuerzas de capilaridad entre la estructura del gel y el líquido [85]. En la **Figura 1.13** se representa éste fenómeno dentro del poro. La superficie del menisco en el capilar se puede considerar como un casquete esférico de radio R. La relación entre el radio del capilar r, el radio del menisco R y el ángulo de contacto σ , es: $r = R \cos(\sigma)$. Debido a la curvatura de la superficie habrá una fuerza F de sobrepresión hacia el centro del menisco cuya ecuación estará dada por la ley de Laplace (**Ecuación 1.1**), donde γ_{LV} representa la tensión superficial líquido-vapor. La ecuación de Laplace muestra que la presión ΔP ejercida durante la evaporación de solvente dependerá del ángulo σ de mojado del poro (característico de cada solvente). Si el solvente es agua, las fuerzas de capilaridad son grandes y tienden a provocar el colapso de la estructura del gel.

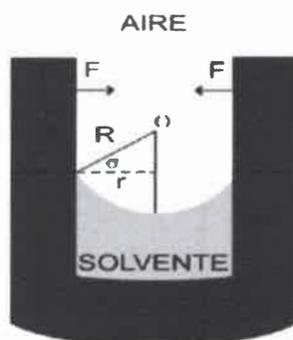


Figura 1.13: Fuerza de colapso de poro ejercidas en el gel durante la evaporación de agua. Menisco generado por la tensión superficial del solvente.

$$\Delta P = \left(\frac{2}{R}\right) \gamma_{LV} \cos \phi \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Los aerogeles se pueden obtener a partir del método de secado supercrítico. Este método evita el colapso de la estructura y por lo tanto, los aerogeles obtenidos conservan la estructura inicialmente formada por el gel orgánico. Se puede realizar el secado supercrítico con CO_2 o con acetona. En ambos casos, se trata de un método caro y laborioso, la utilización de acetona permite reducir algo la presión de trabajo, pero se necesitan temperaturas más altas que en el caso del CO_2 , lo en ocasiones afecta a la naturaleza del gel resultante. Los criogeles, se obtienen mediante el secado criogénico, basado en la sublimación del disolvente congelado. El paso directo

de sólido a gas permite minimizar las tensiones superficiales y preservar la estructura inicial del gel. En el secado criogénico se suele usar t-butanol para desplazar al agua que está dentro del gel previo al secado, ya que el empleo de t-butanol permite que su cambio de volumen al ser congelado sea mucho menor comparado con el del agua. Además, la presión de vapor de t-butanol es mucho más grande que la de agua, lo cual permite reducir los tiempos de secado [86]. En la **Tabla 1.4** se muestran los cambios de densidad por congelamiento ($\Delta\rho$) y la presión de vapor saturado (p_0) de t-butanol y agua.

Tabla 1.4: Cambios de densidad por congelamiento y la presión de vapor saturado de t-butanol y agua.

Solvente	$\Delta\rho$ por congelamiento (g/cm ³)	p_0 a 273 K (Pa)
t-Butanol	-3.4×10^{-4} (299 K)	821
Agua	-7.5×10^{-2} (273 K)	61

1.3.2.10 Estabilización del gel

Una alternativa menos costosa que el secado supercrítico o el secado criogénico ha sido propuesta por Bell y col. [87] y por Lee y col. [88]. Ésta consiste en utilizar un surfactante catiónico como molde en la reacción de polimerización. Las moléculas de surfactantes cumplirían dos funciones en la síntesis:

- Formarían micelas esféricas en solución acuosa y actuarían como moldes en la polimerización sol-gel. En esta instancia los propuestos de Bell y Lee difieren en que Bell y col. consideran que la polimerización del gel se realiza alrededor de las micelas, mientras que para Lee y col. los agregados esféricos del orden de los nanómetros serían formados dentro de las micelas, los cuales posteriormente se interconectarían tridimensionalmente mediante una reacción de entrecruzamiento. Como resultado, los sitios intersticiales generarían los poros del material.
- El surfactante se adsorbería en las paredes de los poros después de la reacción, haciendo que la tensión superficial de la interfase líquido/vapor disminuya, permitiendo así, minimizar el colapso del poro durante las etapas de secado. Mediante este método se pueden producir mesoporos entre 4 y 60 nm. La **Figura 1.14** esquematiza los modelos propuestos por ambos investigadores.

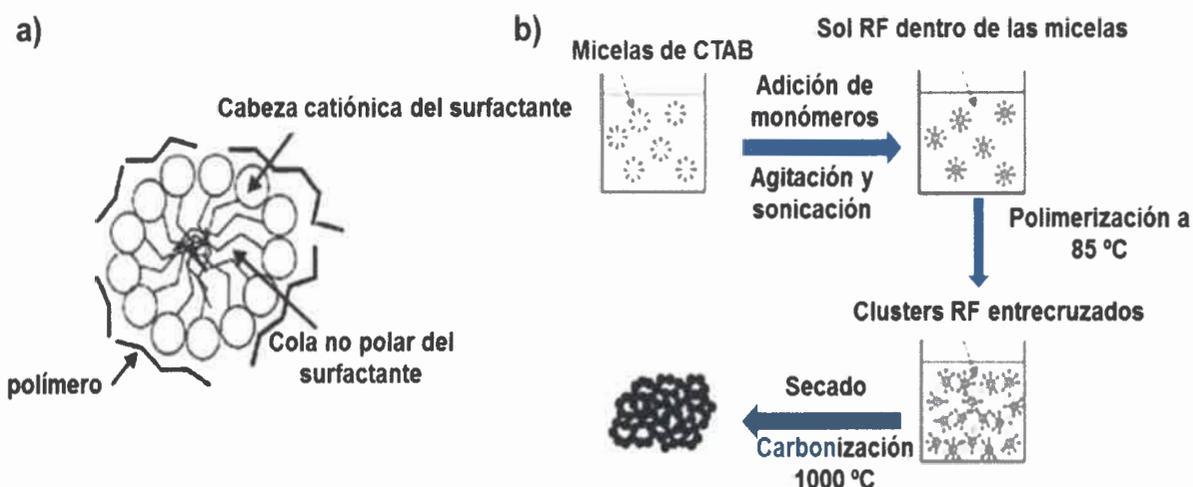


Figura 1.14: a) Formación de polímero en la superficie de las micelas propuesto por Bell y col. b) Esquema de síntesis para la obtención de carbones porosos propuesta por Lee y col. Figuras adaptadas de las referencias [86] y [87].

Posteriormente, se ha propuesto que los surfactantes catiónicos estabilizan microemulsiones que dan lugar a la estructura porosa [89]. Por otro parte, N. Nishiyama y col. reportaron un nuevo método de síntesis para producir carbones microporosos mediante el empleo de surfactantes [90].

Estos microporos resultan de la interacción electrostática entre las cabezas catiónicas de las moléculas de surfactante y los grupos funcionales aniónicos de las cadenas poliméricas de RF forjando así, una expansión entre los espacios de las intercapas de las cadenas poliméricas de RF. De esta manera se pueden obtener compuestos carbonosos con un tamaño de poro del orden de los 0.53 nm. El modelo propuesto por estos autores se muestra en la **Figura 1.15**.

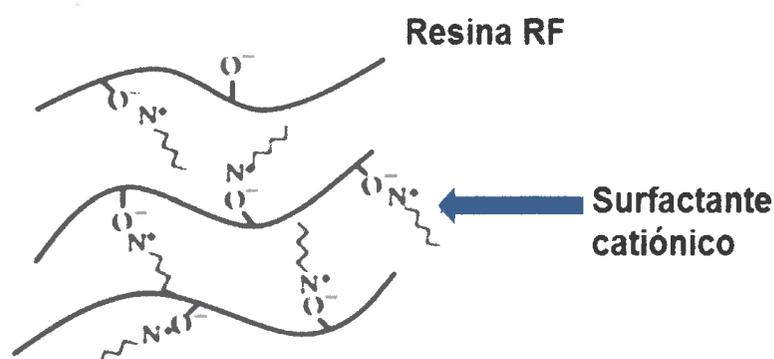


Figura 1.15: Modelo propuesto para el compuesto surfactante-RF. Figura adaptada de la referencia [89].

De acuerdo con ello, Bruno y colaboradores [91] propusieron que son las micelas catiónicas esféricas las que estabilizan las partículas de RF. En base a ello, Bruno y colaboradores propusieron el uso de polielectrolitos catiónicos para estabilizar los poros [92]. Al usar un polielectrolito en el medio de síntesis del gel precursor, es posible variar su concentración en un amplio rango, ya que no está limitado a una concentración mínima como en el caso de los surfactantes a la hora de formar micelas.

1.3.2.11 Carbonización del gel orgánico seco

La tercera etapa en la obtención de carbón a base de geles es la carbonización del gel orgánico. El proceso de carbonización, también conocido como pirólisis, puede ser definido como una etapa en el cual un precursor orgánico es transformado en un material que es íntegramente de carbón. La carbonización es básicamente un ciclo de calentamiento en ausencia de oxígeno, es decir en una atmósfera inerte (N_2 , Ar o He), en el cual el precursor es calentado lentamente en un rango de temperatura que varía con la naturaleza del mismo en particular y puede ser calentado hasta $1300^\circ C$. Durante el mismo, los materiales orgánicos se descomponen en carbón residual o compuestos volátiles. Dichos procesos son complejos y diversas reacciones pueden tener lugar al mismo tiempo, tales como: deshidrogenación, condensación e isomerización; haciendo que el material sufra diversos cambios químicos.

La difusión de los compuestos volátiles hacia afuera de la pieza es un paso crítico y esta debe ser muy lenta con la finalidad de evitar rupturas o colapsos en la muestra de carbón. Como

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

consecuencia, la carbonización es usualmente un proceso lento, cuya duración dependerá de la composición del producto final, del tipo de precursor, de la porosidad del material y del espesor de éste.

CAPITULO II
MÉTODOS, EQUIPOS Y
MATERIALES

Capítulo II. Métodos, equipos y materiales

II.1 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD

En la síntesis del polímero precursor de carbón monolítico poroso se utilizó resorcinol (R) (Fluka), formaldehído (F) 37 % (Cicarelli), carbonato de sodio (CA) (Cicarelli) en solución 0,4 M, como catalizador, y cloruro de polidialildimetilamonio (PD) (BDH). La síntesis del polímero RF se realizó en presencia del polielectrolito catiónico PD, que es el agente formador de poros en el polímero. Una vez preparada la solución polimérica de RF, las muestras fueron colocadas en un recipiente cerrado en saturación de agua (W) y se mantuvieron a una temperatura de 70 °C (autoclave, presión atmosférica), durante 24 h. Posteriormente, el polímero precursor se secó en un sistema de flujo de aire termostatzado. Finalmente, se obtuvo el carbón monolítico-PD mediante carbonización del mismo hasta 800 °C en atmósfera inerte de Argón, con una velocidad de calentamiento de 40 °C/h. Luego los carbones monolíticos-PD fueron molidos en una moledora de hélice (Arcano FW 100) de alta velocidad (24000 rpm). Dichas muestras son denominadas CxPy, donde C representa la relación molar R/CA, P representa la relación molar PD/R y tanto x como y son los valores numéricos de dichas relaciones molares [93].

II.2 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD-CTAB

En la síntesis del polímero precursor de carbón monolítico poroso se utilizó resorcinol (R) (Fluka), formaldehído (F) (Cicarelli) 37 %, carbonato de sodio (CA) (Cicarelli) en solución 0,4 M, como catalizador, y cloruro de polidialildimetilamonio (PD) (BHD) y bromuro de cetiltrimetilamonio (S) (Sigma Aldrich), estos dos últimos como agentes formadores de poros en el polímero. Una vez obtenida la solución polimérica se realizó el mismo procedimiento que en la síntesis de la sección II.1 hasta obtener un polvo de micropartículas de carbón. Dichas muestras son denominadas C200SPx, donde C representa la relación molar R/CA=200, SP representa la relación S/PD (g/mL) y x el valor de dicha relación.

II.3 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-cloruro de benzalconio

Carbones porosos monolíticos fueron sintetizados por policondensación de resorcinol (R) (Fluka) con formaldehído (F) (Cicarelli) en presencia de un cloruro de benzalconio (B) como estabilizador de poro y carbonato de sodio (CA) (Cicarelli) como catalizador en solución 0,4 M. La relación molar de resorcinol-formaldehído (37% en peso en una solución acuosa) (R/F) y la

relación de resorcinol-agua (R/W) se fijaron en 0,5. Además, la relación R/CA se mantuvo constante a 200. Con el fin de estudiar la influencia del B en la estructura porosa de los carbones sintetizados, la relación molar de resorcinol-cloruro de benzalconio (R/B) se varió desde 0,03 hasta 0,12. Todos los componentes se mezclaron y agitaron durante 10 min. A continuación, las muestras se polimerizan por calentamiento a 70 °C en un sistema cerrado por 24 h para obtener un gel orgánico poroso. El gel orgánico se secó a 70 °C en aire durante 6 h. Finalmente, xerogeles de carbones porosos (C200B) se obtuvieron por pirólisis de los geles monolíticos a 800 °C durante 1 h bajo una atmósfera de argón con una velocidad de calentamiento de 40 °C/h. Las muestras obtenidas se denotan como C200Bx, donde x representa la relación molar de R/B (0,03, 0,06 y 0,12).

II.4 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-formaldehído

En la síntesis del polímero precursor de carbón monolítico se utilizó tanino (T) (Farquímica), metanol (Me) en solución acuosa 20 % (p/p), formaldehído (F) en solución acuosa 37 % (p/p). Una vez preparado la solución polimérica de TF, las muestras fueron colocadas en un recipiente cerrado en saturación de agua (W) y se mantuvieron a una temperatura de 85 °C (autoclave, presión atmosférica), durante 2 días. Finalmente, se obtuvo el carbón monolítico-TF mediante carbonización del mismo hasta 800 °C en atmósfera inerte de Argón, con una velocidad de calentamiento de 40 °C/h. Luego los carbones monolíticos-TF fueron molidos en una moladora de hélice (Arcano FW 100) de alta velocidad (24000 rpm). Los carbones obtenidos fueron llamados CTF_x, en donde CTF significa carbón a partir de tanino-formaldehído y X el valor de pH al cual se obtuvo el gel.

II.5 Síntesis de carbón a partir de geles de ácido tánico-formaldehído

En la síntesis del polímero precursor de carbón monolítico se utilizó ácido tánico (AT) (Sigma Aldrich), metanol (Me) en solución acuosa 20 % (p/p), formaldehído (F) en solución acuosa 37 % (p/p). Una vez preparada la solución polimérica de AT-F, se siguieron los mismos pasos para la obtención de los geles y carbón monolítico que en el procedimiento descrito en la sección II.4. Los carbones obtenidos fueron denominados CATF_x, en donde CATF significa carbón a partir de ácido tánico-formaldehído y X el valor de pH al cual se obtuvo el gel.

II.6 Síntesis de carbón a partir de geles de quercetina-formaldehido

En la síntesis del polímero precursor de carbón monolítico se utilizó quercetina (Q) (Sigma Aldrich), metanol (Me) en solución acuosa 20 % (p/p), formaldehido (F) en solución acuosa 37 % (p/p). Una vez preparada la solución polimérica de Q-F, se siguieron los mismos pasos para la obtención de los geles y carbón monolítico que en el procedimiento descrito en la sección II.4. Los carbones obtenidos fueron denominados CQFx, en donde CQF significa carbón a partir de quercetina-formaldehido y X el valor de pH al cual se obtuvo el gel.

II.7 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-furfural

En la síntesis del polímero precursor de carbón monolítico se utilizó tanino (T) (Farquímica), furfural (Fu), hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y bicarbonato (NaHCO_3) como catalizador. Una vez preparado la solución polimérica de TFu, las muestras fueron colocadas en un recipiente cerrado en saturación de agua (W) y se mantuvieron a una temperatura de 85 °C (autoclave, presión atmosférica), durante 2 días. Finalmente, se obtuvo el carbón monolítico-TFu mediante carbonización del mismo hasta 800 °C en atmósfera inerte de Argón, con una velocidad de calentamiento de 40 °C/h. Luego los carbones monolíticos-TFu fueron molidos en una moledora de hélice (Arcano FW 100) de alta velocidad (24000 rpm). Los carbones obtenidos fueron llamados CTFuAx, en donde CTFu significa carbón a partir de tanino-formaldehido y Ax que utiliza NaOH, CTFuB, en donde B corresponde al uso de Na_2CO_3 y CTFuC, en donde C corresponde al uso de NaHCO_3 como catalizador respectivamente.

II.8 Estudio de las propiedades texturales y morfología de los carbones

II.8.1 Isotermas de adsorción-desorción de gases

La adsorción física de gases y vapores es la forma más común de caracterizar sólidos porosos [94]. Cuando un material poroso (adsorbente) es puesto en contacto con algún vapor (adsorbato) en un espacio cerrado y en condiciones de temperatura y presión dadas, el vapor se adsorberá sobre la superficie del sólido debido a la existencia de fuerzas de atracción (fuerzas tipo Van der Waals responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores) entre las moléculas del vapor y el conjunto de átomos o iones que componen a la matriz sólida, produciendo así, un incremento en peso y una disminución de la presión de gas en el recipiente. El proceso de adsorción continúa hasta alcanzar un estado de equilibrio en el cuál tanto la presión

del vapor (P) como la cantidad adsorbida permanecen constantes. A fin de obtener la isoterma completa, la presión del vapor continúa incrementándose hasta obtener la presión de saturación del vapor (P_0) punto en el cual el vapor se condensa sobre la superficie del adsorbente. Las isotermas de adsorción proporcionan la relación (a temperatura constante) entre la cantidad adsorbida expresada en unidades de masa o volumen de vapor y la presión relativa de equilibrio del vapor (P/P_0) del sistema de adsorción. Si se realizan medidas sucesivas a temperatura constante y distintas presiones se obtiene la isoterma de adsorción para el material de estudio, como la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa del adsorbato. A partir de la obtención de la isoterma de adsorción, se pueden deducir datos de gran importancia sobre la porosidad del sólido, como el área superficial, volumen de poros, distribución de tamaños de poros, etc.

La amplia variedad de materiales porosos encontrados tanto en la naturaleza así como los creados de manera sintética se pueden agrupar en seis principales tipos de isotermas de adsorción adoptado por la IUPAC [95]. Los diferentes tipos de isotermas de adsorción se muestran en la **Figura 2.1**.

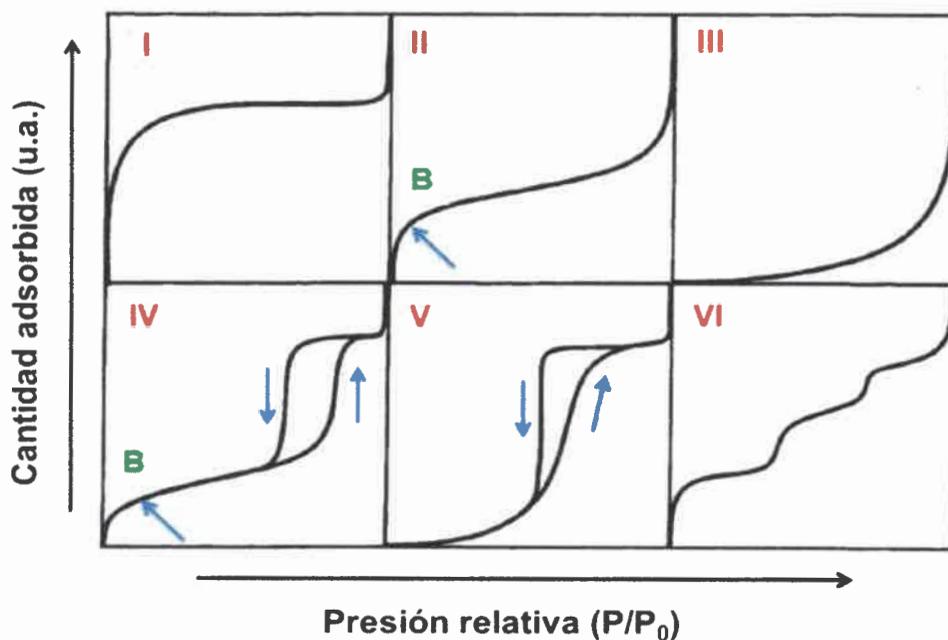


Figura 2.1: Tipos de isotermas de adsorción.

Los materiales que presentan isothermas Tipo I se caracterizan por tener microporos. La curva crece casi verticalmente a presión relativa baja debido al llenado de los microporos, una vez lleno el volumen adsorbido se estabiliza (línea horizontal) y a presión relativa cercana a 1 ocurre la condensación del adsorbato. Estos materiales no presentan histéresis. La isoterma Tipo II es característica de materiales no porosos o macroporosos. Inicialmente, la curva crece rápidamente, pero a medida que el área superficial se va ocupando, el crecimiento de la curva disminuye formando la denominada "rodilla" de la isoterma (véase el punto B de la **Figura 2.1**), la cual indica el momento aproximado en que el recubrimiento de la monocapa es completo y comienza la formación de la multicapa [96]. Finalmente, ocurre un crecimiento de la curva debido a la condensación del gas. En las isothermas Tipo III, la característica más relevante es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles (liofóbicas). Las isothermas Tipo IV están asociadas con materiales mesoporosos. Estas isothermas presentan una curva muy parecida a la del Tipo II, sólo que en la zona media crece más rápido y muestra un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación capilar. Los poros presentan una amplia distribución de tamaños y formas y pueden estar interconectados. El crecimiento de la curva en la zona media es causado precisamente por los poros, ya que las moléculas del gas experimentan más intensamente las fuerzas atractivas (comparado contra materiales no porosos) de las paredes del poro, lo que lleva a una condensación a menores presiones relativas. La histéresis se presenta debido a que el adsorbato debe evaporarse de las capas de líquido formado en las paredes del poro, lo que dificulta la evaporación provocando un retraso en la señal [97]. La isoterma Tipo V es poco frecuente, se parece al Tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. En las isothermas Tipo VI, aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles del tipo gas noble, como por ejemplo Kr. La adsorción escalonada sobre una superficie uniforme no porosa permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.

II.8.1.1 Teoría de BET

La teoría mejor conocida de adsorción física es la de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [98]. Este modelo se basa en la adsorción en multicapas de adsorbato, donde cada molécula adsorbida en la primera capa resulta ser un sitio de adsorción para otras moléculas. La ecuación BET se puede expresar mediante la **Ecuación 2.1**.

$$\frac{\frac{P_0}{P}}{n \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m} + \frac{c-1}{n_m-1} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde P es la presión, P₀ es la presión de saturación, n es la cantidad de moles adsorbidos, n_m es la cantidad de moles adsorbidos en la monocapa y c es un parámetro relacionado con el calor de adsorción. Si se representa el término de la izquierda de la **Ecuación 2.1** vs. P/P₀, de la ordenada del origen y la pendiente se obtiene un sistema de ecuaciones del cual se puede obtener el valor de c y n_m. A partir del valor de n_m se puede calcular el área superficial específica BET (S_{BET}) del material sin más que multiplicar por el área media de la molécula adsorbida y el número de Avogadro.

La ecuación de BET se aplica restrictivamente en un intervalo de presiones relativas, usualmente 0,05 ≤ P/P₀ ≤ 0,3. A presiones relativas menores de 0,05 la suposición de superficie energéticamente homogénea no es correcta. A presiones relativas mayores de 0,3 es necesario tener en cuenta el efecto de las interacciones entre las moléculas de adsorbato.

II.8.1.2 Distribución de tamaño de poros

Uno de los parámetros más importantes para la caracterización estructural de los materiales mesoporosos es la distribución de tamaño de poros (DTP). Se han realizado numerosos esfuerzos para determinar de manera inequívoca dicho parámetro. Una de los métodos más populares para el cálculo de este parámetro es la desarrollada por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [99]. El método BJH considera que cada sólido poroso está conformado por un conjunto de poros de diversos tamaños y no interconectados entre sí. Generalmente los poros son idealizados con geometría cilíndrica y abiertos por ambos extremos de tal forma que al poner en contacto dicho sólido hipotético con un vapor a baja presión, en el interior de cada poro se forma una película de vapor caracterizada por su espesor. Conforme se aumenta tanto la cantidad de vapor como la presión del sistema de adsorción, llega un momento tal, en que la capa adsorbida del conjunto de poros más pequeños alcanza su inestabilidad termodinámica y dichos poros son invadidos de manera irreversible y espontánea por condensado capilar. El proceso de adsorción prosigue hasta alcanzar un estado de saturación en el cual todos los poros del sólido (cada uno de ellos caracterizados por su tamaño) se encuentran llenos de condensado capilar. Esta visualización es

la que permite llevar a cabo el cálculo de la DTP mediante los datos experimentales de las cantidades adsorbidas como función de la presión.

Se han reportado numerosos trabajos en los que se propone que el análisis realizado a partir de los datos de desorción, de una isoterma de adsorción, rinde mejores resultados que los obtenidos con los datos de adsorción debido a que los primeros están relacionados con un equilibrio más estable asociado con la formación de un menisco hemiesférico y no de un menisco cilíndrico de naturaleza metaestable durante la adsorción [100,101,102,103,104,105].

El S_{BET} y la DTP de las muestras de carbón fueron medidas a partir del método de adsorción-desorción de nitrógeno en un equipo diseñado y construido por el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Alicante, España, cuyo nombre es $N_2\text{G}$ sorb-G, equipo de alta precisión. El S_{BET} fue calculada a partir de la teoría BET. La distribución de tamaños de mesoporos fue estimada usando el método BJH a partir de los datos de desorción de la isoterma. La distribución de tamaño de microporos fue estimada a partir de la teoría del funcional de la densidad, DFT, de sus siglas en inglés *density functional theory*, considerando poros con forma de rendija [106,107].

II.8.2 Técnicas electroquímicas

II.8.2.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) es una de las técnicas de caracterización electroquímica que puede aportar información importante de un dispositivo experimental relativamente sencillo.

En la VC, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está dada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la **Figura 2.2**.

El potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_f , y cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia.

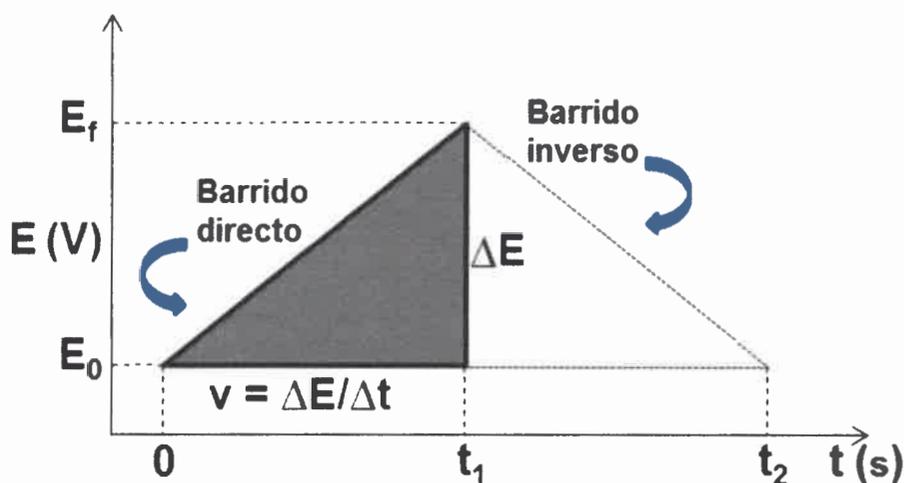


Figura 2.2: Señal de excitación en VC.

En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido (v) e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial es posible observar como estos aparecen y desaparecen. Notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes es posible determinar cómo los procesos representados por los picos están relacionados entre sí. Además, a partir de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico es posible explicar el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

II.8.2.2 Carbones porosos: proceso en la interfase electrodo/electrolito

II.8.2.2.1 Doble capa electroquímica

En el **Figura 2.3** se muestra el esquema de un capacitor electrostático convencional formado por dos placas colectoras de corriente (electrodos) y un separador dieléctrico, que se define como un material no conductor de la electricidad (aire, mica, papel, cerámica, etc.). Cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos placas eléctricamente conductoras, comienza un flujo y acumulación de carga entre ambas placas. La magnitud del valor de capacidad de un capacitor electrostático es directamente proporcional al área de sus placas e inversamente proporcional a la distancia que las separa. La expresión de la capacidad de un capacitor (**Figura 2.3**) viene dada por la **Ecuación 2.2**.

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon A}{d}$$

Ecuación 2.2

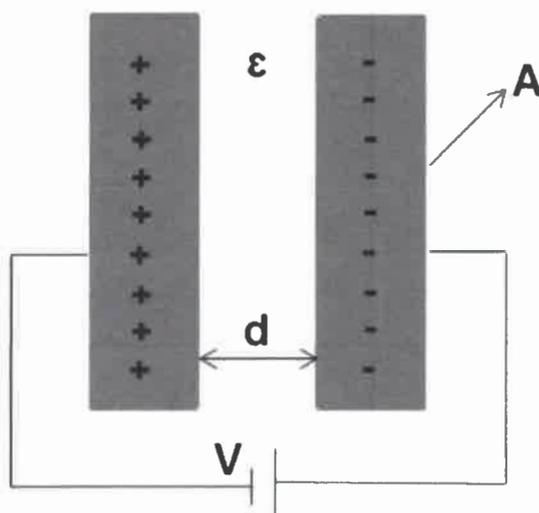


Figura 2.3: Esquema de un capacitor electrostático de placas paralelas.

Donde C es la capacidad, V la diferencia de potencial, ϵ la constante dieléctrica, A la superficie de la placa y d es el espesor del dieléctrico. Por lo tanto, cuanto mayor sea el área de las placas y menor la distancia que las separa, mayor será el valor de capacidad.

El mismo principio es aplicado en el caso del almacenamiento de cargas mediante doble capa electroquímica, pero la carga no es acumulada entre dos conductores separados por un dieléctrico, sino que la acumulación de carga se produce en la interfase electrodo/electrolito, como lo representa la Figura 2.4. La carga acumulada forma una doble capa eléctrica y la separación de cada capa es del orden de los Å.

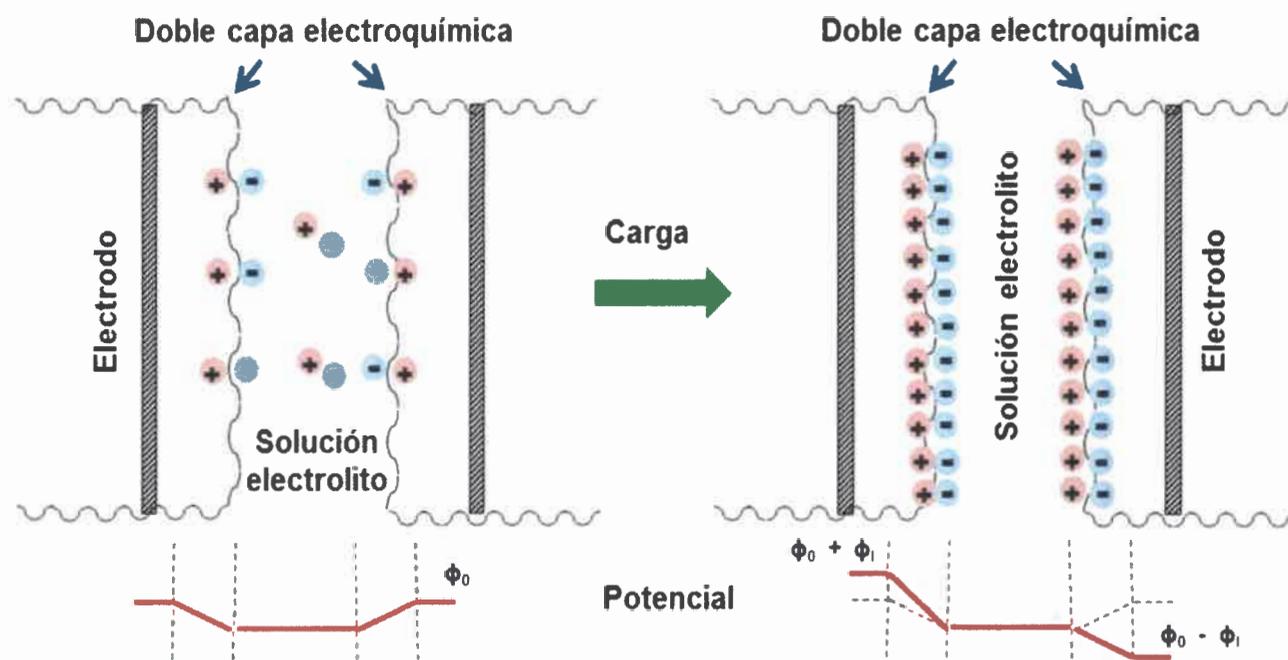


Figura 2.4: Esquema fundamental de un capacitor de doble capa eléctrica.

Cuando dos fases de diferente composición química están en contacto, se establece entre ellas una diferencia de potencial. Dicha diferencia de potencial va acompañada de una separación de cargas: un lado de la interfase se carga positivamente y la otra lo hace de forma negativa. Cuando un material conductor cargado se introduce en una disolución que contiene iones, se establece la denominada doble capa eléctrica. Los iones se orientan en la disolución para contrarrestar la diferencia de potencial entre el material introducido y la propia disolución. En los electrodos de carbón nanoporoso es importante la presencia conjunta de mesoporos y microporos. Los mesoporos aseguran el rápido acceso y el flujo constante del electrolito al interior del electrodo y por ende a los microporos presentes en el material. Los microporos son los encargados de proveer un electrodo de elevada área superficial para la formación de la doble capa eléctrica. A partir del estudio de la carga y descarga de la doble capa electroquímica en los carbones podemos estimar si los mismos presentan problemas de difusión debido a una porosidad no muy bien desarrollada o a la falta de mesoporos que faciliten la difusión de los iones de la solución electrolito en los mismos.

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/ClAg. Como contra

electrodo se empleó una malla de alambre de platino. Como electrodo de trabajo se usó carbón vítreo (GC). Las mediciones se realizaron con un potenciostato/galvanostato Autolab Ecochemie.

Para el estudio de las propiedades electroquímicas de los carbones se realizó una tinta de carbón (TC) mediante una dispersión de polvo de carbón en Nafion®/agua/etanol, la cual posteriormente fue depositada por evaporación sobre un electrodo de GC. Para la formación de la TC se utilizaron 20 mg de carbón, 0,5 mL de agua destilada, 0,5 mL de etanol y 0,3 mL de solución de Nafion 5 %. La solución fue tratada con ultrasonido durante 1 hora para poder formar una dispersión estable. El electrodo de GC con las muestras fue ciclado en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M.

II.8.3 Técnicas de caracterización microscópica

II.8.3.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, de sus siglas en inglés: scanning electron microscopy) es una poderosa técnica utilizada principalmente para observar la morfología de una muestra sólida. La microscopía electrónica de barrido utiliza un haz de electrones en vez de fotones o luz visible, que incide sobre la muestra y mediante un detector apropiado se registra la interacción resultante, la cual posteriormente da lugar a una imagen. De esta manera se puede alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1000 aumentos de los mejores microscopios ópticos) esto es debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones.

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos, entre ellos la reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger y rayos X. El haz se desplaza sobre la muestra en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición del brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios. Estos electrones son de muy baja energía (menores de 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. En cuanto a la resolución depende de distintos factores como el tamaño del haz de electrones, la cantidad de electrones secundarios y la relación señal/ruido.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Para poder realizar una imagen con un microscopio electrónico de barrido, la muestra debe ser conductora, ya que las muestras no conductoras crean cargas en la superficie por el barrido. En aquellos materiales aislantes es necesario aplicar un recubrimiento con una capa delgada de un material conductor (por ej. oro, carbón).

El estudio de la morfología de las muestras de carbón se realizó utilizando un equipo Carl Zeiss EVO MA10.

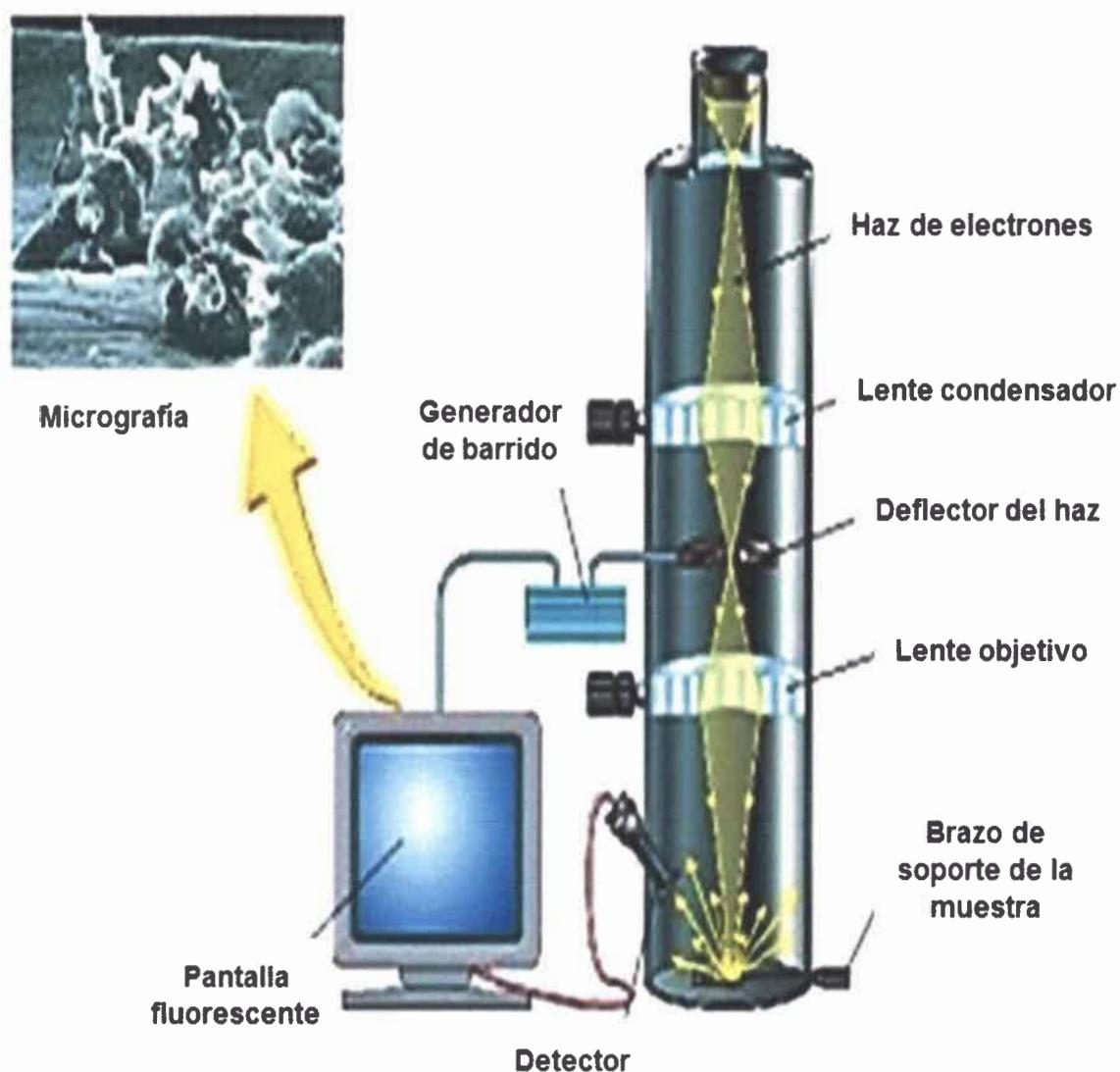


Figura 2.5: Esquema de Microscopio electrónico de barrido

II.8.3.2 Espectroscopia de Difracción de electrones (EDX)

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDX (espectrómetro de dispersión de energía de rayos X) el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. El analizador EDX identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material.

Cuando se produce la emisión de un electrón secundario de la capa interna, se genera una vacancia. Esta se llena con un electrón de mayor energía del mismo átomo. La energía remanente en el átomo produce la emisión de radiación, usualmente rayos X. La radiación emitida (rayos X) tiene una energía característica, única para cada elemento del cual fue emitido. Esta radiación provee información de la composición química y estructural del espécimen.

En el equipo de EDX se realizan diversos análisis representados con histogramas e imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en la muestra. La formación de un espectro EDX se obtiene mediante un software (INCA) que recoge durante un determinado tiempo (minutos) los fotones emitidos por la muestra, clasificándolos según su energía. El espectro se presenta como un histograma en donde el eje de las X tiene unidades de energía (Kiloelectrovolts) y el eje de las Y el número de cuentas o intensidad. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos a través de picos en la campana de Gauss observados en el histograma. En una muestra se elige uno o varios sitios de interés para ver si toda la muestra contiene los mismos elementos o hay variación de estos en una cierta región.

II.9. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA), es una rama del análisis térmico que permite estudiar los cambios de masa de una muestra en función del tiempo (método isotérmico) o en función de la temperatura (método dinámico). Dicho cambio puede ser debido a reacciones químicas, procesos de descomposición, evaporación de disolventes, etc. Por ello, esta técnica se utiliza para caracterizar la descomposición térmica de los materiales bajo determinadas condiciones y examinar la cinética de los procesos físico-químicos que ocurren en las muestras. Existe una serie de condiciones de ensayo que afectan el proceso de análisis, las mismas son:

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

- La atmosfera a la que se realiza el análisis, debe ser inerte y que no afecta a las reacciones que pueden ocurrir en el material.
- La velocidad de calentamiento puede provocar que los picos se acerquen más o se alejen.
- La cantidad de muestra.
- El estado de la muestra, grado de pulverización.

La utilización de velocidades de calentamiento altas, puede provocar variaciones diferencias entre la temperatura real de la muestra y la programada. Además, si existe un empaquetamiento de gases dentro de la muestra, la temperatura de descomposición puede aumentar.

En cuanto a la atmósfera utilizada, si es de oxígeno, se pueden producir la oxidación completa de la muestra polimérica, mientras que si se utiliza una inerte, se produce la pirólisis de la misma. Por último, la masa de la muestra afecta los resultados de acuerdo al grado de difusión de los gases a través de los poros de las partículas sólidas. Por este motivo, es necesario que las condiciones experimentales sean prefijadas y mantenidas a lo largo de todo el análisis, garantizando de esta manera, la reproducibilidad del método.

Con el objetivo de analizar los componentes gaseosos obtenidos en función de la temperatura de calentamiento, el equipo termogravimétrico se acopló a un espectrómetro de masas (TG-MS). Los compuestos en la fase gaseosa son ionizados, acelerados, filtrados de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) y finalmente detectados. En nuestro estudio, la espectroscopía de masas acoplada (TG-MS) nos permitió analizar los productos de descomposición de las resinas poliméricas y de los catalizadores, permitiéndonos determinar la temperatura de descomposición de los agentes formadores de poro, analizar los cambios en la resina polimérica y la temperatura a la cual se degradan térmicamente los grupos sulfónicos en la superficie de los catalizadores.

La estabilidad térmica de las muestras fueron estudiadas en flujo de N_2 , utilizando el equipo Toledo Mettler TGA / SDTA851e / SF / 1100. La velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y el rango de temperatura de 25 a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

II.10 Sulfonación

Sulfonación es todo procedimiento por el cual se introduce el grupo sulfónico $-\text{SO}_2\text{OH}$ a un átomo de carbono, o algunas veces a un átomo de nitrógeno. El resultado es la obtención de ácido sulfónico correspondiente.

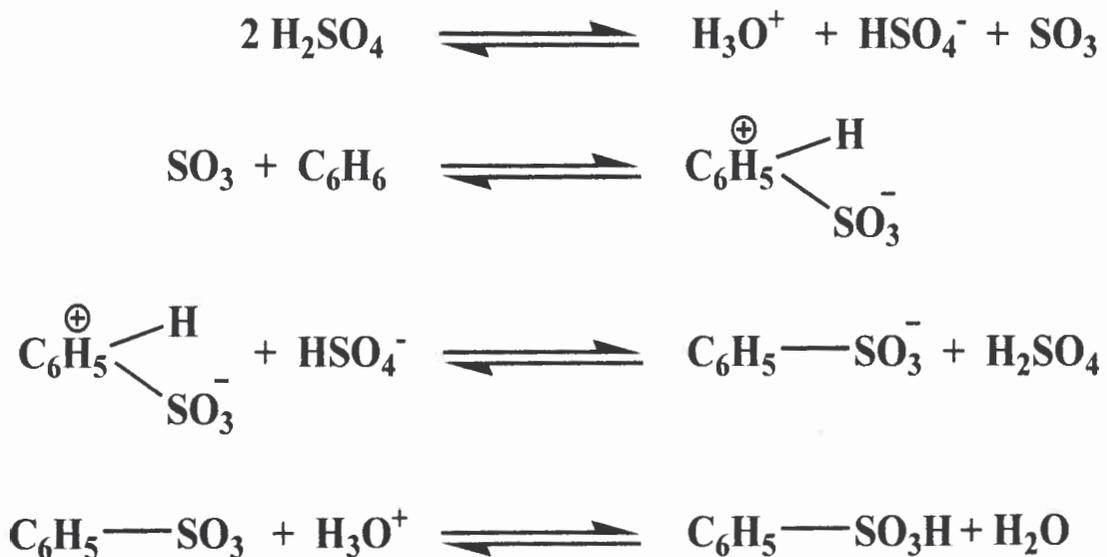
Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Los métodos de enlace del grupo $-\text{SO}_2\text{OH}$ al nitrógeno se denominan ordinariamente N-sulfonación, o sulfamación. La palabra sulfonación se emplea también para designar el tratamiento de cualquier compuesto orgánico con el ácido sulfúrico, cualquiera sea la naturaleza de los productos formados.

Los tipos de sulfonación especializados comprenden:

- Sulfocloración: introducción de un grupo $-\text{SO}_2\text{Cl}$ en un alcano empleando cloruro de sulfuro o anhídrido sulfuroso con cloro.
- Clorosulfonación: introducción de un grupo $-\text{SO}_2\text{Cl}$ en un compuesto con ácido clorosulfónico.
- Sulfoxidación: Sulfonación directa de un alcano con anhídrido sulfuroso y oxígeno.
- Sulfoalquilación: unión de un grupo sulfoalquílico a un compuesto orgánico.

La sulfonación de los compuestos aromáticos implica los siguientes pasos:



En primer término se forma el trióxido de azufre electrofílico para luego reaccionar con el anillo aromático formando el carbocatión intermediario. En el paso cuarto, el anión de ácido sulfónico pierde un protón y finalmente se disocia por ser un ácido fuerte. El proceso de sulfonación se muestra en la **Figura 2.6**.

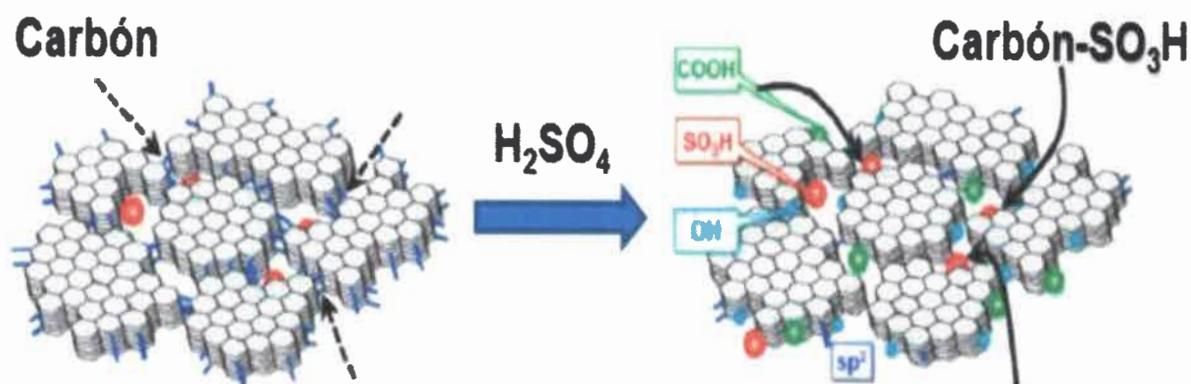


Figura 2.6: Proceso de sulfonación de micropartículas de carbón.

El carbón proveniente de la pirolisis de resinas RF es de tipo vítreo. Su exacta naturaleza química esta aun en discusión y se ha propuesto que posee anillos de 6 carbonos y anillos de 5 carbonos, formando fuleroides, una estructura similar presentan los carbonos a partir de TF y TFu [108]. Los planos grafiticos o casquetes fuleroides terminan en uniones abiertas que generalmente son cerradas por grupos oxigenados (-OH, >C=O, -COOH, COOR, etc.). La sulfonación ocurriría por sustitución electrofílica en los anillos exteriores de los planos o casquetes pero el mecanismo de reacción es aún desconocido.

II.10.1 Sulfonación Térmica con H₂SO₄

En este método de funcionalización a 0,2 g de carbón se le añadieron 10 mL de H₂SO₄ [109] concentrado, se calentó la solución durante 8 h a una temperatura constante de 80 °C bajo reflujo y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se procedió a lavar con 50 mL de agua destilada hasta obtener un precipitado negro, luego se centrifugó separando el mismo y se secó a 70 °C durante 12 h. Se repitió el mismo procedimiento con H₂SO₄ fumante [110]. Los carbonos obtenidos se los nombró Carbón-H₂SO₄ y Carbón-H₂SO₄ fumante.

II.10.2 Sulfonación con mezcla de agentes sulfonantes ClHSO₃/H₂SO₄

En este método de funcionalización a 0,2 g de carbón se le añadieron una mezcla de agentes sulfonantes ClHSO₃/H₂SO₄ [119] con una relación molar de (2:10 V/V), se calentó la solución durante 8 h a una temperatura constante de 80 °C bajo reflujo y agitación constante. Después se

dejó enfriar a temperatura ambiente, se lavó con agua destilada y el polvo de carbón fue secado a 70 °C durante 12 h. El carbón obtenido se lo nombra como Carbón-ClHSO₃/H₂SO₄.

II.11 Estudio de la estructura química y superficial de los catalizadores

II.11.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos obtenidos con un espectrómetro IR con transformada de Fourier (FTIR, de sus siglas en inglés: “*Fourier transform infrared spectroscopy*”) fueron realizados con un equipo Nicolet Impact 400 con una resolución de 4 cm⁻¹. Las muestras secas se molieron en un mortero de ágata con bromuro de potasio en una relación 1:3 y finalmente la fabricación de la pastilla se realizó bajo presión (aproximadamente 15 ton/cm²) y vacío dinámico durante 15 minutos. Los espectros fueron medidos entre 500 y 4000 cm⁻¹.

II.11.2 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

Esta técnica consiste básicamente en la excitación mediante rayos X, que produce la emisión de fotoelectrones y los mismos proporcionan información sobre la energía de cada nivel, y por lo tanto, sobre la naturaleza del átomo emisor (Figura 2.7).

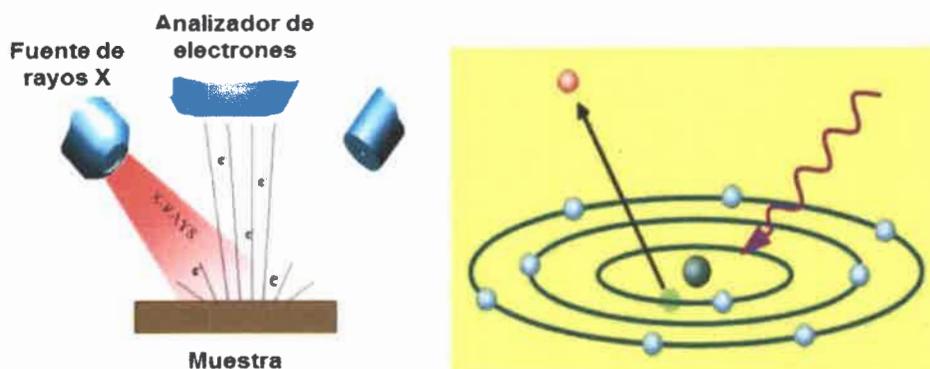


Figura 2.7: Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones. El fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y este es emitido.

La incidencia de rayos X (fotón de energía $h\nu$) sobre la muestra provoca por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura EB :

$$EB = hv - EK - W$$

Ecuación 2.3

Siendo $h\nu$ la energía de los fotones; EK la energía cinética del fotoelectrón producido; W la función de trabajo del espectrofotómetro y EB la energía de la ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica en términos del elemento y nivel atómico).

Existen dos formas de producir radiación X, las mismas son:

-Por colisiones electrónicas: Se produce mediante un bombardeo de electrones. La transición entre capas electrónicas genera radiación X y se pueden generar electrones de Auger. (**Figura 2.8**).

-Por una fuente radiactiva: Se puede seleccionar un isótopo radiactivo que durante su desintegración sea capaz de emitir rayos X. Este método es menos utilizado que el anterior, debido a que no se puede controlar en forma precisa y además es peligroso. El comportamiento está regido por la desintegración radiactiva de cada isótopo y podemos determinar la emisión en función del tiempo de vida media del mismo.

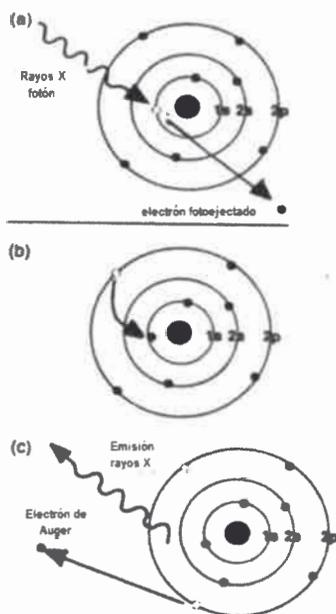


Figura 2.8: Esquema de procesos electrónicos en un espectrómetro XPS

El proceso que ocurre en un espectrómetro (**Figura 2.8**) es: a) un fotón transfiere su energía a un electrón, el cual es emitido. b) el exceso de energía en el átomo se compensa con la ocupación del hueco de baja energía por un electrón de un nivel energético superior. c) Otra forma de liberar el exceso de energía del átomo resulta en la emisión de un electrón Auger o emitiendo un fotón de rayos X.

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) es un método de caracterización de superficies, ampliamente utilizado, el cual suministra información cualitativa y semicuantitativa de la muestra. Se obtiene información de enlaces químicos y elementos. En general, las propiedades de esta técnica son:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H y He) en concentraciones mayores a 0,1 %.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones π^* y π .
- Perfiles de profundidad de 10 nm no destructivos y destructivos de profundidad de varios cientos de nm.
- Variaciones laterales de en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

Las principales características de este método son:

- Es una técnica superficial (máximo 10 nm).
- La interacción de los electrones con la materia es muy fuerte. La energía de los electrones es baja ($< 1,5\text{ Kv}$), poca penetración.
- Solo electrones emitidos en la superficie pueden alcanzar el detector (3 ó 4 capas de átomos).

En el **Figura 2.9** se representa un diagrama conceptual de un equipo XPS.

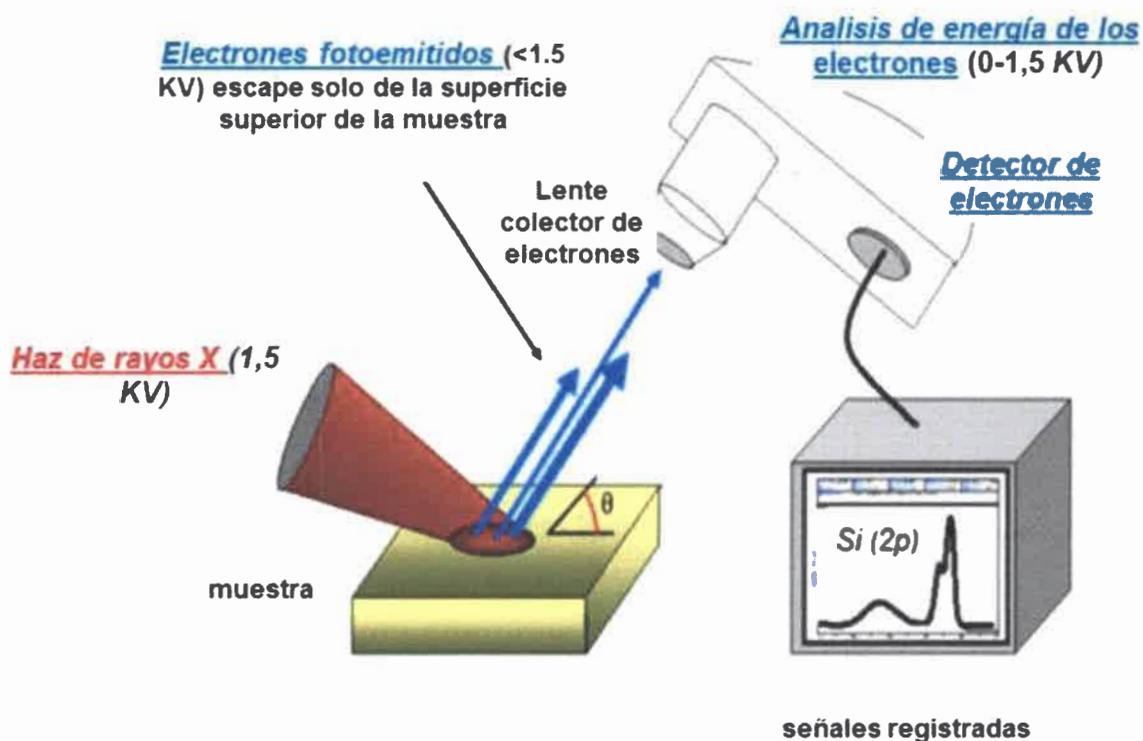


Figura 2.9: diagrama de un equipo XPS.

II.11.3 Determinación de grupos ácidos funcionales de los catalizadores por titulación de Boehm

Se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales a partir de la técnica de titulación descrita por Boehm [111,112,113] realizando una modificación de la misma para determinar el contenido de grupos sulfónicos.

Se prepararon cuatro soluciones:

- 0,5 g de carbón con 17 mL de NaHCO_3 (0,05 M)
- 0,5 g de carbón con 17 mL de Na_2CO_3 (0,05 M)
- 0,5 g de carbón con 17 mL de NaOH (0,05 M)
- 0,5 g de carbón con 20 mL de Na_2SO_4 (0,1 M)

Las primeras tres soluciones fueron agitadas durante 12 h, luego se tomaron alícuotas de 5 mL de las mismas y fueron acidificadas con HCl (0,05 M), para las alícuotas de NaHCO₃ y NaOH se usó un volumen de 10 mL, mientras que para la alícuota de Na₂CO₃ 15 mL. Luego fueron desgasadas burbujeando N₂ durante 2 horas y se sellaron con papel film con una aguja como escape y se calentaron a 80 °C durante 30 minutos y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. El contenido de grupos ácidos se determinó a partir de una titulación potenciométrica por retroceso con una solución de NaOH (0,05 M) y utilizando un medidor de pH. La estandarización de las soluciones de NaOH se llevó a cabo usando ftalato de potasio monoácido (FtHK) como patrón primario y fenolftaleína como indicador; 0,2 g de FtHK se disolvieron en 20 mL de agua destilada en un erlemmeyer, con 2 gotas de fenolftaleína, luego la solución se valoró con NaOH desde una bureta de 25 mL con mediciones por triplicado.

El contenido de grupos ácidos superficiales a partir de la valoración por retroceso se calculó con la siguiente ecuación [114]:

$$n_{\text{csf}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{B}}} \cdot [\text{B}] \cdot V_{\text{B}} - ([\text{HCl}] \cdot V_{\text{HCl}} - [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot \frac{V_{\text{B}}}{V_{\text{a}}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

n_{csf} = número de moles funcionalizados en la superficie del carbón.

n_{HCl} y n_{B} = coeficientes estequiométricos del HCl y de las bases adicionadas.

$[\text{B}]$ y V_{B} = concentración y volumen de la base mezclada con el carbón.

V_{a} = volumen de la alícuota tomada.

$[\text{HCl}]$ y V_{HCl} = concentración y volumen de ácido añadido a la alícuota tomada de la muestra original.

El contenido de grupos sulfónicos se determinó a partir de una titulación directa con una solución de NaOH (0,05 M), el mismo se calculó con la siguiente ecuación:

$$n_{\text{csf}} = V_{\text{NaOH}} \cdot [\text{NaOH}] \quad \text{Ecuación 2.5}$$

El NaOH reacciona con todos los grupos de la superficie (carboxílicos, lactonas, fenoles y sulfónicos), entonces se tendrá un n_{csf} que incluye todos los grupos.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

El Na_2CO_3 reacciona con los grupos carboxílicos, lactonas y sulfónicos, la diferencia entre el n_{csf} medido con NaOH y el medido con Na_2CO_3 indica el número de fenoles en la superficie.

El NaHCO_3 reacciona solamente con grupos carboxílicos y sulfónicos, la diferencia entre los n_{csf} de Na_2CO_3 y NaHCO_3 indica el número de grupos lactónicos.

II.12 Actividad catalítica de los catalizadores

Se determinó la actividad catalítica de los distintos catalizadores mediante la reacción de esterificación de ácido acético con etanol y transesterificación de aceite de girasol con etanol.

II.12.1 Esterificación de ácido acético con etanol

Se utilizaron 0,1 mol de ácido acético por 1 mol de etanol con 0,2 g de catalizador [115]. La reacción se llevó a cabo durante 10 h a una temperatura de 75 °C bajo agitación constante y reflujo. Se tomaron muestras de 5 mL cada 1 h, a las cuales se las lavó con agua destilada para detener la reacción. El porcentaje de conversión de ácido acético se determinó a partir de una titulación directa con una solución de KOH (0,1 M), utilizando un electrodo de pH para determinar el punto equivalente. El valor de dicha conversión se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$X(\%) = \frac{\text{moles ACH}_{\text{iniciales}} - \text{moles ACH}_{\text{finales}}}{\text{moles ACH}_{\text{iniciales}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

II.12.2 Esterificación de ácido oleico con etanol

En la esterificación de ácido oleico con etanol, se utilizó la misma relación molar y las mismas condiciones que en la reacción anterior (Sección II.12.1). Se tomaron muestras de 5 mL cada 1 hora, a las cuales se las lavó con agua destilada para detener la reacción y separar el alcohol de la fase oleosa y finalmente, para lograr una mejor separación, se centrifugó durante 20 minutos. La fase oleosa obtenida se disuelve en etanol y éter sulfúrico para realizar el análisis de titulación, el cual se llevó a cabo a partir de una titulación directa con una solución de KOH (0,1 M), utilizando un electrodo de pH para determinar el punto equivalente. El valor de dicha conversión se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$X(\%) = \frac{\text{moles OIH}_{\text{iniciales}} - \text{moles OIH}_{\text{finales}}}{\text{moles OIH}_{\text{iniciales}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

II.12.3 Transesterificación de aceite de girasol con etanol

Las reacciones de transesterificación se realizaron en un balón de 250 mL con reflujo y un baño calefactor con glicerina y agitación magnética. La cantidad de aceite de girasol utilizada para cada reacción fue de 10 g, a la cual se le agregó una cantidad de etanol a relación molar de 1:20 aceite-alcohol. La temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador variaron para cada experiencia.

El rendimiento de la reacción (% Rendimiento) fue calculado por pesado del producto (biodiesel sin etanol) respecto de la masa de aceite inicial (**Ecuación 2.7**) y la composición de etilesteres por cromatografía gaseosa mediante estandarización interna con dodecano [116].

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{aceite}}} 100 \quad \text{Ecuación 2.7}$$

En el método del estándar interno, relaciones de masas conocidas de un patrón de la muestra y de un estándar deben ser preparadas e inyectadas al cromatógrafo, para luego determinar las relaciones de área. Estas relaciones de área son graficadas en función de las relaciones de masas (**Figura 2.10**).

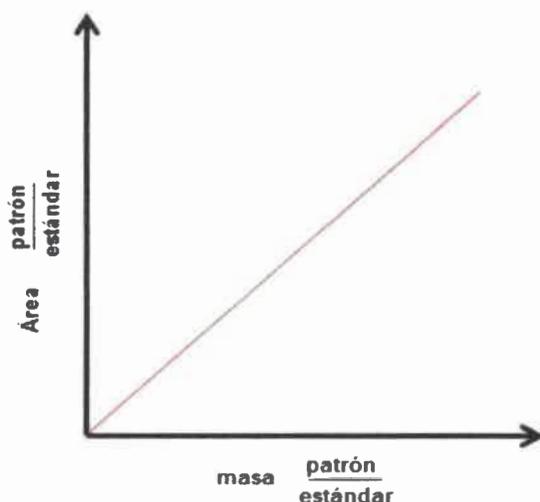


Figura 2.10: relaciones de masas conocidas de un patrón de la muestra y de un estándar, en el método de estándar interno.

De esta curva se obtiene la pendiente de la recta m . Se adiciona una masa conocida del estándar interno a una masa conocida de muestra y esta mezcla se inyecta en el cromatógrafo. Del cromatograma se obtienen las áreas de analito y del estándar, y luego con la ecuación de calibración (**Ecuación 2.8**) y conociendo la masa del estándar se puede calcular la masa del analito en la muestra.

$$W_{analito} = \frac{\text{Área}_{\text{patron}}}{\text{Área}_{\text{estandar}}} \times W_{estandar} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

A partir de esta masa se puede calcular el porcentaje de este componente en la muestra de acuerdo a la **Ecuación 2.9**.

$$\%W_{analito} = \frac{W_{analito}}{W_{muestra}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.9}$$

La ventaja de este método es que es independiente del volumen de inyección de muestra. El seguimiento de la reacción se realizó en un cromatógrafo gaseoso serie II 5890 Hewlett Packard, acoplado a un detector de masa serie 5972 de la misma marca. La columna utilizada fue la HP-1MS de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y un espesor de película de 1 μm . La energía de ionización fue de 70 eV. El volumen de inyección de muestra fue de 1 μL . La temperatura del horno se programó de la siguiente manera: la temperatura inicial a 60 $^{\circ}\text{C}$, temperatura final 260 $^{\circ}\text{C}$, calentamiento a razón de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Tiempo total de análisis de 50 minutos. Como gas portador se usó Helio a razón de 0,8 mL/min, a volumen constante. La temperatura del inyector fue de 200 $^{\circ}\text{C}$. La presión de cabeza de columna fue de 5 psi.

Por último se calculó el rendimiento de etilesteres ($\% R_{EE}$) a través de la **Ecuación 2.10**, teniendo en cuenta el rendimiento de la reacción y el $\%$ de composición de etilesteres ($\% EE$) obtenidos por cromatografía.

$$\% R_{EE} = \frac{m_{biodiesel} \times \% EE}{m_{acette}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Los patrones de etilesteres de ácidos grasos son de difícil acceso y alto costo, razón por la cual se obtuvieron en el laboratorio con base en el procedimiento descrito por otros autores [117]. Para ello se pesaron 5 g de aceite de girasol y se agregaron 10 mL de mezcla de etanol: ácido sulfúrico concentrado (1.7:0.3 v/v), la reacción se llevó a cabo a 80 $^{\circ}\text{C}$ y 1300 rpm durante 90 min. La mezcla obtenida se neutralizó, se evaporó con flujo de nitrógeno y se centrifugó para separar el

glicerol del patrón de etilésteres de ácidos grasos. Luego, cinco soluciones fueron preparadas, que contenían 60, 80, 100 y 120 μL de patrón de etilesteres, respectivamente, 20 μL de dodecano y se aforaron a 1 mL con hexano. Cada muestra se analizó por cromatografía gaseosa.

II.12.3.1 Efecto de la cantidad de catalizador

La reacción de llevo a cabo utilizando 10 g de aceite de girasol, se varió la cantidad de catalizador con respecto al aceite en un 3 y 10 % (p/p). La temperatura de reacción fue de 90 °C, la relación molar de aceite-etanol utilizada fue de 1:20 y con 1300 rpm durante 10 h. Las mezclas se prepararon y analizaron mediante cromatografía gaseosa [118].

II.12.3.2 Efecto de la temperatura de reacción

La cantidad de aceite de girasol utilizado fue de 10 g, se agregó 10 % (p/p) de catalizador con respecto al aceite y se varió la temperatura en 60 y 90 °C. La relación molar de aceite-etanol utilizada fue de 1:20 y con 1300 rpm durante 10 h. Las mezclas se prepararon y analizaron mediante cromatografía gaseosa.

II.12.3.3 Efecto del tiempo de reacción

La cantidad de aceite de girasol utilizado fue de 10 g, se agregó 10 % (p/p) de catalizador y la temperatura de reacción fue de 90 °C. La relación molar de aceite-etanol utilizada fue de 1:20 y con 1300 rpm durante 5 h y 10 h. Las mezclas se prepararon y analizaron mediante cromatografía gaseosa.

CAPITULO III.A

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN: Síntesis de

carbones. Estudio de las

propiedades texturales,

difusión y el proceso de

carbonización

Capítulo III.A Resultados y discusión: Síntesis de carbones, propiedades texturales, difusión y estudio del proceso de carbonización

Se sintetizaron distintos materiales precursores de posibles catalizadores ácidos heterogéneos a partir de geles de resorcinol- formaldehído con el agregado de agentes estabilizadores de poro y a partir de tanino natural con formaldehído y furfural. En este capítulo se estudiaron sus propiedades superficiales y morfológicas, así como también la transferencia de carga en los mismos. Los materiales fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, voltametría cíclica y por termogravimetría acoplada a un detector de masa. Los resultados se detallan y discuten en las siguientes secciones.

III.A.1 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD

En esta síntesis se utilizará cloruro de polidialildimetilamonio (PD) como agente estabilizador de poros en la formación del gel precursor de carbón. La síntesis de CxPy se llevó a cabo de acuerdo con lo descrito en la sección II.1.

Las diferentes muestras de CxPy se obtuvieron variando la relación R/CA y se mantuvieron constantes las relaciones PD/R, R/F, R/W, T y t. Debido a que la porosidad de las CxPy es crucial en las propiedades texturales del material, se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y a través de voltametría cíclica. A partir de estos estudios, fue posible conocer la morfología superficial de los carbones, sus propiedades texturales y porosidad, y también la accesibilidad de una solución electrolito a los mismos, con el fin de estudiar la difusión en los poros.

III.A.1.1 Influencia de la concentración del catalizador (Na_2CO_3) en la síntesis de CxPy

Para estudiar el efecto de la cantidad de Na_2CO_3 en la porosidad en la síntesis de las CxPy, se realizó una serie de ensayos variando la relación R/CA y se mantuvo constante la relación PD/R a un valor de 7. Las distintas relaciones molares y parámetros utilizados en la preparación de las CxPy se muestran en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1: Síntesis de CxPy a diferentes valores R/CA.

Nombre	R/F (-)	R/CA (-)	PD/R (-)	R/W (g/mL)	T(°C)	t(h)
C100P7	0,5	100	7	0,5	70	24
C200P7	0,5	200	7	0,5	70	24
C300P7	0,5	300	7	0,5	70	24
C400P7	0,5	400	7	0,5	70	24
C500P7	0,5	500	7	0,5	70	24

III.A.1.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudió la influencia de la concentración de catalizador en la morfología de las muestras CxP7, en la **Figura 3.1** se muestran las micrografías de las mismas.

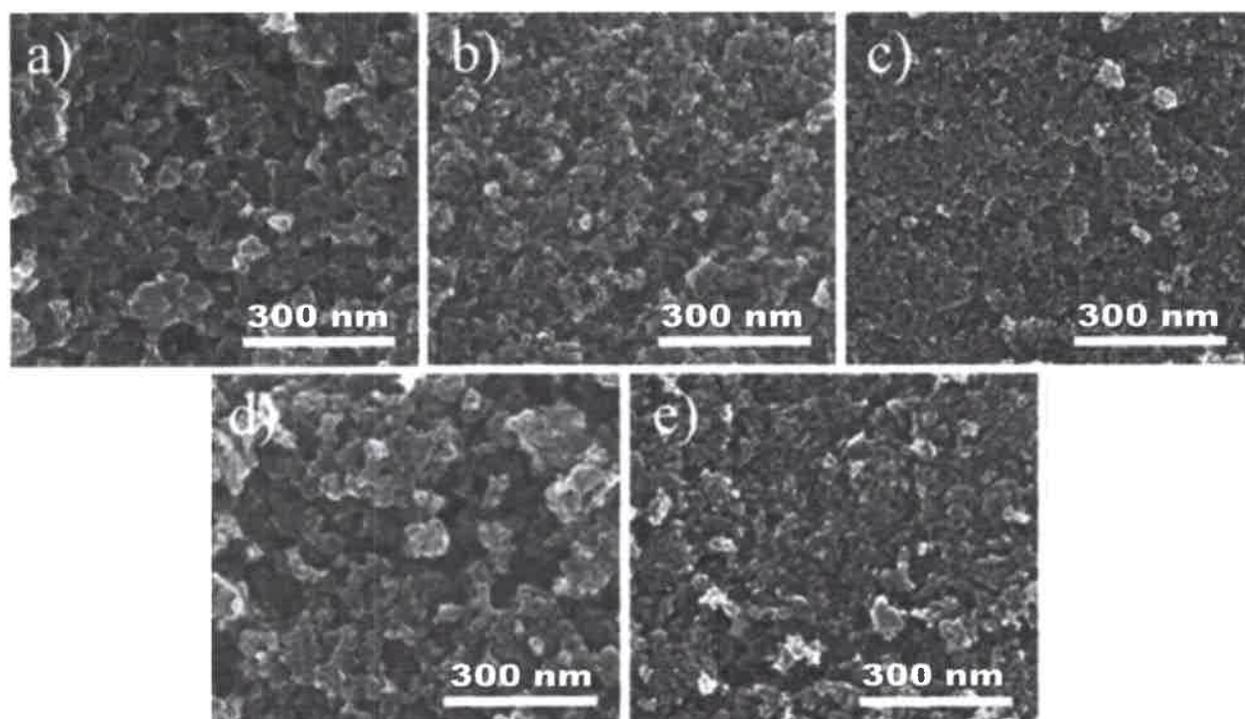


Figura 3.1: Imágenes SEM de la superficie de las muestras CxP7 con una relación molar R/CA de a) 100, b) 200, c) 300, d) 400 y e) 500. Todas las micrografías tienen la misma magnificación.

Las imágenes SEM de la **Figura 3.1** muestran significantes diferencias en la morfología de los materiales. En las mismas se observa que cuando la relación R/CA aumenta, el tamaño de las partículas disminuye y el carbón se vuelve más compacto, excepto a una R/CA de 400.

Este comportamiento depende del proceso de generación de estos carbones porosos y consideramos que es debido a que los geles de los mismos están constituidos por la agregación de partículas primarias, las cuales forman agregados y el espacio vacío que queda entre las partículas primarias generaría los microporos. El tamaño de la cavidad que queda entre los agregados produce mesoporos y/o macroporos en el material de carbón.

Por otro lado, se conoce que las partículas primarias de RF y los clústeres de RF, están cargados negativamente en medio básico, debido a la presencia de grupos fenólicos. Los polielectrolitos catiónicos, pueden estabilizar las nanopartículas con carga negativa y minimizar la agregación [119]. El PD tiene carga positiva, e interactúa electrostáticamente con las partículas negativas de RF, iniciando un proceso de autoensamblaje que resulta en agregados de partículas de RF-PD.

Del análisis de las imágenes SEM de la **Figura 3.1** se puede concluir que variando el contenido de Na_2CO_3 en la síntesis, se produce una variación significativa de la morfología de los carbones. A medida que R/CA aumenta, los aglomerados son más pequeños, lo que produce carbones con baja porosidad. Tamon y col. reportaron similares efectos de la concentración de catalizador en el tamaño de poro para aerogeles de carbón [84]. Esto sugiere que el PD tiene una interacción muy baja o nula con el Na_2CO_3 .

III.A.1.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de los carbones CxPy sintetizados a distintas relaciones de R/CA se muestra en la **Figura 3.2** a) y b) respectivamente. La distribución de tamaño de poro y las propiedades texturales de los carbones CxPy están representadas en la **Tabla 3.2**.

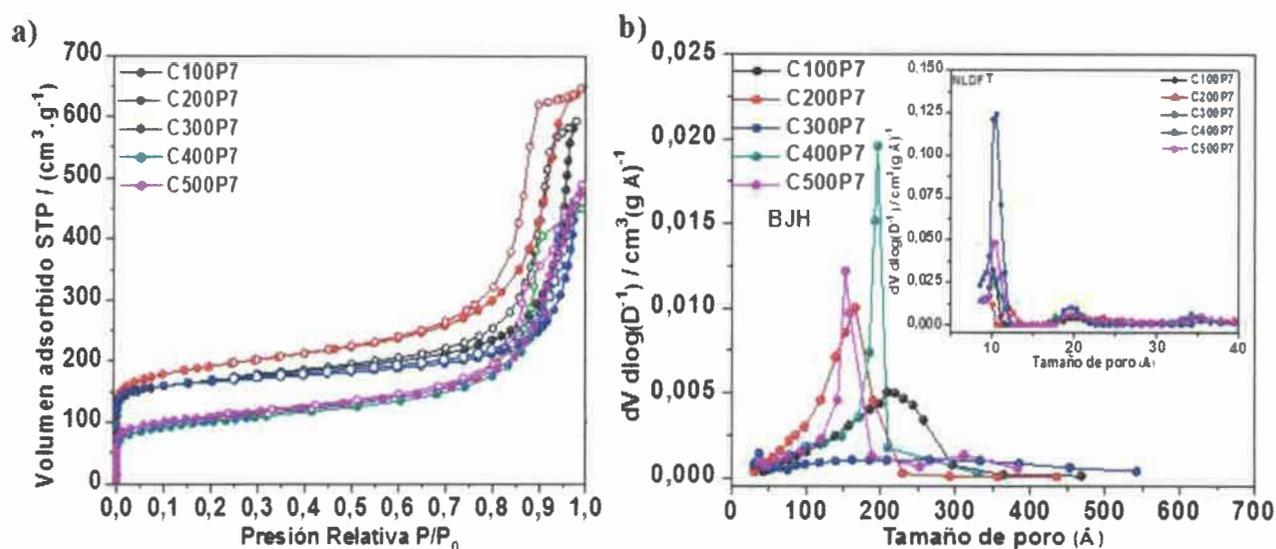


Figura 3.2: a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de C100P7, C200P7, C300P7, C400P7 y C500P7 b) distribución de tamaño de poro obtenido mediante el método de desorción BJH y NLDFT de las mismas muestras.

Tabla 3.2: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de C100P7, C200P7, C300P7, C400P7 y C500P7.

Carbón	S_{BET}^a (m^2/g)	V_0^b (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_t^c (cm^3/g)	D_p^d (nm)	D_p^e (nm)
C100P7	625	0,251	0,666	0,917	21	1,0
C200P7	695	0,331	0,669	1,000	17	1,5
C300P7	630	0,274	0,439	0,713	4	1,5
C400P7	360	0,141	0,555	0,696	20	1,0
C500P7	395	0,160	0,597	0,757	15	1,0

^aDeterminada a partir de la teoría BET, ^bDeterminado a partir de la teoría de Dubinin-Radushkevich, ^cVolumen de nitrógeno adsorbido a una P/P_0 de 0,984, ^dDeterminado a través del método BJH teniendo en cuenta la desorción, ^e Determinado por el método NLDFT.

En la **Figura 3.2 a)** se observa que todos los carbones presentan isothermas de tipo IV, con ciclo de histéresis, lo que indica la presencia de mesoporos en los carbones. Todas las isothermas presentan un punto rodilla a bajas presiones relativas ($P/P_0 = 0,01$), indicando la presencia de microporos estrechos. Por otra parte, las isothermas presentan un punto de inflexión a presiones

relativas altas, debido a la condensación en el espacio entre partículas y/o a la presencia de macroporosidad. Los resultados expresados en la **Tabla 3.2** muestran que los datos determinados por el método BJH, indican que los carbones presentan mesoporosidad con tamaños de poro que van de los 4 a 21 nm, mientras que en los que arroja el método NLDFT, se observan microporos de 1,5 nm.

A partir de estos datos podemos afirmar, que usando una relación PD/R = 7, se evita el colapso del poro durante el proceso de secado. También podemos concluir, que variando la relación R/CA es posible producir cambios en la micro y mesoporosidad de los carbones. La relación entre la micro y mesoporosidad tiene influencia directa en el área superficial de los materiales. Esto es importante a la hora de generar mayor anclaje de grupos sulfónicos en los mismos durante el proceso de sulfonación. Esta discusión está representada en la **Figura 3.3**.

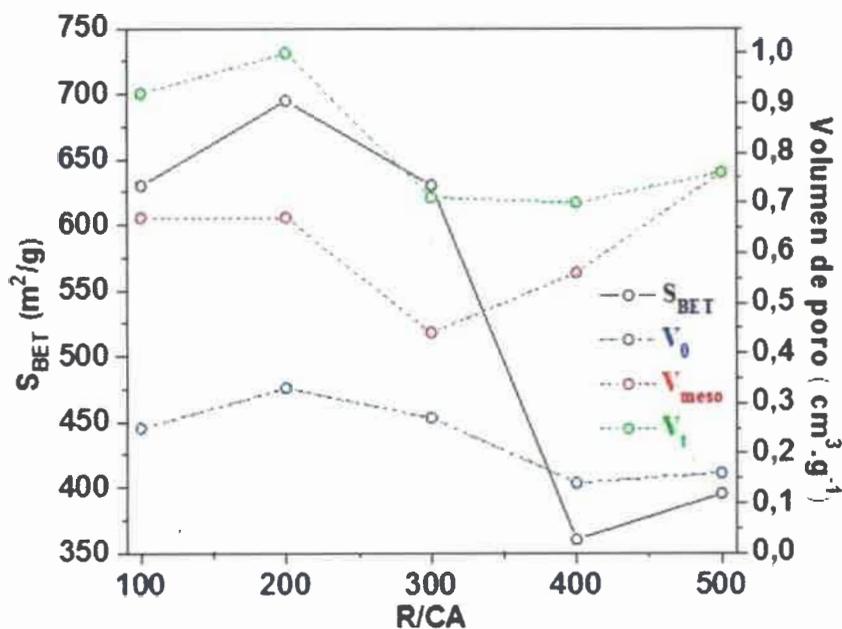


Figura 3.3: Área superficial BET (izquierda) y volúmenes de total y de micro y mesoporos (derecha) de los carbones CxPy sintetizados variando la relación R/CA.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

El carbón C200P7 presenta mayor área superficial ($S_{BET} = 695 \text{ m}^2/\text{g}$), esto sugiere, que a una relación R/CA de 200, se genera una mayor interconexión entre los agregados de partículas, logrando una mayor área superficial.

Con el fin de aumentar la superficie externa por partícula para generar mayores sitios de anclaje de grupos sulfónicos en el proceso de sulfonación, se procedió a moler los carbones y tamizarlos a un tamaño de partícula entre 0,149 a 0,210 mm. Se realizó un estudio a través de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno del carbón C200P7 en condiciones normales y del C200P7 de tamaño de partícula en el rango de tamaño descrito anteriormente. Se eligió el carbón C200P7 por ser el que presenta mayor área superficial y volúmenes de micro y mesoporos. Las mismas se muestran en la **Figura 3.4**.

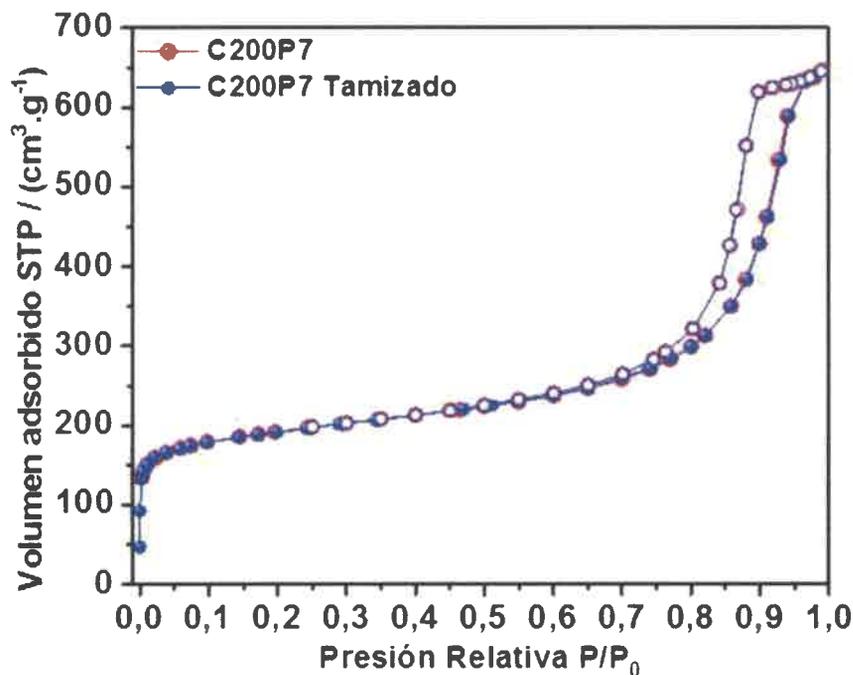


Figura 3.4: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno del carbón C200P7 y C200P7 tamizado a un tamaño de partícula entre 0,149-0,210 mm.

Las isothermas representadas en la **Figura 3.4** son idénticas, lo que demuestra que el proceso de molienda y tamizado no produce cambios en la micro y mesoporosidad de los carbones. En los

posteriores estudios de las técnicas de sulfonación y actividad catalítica de los carbones, comprobaremos el efecto que produce aumentar la superficie externa de las partículas de los carbones.

III.A.1.1.3 Voltametría cíclica

Mediante la técnica de VC es posible estudiar las propiedades electroquímicas de las distintas CxPy sintetizadas. El principal interés de estas experiencias es determinar la capacitancia específica (CE) de cada una de las muestras y de esta manera, estudiar la carga y descarga de la superficie electroquímica activa, con el fin de conocer la difusión de una solución electrolito, y de esta manera, saber cuáles son los mejores parámetros de síntesis para obtener un carbón altamente poroso capaz de anclar la mayor cantidad de grupos sulfónicos posibles.

Para llevar a cabo la determinación de la (CE) mediante voltametría cíclica, se realizó una tinta de carbón (TC) con la muestra a analizar. A partir de estudios realizados anteriormente en nuestro grupo de trabajo se encontró que la deposición entre 6 y 15 μL de TC sobre un electrodo de GC, eran suficiente para obtener una buena respuesta electroquímica [120]. A partir de estos resultados previos se eligió un volumen de deposición de 15 μL de tinta de carbón para llevar a cabo todos los estudios de caracterización electroquímicos. Teniendo en cuenta las mejores condiciones para llevar a cabo las experiencias de VC, se procedió al estudio de la respuesta en capacitancia correspondiente a las muestras de CxPy. En la **Figura 3.5** se muestran las respuestas voltamétricas de las muestras de CxPy, cuya relación PD/R tiene un valor constante de 7. Cada medición se realizó a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

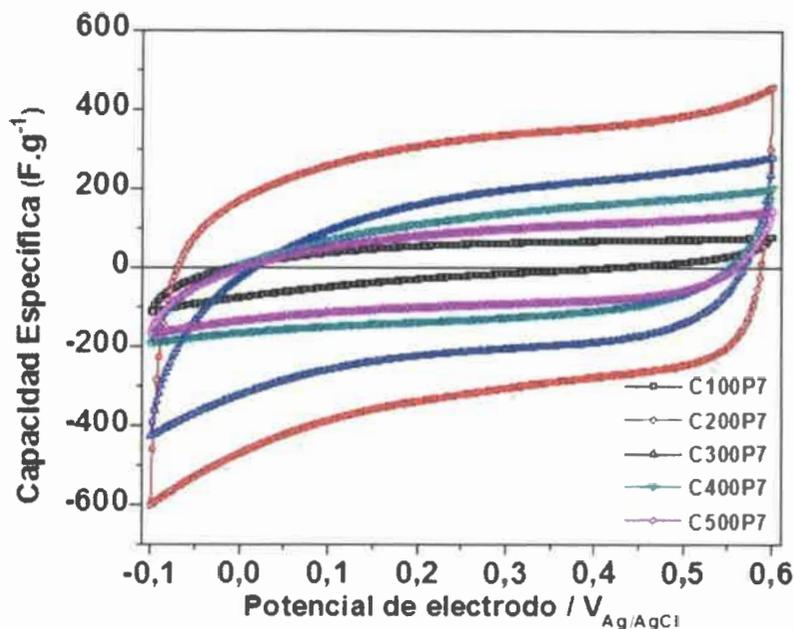


Figura 3.5: Capacitancias específicas de CxPy sintetizadas usando diferentes relaciones de R/CA y con un PD/R de 7. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: carbón malla de platino. v= 10 mV/s.

En la **Figura 3.5** se puede observar que el valor más alto de CE es el del carbón C200P7, indicando una alta velocidad de respuesta para este material. Al mismo tiempo, la forma del voltograma de C200P7 se asemeja a la de un rectángulo, este comportamiento capacitivo está asociado a los procesos de carga y descarga. Las demás muestras presentan valores de capacitancia más bajos. Además no se pudo observar ningún pico relacionado con reacciones redox y los ciclos son totalmente simétricos y reversibles.

La accesibilidad al poro de los iones de la solución electrolito puede ser investigada por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido. Se realizaron voltagramas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 mV.s⁻¹ y se calculó la capacidad específica promedio, teniendo en cuenta los valores de capacidad en el rango de potencial de 0,1 a 0,4 V, los cuales están representados en la **Tabla 3.3** y en la **Figura 3.6** se muestran los valores de CE vs v.

Tabla 3.3: Capacidad Específica promedio, calculadas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 mV.s^{-1} y en el rango de potencial de 0,1 a 0,4 V.

Carbón	CE (F.g^{-1}) (2 mV.s^{-1})	CE (F.g^{-1}) (10 mV.s^{-1})	CE(F.g^{-1}) (20 mV.s^{-1})	CE(F.g^{-1}) (50 mV.s^{-1})
C100P7	110,0	59,0	40,2	25,5
C200P7	326,5	323,8	316,7	305,6
C300P7	193,4	179,2	160,0	110,9
C400P7	130,8	125,5	86,5	51,4
C500P7	94,6	89,5	75,0	46,1

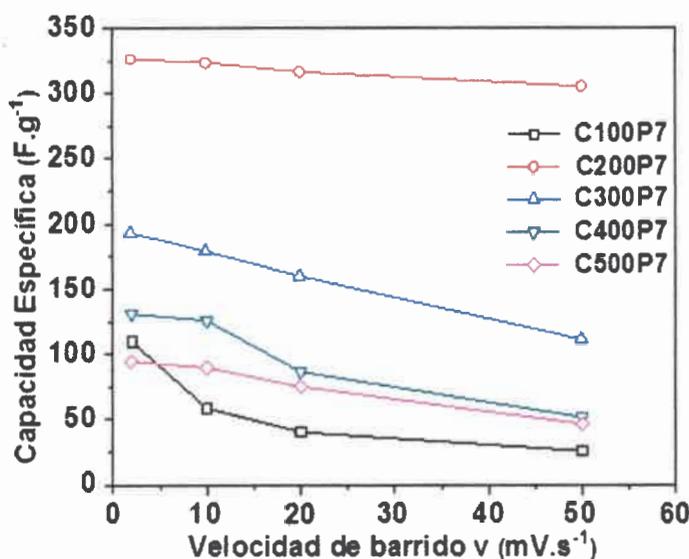


Figura 3.6: Capacitancias específicas de CxPy sintetizadas usando diferentes relaciones de R/Ca y con un PD/R de 7, medidas a velocidades de barrido entre 2-50 mV/s .

Como se puede observar en la **Figura 3.6** a mayor velocidad de barrido disminuye la capacidad específica promedio. Tal disminución está relacionada con la dificultad del electrolito para difundir en los microporos del carbón, lo que lleva a reducir el área de superficie electroactiva disponible. La resistencia por lo tanto, aumenta significativamente, lo que lleva a un importante descenso de la capacitancia y un proceso de carga más lento. De la **Tabla 3.3** podemos observar

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

que los materiales C200P7 y C300P7 presentan valores de capacidad específica promedio en el rango de velocidades de barrido próximos, lo que implica un proceso de difusión menos dificultoso.

De los estudios anteriores, se observa las mejores características en cuanto a morfología, porosidad y difusión en los carbones usando una relación molar de resorcinol-carbonato de sodio (R/CA) de 200, es por esta razón, que en los posteriores carbones sintetizados a base de R-F se partirá de esta relación de R/CA.

III.A.2 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD-CTAB

En la sección III.1 se usó PD como agente estabilizador de poros en el gel precursor de carbón. En esta sección se pretende explorar el efecto que tiene el uso de una mezcla de este polielectrolito catiónico y CTAB, el cual forma micelas catiónicas que actúan como agente estabilizador de poros mediante su adsorción sobre las nanopartículas de RF cargadas negativamente. Se sintetizaron diferentes muestras de carbón cambiando las concentraciones de PD y CTAB en las mismas.

La capacitancia específica de las muestras de carbón fue caracterizada por voltametría cíclica. Las propiedades porosas, la morfología de la superficie y la capacidad específica promedio de los carbones, fueron caracterizadas por isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y voltametría cíclica. De esta manera se pretende encontrar las condiciones óptimas para producir carbones porosos a partir de una vía rápida y sencilla, con el fin de obtener materiales para ser usados como posibles catalizadores.

III.A.2.1 Influencia del PD y CTAB en la síntesis de C200SPx

En esta sección se estudiará si la mezcla de PD y CTAB puede emplearse como agente estabilizador de poros. Para ello se llevó a cabo la síntesis de C200SPx de acuerdo a lo descrito en la sección II.2.

Tabla 3.4: Síntesis de C200SPx.

Nombre	R/F (-)	R/CA (-)	R/W (g/mL)	CTAB (g)	PD (mL)	S/PD (g/mL)	T (°C)	t(h)
C200SP _{0,43}	0,5	200	0,5	0,1	0,234	0,43	70	24
C200SP _{1,28}	0,5	200	0,5	0,2	0,156	1,28	70	24
C200SP _{3,85}	0,5	200	0,5	0,3	0,078	3,85	70	24

III.A.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopía SEM se estudió la morfología de la superficie de los carbones C200SPx, en la **Figura 3.7** se muestran las micrografías de los mismos.

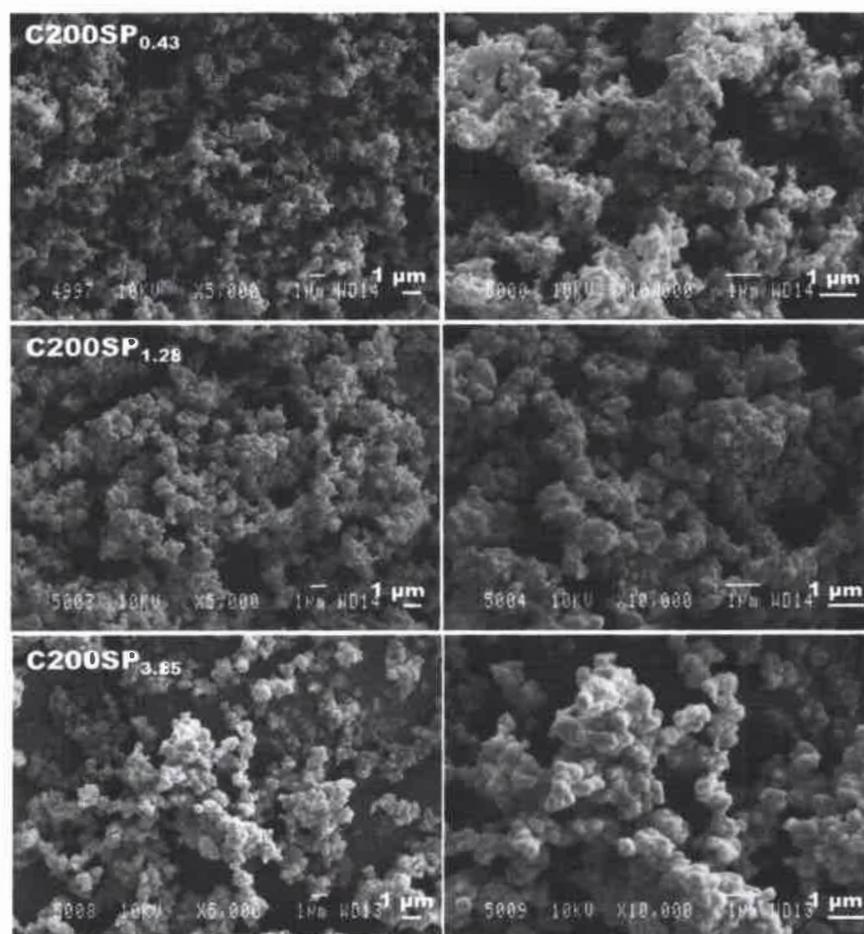


Figura 3.7: Imágenes SEM de la superficie de las muestras C200Sx con una resolución de x5000 y x10000.

Los carbones C200SP_x están compuestos por una mezcla de PD y CTAB, los cuales actúan como agente estabilizador de poros mediante su adsorción sobre las nanopartículas de RF cargadas negativamente, generando espacios vacíos entre las partículas primarias produciendo la porosidad del material. El tamaño de la cavidad que queda entre los agregados produce mesoporos y/o macroporos en el carbón, esto se ve reflejado en una morfología granular característica de los carbones a base de geles de RF.

III.A.2.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Se realizó la medición de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para poder caracterizar las propiedades texturales de los carbones C200SP_x.

En la **Figura 3.8 a)** y **b)** se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno realizadas a los carbones C200SP_x y la distribución del tamaño de poro de los mismos.

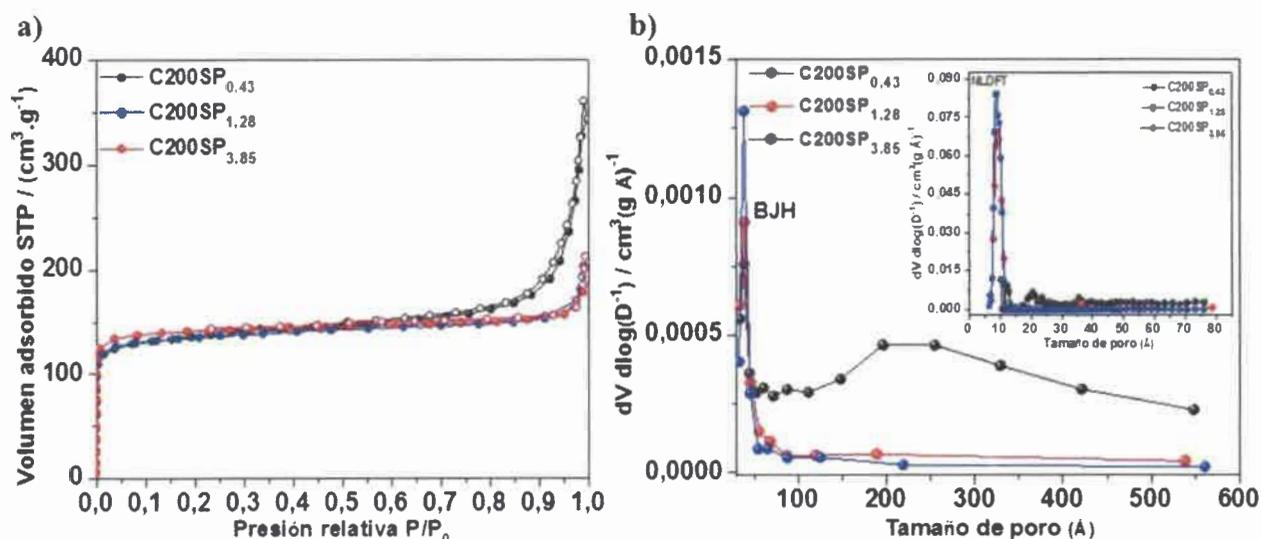


Figura 3.8: a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de C200SP_x b) distribución de tamaño de poro de C200SP_x obtenido mediante el método de desorción BJH y el método NLDFT.

En las isotermas representadas en la **Figura 3.8**, podemos observar que los tres carbones presentan un aumento del volumen de nitrógeno adsorbido a $P/P_0 \approx 0,01$, lo que indica la presencia de microporos estrechos. Desde una $P/P_0 \approx 0,01$ hasta una $P/P_0 \approx 0,4$, comienza el llenado gradual de microporos y mesoporos, cuanto mayor es la meseta, el desarrollo de

microporosidad será acompañado por un aumento en la distribución de tamaño de poro, además cuanto mayor sea el volumen de nitrógeno adsorbido a una $P/P_0 \approx 0,4$ comparado con el adsorbido a una $P/P_0 \approx 0,99$, se logra una porosidad bien desarrollada del material, estas tendencias se observan en el carbón C200SP_{0,43}. Del estudio de la desorción por el método BJH, se puede concluir que los carbones presentan picos de tamaño de poro de 4 nm, siendo el carbón C200SP_{0,43} el que presenta mayor distribución de tamaño de mesoporos, lo que confirma lo concluido anteriormente. En el caso del análisis de los resultados obtenidos por el método NLDFT, podemos apreciar que los materiales presentan picos de tamaño de poro de 1 nm. En la **Tabla 3.5** y en la **Figura 3.9**, están representadas las propiedades texturales obtenidas a partir de estas isotermas.

Tabla 3.5: Propiedades texturales de los carbones C200SPx.

Carbón	S_{BET}^a (m^2/g)	V_0^b (cm^3/g)	V_{meso}^c (cm^3/g)	V_t^c (cm^3/g)	D_p^d (nm)	D_p^e (nm)
C200SP _{0,43}	515	0,204	0,328	0,532	4,0	1,2
C200SP _{1,28}	513	0,208	0,106	0,314	4,0	1,0
C200SP _{3,85}	536	0,222	0,107	0,329	4,0	1,0

^aDeterminado a partir de la teoría BET, ^bDeterminado a partir de la teoría de Dubinin-Radushkevich, ^cVolumen de nitrógeno adsorbido a una P/P_0 de 0,984, ^d Determinado a través del método BJH teniendo en cuenta la desorción, ^e Determinado por el método NLDFT.

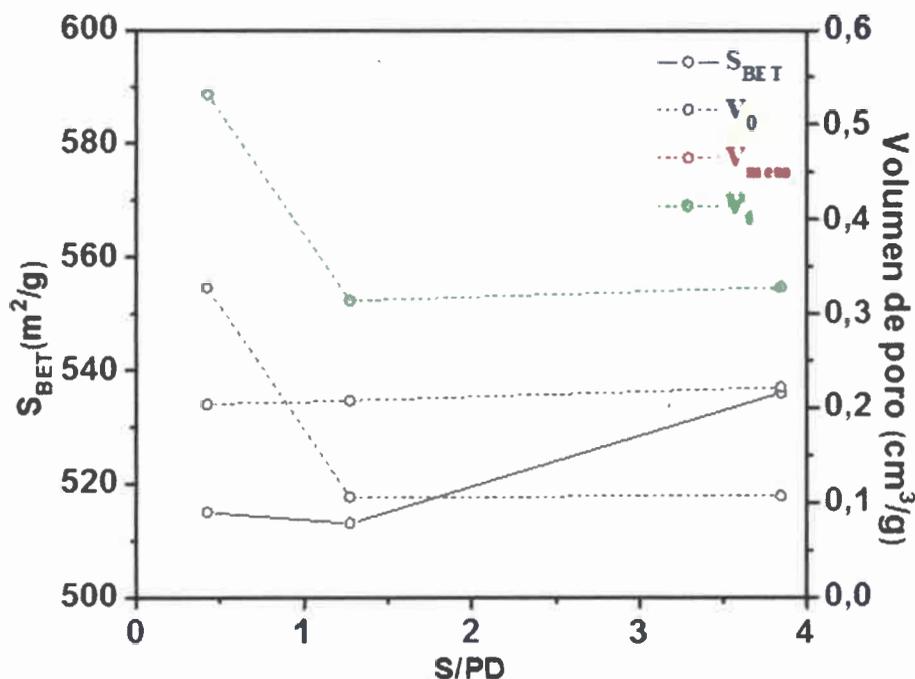


Figura 3.9: Área superficial BET (izquierda) y volúmenes de total y de micro y mesoporos (derecha) de los carbones C200SPx sintetizados variando la relación S/PD.

A partir de estos datos podemos afirmar, que usando una mezcla de PD y CTAB a distintas relaciones molares se evita el colapso del poro durante el proceso de secado, además a una relación S/PD=0,43, se produce un aumento en el volumen de mesoporos del carbón. Debido a sus características de porosidad son aptos para ser precursores de catalizadores ácidos obtenidos por un proceso de sulfonación.

III.A.2.1.3 Voltametría cíclica

Para determinar la capacidad específica de los carbones C200SPx sintetizados se usó la VC como técnica de caracterización. Las mediciones se realizaron empleando un electrodo de GC en el cual se depositó y se dejó evaporar una alícuota de 15 μ L de TC preparada con el material a estudiar. En la **Figura 3.10** se muestran las respuestas voltamétricas de los C200SPx, cuya

relación R/F, R/CA y R/W se mantuvieron constantes y se varió la concentración de PD y CTAB. Cada voltograma se obtuvo a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

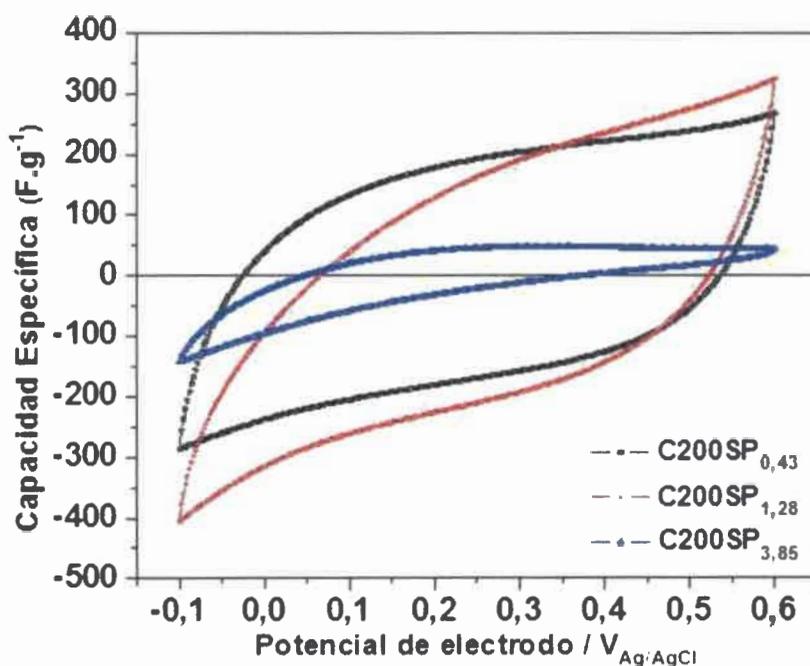


Figura 3.10: Capacitancias específicas de C200SPx sintetizadas usando diferentes relaciones de S/PD. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: carbón malla de platino. v= 10 mV/s.

En la **Figura 3.10** se puede observar que el valor más alto de CE es para C200SP_{0,43}, indicando una alta velocidad de respuesta para este material, además no se observan picos relacionados con reacciones redox.

Se realizaron voltogramas a distintas velocidades de barrido para estudiar la difusión de los iones de la solución electrolito en los carbones, comprendidas en un rango de 2 a 50 mV/s y se calcularon los valores de capacidad específica promedio en el rango de potencial de 0,1 a 0,4 V, los cuales están representados en la **Tabla 3.6** y en la **Figura 3.11** se muestran los valores de capacidad específica promedio vs la velocidad de barrido.

Tabla 3.6: Capacitancia específica promedio correspondiente a las muestras C200SPx sintetizadas usando diferentes relaciones de S/PD. Velocidad de barrido 2-50 mV/s.

Carbón	CE (F.g ⁻¹) (2 mV.s ⁻¹)	CE (F.g ⁻¹) (10 mV.s ⁻¹)	CE (F.g ⁻¹) (20 mV.s ⁻¹)	CE (F.g ⁻¹) (50 mV.s ⁻¹)
C200SP _{0,43}	264,0	192,7	147,2	86,2
C200SP _{1,28}	222,8	162,8	123,6	72,6
C200SP _{3,85}	88,9	45,9	30,7	16,8

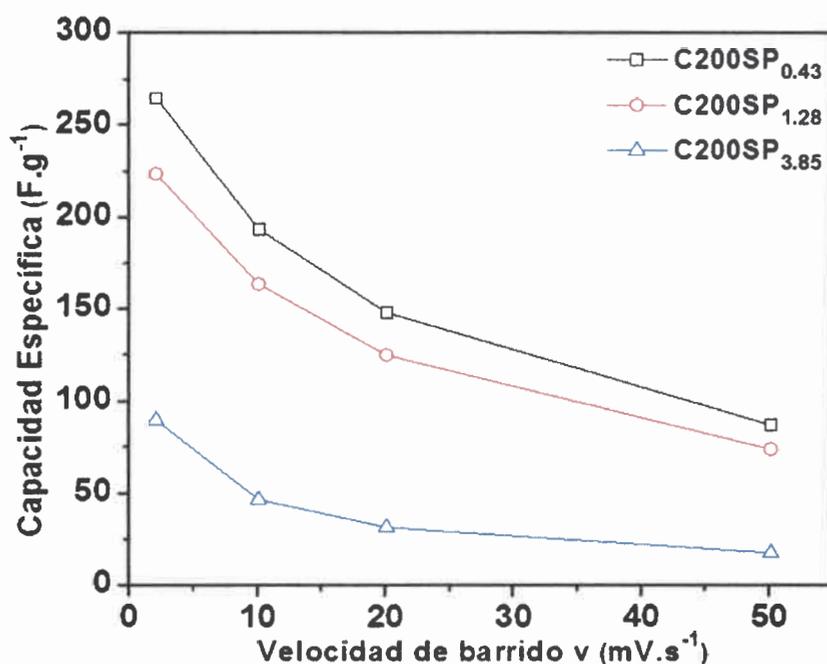


Figura 3.11: Capacitancias específicas promedio de C200SPx sintetizados usando diferentes relaciones de S/PD, medidas a velocidades de barrido entre 2-50 mV/s.

De los valores representados en la **Tabla 3.6** y en la **Figura 3.11**, se puede observar que el valor máximo de capacitancia de los carbones con mezcla de agentes estabilizadores de poros es el C200SP_{0,43} y va disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de CTAB y disminuye el volumen de PD añadido, es decir, a medida que la relación SP aumenta. Los carbones C200SP_{0,43} y C200SP_{1,28} presentan valores altos de capacidad específica promedio a elevadas velocidades

de barrido (50, 20 mV/s), lo que indica que la difusión de los electrolitos de la solución en los mismos es rápida, esta propiedad los convierte en potenciales materiales precursores para ser sulfonados con el objetivo de obtener catalizadores heterogéneos ácidos para ser probados en la síntesis de biodiesel.

III.A.3 Síntesis de carbón a partir de geles de resorcinol-formaldehído estabilizados con cloruro de benzalconio

En esta sección se pretende sintetizar carbones porosos a partir de geles de resorcinol-formaldehído (RF) preparados en presencia de cloruro de benzalconio como molde suave (“*soft template*”), con el fin de mantenerla porosidad de los geles durante el secado al aire debido al efecto estabilizador del surfactante catiónico en la nanoestructura de sol-gel.

Se sintetizaron diferentes carbones variando la concentración de cloruro de benzalconio. Los mismos fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM), isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y voltametría cíclica, para obtener información acerca de su morfología y propiedades texturales.

III.A.3.1 Influencia de la concentración de cloruro de benzalconio en la síntesis de C200Bx

Se sintetizaron los carbones C200Bx de acuerdo a lo descrito en la sección II.3, y se evaluó si el cloruro de benzalconio (B) puede ser utilizado como agente estabilizador de poros en los mismos. En la **Tabla 3.7** están representados los parámetros de síntesis.

Tabla 3.7: Síntesis de C200Bx.

Nombre	R/F (-)	R/CA (-)	R/W (g/mL)	B (mL)	R/S (-)	T (°C)	t(h)
C200B _{0,03}	0,5	200	0,5	0,25	0,03	70	24
C200B _{0,06}	0,5	200	0,5	0,51	0,06	70	24
C200B _{0,12}	0,5	200	0,5	1,02	0,12	70	24

III.A.3.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido para estudiar la morfología de los carbones C200Bx, sintetizados usando cloruro de benzalconio como agente estabilizador de poros, las

distintas morfologías superficiales de los carbones están representadas por las micrografías de la **Figura 3.12**.

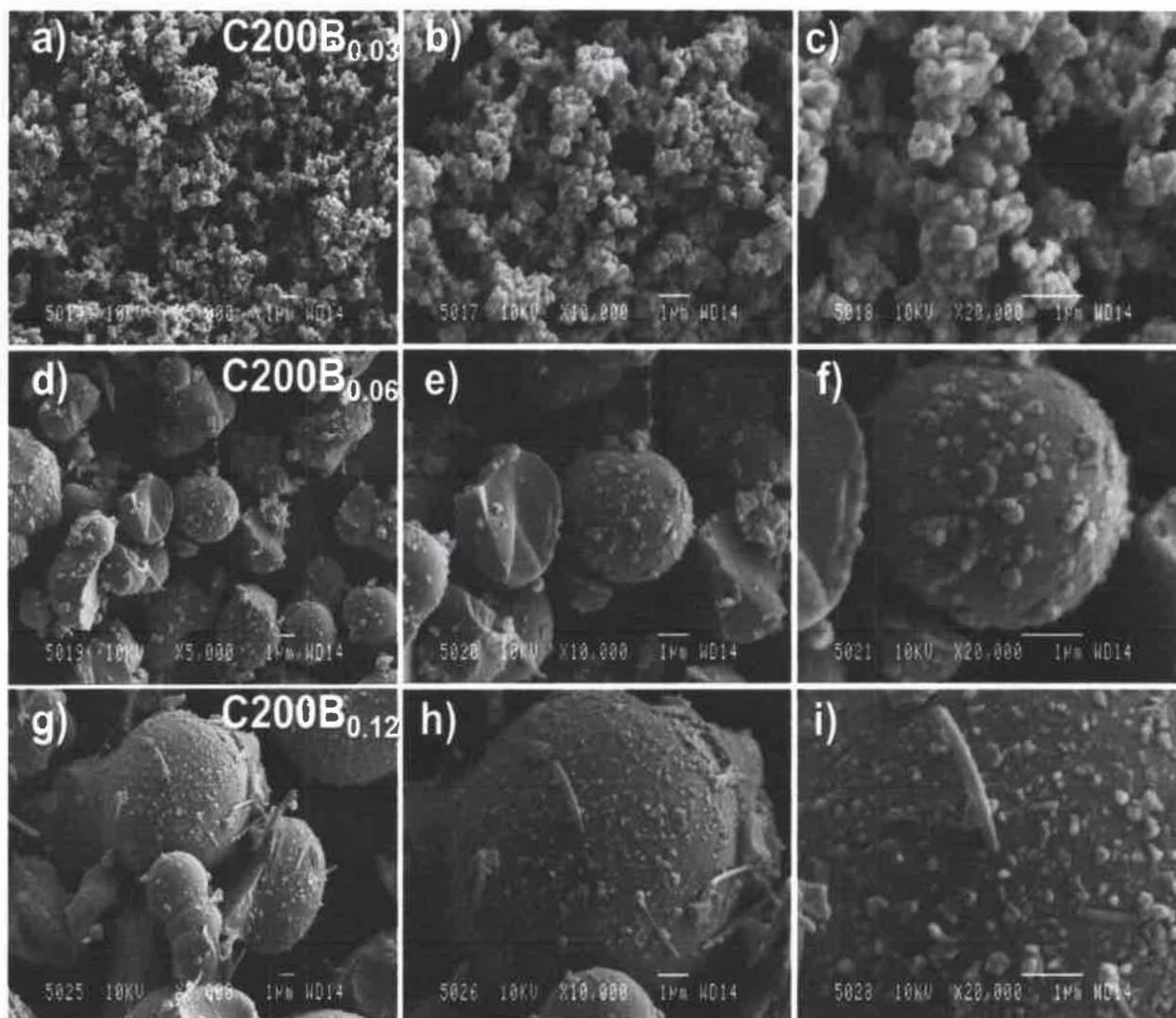


Figura 3.12: Imágenes SEM obtenidas por microscopía electrónica de barrido para a), b) y c) $C200B_{0,03}$; d), e) y f) $C200B_{0,06}$; g), h) y i) $C200B_{0,12}$ a magnificaciones de x5000, x10000 y x20000.

En la **Figura 3.12** están representadas las distintas morfologías superficiales de los carbones, las cuales muestran que los mismos están formados por agregación de partículas primarias, típicas de los geles de resorcinol-formaldehído, que forman agregados y el espacio vacío entre las partículas primarias, genera los microporos. El tamaño de las cavidades que quedan entre los agregados forma meso y/o macroporos en los carbones.

La variación de la morfología superficial observada en las micrografías podría explicarse de la siguiente manera: El cloruro de benzalconio cargado positivamente interactúa electrostáticamente con partículas de RF cargadas negativamente, iniciando procesos de autoensamblaje que resultan en agregados de partículas de RF y cloruro de benzalconio. A una relación R/S grande, el surfactante catiónico forma nódulos pequeños que resultan en un aumento de la agregación de las partículas, lo que genera esferas sólidas, este efecto se observa en las imágenes de los carbones C200B_{0,06} y C200B_{0,12}. Por el contrario, una baja relación R/S, es decir, un aumento de la cantidad de surfactante, promueve la interacción electrostática entre las cadenas del cloruro de benzalconio cargadas positivamente y partículas de RF, generando así carbones que contienen micro y mesoporosidad (C200B_{0,03}).

III.A.3.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Se obtuvieron las propiedades texturales de los carbones C200Bx a partir de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. En la **Figura 3.13 a)** y **b)** se representan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno realizadas a los carbones C200Bx y la distribución del tamaño de poro de los mismos.

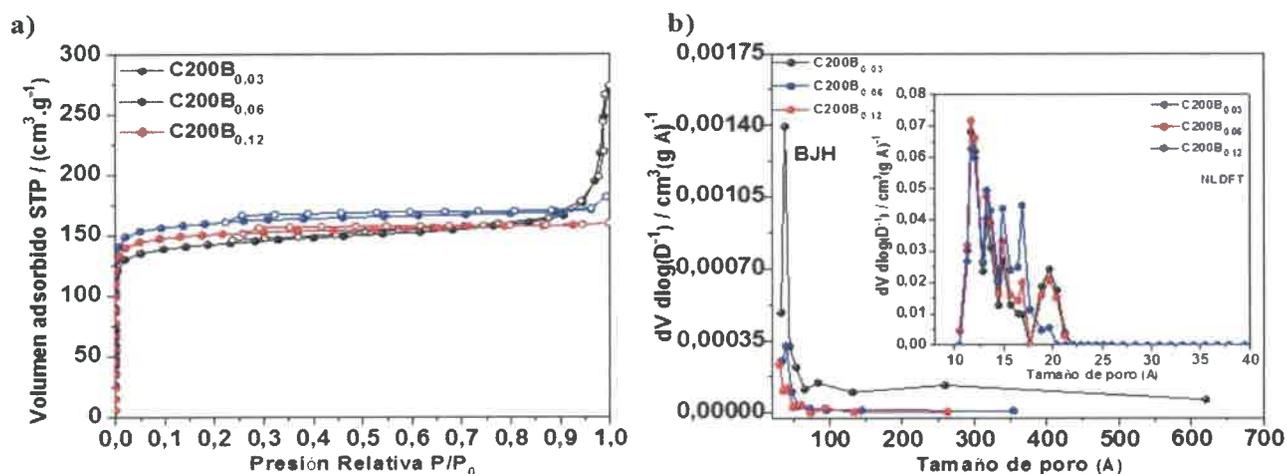


Figura 3.13: a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de C200Bx b) distribución de tamaño de poro de C200Bx obtenido mediante el método de desorción BJH y el método NLDFT.

De las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno representadas en la **Figura 3.13**, podemos observar que los tres carbones presentan un aumento del volumen de nitrógeno

adsorbido a $P/P_0 \approx 0,01$, siendo tal aumento más pronunciado en los carbones C200B_{0,06} y C200B_{0,12} respectivamente, lo que indica mayor presencia de microporos estrechos. En el carbón C200B_{0,03} la pendiente desde una $P/P_0 \approx 0,4$ hasta una $P/P_0 \approx 0,99$, es más pronunciada, este efecto determina un mayor desarrollo de microporosidad acompañado por un aumento en la distribución de tamaño de poro, logrando una porosidad más desarrollada del material comparado con los materiales sintetizados a una R/S de 0,06 a 0,12. Del estudio de la desorción por el método BJH, se pueden apreciar picos de tamaño de poro en el rango de 3 a 10 nm, siendo el carbón C200SP_{0,43} el que presenta mayor distribución de tamaño de mesoporos, lo que confirma lo concluido en el estudio de las isotermas. En el caso del análisis de los resultados obtenidos por el método NLDFT, podemos apreciar que los materiales presentan picos de tamaño de poro en el intervalo de 1 a 2 nm. En la **Tabla 3.8** y en la **Figura 3.14**, están representadas las propiedades texturales obtenidas a partir de estas isotermas.

Tabla 3.8: Propiedades texturales de los carbones C200Bx.

Carbón	S_{BET}^a (m ² /g)	V_0^b (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_t^c (cm ³ /g)	D_p^d (nm)	D_p^e (nm)
C200B _{0,03}	535	0,222	0,202	0,424	4,0	2,0
C200B _{0,06}	645	0,249	0,032	0,281	4,0	1,0
C200B _{0,12}	590	0,233	0,014	0,247	3,0	1,0

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b Determinado por Dubinin-Radushkevich, ^c Volumen adsorbido a P/P_0 de 0,98, ^d Determinado por el método BJH teniendo en cuanto la desorción, ^e Determinado por el método NLDFT.

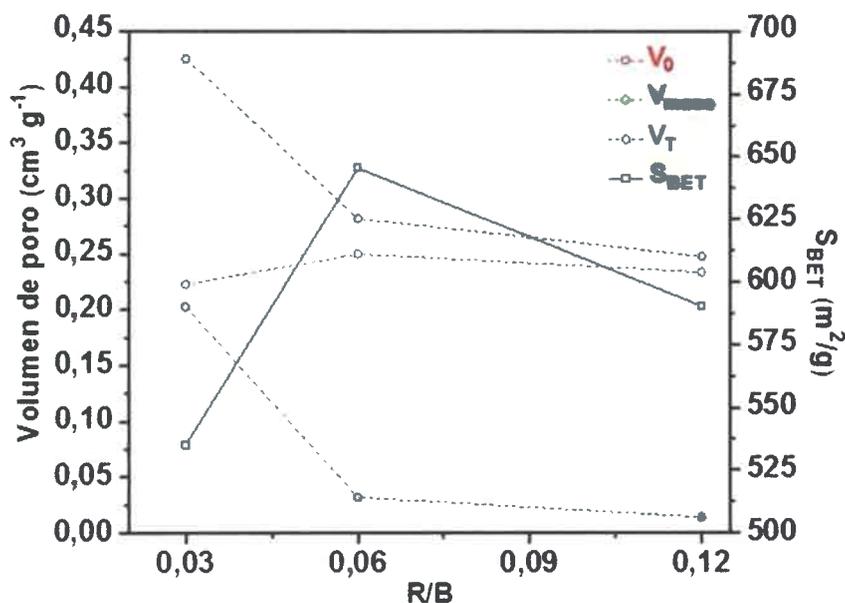


Figura 3.14: Área superficial BET (izquierda) y volúmenes de total y de micro y mesoporos (derecha) de los carbones C200Bx sintetizados variando la relación R/S.

A partir de los datos de la **Tabla 3.8** y de la **Figura 3.14** respectivamente, podemos afirmar que usando una R/S de 0,03 se puede evitar el colapso del poro durante el proceso de secado, logrando un material con valores de volúmenes de micro y mesoporos similares a los sintetizados usando PD y una mezcla de PD-CTAB como agentes estabilizadores de poro, además los mismos poseen valores de S_{BET} de hasta 645 m²/g. Debido a sus características de porosidad son aptos para ser precursores de catalizadores ácidos obtenidos por un proceso de sulfonación.

III.A.3.1.3 Voltametría cíclica

Se realizó el análisis electroquímico de los carbones C200Bx sintetizados por VC como técnica de caracterización. Las mediciones se realizaron empleando los mismos electrodos y TC preparada en el estudio de los carbones CxP7 y C200SPx. En la **Figura 3.15** se muestran las respuestas voltamétricas de los C200Bx. Cada voltagrama se obtuvo a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

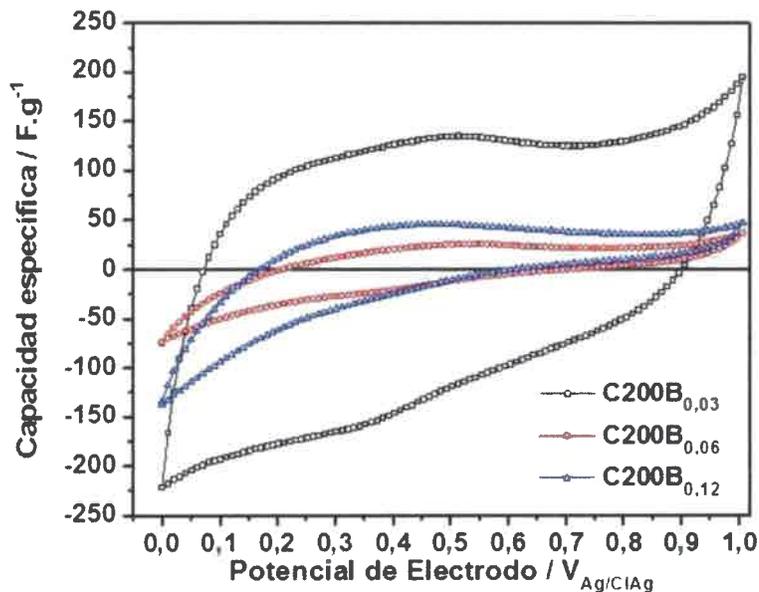


Figura 3.15: Capacitancias específicas de C200Bx sintetizadas usando diferentes relaciones de R/S. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: carbón malla de platino. v= 10 mV/s.

En la **Figura 3.15** se puede observar que el valor más alto de CE es para C200B_{0,03}, indicando una alta velocidad de respuesta para este material. Al mismo tiempo, los voltagramas presentan una onda alrededor de los 400 mV, la cual puede ser atribuida a la contribución faradaica reversible de grupos quinónicos superficiales existentes en el carbón (Esquema 3.1).



Estos grupos permiten el almacenamiento de carga (pseudocapacitancia) mediante una reacción redox, contribuyendo a la capacidad total del material. Diversos autores la atribuyen a 2 posibles factores:

-El primero se debe a la adsorción de H del material, donde CH_x representa el hidrógeno inserto en la nanoestructura del carbón durante el proceso de almacenamiento y posteriormente oxidado durante la descarga (barrido anódico), según se ve en el esquema 3.2



Esquema 3.2

-El segundo debido a la entrada selectiva de iones en los microporos debido a la repulsión de los aniones por parte de los grupos superficiales en el carbón.

En la **Figura 3.16** y en la **Tabla 3.9** se muestra el estudio de difusión debido a la accesibilidad del ión de la solución electrolito en los carbones desarrollado por voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido, que van de los 2 a 50 mV/s y los valores de capacidad específica promedio calculada en el rango de potenciales de 0,3 a 0,8 V a partir de los voltagramas obtenidos anteriormente.

Tabla 3.9: Capacitancia específica promedio correspondiente a las muestras C200Bx sintetizadas usando diferentes relaciones de R/S. Velocidad de barrido 2-50 mV/s.

Carbón	CE(F.s ⁻¹) 50 (mV.s ⁻¹)	CE (F.s ⁻¹) 20 (mV.s ⁻¹)	CE (F.s ⁻¹) 10 (mV.s ⁻¹)	CE (F.s ⁻¹) 2 (mV.s ⁻¹)
C200B _{0,03}	101,3	117,3	126,7	165,6
C200B _{0,06}	12,8	16,4	21,1	40,3
C200B _{0,12}	22,6	30,8	39,8	75,3

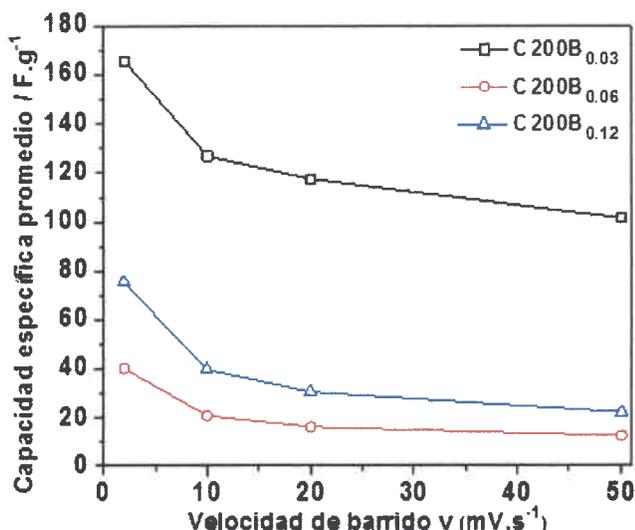


Figura 3.16: Capacitancias específicas promedio de C200Bx sintetizados usando diferentes relaciones de R/S, medidas a velocidades de barrido entre 2-50 mV/s.

Los datos representados en la **Tabla 3.9** y en la **Figura 3.16** arrojan resultados similares a los carbones sintetizados con anterioridad, en los mismos se observa que la capacidad específica promedio disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido. El carbón C200B_{0,03} presenta los valores de capacidad mayores a las distintas velocidades de barrido, logrando un valor de aproximadamente 100 F/g a la velocidad de 50 mV, y la diferencia entre los valores a velocidades más altas son similares, con lo que podemos afirmar que este carbón presenta una buena accesibilidad al poro, lo que lo potencia a ser empleado como precursor en la síntesis de los catalizadores.

III.A.4 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-formaldehído

En esta sección se pretende estudiar el efecto que tiene la variación de pH en la síntesis de los geles de tanino-formaldehído, para ello, se sintetizaron distintas muestras siguiendo la síntesis descrita en la sección II.4. El método de síntesis es similar al descrito por Szczurek A. y colaboradores variando el tipo de secado de los geles y sin el uso de surfactantes, solamente produciendo cambios en la estructura del xerogel por variación del pH de síntesis [121,122,123].

III.A.4.1 Influencia de la variación de pH en la porosidad de geles de tanino-formaldehído

El pH de la mezcla inicial fue de 4,3, para llevar los geles a pH básicos se usó una solución de NaOH (0,1M), mientras que el ajuste a pH ácido se realizó con ácido acético puro. El pH de los geles fue controlado con un medidor de pH. En la **Tabla 3.10**, se muestran los parámetros de síntesis.

Tabla 3.10: Síntesis de CTFx a distintos pH.

Carbón	T/F (-)	Me(20%p/p) (mL)	pH	T(°C)	t(h)
CTF_{3,3}	1,35	50	3,3	85	48
CTF_{4,3}	1,35	50	4,3	85	48
CTF_{5,3}	1,35	50	5,3	85	48
CTF_{6,3}	1,35	50	6,3	85	48
CTF_{7,3}	1,35	50	7,3	85	48
CTF_{8,3}	1,35	50	8,3	85	48

III.A.4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental (EDX)

Mediante microscopía SEM se estudió la morfología superficial de los carbones CTF_x, sintetizados a pH de 3,3, 4,3 y 8,3 respectivamente. En la **Figura 3.17** se muestran las micrografías de las mismas.

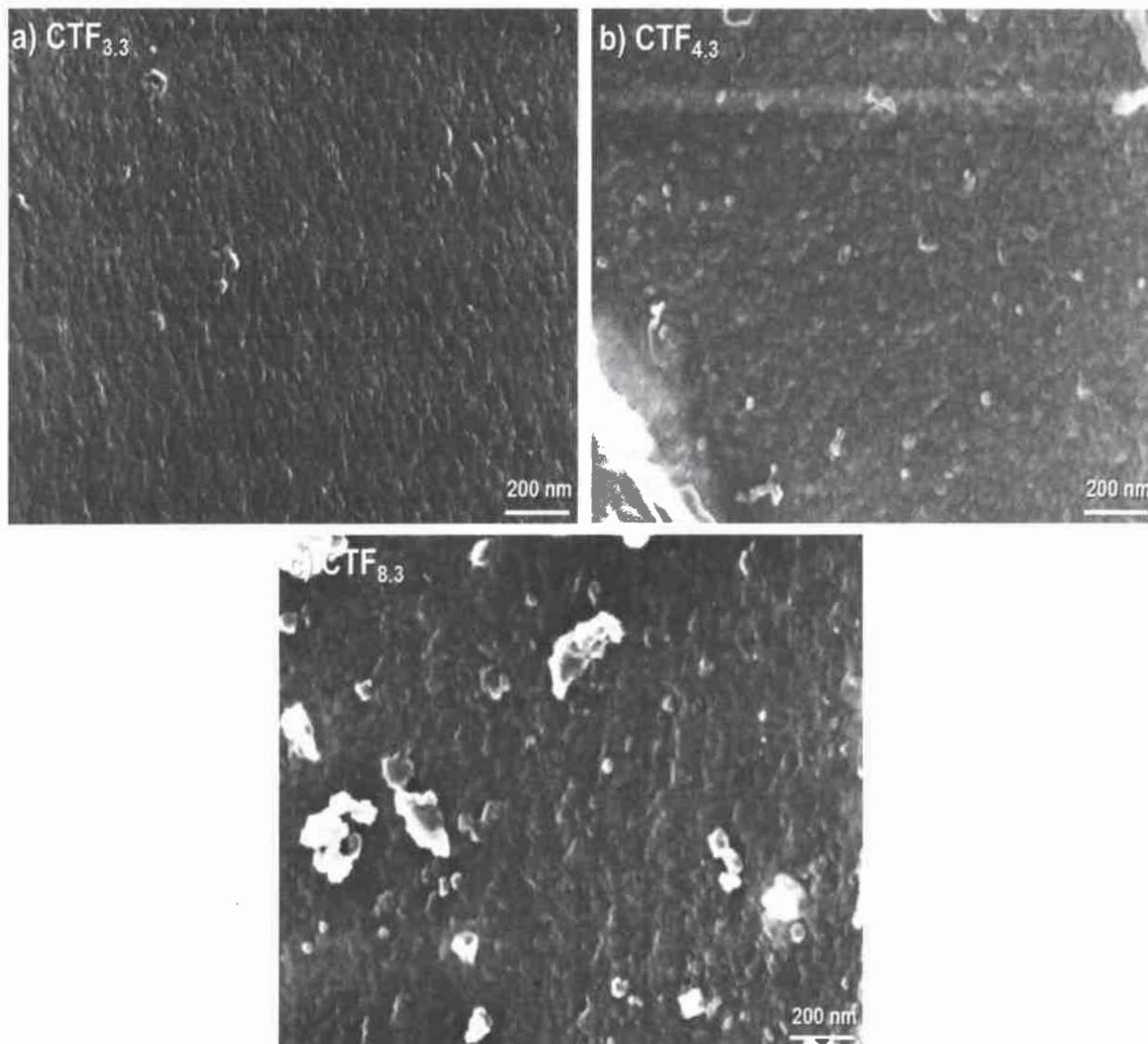


Figura 3.17: Micrografías SEM de la superficie de los carbones a) CTF_{3,3}, b) CTF_{4,3} y c) CTF_{8,3}, con una resolución de 20 Kv. Todas las micrografías tienen el mismo aumento.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Tal como se observa en la **Figura 3.17**, las muestras de CTFx están formadas por un aglomerado de partículas, las cuales forman agregados y en el espacio vacío que queda entre ellas se generan los microporos. El carbón CTF_{8,3}, presentan algún tipo de estructura cristalina, que se denota por los nódulos brillantes en la micrografía, esto es debido a la solución de NaOH utilizada durante el proceso de gelificación para controlar el pH.

Se han reportados trabajos para aerogeles de R-F [124] y de T-F [131] en donde el tamaño de los agregados o también llamados nódulos de partículas agregadas, dependen del pH inicial de síntesis y que van desde un tamaño de 100 a 50 nm a pH de 3,3 y 8,3 respectivamente, en los mismos concluyen que el tamaño de dichos nódulos disminuye a pH mayores, dando lugar a estructuras más densas e incluso, a veces, a carbones no porosos. Las imágenes de los carbones CTF_{3,3}, CTF_{4,3} y CTF_{8,3} presentan la misma tendencia.

Se realizó un estudio de la composición elemental por EDX del carbón CTF_{6,3}, debido a que el tanino proviene de una fuente natural y para poder determinar cualquier contenido de impurezas en el mismo. En la **Figura 3.18** se detalla el mapeo de los distintos elementos encontrados y en la **Tabla 3.11** el contenido de los mismos.

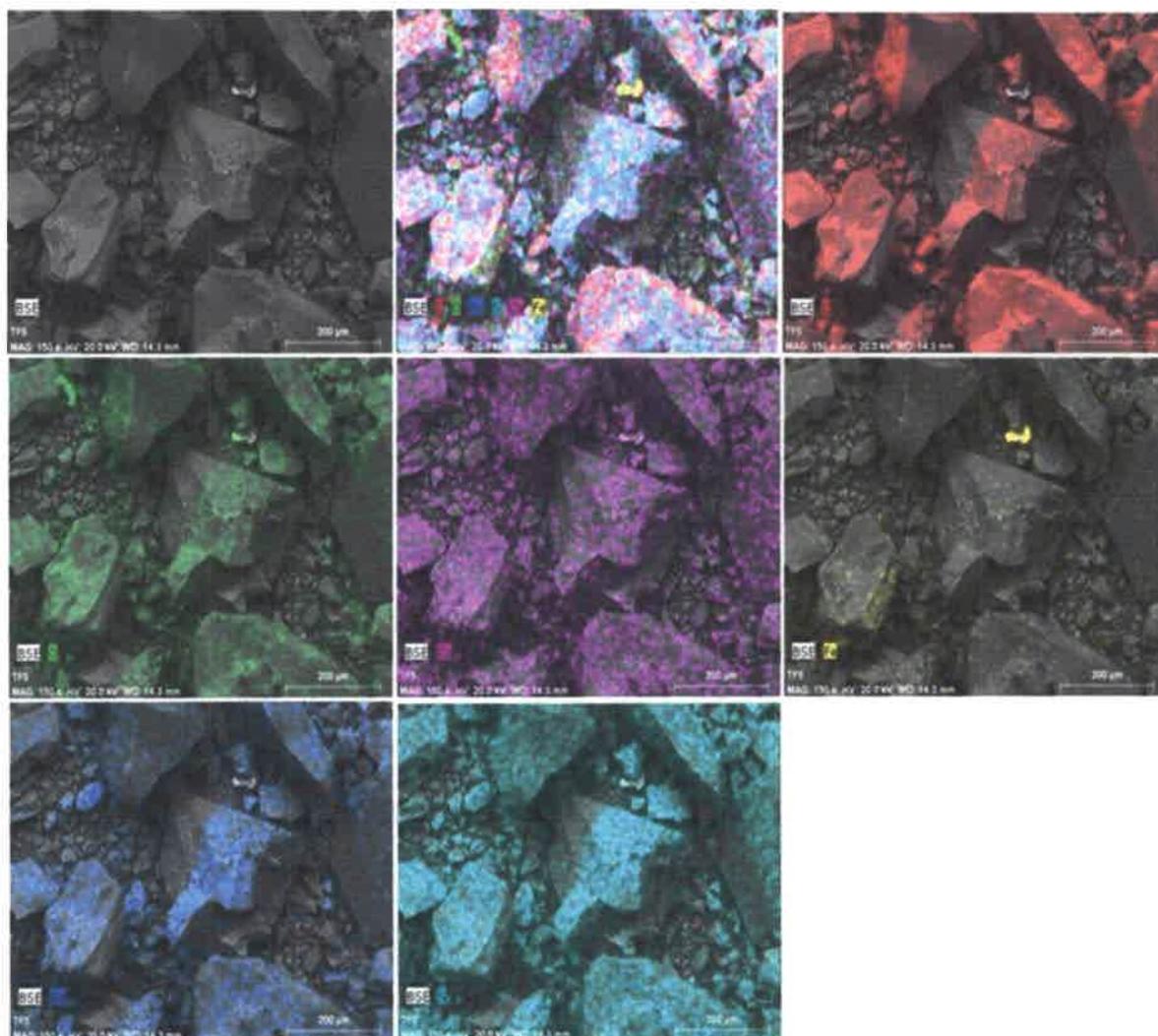


Figura 3.18: Mapeo de los elementos que componen el carbón CTF_{6,3}.

Tabla 3.11: Análisis elemental del carbón CTF_{6,3}.

Elemento	(wt.%)	(at.%)
C	91,13	87,10
O	7,63	9,71
Na	0,42	0,77
S	0,50	1,29
Fe	0,14	0,61
Ca	0,13	0,52

De los resultados representados en la **Figura 3.18** y de la **Tabla 3.11** se observa la presencia de los elementos S, Na, Fe y Ca, los mismos se deben a impurezas provenientes del tanino natural industrial, que no pudieron ser completamente eliminadas en los pasos previos de extracción del polvo de tanino, el contenido de las mismas es muy pequeño, por lo tanto, podemos concluir que el proceso de purificación del tanino industrial es correcto.

III.A.4.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Se realizaron medidas de adsorción de nitrógeno de los carbones CTFx, con el fin de obtener datos de las características texturales de los mismos. Las isotermas están representadas en la **Figura 3.19**.

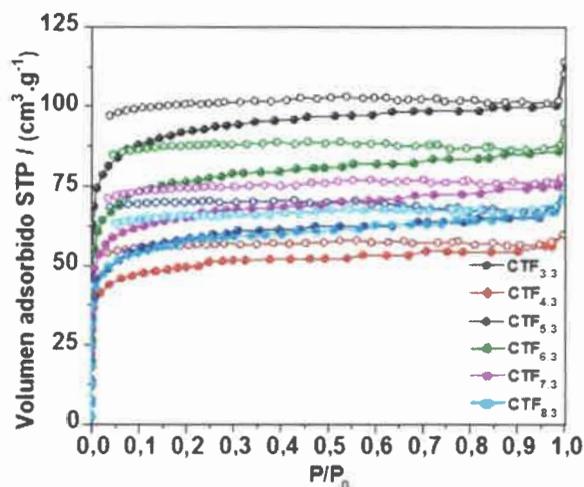


Figura 3.19: Isotermas de adsorción–desorción de N₂ a 77 K de CTFx sintetizados a pH de 3,3 a 8,3.

En los datos representados en la **Figura 3.19** se puede observar que las isotermas no cierran en el ciclo de histéresis, este efecto se presenta en pocos materiales carbonosos, y puede deberse a dos factores, el primero puede atribuirse a la estructura de poros del carbón, que puede ser de tipo “botella”, en la cual el nitrógeno ingresa al poro y le cuesta desorber debido a la forma mencionada y el segundo, a la composición superficial del mismo, que puede generar la quimisorción del nitrógeno en el material, lo que lleva a que quede retenido y no cierre el ciclo, esto puede deberse a que el tanino natural posee Fe que reaccionaría con el nitrógeno reteniéndolo en la superficie de los mismos. Sin embargo según el análisis de los resultados de

EDX esta hipótesis debe ser descartada, debido a que el contenido de Fe en los mismos es muy bajo. Otra hipótesis de porque el nitrógeno queda retenido en los carbones, es que el tanino tiene grupos éter que pueden estar presentes en el carbón como furano y que interactúe con el nitrógeno. Con el fin de poder desarrollar una teoría de este efecto producido en los carbones, se estudió la distribución de tamaño de poro de los mismos, a partir del método BJH teniendo en cuenta la adsorción de nitrógeno y por el método NLDFT. Los resultados están representados en la **Figura 3.20 a) y b)** respectivamente.

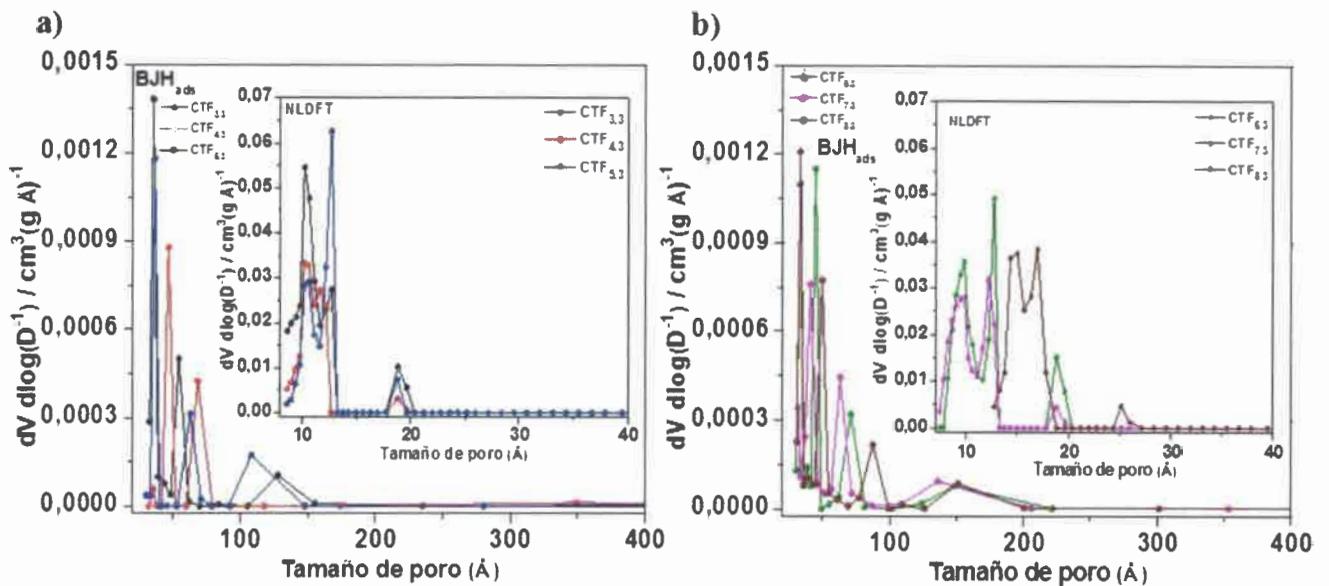


Figura 3.20: Distribución de tamaño de poro calculada por el método BJH_{ads} y NLDFT (en el interior del gráfico) para los carbones sintetizados a pH de a) 3,3 a 5,3 y b) 6,3 a 8,3.

En la **Figura 3.20 a) y b)** se puede observar que la distribución de tamaño de presenta picos definidos. En el caso del método BJH, se observan mesoporos con 3 picos bien definidos en los carbones a 3, 8 y 15 nm aproximadamente, mientras que los resultados arrojados por el método NLDFT, muestran picos de microporos de tamaño de entre 1 a 2 nm.

En la **Figura 3.21** se representa la distribución de tamaño de poro en función del volumen de nitrógeno acumulado para el carbón CTF_{5,3}.

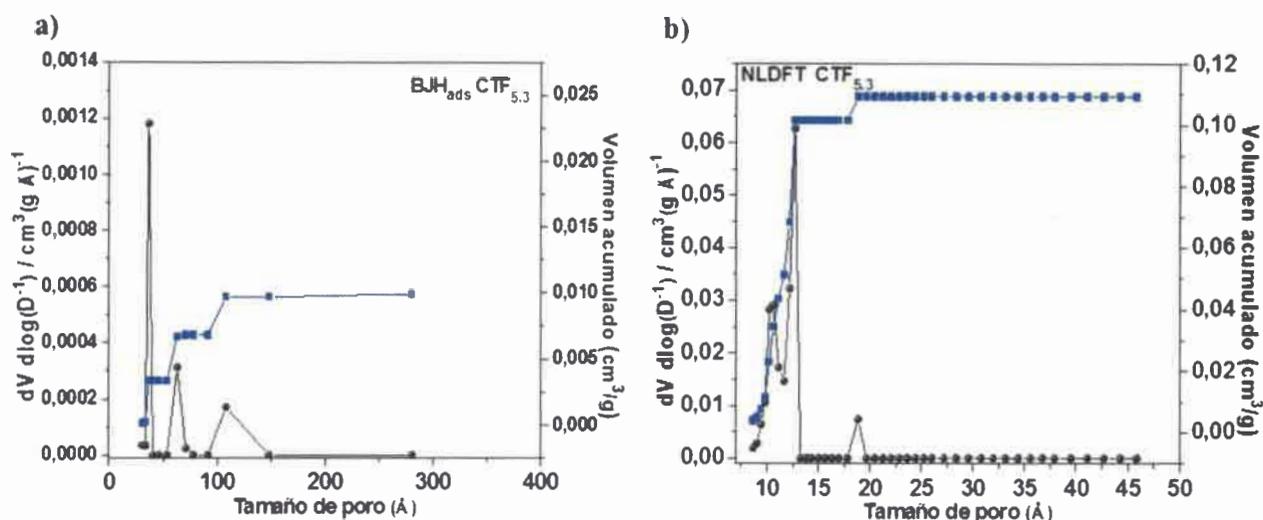


Figura 3.21: Distribución de tamaño de poro calculada por a) el método BJH y b) por NLDFT en función del volumen de nitrógeno acumulado, para el carbón sintetizado a pH de 5,3.

De los datos obtenidos se puede observar que el mayor contenido de volumen de nitrógeno acumulado se produce en los tres tamaños de poros bien definidos con un pico en cada tamaño y no en forma gradual. En base a estos resultados experimentales esto podemos concluir que el carbón posee tres tamaños de poro bien definidos. Cabe aclarar que la misma tendencia se produce en los demás carbones de TF sintetizados a distintos pH, pero no son mostrados los análisis realizados. A partir de estos datos, podemos afirmar que el efecto de retención de nitrógeno se debe a la porosidad característica de los mismos, generando una fisisorción de nitrógeno lenta en el material. Debido al comportamiento singular de dichos carbones en cuanto a la adsorción de nitrógeno en la superficie de los mismos, estos son interesantes materiales para aplicaciones tales como en la reducción electro-catalítico de nitrógeno a amoníaco y la de hidrógeno desde el punto de vista energético, en el caso de adsorber nitrógeno a temperatura ambiente.

En la **Tabla 3.12** y en la **Figura 3.22** se muestran los distintos volúmenes de poros, área superficial y distribución de tamaño de poro calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los carbones de TF sintetizados a pH de 3,3 a 8,3.

Tabla 3.12: propiedades texturales de los carbones CTFx.

Carbón	S_{BET}^a (m^2/g)	V_0^b (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_t^c (cm^3/g)	D_p^d (nm)	D_p^e (nm)
CTF _{3,3}	335	0,143	0,033	0,176	3,5	1,0
CTF _{4,3}	180	0,079	0,014	0,093	4,5	1,0
CTF _{5,3}	217	0,095	0,025	0,120	3,5	1,5
CTF _{6,3}	281	0,120	0,016	0,136	4,5	1,5
CTF _{7,3}	240	0,100	0,020	0,120	4,0	1,0
CTF _{8,3}	210	0,093	0,020	0,113	3,5	1,0

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b Determinado por Dubinin-Radushkevich, ^c Volumen adsorbido a P/P_0 de 0,98, ^d Determinado por el método BJH teniendo en cuenta la adsorción, ^e Determinado por el método NLDFT.

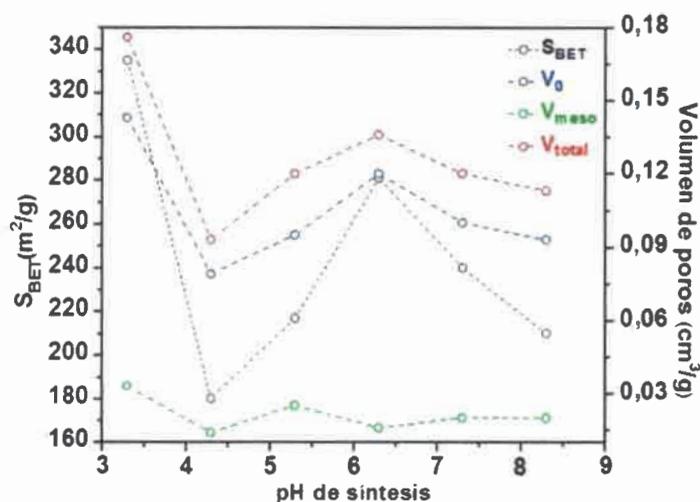


Figura 3.22: Área superficial BET (izquierda) y volúmenes de total y de micro y mesoporos (derecha) de los carbones CTFx sintetizados variando el pH.

De los estudios de adsorción de los carbones a partir de xerogeles de TF podemos concluir que es posible producir una variación en las características de porosidad mediante un cambio en el pH inicial de síntesis del gel precursor. Los carbones sintetizados a pH de 3,3 y 6,3 presentan áreas superficiales calculadas por el método BET mayores y un contenido de volúmenes de poros también superior. Sin embargo, el valor de S_{BET} y volumen de poros de los mismos es inferior a los

sintetizados en a partir de geles de RF. Pero debido al bajo costo del tanino en comparación con resorcinol, son potenciales materiales a ser sulfonados para convertirlos en catalizadores ácidos heterogéneos.

III.A.4.1.3 Voltametría cíclica

Para determinar la capacidad específica de los carbones CTFx sintetizados se usó voltametría cíclica (VC) como técnica de caracterización. Las mediciones se realizaron empleando un electrodo de GC en el cual se depositó y se dejó evaporar una alícuota de 15 μL de tinta de carbón (TC) preparada con: 0,01 g CTFx + 0,25 mL H_2O + 0,25 mL Etanol + 0,15 mL Nafion®.

En la **Figura 3.23** se muestran las respuestas voltamétricas de los CTFx. Cada medición se realizó a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

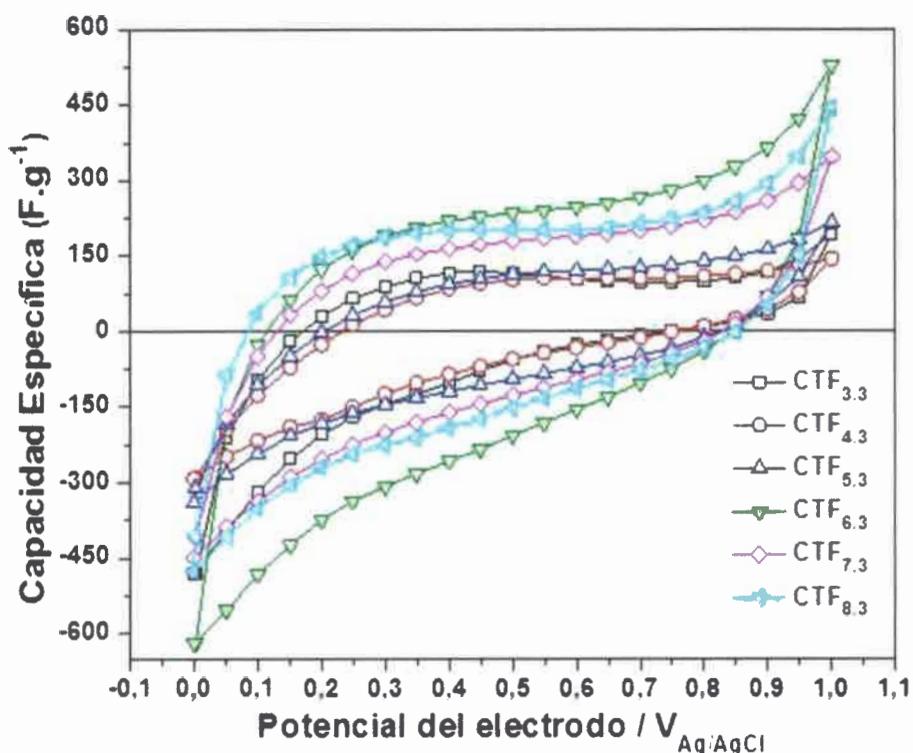


Figura 3.23: Capacitancias específicas de CTFx. Solución electrolito: H_2SO_4 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: carbón malla de platino. $v = 2$ mV/s.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

En la **Figura 3.23** se puede observar que cualquiera sea el pH al cual los geles fueron preparados, todos los voltagramas presentan un comportamiento puramente capacitivo. No se puede detectar ningún pico relacionado con reacciones redox y los ciclos son simétricos y reversibles.

Se investigó la accesibilidad al poro de los iones de la solución electrolito por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido. Se realizaron voltagramas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se calculó la capacidad específica promedio, teniendo en cuenta los valores de capacidad en el rango de potencial de 0,3 a 0,8 V, los cuales están representados en la **Tabla 3.13** y en la **Figura 3.24** se muestran los valores de capacidad específica promedio vs velocidad de barrido.

Tabla 3.13: Capacidad Específica promedio, calculadas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y en el rango de potencial de 0,3 a 0,8 V.

Carbón	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)
CTF _{3,3}	102,7	57,2	45,6	33,6
CTF _{4,3}	90,7	36,6	22,6	13,4
CTF _{5,3}	107,9	48,8	30,2	14,5
CTF _{6,3}	242,2	145,1	109,4	70,3
CTF _{7,3}	181,3	90,7	59,3	31,5
CTF _{8,3}	206,3	90,5	70,6	50,5

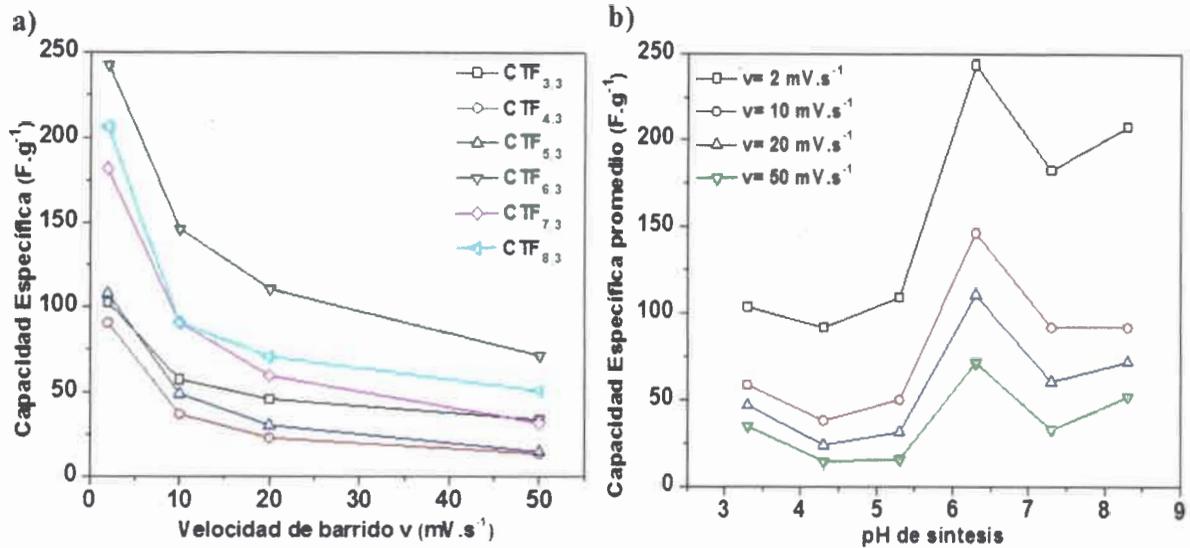


Figura 3.24: a) Capacitancias específicas promedio de CTFx medidas a velocidades de barrido entre 2-50 mV/s y b) Capacitancias específicas promedio en función del pH de síntesis.

De los datos expresados en la **Figura 3.24 a) y b)** podemos concluir que el carbón a base de geles de TF sintetizado a un valor de pH de 6,3 es el que logra mayores valores de capacidad específica promedio a las distintas velocidades de barrido. También se puede apreciar una amplia diferencia entre los valores de capacidad a baja y alta velocidad de barrido, lo que indica una difusión lenta; este efecto es menos pronunciado en el carbón sintetizado a pH de 3,3, que es acorde a los datos de volúmenes de poros del mismo representados en la **Tabla 3.12**, donde se observa que el mismo presenta el volumen de mesoporos más grande, lo que confirma que los carbonos con mayores volúmenes de mesoporos presentan menos problemas de difusión, permitiendo el acceso de compuestos más rápido a los microporos.

III.A.5 Síntesis de carbón a partir de ácido tánico-formaldehído

III.A.5.1 Influencia de la variación de pH en la porosidad de geles de ácido tánico-formaldehído

Se llevó a cabo la síntesis de acuerdo a lo descrito en la sección II.5. El pH de la mezcla inicial es de 3,3, para llevar los geles a pH básicos se usó una solución de NaOH (0,1M). Los

valores de pH elegidos para la síntesis fueron de 6,3 y 8,3, para comparar con los resultados obtenidos a partir de los geles de T-F. En la **Tabla 3.14**, se muestran los parámetros de síntesis.

Tabla 3.14: Síntesis de CATF_x a distintos pH.

Carbón	AT/F (-)	Me(20%p/p) (mL)	pH	T(°C)	t(h)
CATF _{6,3}	1,35	50	6,3	85	48
CATF _{8,3}	1,35	50	8,3	85	48

III.A.5.1.1 Voltametría cíclica

Para determinar la capacidad específica de los carbones CATF_{6,3} y CATF_{8,3} sintetizados se usó voltametría cíclica (VC) como técnica de caracterización. Las mediciones se realizaron empleando un electrodo de GC en el cual se depositó y se dejó evaporar una alícuota de 15 μ L de tinta de carbón (TC) preparada con: 0,01 g CATF_x + 0,25 mL H₂O + 0,25 mL Etanol + 0,15 mL Nafion®. En la **Figura 3.25** se muestran las respuestas voltamétricas de los CATF_x. Cada medición se realizó a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

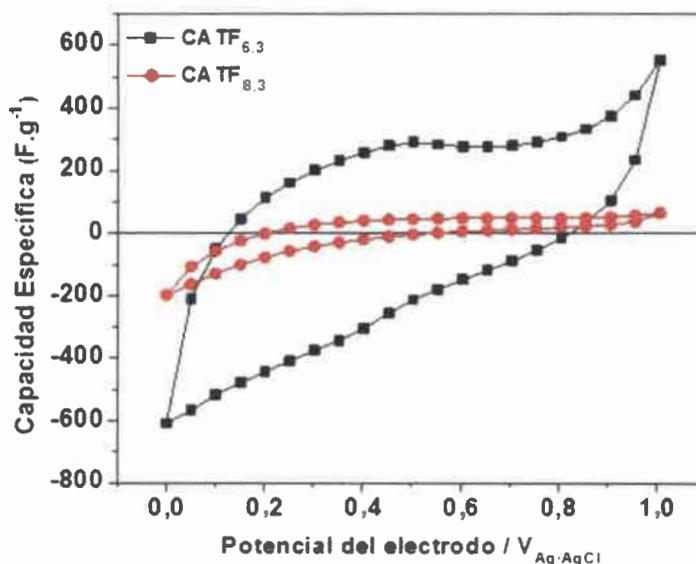


Figura 3.25: Capacitancias específicas de CATF_{6,3} y CATF_{8,3}. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: carbón malla de platino. $v = 2$ mV/s.

Todos los voltagramas presentan un comportamiento puramente capacitivo (**Figura 3.25**). No se puede observar ningún pico relacionado con reacciones redox y los ciclos son simétricos y reversibles. Se realizaron voltagramas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se calculó la capacidad específica promedio, teniendo en cuenta los valores de capacidad en el rango de potencial de 0,3 a 0,8 V, los cuales están mostrados en la **Tabla 3.15**.

Tabla 3.15: Capacidad específica promedio, calculadas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y en el rango de potencial de 0,3 a 0,8 V.

Carbón	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)
CATF _{6,3}	269,2	136,9	92,8	51,6
CATF _{8,3}	43,4	26,1	17,4	10,4

De los datos de la **Tabla 3.15** se puede concluir que el carbón CATF_{8,3} presenta una capacidad baja comparada con la del CATF_{6,3}, y por lo tanto, no es buen carbón precursor para obtener un buen catalizador, debido a que la difusión del ácido sulfúrico durante el proceso de sulfonación sería lenta, generando menor contenido de grupos sulfónicos y más lenta aun la difusión de aceites y los productos de reacción de biodiesel. El carbón CATF_{6,3} presenta valores de capacidad específica promedio similares al carbón obtenido a partir de tanino industrial, sintetizado al mismo valor de pH. En la **Figura 3.26** y en la **Tabla 3.16** se estudia el comportamiento electroquímico de ambos carbonos por voltametría cíclica.

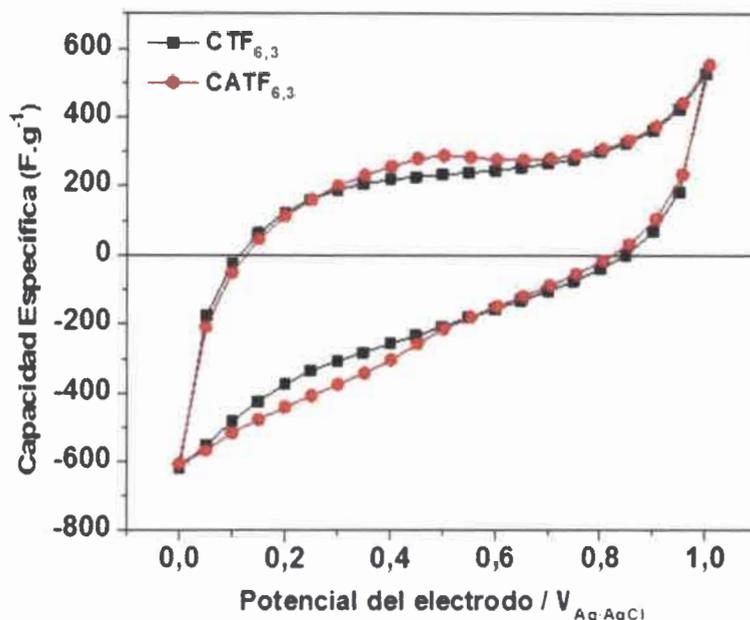


Figura 3.26: Capacitancias específicas de CTF_{6,3} y CATF_{6,3}. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: carbón malla de platino. $v = 2 \text{ mV/s}$.

Tabla 3.16: Capacidad específica promedio, calculadas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y en el rango de potencial de 0,3 a 0,8 V.

Carbón	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) ($20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	CE($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)
CATF _{6,3}	269,2	136,9	92,8	51,6
CTF _{6,3}	242,2	145,1	109,4	70,3

En la **Figura 3.26** se observa que los voltagramas de los carbones estudiados son similares. Comparando los valores de CE a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ representados en la **Tabla 3.16**, se puede concluir que el carbón obtenido a partir de tanino, presenta propiedades de porosidad que permiten el acceso más fácil del electrolito en el interior del mismo. Esta tendencia se repite hasta velocidades de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la CE es mayor para CATF_{6,3} que para CTF_{6,3}, esto puede deberse a la presencia de un mayor volumen de microporos en CATF_{6,3}, pero esta diferencia no aporta a nuestro fin, ya que son difíciles de acceder. Este resultado es muy importante, ya que podemos afirmar que a partir de tanino obtenido por un proceso industrial se logran iguales y hasta mejores

características de porosidad que el adquirido comercialmente, y además su costo es varias veces inferior. Debido a esto, es que no se fabricaran catalizadores utilizando ácido tánico como precursor de carbón.

III.A.6 Síntesis de carbón a partir de geles de quercetina-formaldehido

III.A.6.1 Influencia en la variación del pH en la porosidad de los geles de quercetina-formaldehido

Se llevó a cabo la síntesis de acuerdo a lo descrito en la sección II.6. El pH de la mezcla inicial es de 4,3, para llevar los geles a pH básicos se usó una solución de NaOH (0,1M). Los valores de pH elegidos para la síntesis fueron de 6,3 y 8,3. En la **Tabla 3.17**, se muestran los parámetros de síntesis.

Tabla 3.17: Síntesis de CQFx a distintos pH.

Carbón	AT/F (-)	Me(20%p/p) (mL)	pH	T(°C)	t(h)
CQF _{6,3}	1,35	50	6,3	85	48
CQF _{8,3}	1,35	50	8,3	85	48

III.A.6.1.1 Voltametría cíclica

Para determinar la superficie electroquímicamente activa de los carbones CQF_{6,3} y CQF_{8,3} sintetizados, se usó voltametría cíclica (VC) como técnica de caracterización. Las mediciones se realizaron empleando un electrodo de GC en el cual se depositó y se dejó evaporar una alícuota de 15 µL de tinta de carbón (TC) preparada con: 0,01 g CQFx + 0,25 mL H₂O + 0,25 mL Etanol + 0,15 mL Nafion®.

En la **Figura 3.27** se muestran las respuestas electroquímicas de los CQFx. Cada medición se realizó a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

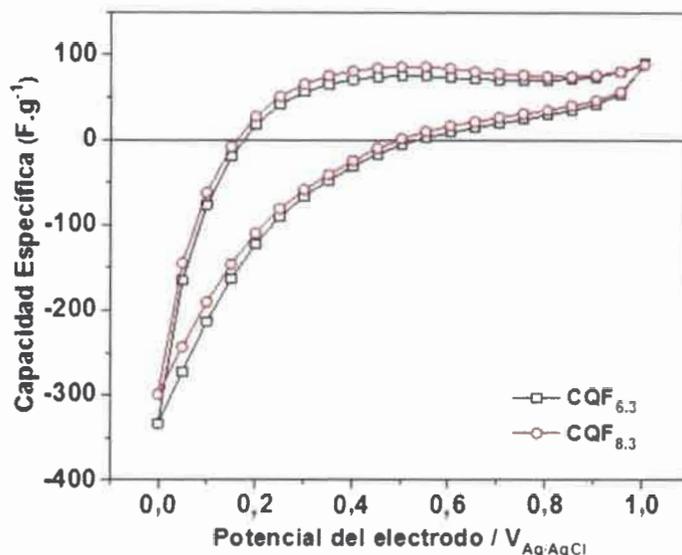


Figura 3.27: Capacitancias específicas de CQFx. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: malla de platino. $v = 2 \text{ mV/s}$.

En la **Figura 3.27** se puede observar la similitud de los voltagramas. Se realizaron voltagramas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se calculó la Capacidad específica promedio, teniendo en cuenta los valores de capacidad en el rango de potencial de 0,3 a 0,8 V, los cuales están representados en la **Tabla 3.18**.

Tabla 3.18: Capacidad específica promedio, calculadas a distintas velocidades de barrido de 2, 10, 20 y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y en el rango de potencial de 0,3 a 0,8 V.

Carbón	CE(F.g ⁻¹) (2 mV.s ⁻¹)	CE(F.g ⁻¹) (10 mV.s ⁻¹)	CE(F.g ⁻¹) (20 mV.s ⁻¹)	CE(F.g ⁻¹) (50 mV.s ⁻¹)
CQF _{6,3}	69,7	25,5	18,0	10,0
CQF _{8,3}	65,3	29,2	21,0	14,3

De los resultados representados en la **Tabla 3.18** se puede establecer que cualquiera sea la velocidad de barrido a la cual se realizan las medidas electroquímicas, los valores de CE son bajos, lo que indica que dichos carbones no tienen una porosidad bien desarrollada, y que el acceso de los iones de la solución electrolito a la superficie de los mismos, es complejo. En la

Figura 3.28 está representada la estructura de la molécula de quercetina comparada con la de tanino.

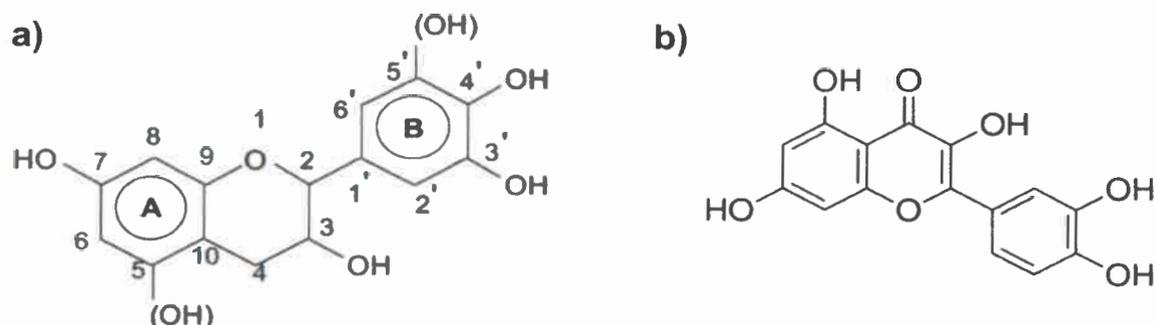


Figura 3.28: Estructura de la molécula de a) tanino y b) quercetina.

El tanino (T) es una macromolécula que posee una estructura polihidroxifenol, se basan en unidades de flavonoides cuya estructura química se muestra en la **Figura 3.28**. El anillo **A** puede llevar uno o dos grupos hidróxidos y es llamado anillo resorcinol. El anillo **B** puede tener dos o tres grupos hidróxidos y se denomina anillo catecol. Cualquier combinación entre **A** y **B** es posible, lo que conduce a cuatro flavonoides diferentes que tiene diferentes nombres y reactividades. Las unidades de repetición están generalmente en la posición 4, 6 y en 4, 8. Unidades de flavonoides se repiten de 2 a 10 veces para producir un tanino con un grado de polimerización de 4 a 5. Los taninos flavonoides reaccionan con aldehídos como formaldehído y furfural, a través de los sitios nucleófilos en sus anillos resorcinol, que son más reactivos que los catecol y son comparables con los del resorcinol sintético. La estructura química de la molécula de quercetina es prácticamente la misma que la de tanino, la diferencia radica principalmente en el grupo carbonilo que posee la misma, que puede ser el causante de la baja reactividad, generando geles de una porosidad no muy bien desarrollada. Podemos concluir que no todos los reactivos que poseen estructura polihidroxifenol, generan geles precursores de carbones porosos, debido a este resultado, no seguiremos desarrollando las etapas de obtención de catalizadores a partir de quercetina.

III.A.7 Síntesis de carbón a partir de geles de tanino-furfural

En esta sección se estudiará el efecto que tiene el uso de distintos catalizadores como son el NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃ en los geles de tanino-furfural,

Se sintetizaron distintas muestras de carbón variando la proporción de NaOH y otros dos carbonos usando Na_2CO_3 y NaHCO_3 .

III.A.7.1 Influencia de la variación de catalizador y agua en carbón a partir de geles de tanino-furfural

Se llevó a cabo la síntesis de acuerdo a lo descrito en la sección II.7. En la **Tabla 3.19** se describe la síntesis de los mismos.

Tabla 3.19: Síntesis de CTFuA_x, CTFuB y CTFuC.

Carbón	T/Fu (-)	T/CA (-)	T/W (-)	CA/W (-)
CTFuA ₁	0,125	1,00	0,0035	0,0035
CTFuA ₂	0,125	0,75	0,0035	0,0047
CTFuA ₃	0,125	0,50	0,0035	0,0060
CTFuA ₅	0,125	0,75	0,0055	0,0073
CTFuB	0,125	0,75	0,0035	0,0047
CTFuC	0,125	0,75	0,0035	0,0047

III.A.7.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopía SEM se estudió la morfología superficial de los carbonos CTFuA_x, CTFuB y CTFuC. En la **Figura 3.29** se muestran las micrografías de las mismas.

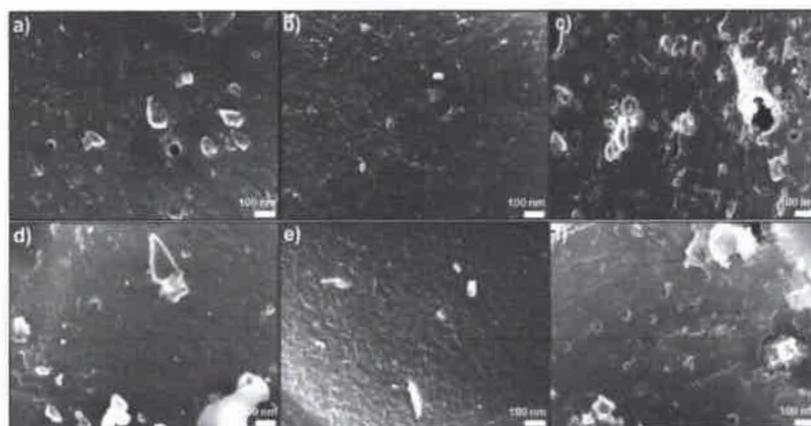


Figura 3.29: Imágenes SEM de los carbonos a) CTFuA₁, b) CTFuA₂, c) CTFuA₃, d) CTFuA₅, e) CTFuB y f) CTFuC, con una resolución de 20 Kv. Todas las micrografías tienen el mismo aumento.

De las imágenes de las superficies de los carbones CTFuAx (**Figura 3.29 a), b) y c)**), se puede apreciar, que a mayor relación de T/CA, se obtiene un material compacto, que es sinónimo de un material con una porosidad no muy bien desarrollada. Al aumentar T/CA a un valor de 0,75, se genera una morfología granular, que puede estar indicando la formación de mesoporos, esto se vio en el carbón CTFuA2. El carbón CTFuA3, sintetizado a T/CA de 0,5, presenta una morfología, como se puede apreciar en la micrografía **c)**, con una gran cantidad de mesoporos y macroporos, esto puede deberse a un exceso de agua, la cual queda retenida durante el curado del gel y eliminada en el proceso de carbonización a temperaturas mayores a la de gelificación. El carbón CTFuA5 sintetizado manteniendo la relación molar T/CA en 0,75 y aumentando la relación T/W a 0,0055, es decir, disminuyendo el contenido de agua, muestra también una morfología compacta (**Figura 3.29 d)**). Las imágenes **e)** y **f)** de los carbones sintetizados usando Na_2CO_3 (CTFuB) y NaHCO_3 (CTFuC), no muestran mejoras apreciables en la morfología de los mismos. En todas las micrografías se observan nódulos blancos correspondientes a estructuras cristalinas debido al exceso de catalizador utilizado en la síntesis de los geles. Los carbones después de este estudio fueron lavados con agua destilada y gotas de HCl para eliminar el exceso de catalizador en su superficie, de manera de lograr una mejorar en el área superficial de los mismos, y que no se produzcan posibles interacciones con el nitrógeno en las medias de adsorción con nitrógeno.

III.A.7.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Se estudiaron las propiedades texturales de los carbones CTFuAx, CTFuB y CTFuC, a partir de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. En la **Figura 3.30 a) y b)** se representan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno realizadas a los carbones y la distribución del tamaño de poro de los mismos.

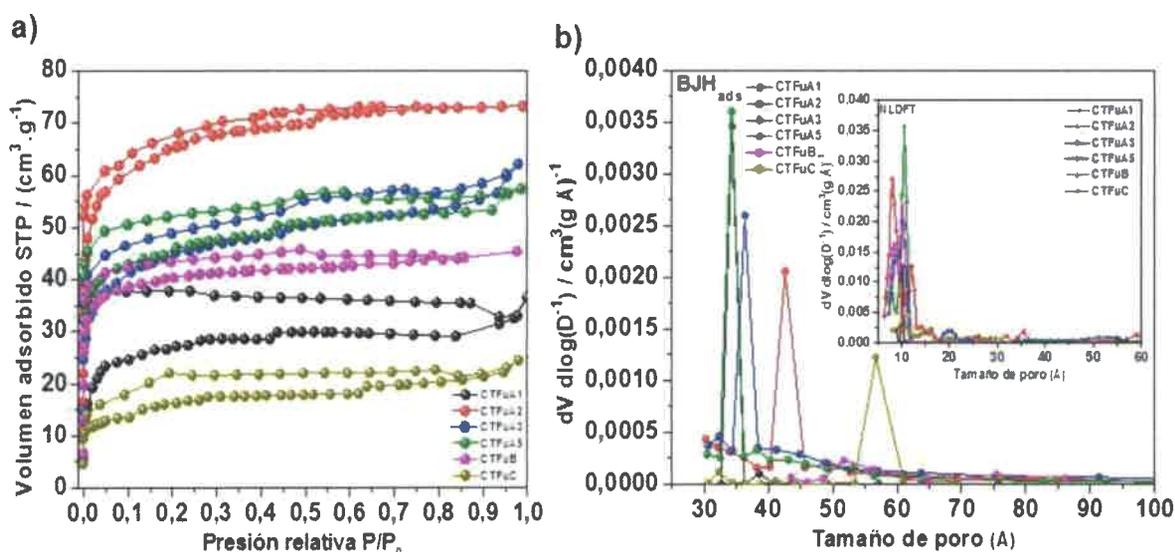


Figura 3.30: a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro obtenido mediante el método de desorción BJH y el método NLDFT para los carbonos CTFuAx, CTFuB y CTFuC respectivamente.

En los datos representados en la **Figura 3.30 a)** se puede observar que las isothermas cierran el ciclo de histéresis a presiones relativas muy bajas, y en el carbón CTFuA1 no se cierra. Se produce el mismo patrón que en el caso de los carbonos a partir de geles de TF. Este efecto se presenta en pocos materiales carbonosos, puede atribuirse a la estructura de poros del carbón, que puede ser de tipo “botella”, en la cual el nitrógeno ingresa al poro y le cuesta desorber debido a la forma mencionada y a la interacción de grupos superficiales del carbón con el nitrógeno durante el proceso de adsorción. Se estudió la distribución de tamaño de poro de los mismos (**Figura 3.30 b)**), a partir del método BJH teniendo en cuenta la adsorción de nitrógeno y por el método NLDFT. Los resultados arrojados por el método BJH muestran picos de tamaño de mesoporo en el rango de los 3 a 6 nm, sin una distribución gradual de tamaño de poros, mientras que el método NLDFT muestra picos de tamaño de microporos en el orden de entre 1 a 2 nm. En la **Tabla 3.20** están representados los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de los carbonos.

Tabla 3.20: Propiedades texturales de los carbones a base de geles de T-Fu.

Carbón	S_{BET}^a (m^2/g)	V_0^b (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_t^c (cm^3/g)	D_p^d (nm)	D_p^e (nm)
CTFuA1	100	0,05	0,00	0,05	3,5	1,0
CTFuA2	235	0,09	0,02	0,11	4,0	1,0
CTFuA3	205	0,08	0,04	0,12	3,5	1,0
CTFuA5	170	0,07	0,02	0,09	3,5	1,5
CTFuB	150	0,06	0,01	0,07	5,0	1,0
CTFuC	60	0,02	0,02	0,04	5,5	1,5

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b Determinado por Dubinin-Radushkevich, ^c Volumen adsorbido a P/P_0 de 0,98, ^d Determinado por el método BJH teniendo en cuenta la adsorción, ^e Determinado por el método NLDFT.

Los datos representados en la **Tabla 3.20** reflejan que los carbones CTFuA2 y CTFuA3 presentan valores de S_{BET} , y volúmenes de micro y mesoporos más elevados. Los mismos presentan menor tamaño de mesoporos que los carbones CTFuB y CTFuC, pero en estos últimos, los valores de S_{BET} y volúmenes de poros son inferiores. En todos los casos se observa que los carbones no poseen una porosidad bien desarrollada.

III.A.7.1.3 Voltametría cíclica

Para determinar la superficie electroquímicamente activa de los carbones CTFuAx, CTFuB y CTFuC sintetizados, se usó voltametría cíclica (VC) como técnica de caracterización, utilizando la misma celda de tres electrodos y método de preparación de TC que los carbones estudiados con anterioridad.

En la **Figura 3.31** se muestran las respuestas electroquímicas de los CTFuA1, CTFuA2 y CTFuA3, sintetizados manteniendo constante la relación molar T/Fu= 0,125, T/W= 0,0035 y variando la relación molar T/CA de 1 a 0,5. Cada medición se realizó a una velocidad de barrido de 2 mV/s. La relación T/Fu se mantuvo constante en un valor de 0,125, debido a experiencias realizadas en otros trabajos [94,125] en donde se concluyó que la variación de dicha relación no produce cambios significativos en geles de tanino-furfural y dicho valor produce una buena dilución del tanino en la solución para formar el gel.

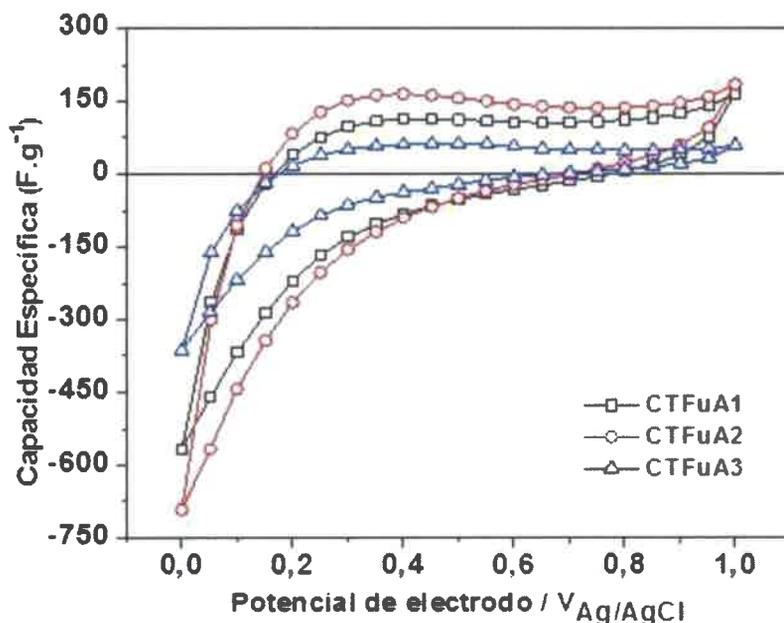


Figura 3.31: Capacitancias específicas de CTFuA1, CTFuA2 y CTFuA3, sintetizados manteniendo constante la relación molar T/Fu= 0,125, T/W= 0,0035 y variando la relación molar T/CA de 1 a 0,5. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: malla de platino. $v = 2 \text{ mV/s}$.

En la **Figura 3.31** se puede observar que el carbón CTFuA2 sintetizado a una relación T/CA de 0,75 presenta mayor capacidad específica. Los tres voltamperogramas muestran picos a potenciales inferiores a 0,2 V, la presencia de los mismos se puede atribuir a la reducción de oxígeno presente en la solución. Aunque la solución electrolito fue burbujeadada con nitrógeno durante 1 h para eliminar el oxígeno de la misma, la aparición de estos picos puede ser provocada por la descarga de oxígeno y/u oxidación de impurezas presentes en la superficie del electrodo.

En la **Figura 3.32** se muestran las respuestas electroquímicas de los CTFuA2 y CTFuA5, sintetizados manteniendo constante la relación molar T/Fu= 0,125, T/CA= 0,75, debido a que a esa relación se obtuvieron las mejores condiciones de capacidad, y variando la relación molar T/W de 0,0035 a 0,0055. Cada medición se realizó a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

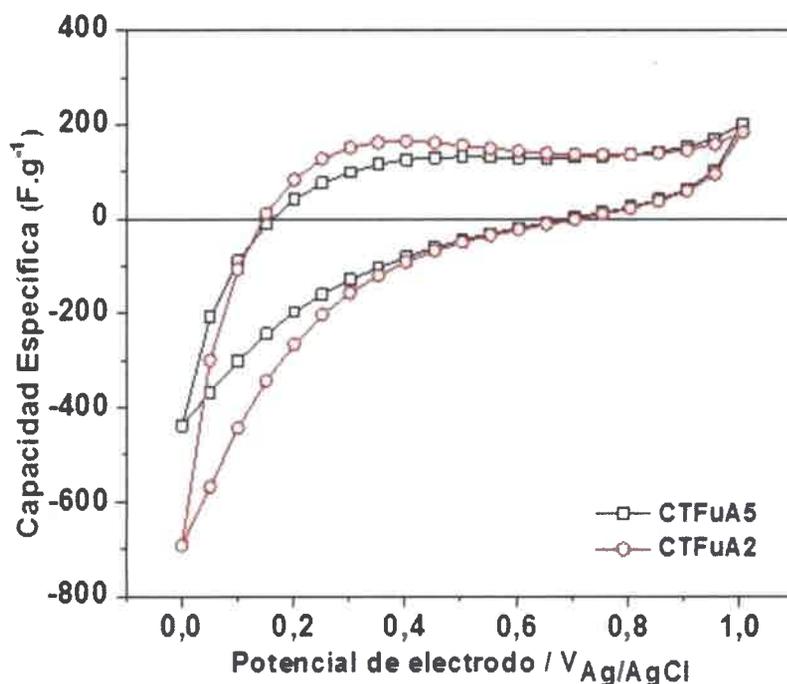


Figura 3.32: Capacitancias específicas de CTFuA2 y CTFuA5, sintetizados manteniendo constante la relación molar T/Fu= 0,125, T/CA= 0,75 y variando la relación molar T/W de 0,0035 a 0,0055. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: malla de platino. v= 2 mV/s.

De los datos representados en la **Figura 3.32** se puede apreciar, que a mayor T/W, la capacidad específica disminuye.

En la **Figura 3.33** se representó a modo de comparación el comportamiento electroquímico de los carbones CTFuA2, CTFuB y CTFuC, sintetizados a una relación T/Fu de 0,125, T/W de 0,0035 y a una T/CA de 0,75 pero cambiando el catalizador usado, los mismos son NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃ respectivamente.

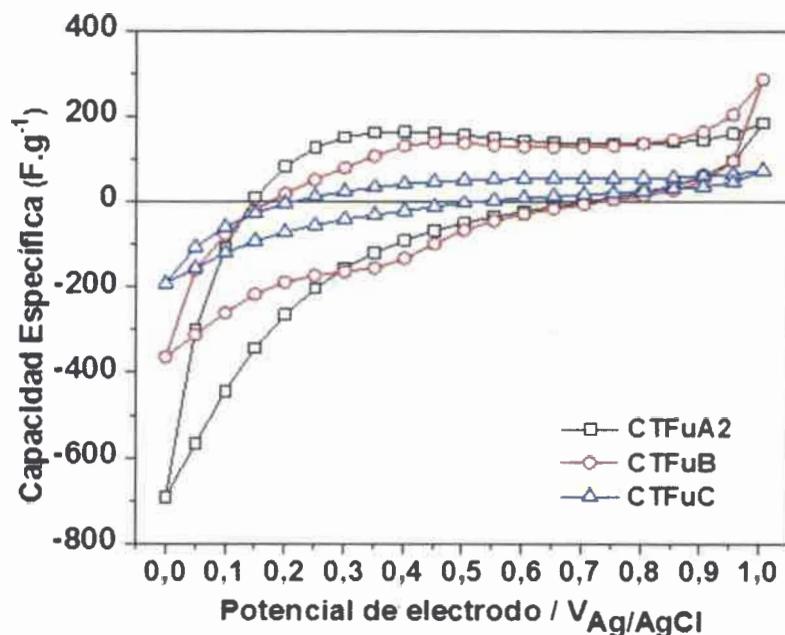


Figura 3.33: Capacitancias específicas de CTFuA2, CTFuB y CTFuC, sintetizados manteniendo constante la relación molar T/Fu= 0,125, T/CA= 0,75, TW=0,0035, variando el tipo de catalizador usado. Solución electrolito: H₂SO₄ 1 M. Electrodo de referencia: Ag/ClAg. Contra electrodo: malla de platino. v= 2 mV/s.

De la **Figura 3.33** se puede apreciar que el carbón que utiliza NaOH como catalizador (CTFuA2) logra el valor mayor de capacidad específica, lo que indica una porosidad más desarrollada, lo que condice con lo visto en el estudio de las propiedades texturales por isotermas de adsorción.

En la **Tabla 3.21** se muestra los valores de capacidad específica promedio a distintas velocidades de barrido y en el rango de potencial que va desde 0,3 a 0,8 V, para todos los carbones sintetizados a partir de geles de T-Fu.

Tabla 3.21: Capacidad específica promedio a distintas velocidades de barrido para CTFuX.

Muestra	CE (F.g ⁻¹) (2 mV.s ⁻¹)	CE (F.g ⁻¹) (10 mV.s ⁻¹)	CE (F.g ⁻¹) (20 mV.s ⁻¹)	CE (F.g ⁻¹) (50 mV.s ⁻¹)
CTFuA ₁	107,5	56,5	39,3	23,5
CTFuA ₂	148,0	74,1	53,1	33,1
CTFuA ₃	82,4	46,4	34,3	21,6
CTFuA ₄	124,4	62,5	46,5	30,5
CTFuB	123,5	105,2	91,3	74,0
CTFuC	46,8	24,1	21,6	15,4

De los resultados representados en la **Tabla 3.21** podemos concluir, que es posible generar distintas propiedades de porosidad de los carbones obtenidos a partir de geles de tanino-furfural con secado convencional, si se modifica la cantidad de catalizador y agua en la mezcla de síntesis de los mismos. Las mejores características de porosidad, que van acompañadas de una mayor superficie electroquímicamente activa, se logran a una relación molar T/CA de 0,75 y una T/W igual a 0,0035. En los carbones sintetizados a T/CA de 0,75, se cumple que a menor cantidad de agua, se obtienen valores de capacidad específica promedio mayores. Este efecto puede atribuirse, a que durante la etapa de secado, un menor contenido de agua en el gel produce mayor contracción del mismo durante el secado, aumentando el volumen de microporos. Este estudio resulta de mucha utilidad para obtener catalizadores heterogéneos ácidos, a partir de estos carbones sulfonados. Los carbones CTFuA2, CTFuA5 y CTFuB son los que presentan una difusión de los iones de la solución electrolito con menor resistencia.

III.A.8 Estudio de la estructura de los geles sintetizados durante el proceso de carbonización

Durante la formación del carbón nanoestructurado, los parámetros principales a controlar son los cambios estructurales que se originan en el proceso de carbonización del material, debido a que la temperatura a la cual se realiza la carbonización genera reordenamientos estructurales, cambios en las propiedades y el colapso de la porosidad. Se estudió la evolución de los productos de descomposición durante el proceso de carbonización por espectroscopia de masas acoplada a un equipo de análisis termogravimétrico, con el fin de determinar la temperatura de degradación de los distintos surfactantes y agentes estabilizadores de poro utilizados en la síntesis de los geles precursores de carbón.

En la **Figura 3.34** se muestran el análisis termogravimétrico de los geles de **a) RF**, **b) C200P7**, **c) C200SP_{0,43}** y **d) C200B_{0,03}** respectivamente, con una velocidad de barrido de 10 °C/min. Los gráficos están representados en porcentaje de pérdida de masa y la derivada del mismo (DTG).

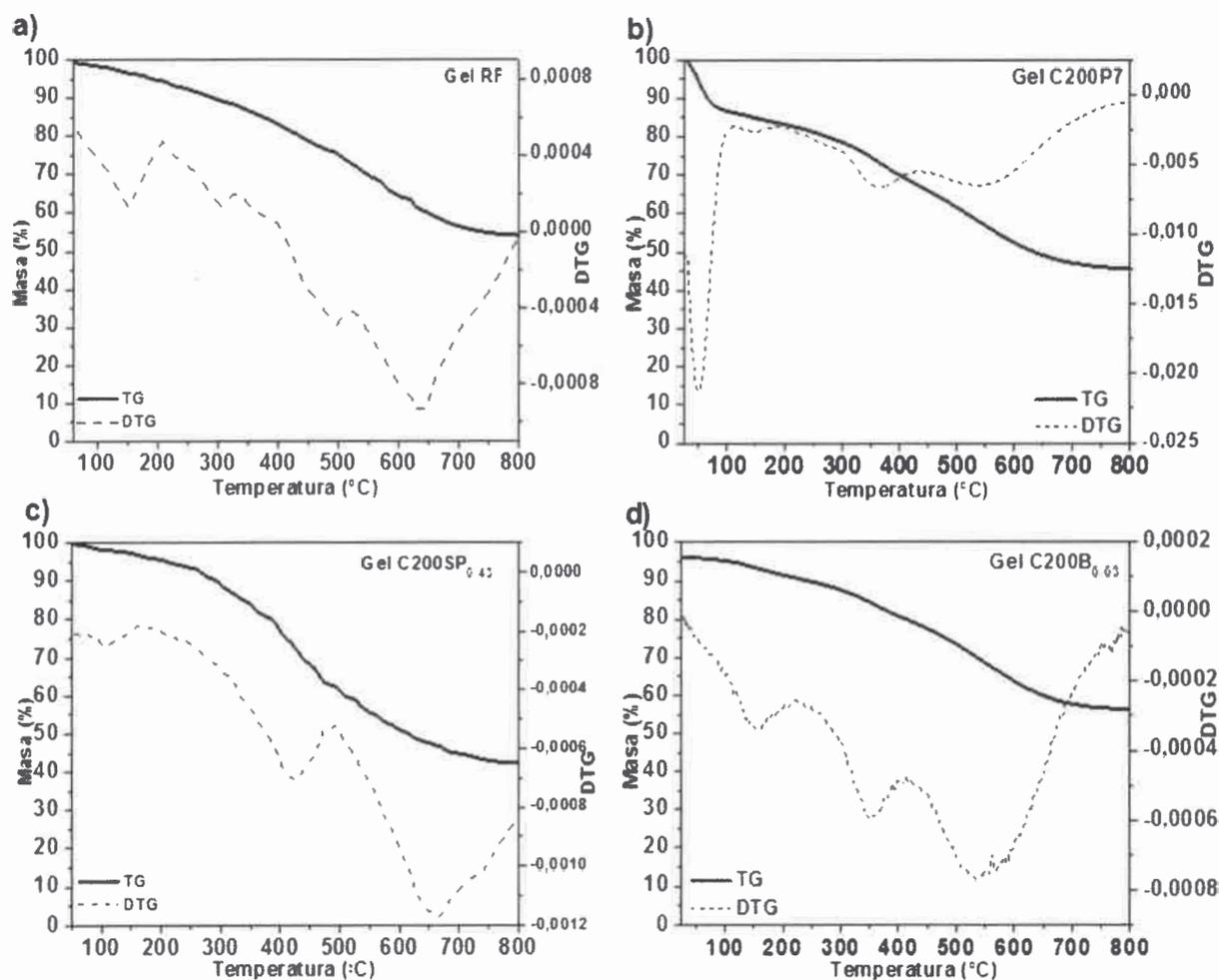


Figura 3.34: Termograma y DTG de **a) gel RF**, **b) gel C200P7**, **c) gel C200SP_{0,43}** y **d) gel C200B_{0,03}**.

De los resultados expresados en la **Figura 3.34** podemos observar que el porcentaje de pérdida de masa del gel de RF sin surfactante ni agente estabilizador de poros es de aproximadamente un 40 %, en el caso del gel que utiliza PD como agente estabilizador el porcentaje es de un 45 %, en el gel que utiliza una mezcla de CTAB y PD como agentes

estabilizadores es de un 55 % y, por último, en el gel sintetizado usando el surfactante cloruro de benzalconio es de 45 %. Las diferencias entre los porcentajes de pérdida de masa entre el gel de RF y los demás geles, se debe a la degradación térmica de los distintos agentes estabilizadores de poros utilizados en la síntesis de los mismos durante el proceso de carbonización.

Del análisis de la derivada de la pérdida de peso DTG, en los cuatro geles se observa un pico hasta los 150 °C, el cual es atribuido a la pérdida de agua del material. Bruno y colaboradores determinaron a través del mismo análisis, que la temperatura de descomposición total del CTAB es alrededor de los 270 °C [107]. En el caso del gel C200SP_{0,43}, la derivada muestra dos picos, uno a 400 °C, que puede ser atribuido a la descomposición total del CTAB y parcial del PD, y otro a 650 °C, donde se produce la pérdida total del PD. La pérdida total del PD hasta esa temperatura se ve reflejada también en la DTG del gel C200P7 sintetizado utilizando únicamente PD como agente estabilizador de poros. A partir de este estudio, podemos afirmar la importancia que tiene la elección de la temperatura final de carbonización, ya que en el caso de los geles que utilizan PD, si eligiéramos una temperatura inferior a los 600 °C tendríamos en el gel PD sin ser eliminado, lo que produciría una variación en las propiedades texturales del carbón final obtenido.

Se analizó la evolución de los espectros de masa para el gel sintetizado usando cloruro de benzalconio como agente estabilizador de poros, ya que es la primera vez que se sintetiza un material que lo utilice. En la **Figura 3.35** se muestra la derivada DTG y algunos fragmentos representativos producidos durante la carbonización del gel C200B_{0,03}, cuyas intensidades de masa fueron normalizadas para su mejor comparación.

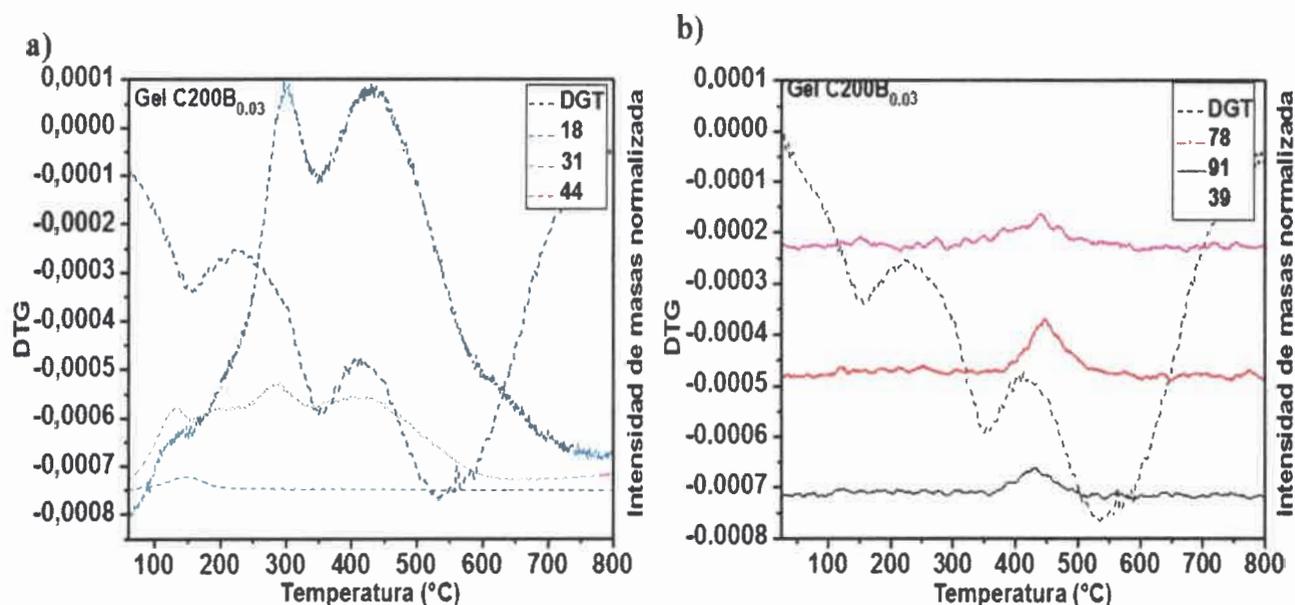


Figura 3.35: $d(M)/dT$ normalizada y perfil de las especies generadas a) $m/z= 18, 31, 44$ y b) $m/z= 78, 91, 39$, durante el proceso de carbonización en el gel $C200B_{0.03}$.

La pérdida de agua y dióxido de carbono durante la pirólisis de la muestra se aprecia claramente en el análisis termogravimétrico (**Figura 3.35 a**) hasta aproximadamente $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto se evidencia por los fragmentos de masa $m/z=18$ y $m/z=44$.

Además, se observaron los fragmentos de masa $m/z=31$ y 39 (**Figura 3.35 a**) y **b**) debido al curado del gel, en donde se produce la formación de puentes de metileno en la estructura de polimérica.

En la **Figura 3.35 b**) se observaron los fragmentos $m/z=78$ y 91 (fragmentos correspondientes a alquilbencenos), que se atribuyen a la descomposición térmica del cloruro de benzalconio.

De este estudio se puede concluir que para tales geles, la temperatura final de carbonización debe estar por encima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a que a temperaturas más bajas todavía hay algunos restos de cloruro de benzalconio, y el agua y el dióxido de carbono no son eliminados del gel, esto puede producir cambios en la estructura y la morfología de los carbones.

Se realizó el mismo estudio para los geles obtenidos a partir de TF y TFu. En la **Figura 3.36 a)** se muestra la pérdida de masa del gel del carbón CTF_{6,3} y la derivada de la misma DTG, mientras que en la **Figura 3.36 b) y c)** están representados los fragmentos de masa detectados en el proceso de carbonización en función de la DTG.

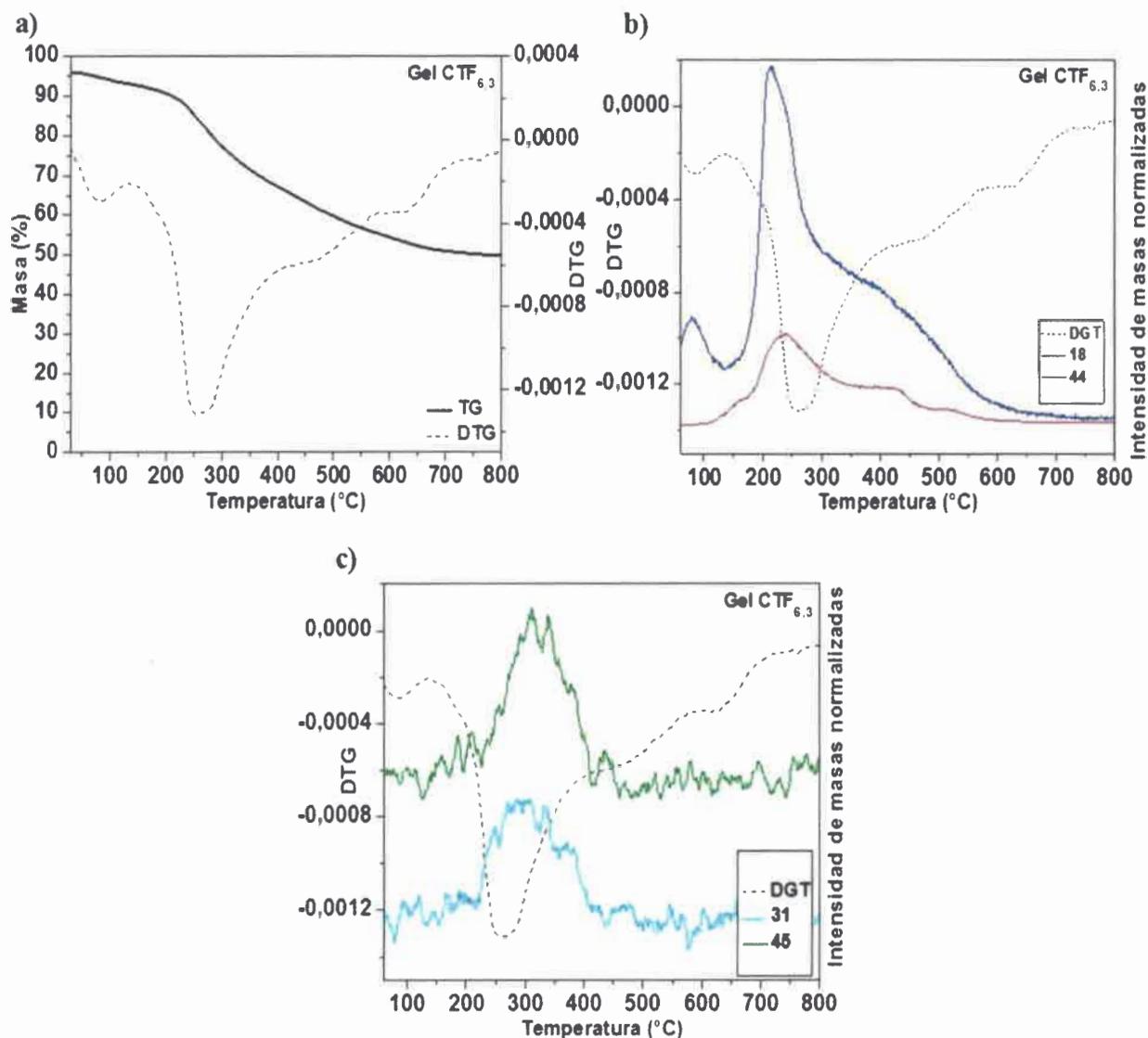


Figura 3.36: a) pérdida de masa y DTG, b) fragmentos de masa m/z 18 y 44, c) fragmentos de masa m/z 31 y 45 detectados durante el proceso de carbonización del gel del carbón CTF_{6,3}.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

En la **Figura 3.36 a)** se observa una pérdida de masa del gel de un 50 %. La derivada presenta un máximo a una temperatura de 260 °C, atribuido a la pérdida de agua y dióxido de carbono dado por los fragmentos de masa $m/z = 18$ y 44 (**Figura 3.36 b)**). A mayor temperatura se observa la descomposición térmica de grupos metílenos y puentes metílenos en la estructura polimérica del gel, representados por los fragmentos $m/z = 31$ y 45 (**Figura 3.36 c)**).

El proceso de carbonización del gel del carbón CTFu también fue analizado por termogravimetría acoplada a un detector de masa. El análisis se refleja en la **Figura 3.37**.

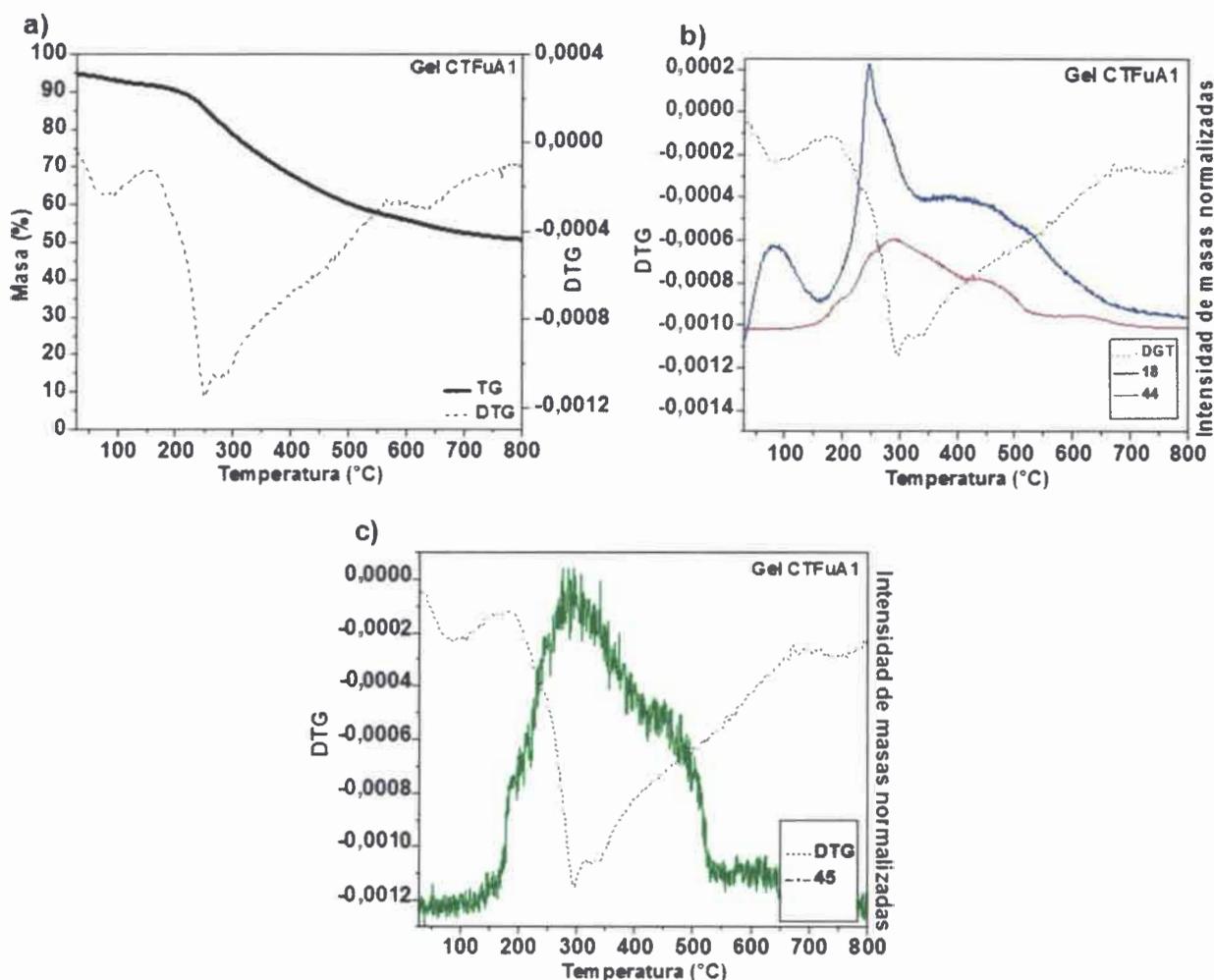


Figura 3.37: a) pérdida de masa y DTG, b) fragmentos de masa $m/z = 18$ y 31, c) fragmento de masa $m/z = 45$ detectados durante el proceso de carbonización del gel del carbón CTFuA1.

Para este tipo de carbón sintetizado a partir de TFu se observa una pérdida de masa del gel de un 45 %. La derivada presenta un máximo a una temperatura de 300 °C, atribuido a la pérdida de agua y dióxido de carbono dado por los fragmentos de masa $m/z = 18$ y 31 (**Figura 3.37 b**). En el rango de temperatura entre 200 y 500 °C se observa la generación de productos de bajo peso molecular, los cuales pueden ser producto de reacciones incompletas de entrecruzamiento del material, los mismos están representados por el fragmento $m/z = 45$ (**Figura 3.37 c**).

III.A.9 Relación entre capacidad específica y área superficial BET

La disminución de capacitancia debido al aumento de la velocidad de barrido está relacionada con la falta de mesoporos capaz de llevar rápidamente los iones de la solución electrolito en el electrodo. Capacidades más altas pueden alcanzarse si la estructura de poros de los geles de carbón se basa en mesoporos estrechos e interconectados, que no solo faciliten el acceso a los microporos, sino también que contribuyan significativamente a la zona de superficie activa. La mayoría de los trabajos publicados están de acuerdo en que los microporos determinan el área de alta superficie sobre la que se adsorben los iones, mientras que los mesoporos son esenciales para la difusión de los mismos. Por lo tanto, cuanto mayor es la accesibilidad de los iones a la superficie electroquímicamente activa mayor es la capacitancia.

Se han encontrado correlaciones entre la capacitancia y el S_{BET} por un lado y el volumen de microporos por el otro.

Se define C_{BET} al cociente entre la capacitancia específica y el área superficial BET, el cual se está expresado en la **Ecuación 3.3**.

$$C_{BET} = \frac{C_{vol}}{S_{BET}} \qquad \text{Ecuación 3.3}$$

En la **Tabla 3.22** están representados los valores de C_{BET} para los carbones sintetizados en esta tesis.

Tabla 3.22: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y de voltametría cíclica medidos a 2 mV/s para todos los carbones sintetizados en esta tesis.

Carbón	C_{vol} (F.g ⁻¹)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	C_{BET} (μF.cm ⁻²)
C100P7	110,0	625,0	18,0
C200P7	326,0	695,0	47,0
C300P7	193,0	630,0	31,0
C400P7	131,0	360,0	36,0
C500P7	95,0	395,0	24,0
C200SP _{0,43}	264,0	515,0	51,0
C200SP _{1,28}	223,0	513,0	43,0
C200SP _{3,85}	89,0	536,0	31,0
C200B _{0,03}	166,0	535,0	31,0
C200B _{0,06}	40,0	645,0	6,0
C200B _{0,12}	75,3	590,0	13,0
CTF _{3,3}	103,0	335,0	31,0
CTF _{4,3}	91,0	180,0	50,0
CTF _{5,3}	108,0	217,0	50,0
CTF _{6,3}	242,0	281,0	86,0
CTF _{7,3}	181,0	240,0	75,0
CTF _{8,3}	206,0	210,0	98,0
CTFuA1	108,0	100,0	107,0
CTFuA2	148,0	235,0	63,0
CTFuA3	82,0	205,0	40,0
CTFuA4	124,0	170,0	73,0
CTFuB	123,0	150,0	82,0
CTFuC	47,0	60,0	78,0

Un valor cerca de los 10 μF/cm², es comparable a los de los carbones activados y carbones porosos ordenados, preparados por un procedimiento de moldeado [126,127,128,129]. Sin embargo, este valor es menor que la capacitancia por unidad de superficie generalmente aceptada para una superficie de carbono, que es de 20 μF/cm² [130]. En los carbones que muestran valores de capacitancia por unidad de superficie próximos a dicho valor, se presume que una parte importante de su superficie interior estará disponible a la solución electrolito a 2 mV/s. Un valor mayor a 20 μF/cm² y de hasta 50 μF/cm², indicaría la conectividad y disponibilidad de microporos y mesoporos mejorando el acceso del electrolito. En el caso de los carbones con un C_{BET} mayor a 50 μF/cm², el volumen de mesoporos de los mismos es muy pequeño, es decir, son carbones microporosos o con porosidad no muy bien desarrollada, en estos los valores de CE

y S_{BET} son próximos, lo que podría indicar que unos pocos microporos del material son ocupados por los iones de la solución electrolito o por el nitrógeno en las medidas de adsorción. Cabe aclarar que debe tenerse en cuenta que el área determinada por estudios de adsorción no es necesariamente igual a la superficie electroactiva.

III.A.10 Conclusiones

Fue posible sintetizar carbones porosos a partir de geles de resorcinol-formaldehído-PD, geles de resorcinol-formaldehído-PD-CTAB, geles de resorcinol-formaldehído-cloruro de benzalconio, geles de tanino-formaldehído y geles de tanino-furfural.

En los geles de resorcinol-formaldehído, el uso de PD, CTAB y B, evitó el colapso de los poros del gel húmedo durante el proceso de secado y de carbonización, generando carbones con una porosidad bien desarrollada. Esto permite fabricar carbones precursores de catalizadores ácidos heterogéneos sin usar secado supercrítico o liofilización, disminuyendo el costo de fabricación de los mismos. En la **Figura 3.38** se muestran las estructuras moleculares del CTAB, PD y B utilizados como agentes estabilizadores de poro en esta tesis.

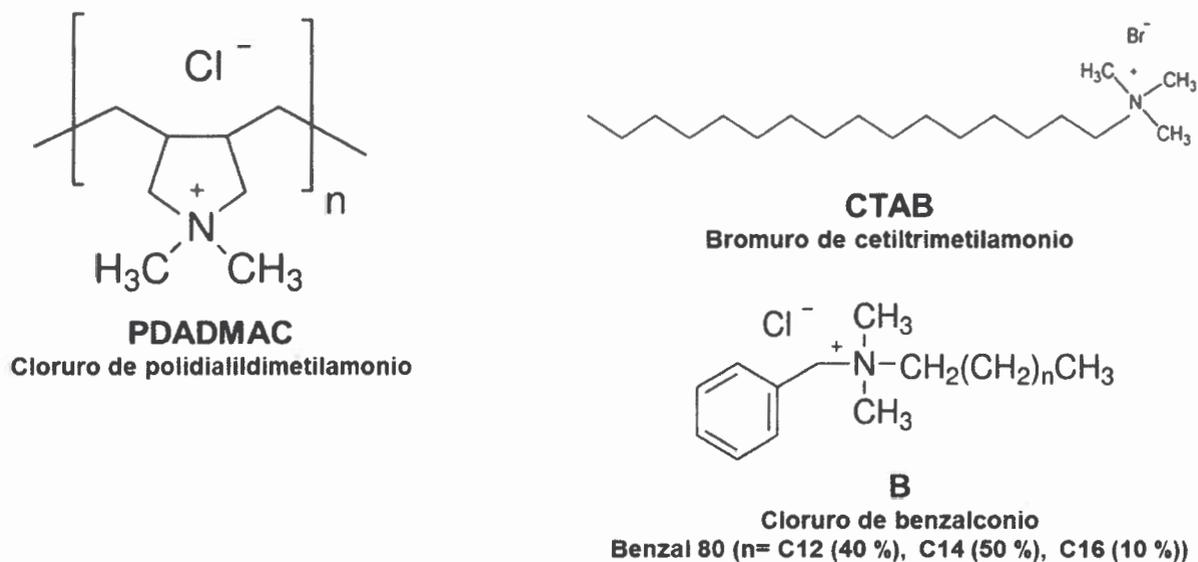


Figura 3.38: Estructuras moleculares del CTAB, PD y B.

De los resultados obtenidos en este capítulo podemos concluir que en el caso de los geles de RF, el mecanismo de polimerización utilizando surfactantes y polielectrolitos catiónicos, cumple

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

con el modelo descrito por Bruno y colaboradores [131] y Balach y colaboradores [109]. El mismo se describe a continuación: durante la polimerización se agrega un catalizador básico (Na_2CO_3), ya que el resorcinol en su estado aniónico es mucho más reactivo, favoreciendo la adición nucleofílica del formaldehído, entonces la reacción comienza con la formación de aniones fenóxido debido a la presencia del catalizador. La reacción inicial de sustitución produce principalmente grupos hidroximetil, los cuales condensan para formar grupos metileno y puentes metilén éter, entonces se generan partículas primarias que comienzan a agregarse generando una estructura de partículas interconectadas. Las micelas catiónicas esféricas y el polielectrolito catiónico, estabilizan y dispersan las nanopartículas de RF que conforman la estructura porosa del gel, evitando el colapso de los poros durante el proceso de secado y de carbonización. En la **Figura 3.39** se representan los distintos modelos de estabilización de las nanopartículas de RF en el gel precursor.

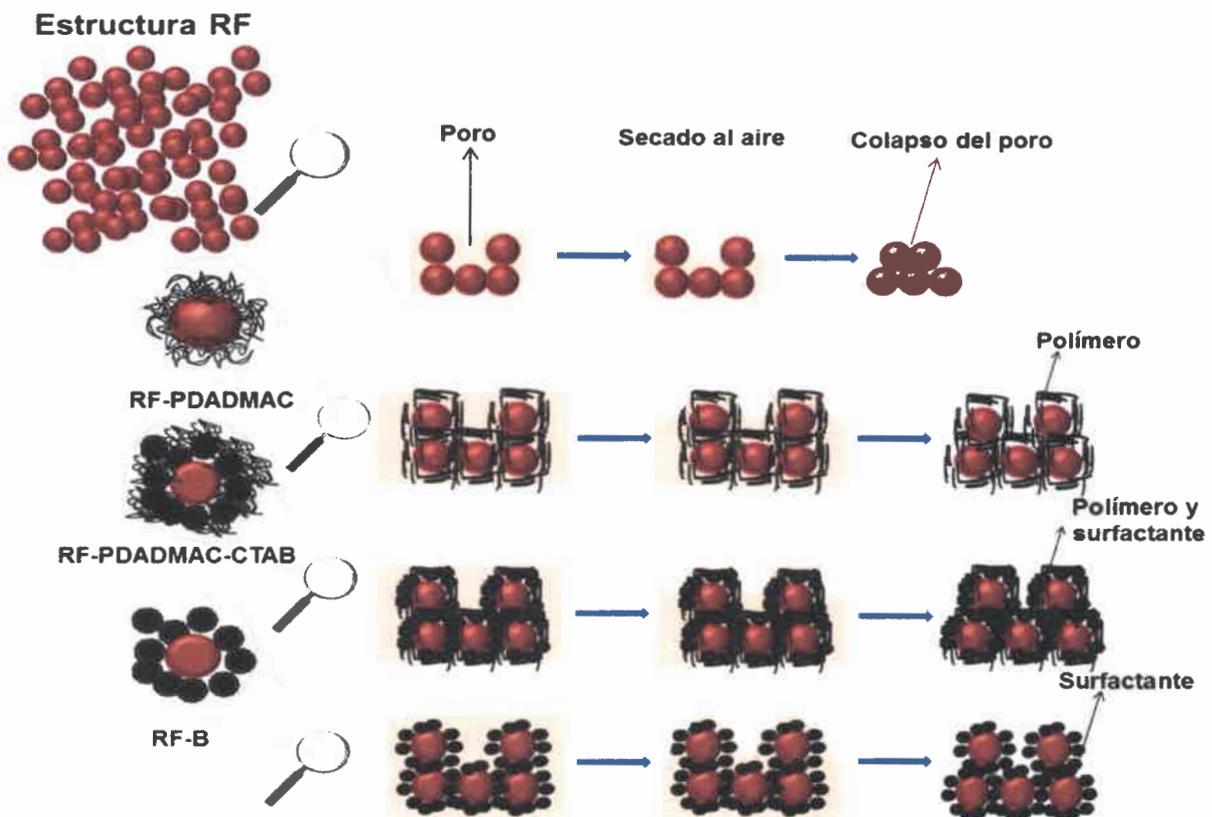


Figura 3.39: Representación esquemática los distintos modelos de estabilización de las nanopartículas de RF en el gel precursor.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

En el caso de los carbones sintetizados a partir de R-F-PD, las mejores propiedades texturales se obtuvieron a una relación R/Ca de 200 y PD/R de 7. Debido a estos resultados se mantuvo la relación molar R/CA de 200 en la síntesis de los geles de R-F-PD-CTAB y R-F-B. En los primeros, las mejores propiedades texturales se obtuvieron utilizando una relación molar de surfactante/poli-electrolito de 0,43, mientras que en el segundo, a una relación de resorcinol/benzalconio de 0,03. En la **Tabla 3.23** se muestran las propiedades texturales de los mismos y en la **Figura 3.40** la distribución de tamaño de poros calculada por el método BJH y NLDFT de todos los carbones sintetizados a partir de geles de RF.

Tabla 3.23: Propiedades texturales de los carbones C200P7, C200SP_{0,43} y C200B_{0,03}.

Carbón	S_{BET}^a (m^2/g)	V_0^b (cm^3/g)	V_{meso}^c (cm^3/g)	V_t^c (cm^3/g)	D_p^d (nm)	D_p^e (nm)
C200P7	695	0,331	0,669	1,000	17	1,5
C200SP _{0,43}	515	0,204	0,328	0,532	4	1,2
C200B _{0,03}	535	0,222	0,202	0,424	4	2,0

^aDeterminado a partir de la teoría BET, ^bDeterminado por Dubinin-Radushkevich, ^cVolumen adsorbido a P/P₀ de 0,98, ^dDeterminado por el método BJH, ^eDeterminado por el método NLDFT.

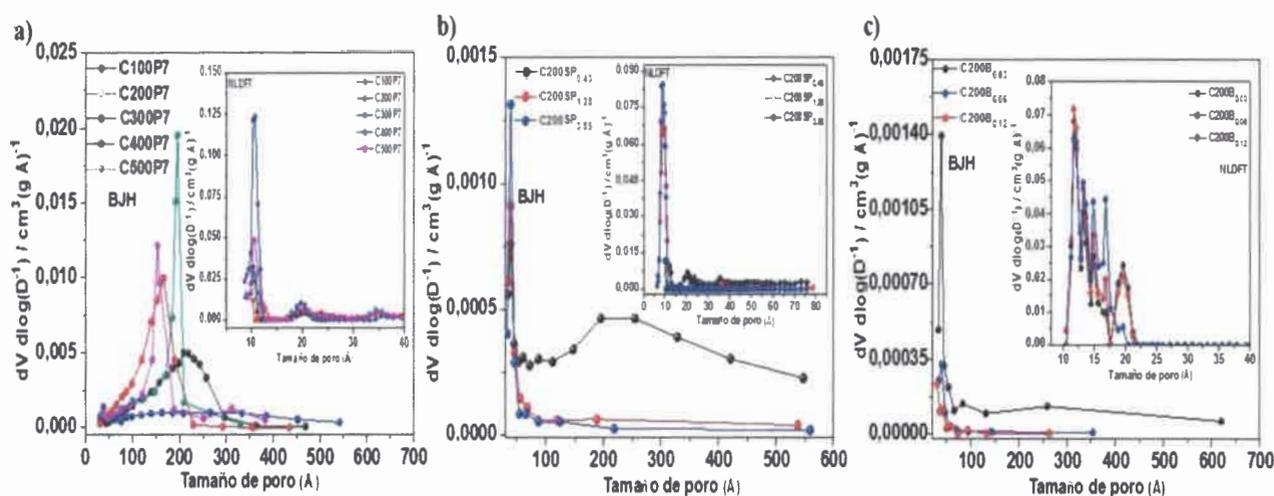


Figura 3.40: distribución de tamaño de poros calculada por el método BJH y NLDFT de todos los carbones sintetizados a partir de geles de RF.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Analizando en los tres gráficos la distribución de tamaño calculada por el método BJH podemos concluir que el uso de los surfactantes CTAB y B producen picos de tamaño de poro de alrededor de los 4 nm y que en el caso del gel de R-F-PD-CTAB el agregado de PD produce a una relación S/P de 0,43 un aumento gradual en el distribución de tamaño de poro, generando mesoporos de distintos tamaños. Este efecto también se ve en el caso de los geles de R-F-PD, donde se puede observar distribuciones de tamaño de poros graduales y no picos definidos, lo que indica una mesoporosidad bien desarrollada. La explicación de este fenómeno puede atribuirse a que al usar polielectrolitos en el medio de síntesis del gel precursor, es posible variar su concentración en un amplio rango, sin las limitaciones de una concentración mínima como en el caso de los surfactantes a la hora de formar micelas, o el tamaño máximo de las mismas.

En cuanto a los resultados obtenidos por el método NLDFT podemos concluir que se generan microporos con picos de tamaño de poro en el rango de 1 a 2 nm.

También fue posible sintetizar carbones a partir de geles de T-F y geles de T-Fu. En los carbones a partir de geles de T-F, se pueden producir cambios en la porosidad de los mismos variando el pH del gel precursor de un valor de 3,3 a 8,3, siendo los carbones sintetizados a un pH de 3,3 y 6,3, los que logran mejores propiedades texturales y valores mayores de capacidad. Además, usando un secado convencional, se obtiene iguales condiciones de porosidad y hasta mejores que carbones obtenidos por técnicas de secado supercrítico o liofilización.

En los carbones sintetizados a partir de T-Fu, podemos concluir, que se obtienen carbones porosos, a una T/CA en el rango de 0,5 a 0,75 y TW de 0,0035 a 0,0055, cualquiera sea el catalizador utilizado en la etapa de gelación y curado, siendo el NaOH el que logra el carbón con mejores propiedades porosas.

Los carbones a partir de T-F y T-Fu presentan una porosidad singular, que produce la retención del nitrógeno en las isotermas de adsorción-desorción. Este efecto los convierte en potenciales materiales para otras aplicaciones, como ser para la adsorción de nitrógeno o hidrógeno a temperatura ambiente. Desde el punto de vista energético, la adsorción de nitrógeno a temperatura ambiente serviría para la reducción electro-catalítica de nitrógeno a amoníaco en presencia de hidrógeno también adsorbido.

Fue posible conocer el comportamiento de las resinas de R-F-B, T-F y T-Fu durante el proceso de carbonización por técnicas de TGA acoplada a espectroscopia de masas por primera vez

desarrollado en esta tesis. En la primera, se observó la descomposición térmica del cloruro de benzalconio a una $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, acompañada por la pérdida de agua y de grupos generados en la etapa de gelación y curado de la resina. En las de T-F y T-Fu, el proceso de degradación fue similar, se produce la pérdida de agua y de los grupos generados en el curado.

CAPITULO III.B
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN: Técnicas de
sulfonación y
determinación del
contenido de grupos ácidos

Capítulo III.B. Resultados y discusión: Técnicas de sulfonación y determinación del contenido de grupos ácidos

III.B.1 Sulfonación de los carbones CxP7

Se realizó la sulfonación de las muestras CxP7 mediante las técnicas descritas en la sección II.10.1 y II.10.2 y se determinó el número total de sitios ácidos y el contenido de grupos sulfónicos de las mismas para cada técnica y se estudió la estructura química y superficial de los mismos. Se recuerda que CxPy es carbón de resorcinol-formaldehido-carbonato de sodio-cloruro de polidialildimetilamonio. Además, $x=200$ es la relación resorcinol/catalizador, $y=7$ es polidialildimetilamonio/resorcinol.

III.B.1.1 Determinación de cambios en la estructura química por espectroscopia infrarroja, antes y después del proceso de sulfonación

Se realizaron espectros infrarrojos de las muestras resina C200P7, carbón C200P7, resina C200P7 sulfonada con H_2SO_4 y carbón C200P7- H_2SO_4 , para poder apreciar los cambios en su estructura química en sus distintas etapas, estos resultados están representados en las Figuras 3.41 a) y b) respectivamente. Se eligieron el gel y su respectivo carbón sintetizado a una relación R/CA de 200, debido a que el mismo fue el que presentó mejores propiedades texturales.

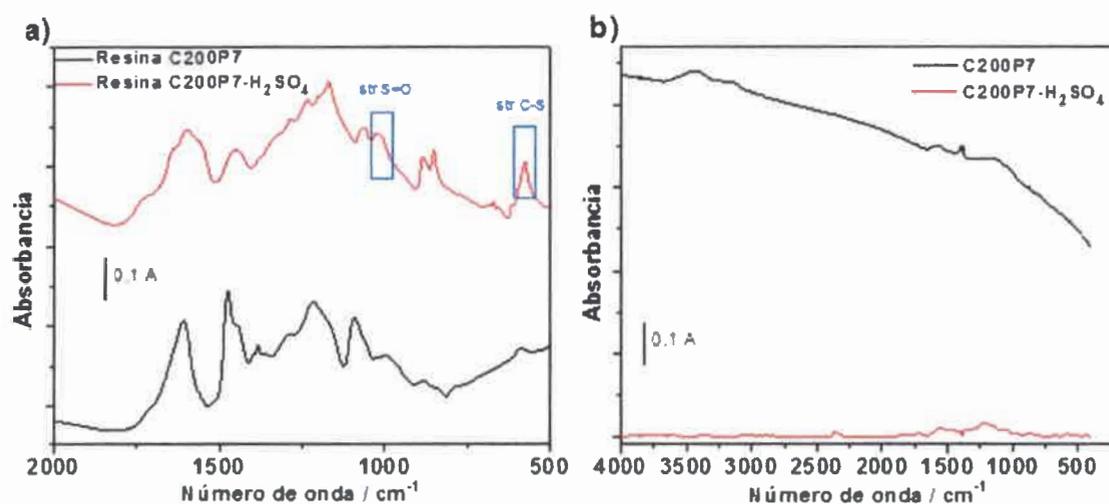


Figura 3.41: Espectro FTIR de a) resina C200P7 y resina C200P7- H_2SO_4 y b) C200P7 y C200P7- H_2SO_4 .

El espectro infrarrojo para la resina C200P7 muestra varias bandas, la que se encuentra a $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ corresponde a grupos carbonilo ($>C=O$), la banda a $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a los anillos aromáticos multisustituídos, mientras que la banda a 1230 cm^{-1} se atribuye a puentes éter entre anillos.

El espectro infrarrojo de la resina sulfonada presenta una banda que no se encuentra en el espectro anterior, a 1040 cm^{-1} ; la misma es atribuida al estiramiento $S=O$, además se observa una banda a 580 cm^{-1} que se asigna al estiramiento C-S.

El espectro infrarrojo del carbón C200P7, muestra la pérdida de funcionalidad comparada con la resina C200P7 debido al proceso de carbonización como era de esperarse. El espectro del carbón sulfonado C200P7 muestra la banda a 1040 cm^{-1} atribuida a la presencia de grupos sulfónicos, lo que demuestra que la técnica de sulfonación fue efectiva. Al igual que en el espectro de la resina sulfonada de la **Figura 3.41 a)**, la banda a $2350-2400\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a la interferencia del CO_2 gaseoso.

III.B.1.2 Determinación de la composición elemental por EDX

Se realizaron espectros de dispersión de rayos X (EDX), del carbón C200P7 y $\text{C200P7-H}_2\text{SO}_4$ para determinar la composición de elementos de los mismos y si aumentaba el contenido de azufre de las muestras sulfonadas.

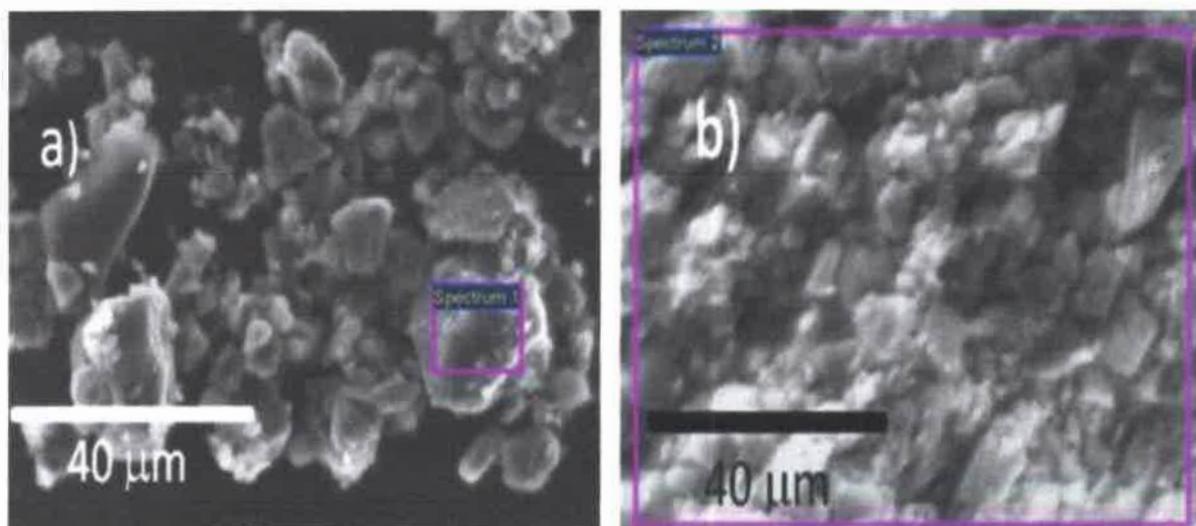


Figura 3.42: Imagen SEM y mapeo del análisis elemental de a) C200P7y b) C200P7- H_2SO_4 .

En la **Figura 3.42 a) y b)**, se muestran las imágenes SEM de C200P7 y C200P7-H₂SO₄, en el recuadro está representada el área utilizada para el análisis EDX. La **Tabla 3.24** muestra los resultados del análisis elemental de las muestras.

Tabla 3.24: Análisis elemental por EDX de C200P7 y C200P7-H₂SO₄.

Muestra	Elemento	% Atómico
C200P7	C	74,41
	O	24,94
	Na	0,08
	S	0,00
C200P7-H₂SO₄	C	88,08
	O	9,14
	Na	0,00
	S	1,21

Los resultados indican la presencia de C, O y Na en C200P7. Estos tres elementos eran esperados teniendo en cuenta la composición del carbón, debido a la presencia de grupos oxidados y del Na₂CO₃ utilizado durante la síntesis para contrarrestar los grupos aniónicos. El sodio desaparece en el material sulfonado ya que todos los grupos ácidos se convierten de sal sódica en forma de ácido por el ácido sulfúrico concentrado. En el catalizador C200P7-H₂SO₄, el análisis por EDX muestra la presencia de S confirmando el éxito del proceso de sulfonación.

III.B.1.3 Determinación de grupos superficiales por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

A partir del estudio por espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), se determinó que grupos funcionales genera la reacción de sulfonación con ácido sulfúrico en la superficie del carbón C200P7 sulfonado. Los resultados están representados en la **Figura 3.43**.

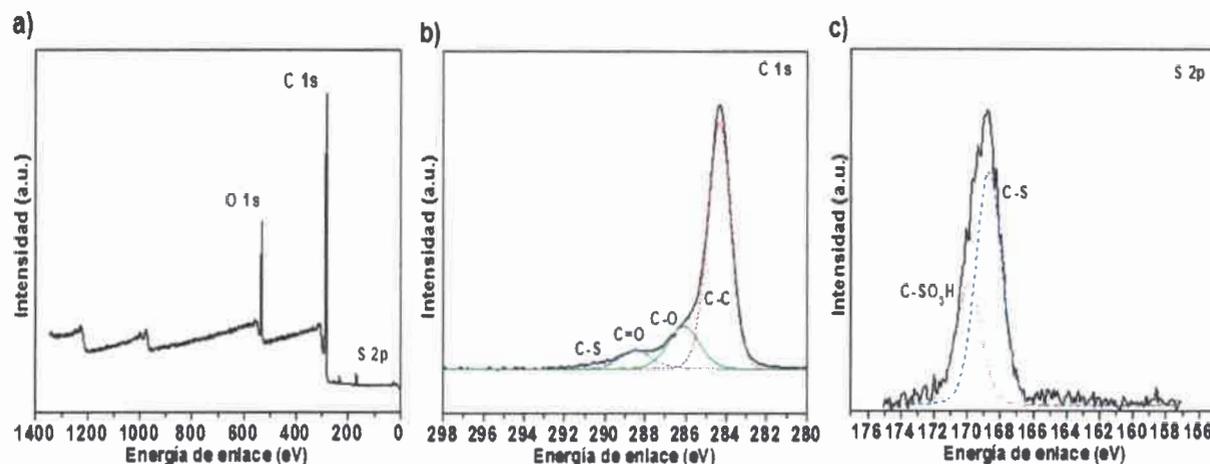


Figura 3.43: a) Espectro del análisis elemental general por XPS, b) pico C 1s en alta resolución y c) pico S 2p en alta resolución del catalizador C200P7-H₂SO₄ respectivamente.

La **Figura 3.43** muestra los espectros de XPS para el catalizador C200P7-H₂SO₄. Tres señales se pueden observar claramente a una energía de enlace de 168 eV, 284 eV y 530 eV correspondiente a S 2p, C 1s y O 1s, respectivamente. La deconvolución de la banda de C 1s, (**Figura 3.43 b**), da como resultado cuatro bandas a una energía de enlace de 290,4 eV, 288,4 eV, 286,1 eV y 284,3 eV, correspondiente a los enlaces C-S, C=O, C-O, y C-C, respectivamente. Estos resultados confirman la presencia de los grupos sulfónicos, carboxílicos y fenólicos. En el caso de la señal S 2p, dos bandas se observan a una energía de enlace de 168,6 eV y 169,9 eV, correspondiente a los enlaces C-SO₃H y C-S, respectivamente; estas señales confirman la funcionalización con éxito de la superficie de carbón con grupos sulfónicos (**Figura 3.43 c**).

III.B.1.4 Determinación del contenido de grupos ácidos de los catalizadores CxP7 por titulación de Boehm

Se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales, antes y después del proceso de sulfonación, de las muestras CxP7 y de la resina C200P7, es decir antes de la carbonización, a través de la titulación descrita en la sección II.11.3. Los valores están representados en la **Tabla 3.25**.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Tabla 3.25: Determinación del contenido de grupos ácidos superficiales de los distintos estados de la muestra C200P7 y de los carbones sulfonados CxP7, a través del método de Boehm modificado.

Muestra	Fenol (mmol/g)	Lactona (mmol/g)	Carboxílico (mmol/g)	Sulfónico (mmol/g)	Total (mmol/g catalizador)
Resina C200P7	0,34	0,00	0,48	0,00	0,82
C200P7	0,00	0,00	0,71	0,00	0,71
Resina C200P7-H ₂ SO ₄	1,91	0,00	1,51	2,67	6,09
C200P7-H ₂ SO ₄	0,48	0,00	0,26	0,39	1,12
C200P7-H ₂ SO ₄ -fumante	0,00	0,00	0,33	0,45	0,78
C200P7-ClSO ₃ /H ₂ SO ₄	0,00	0,00	0,43	0,58	1,01
C100P7-H ₂ SO ₄	0,46	0,00	0,40	0,35	1,22
C300P7-H ₂ SO ₄	0,00	0,00	0,61	0,49	1,10
C400P7-H ₂ SO ₄	0,00	0,00	0,47	0,40	0,87
C500P7-H ₂ SO ₄	0,00	0,00	0,89	0,38	1,27

La Tabla 3.25 muestra el contenido de grupos ácidos en diferentes materiales porosos sintetizados y para C200P7, en donde el análisis se realiza antes y después de la sulfonación y para su resina precursora. La resina del carbón C200P7 contiene solamente grupos fenólicos y carboxílicos y el carbón C200P7 no sulfonado sólo contiene grupos carboxílicos. Los resultados indican que algunos de los grupos fenólicos durante la pirólisis se transforman en grupos carboxílicos y otros se pierden. El proceso de sulfonación en C200P7 y C100P7 usando H₂SO₄, parece no sólo generar grupos sulfónicos sino también aumentar la cantidad de grupos oxidados tales como los grupos fenólicos. Las otras técnicas de sulfonación en este carbón aumentan la cantidad de ácido carboxílico, probablemente debido al efecto oxidante del agente de sulfonación (H₂SO₄-fumante y ClSO₃/H₂SO₄). Los resultados muestran que el uso de ClSO₃/H₂SO₄ como agente de sulfonación en C200P7, produce en el carbón una incorporación de una mayor cantidad de grupos sulfónicos. Por otro lado, la resina C200P7 sulfonada con H₂SO₄ durante 8 h a una temperatura de 80 °C, presenta el mayor contenido de grupos sulfónicos. Esto es razonable ya que la resina está compuesta principalmente de restos fenólicos y fenil éter que son más reactivos frente a sulfonación de anillos aromáticos en los dominios de grafito del carbón [132].

En la sección III.A.1.1.2 se procedió a moler los carbones y tamizarlos a un tamaño de partícula entre 0,149 a 0,210 mm con el fin de aumentar la superficie externa por partícula para

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

generar mayores sitios de anclaje de grupos sulfónicos en el proceso de sulfonación. Se realizó un estudio a través de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno del carbón C200P7 en condiciones normales y del C200P7 de tamaño de partícula en el rango de tamaño descrito anteriormente. Se demostró que el proceso de molienda y tamizado no produce cambios en la micro y mesoporosidad de los carbones. En este capítulo se procedió a sulfonar dichos carbones con el fin de comprobar el efecto que produce aumentar la superficie externa de las partículas en los mismos. En la **Tabla 3.26** se compara el contenido de grupos ácidos de los carbones CxP7 y CxP7 molidos y tamizados a un tamaño de partícula constante, luego de ser sometidos a la técnica que emplea H_2SO_4 como agente sulfonante. A los carbones sulfonados sometidos previamente a un proceso de molienda y tamizado los llamaremos CxP7T- H_2SO_4 .

Tabla 3.26: Contenido de grupos ácidos en los catalizadores CxP7- H_2SO_4 y CxP7T- H_2SO_4 .

Catalizador	Fenol (mmol/g)	Lactona (mmol/g)	Carboxílico (mmol/g)	Sulfónico (mmol/g)	Total (mmol/g catalizador)
C100P7- H_2SO_4	0,46	0,00	0,40	0,35	1,22
C200P7- H_2SO_4	0,48	0,00	0,26	0,39	1,12
C300P7- H_2SO_4	0,00	0,00	0,61	0,49	1,10
C400P7- H_2SO_4	0,00	0,00	0,47	0,40	0,87
C500P7- H_2SO_4	0,00	0,00	0,89	0,38	1,27
C100P7T- H_2SO_4	0,31	0,00	0,33	0,98	1,62
C200P7T- H_2SO_4	0,29	0,00	0,23	1,06	1,58
C300P7T- H_2SO_4	0,00	0,00	0,51	1,10	1,61
C400P7T- H_2SO_4	0,00	0,00	0,40	0,52	0,92
C500P7T- H_2SO_4	0,00	0,00	0,74	0,43	1,17

Los resultados de la **Tabla 3.26** muestran que aplicando una etapa de tamizado antes del proceso de sulfonación provoca un efecto drástico en la cantidad de grupos funcionales superficiales incorporados al carbono. Mientras que el contenido de grupos sulfónicos aumenta, tanto los grupos fenólicos y grupos carboxílicos disminuyen. La reducción del tamaño de partícula mejora el contacto entre la superficie del carbón y el H_2SO_4 , y aumenta la eficacia del proceso de sulfonación. Como se puede observar los catalizadores con el más alto contenido sulfónico son C200P7T- H_2SO_4 y C300P7T- H_2SO_4 . Debido a este resultado, todos los carbones sintetizados fueron molidos y tamizados a un tamaño de partícula constante (0,149- 0,210 mm) antes de ser sometidos al proceso de sulfonación, y además, como el proceso de tamizado y molienda no genera cambios en las propiedades texturales, solamente aumenta la superficie externa de la

partícula, la nomenclatura de los mismos no fue modificada. La modificación aplicada a la técnica de Boehm para determinar el contenido de grupos sulfónicos fue correcta y la misma fue desarrollada por primera vez en nuestro laboratorio [133].

III.B.1.5 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores a partir de CxP7

Las propiedades texturales de los catalizadores y carbones se evaluaron mediante mediciones de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las muestras sulfonadas se desgasificaron previamente durante 8 h a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La **Figura 3.44** muestra las isotermas de los carbones CxP7 comparadas con la de los catalizadores CxP7T-H₂SO₄.

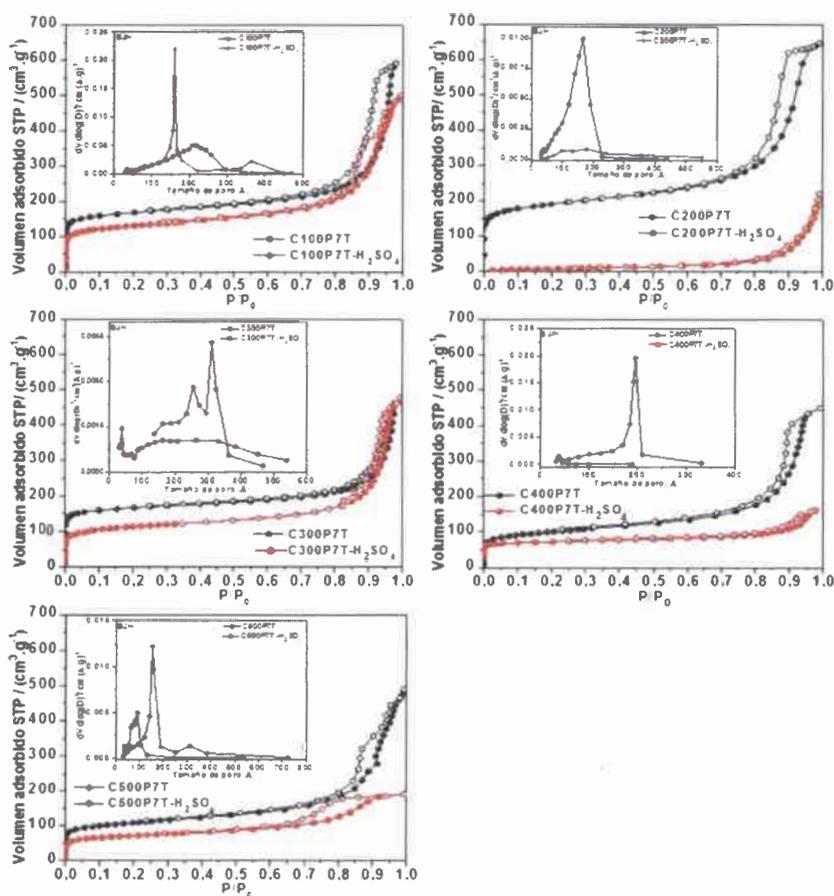


Figura 3.44: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y distribución de tamaño de poro calculada por BJH de los carbones CxP7T y los catalizadores CxP7T-H₂SO₄.

En la **Figura 3.44**, se puede observar que el proceso de sulfonación disminuye la capacidad de adsorción de nitrógeno de los carbones en todos los casos. Es probable que el proceso de sulfonación produzca la corrosión y el colapso de las paredes de microporos, generando una disminución de la porosidad. El efecto es más notable es el caso del catalizador C200P7T-H₂SO₄, lo que implica que el proceso de sulfonación está afectando no sólo la microporosidad sino también la mesoporosidad de este carbón. Una mirada más cercana a la distribución de tamaño de poro (insertas en cada gráfico de la **Figura 3.44**) sugieren que la sulfonación afecta principalmente a los poros más grandes de aproximadamente 20 nm de la muestra original, los cuales desaparecen después del tratamiento de funcionalización. Parámetros texturales de CxP7T y CxP7T- H₂SO₄ se enumeran en la **Tabla 3.27**.

Tabla 3.27: Propiedades texturales de CxP7T y CxP7T- H₂SO₄

Muestra	S _{BET} ^a (m ² /g)	V ₀ ^b (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _t ^c (cm ³ /g)	D _p ^d (nm)
C100P7T	630	0,25	0,67	0,92	21
C100P7T-H ₂ SO ₄	470	0,19	0,58	0,77	16
C200P7T	695	0,33	0,67	1,00	18
C200P7T-H ₂ SO ₄	140	0,00	0,34	0,34	17
C300P7T	630	0,27	0,44	0,71	4
C300P7T-H ₂ SO ₄	405	0,19	0,55	0,74	3
C400P7T	360	0,14	0,56	0,70	20
C400P7T-H ₂ SO ₄	275	0,11	0,14	0,25	4
C500P7T	395	0,16	0,60	0,76	15
C500P7T-H ₂ SO ₄	255	0,11	0,19	0,30	9

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b Determinado por Dubinin-Radushkevich, ^c Volumen adsorbido a P/P₀ de 0,98, ^d Determinado por el método BJH.

Los datos de la **Tabla 3.27** confirman lo predicho del análisis de las isoterma. En todos los casos se observa disminución de la S_{BET} y del tamaño de poro de los carbones después de ser sometidos al proceso de sulfonación. También se puede concluir que el proceso de molienda y tamizado de los carbones precursores no producen cambios en las propiedades texturales en los mismos, ya que los parámetros son los mismos que los representados en la **Tabla 3.2** de la Sección III.A.1.1.2.

III.B.1.6 Estabilidad térmica de los grupos sulfónicos en CxP7 sulfonados

Se estudió la estabilidad térmica de los grupos sulfónicos superficiales en el carbón C200P7T sulfonado por termogravimetría. En la **Figura 3.45** se muestra el termograma del catalizador.

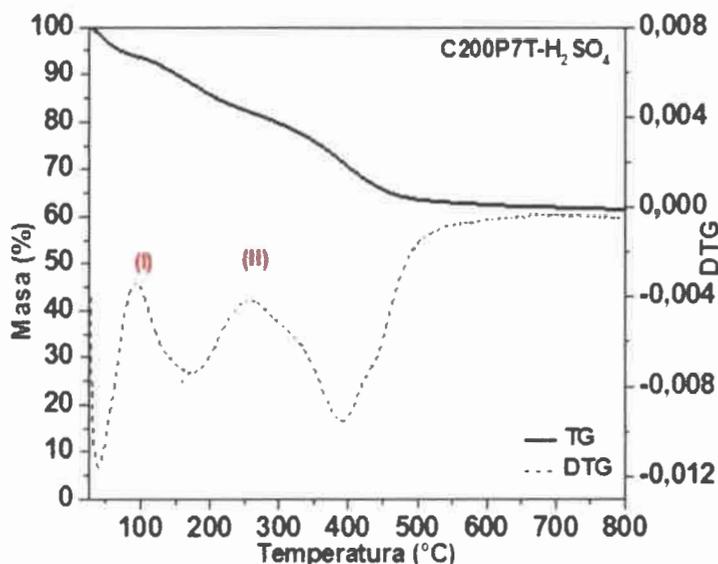


Figura 3.45: Análisis termogravimétrico del catalizador C200P7T-H₂SO₄.

En la **Figura 3.45** se muestra el análisis termogravimétrico del catalizador realizado en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de barrido de 10 °C/min. Los resultados están expresados en porcentaje de pérdida de masa y su derivada DTG en función de la temperatura, la que varía desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C.

A través de este estudio se determinó que la pérdida de masa en el catalizador es de 35 % aproximadamente. Si analizamos la derivada podemos diferenciar dos zonas, la primera hasta los 150 °C atribuida a la pérdida de humedad en el catalizador, y la segunda desde los 150 °C hasta los 400 °C, que corresponde a la descomposición térmica de los grupos sulfónicos. Este estudio es relevante ya que en la transesterificación ácida se puede trabajar en algunos casos hasta temperaturas de 150 °C. Por lo tanto, es de importancia que los catalizadores estén dotados de una adecuada estabilidad térmica en sus centros activos.

III.B.2 Sulfonación de los carbones C200SPx

Se realizó la sulfonación de los carbones C200SPx mediante la técnica descrita en la sección II.10.1 utilizando únicamente H_2SO_4 como agente sulfonante y se determinó el número total de sitios ácidos y el contenido de grupos sulfónicos de los mismos.

III.B.2.1 Determinación de la composición elemental por EDX

Se realizó un espectro de dispersión de rayos X (EDX), del carbón C200SP_{0,43} y del catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄. Se eligió este catalizador para realizar el análisis debido a que su carbón precursor fue el que presentó mejores propiedades texturales y de difusión. Del análisis de las imágenes SEM del mapeo elemental del mismo, mostrado en la **Figura 3.46**, se obtuvo la composición elemental, cuyos valores están representados en la **Tabla 3.28**.

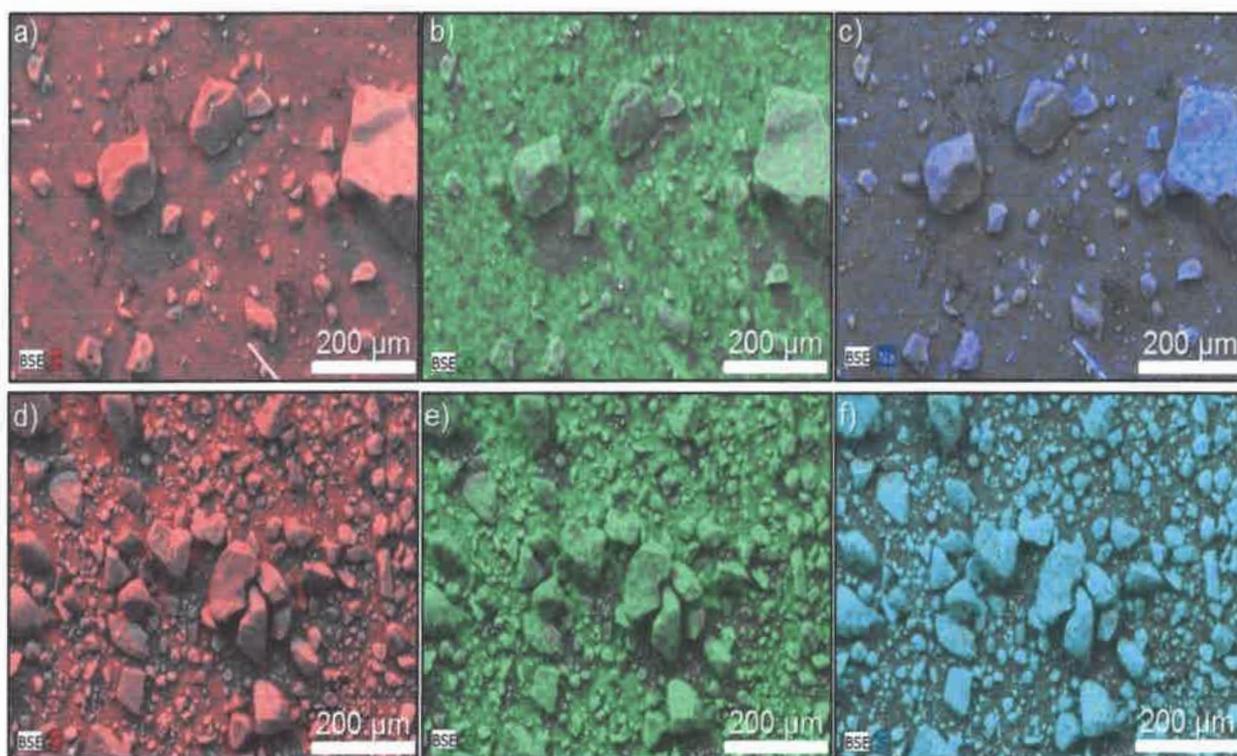


Figura 3.46: Imagen SEM y mapeo del análisis elemental de C200SP_{0,43} (a, b y c) y de C200SP_{0,43}-H₂SO₄ (d, e y f).

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Tabla 3.28: Análisis elemental por EDX de C200SP_{0,43} y C200SP_{0,43}-H₂SO₄.

Muestra	Elemento	% Atómico
C200SP _{0,43}	C	88,71
	O	10,92
	Na	0,17
	S	0,00
C200SP _{0,43} -H ₂ SO ₄	C	86,57
	O	12,68
	Na	0,00
	S	0,69

Los resultados expresados en la **Figura 3.46** y en la **Tabla 3.28**, muestran la presencia de C, O y Na en C200SP_{0,43}. La presencia de Na se debe a Na₂CO₃ utilizado durante la síntesis para contrarrestar los grupos aniónicos, que desaparece en el material sulfonado ya que todos los grupos con contraiones Na se convierten en ácidos por el ácido sulfúrico concentrado. En el catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄, el análisis muestra la aparición de S, confirmando el éxito del proceso de sulfonación.

III.B.2.2 Determinación de grupos superficiales por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

Se determinó por XPS los grupos funcionales generados en la reacción de sulfonación con ácido sulfúrico en la superficie del carbón C200SP_{0,43} sulfonado. Los espectros se muestran en la **Figura 3.47**.

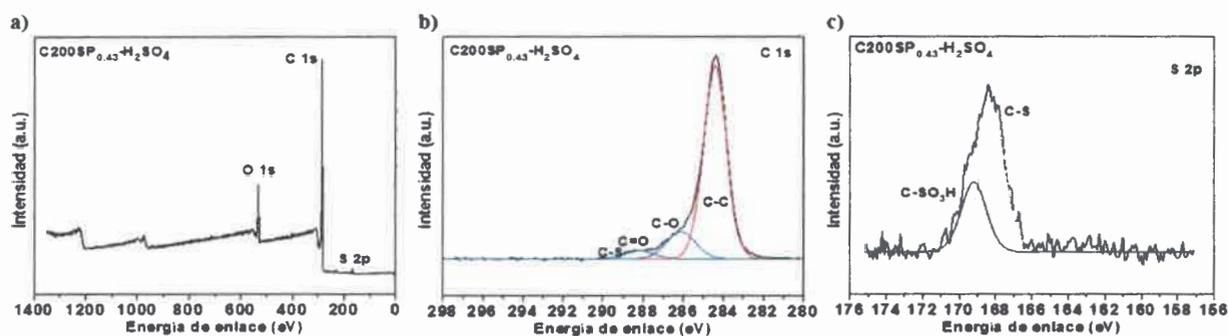


Figura 3.47: a) Espectro del análisis elemental general por XPS, b) pico C 1s en alta resolución y c) pico S 2p en alta resolución del catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ respectivamente.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

La **Figura 3.47 a)** muestra el espectro general del catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄, en donde tres señales se pueden observar a una energía de enlace de 168 eV, 284 eV y 530 eV correspondiente a S 2p, C 1s y 1s O, respectivamente. La deconvolución de la banda del C 1s, (**Figura 3.47 b)**, arroja tres bandas a una energía de enlace de 290,4 eV, 288,4 eV, 286,1 eV y 284,3 eV, correspondiente a los enlaces C-S, C=O, C-O, y C-C, respectivamente. Los resultados confirman la presencia de los grupos sulfónicos, carboxílicos y fenólicos. Del análisis de la señal S 2p con alta resolución, se pueden observar dos bandas a una energía de enlace de 168,6 eV y 169,9 eV, correspondiente a los enlaces C-S y C-SO₃H. Estas señales confirman la funcionalización con éxito de la superficie de carbón con grupos sulfónicos (**Figura 3.47 c)**.

III.B.2.3 Determinación del contenido de grupos ácidos de los catalizadores C200SPx por titulación de Boehm

Se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales después del proceso de sulfonación de los carbones C200SPx a través de la titulación descrita en la sección II.11.3. Los valores están representados en la **Tabla 3.29**.

Tabla 3.29: Contenido de grupos ácidos superficiales de los catalizadores a partir de C200SPx después del proceso de sulfonación.

Catalizador	Fenol (mmol/g)	Lactona (mmol/g)	Carboxílico (mmol/g)	Sulfónico (mmol/g)	Total (mmol/g catalizador)
C200SP _{0,43} -H ₂ SO ₄	0,89	0,00	0,31	0,71	1,91
C200SP _{1,28} -H ₂ SO ₄	0,25	0,00	0,29	1,31	1,86
C200SP _{3,85} -H ₂ SO ₄	0,18	0,00	1,35	0,60	2,13

Los resultados muestran que el proceso de sulfonación aplicado a los carbones, produce la sulfonación de la superficie activa de los mismos, lo que indica que la técnica empleada es útil para este propósito, siendo el catalizador a partir del carbón C200SP_{1,28} el que presenta mayor contenido de grupos sulfónicos.

III.B.2.4 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores a partir de C200SPx

La porosidad de los catalizadores y carbones se estudiaron mediante el análisis de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. Los carbones sulfonados se desgasificaron

previamente durante 8 h a 100 °C. En la **Figura 3.48** se representan las isothermas de los carbones C200SPx comparadas con la de los catalizadores C200SPx-H₂SO₄.

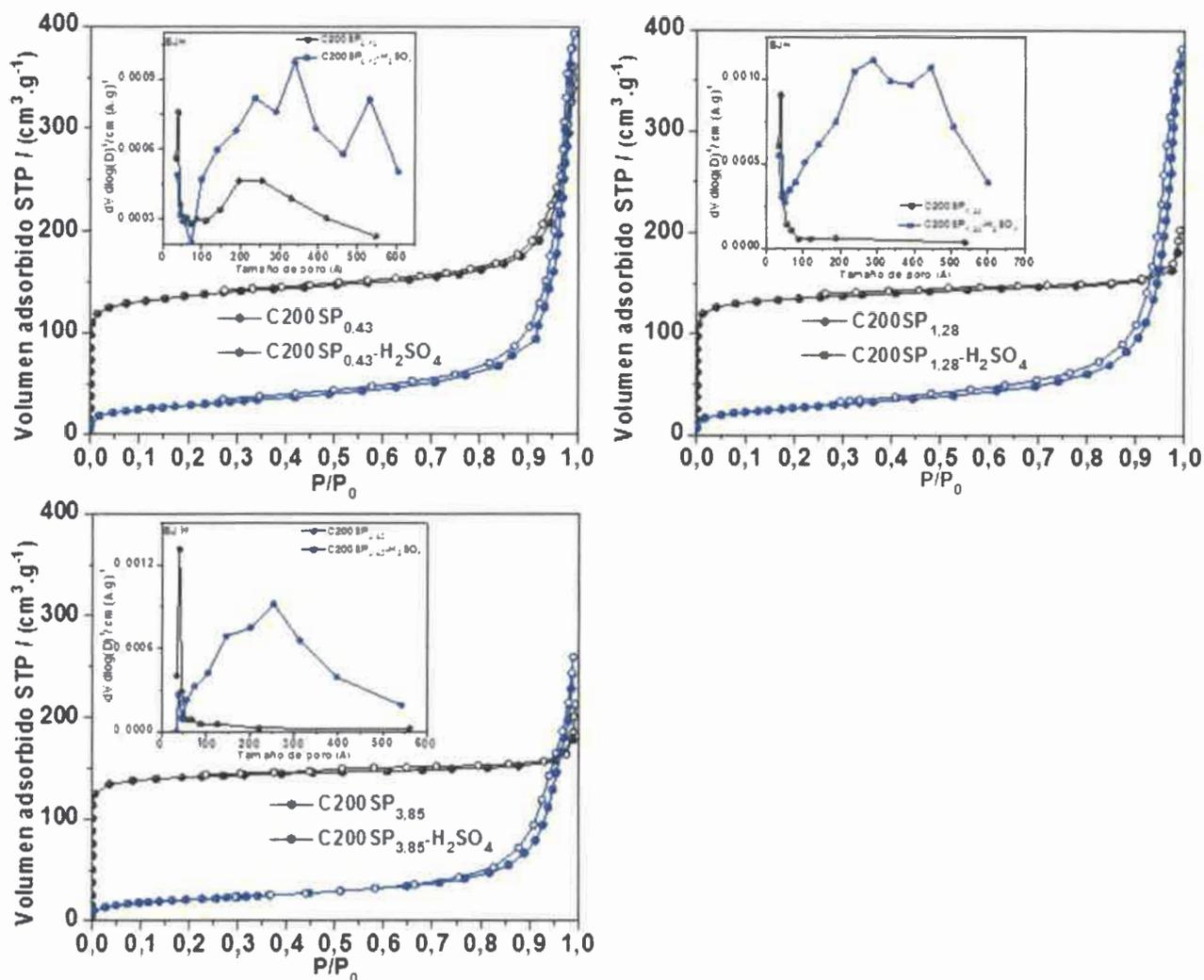


Figura 3.48: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y distribución de tamaño de poro calculada por BJH de los carbones C200SPx y los catalizadores C200SPx-H₂SO₄.

Del análisis de las isothermas de la **Figura 3.48**, podemos afirmar que el proceso de sulfonación disminuye la capacidad de adsorción de nitrógeno de los carbones en todos los casos. Además, se puede apreciar en los tres casos, una variación entre las curvas de distribución de tamaño de poro entre los carbones y los catalizadores. En estos últimos, se observa una mayor distribución

de mesoporos, este efecto se debe a que el proceso de sulfonación produce en este tipo de carbones, la corrosión y el colapso de las paredes de microporos, generando mesoporos, caso contrario a lo estudiado en los carbones CxP7. Los parámetros texturales de C200SPx y C200SPx- H₂SO₄ se representan en la **Tabla 3.30**.

Tabla 3.30: Propiedades texturales de C200SPx y C200SPx- H₂SO₄.

Muestra	S _{BET} ^a (m ² /g)	V ₀ ^b (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _t ^c (cm ³ /g)	D _p ^d (nm)
C200SP _{0,43}	515	0,204	0,328	0,532	4
C200SP _{0,43} -H ₂ SO ₄	100	0,038	0,570	0,608	34
C200SP _{1,28}	513	0,208	0,106	0,314	4
C200SP _{1,28} -H ₂ SO ₄	95	0,038	0,550	0,589	30
C200SP _{3,85}	536	0,222	0,107	0,329	4
C200SP _{3,85} -H ₂ SO ₄	405	0,190	0,550	0,740	30

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b Determinado por Dubinin-Radushkevich, ^c Volumen adsorbido a P/P₀ de 0,98, ^d Determinado por el método BJH.

Con los datos representados en la tabla, podemos afirmar lo visto anteriormente en los gráficos de la distribución de tamaño de poro de los materiales. El tamaño de mesoporo varía de un valor de 4 nm en el carbón a 30 nm en el catalizador. Con esta experiencia podemos concluir que la densidad del carbón es importante en cuanto a la reacción con el ácido sulfúrico, ya que la reacción puede producir cambios en la porosidad, debido a la corrosión y el colapso de poros.

III.B.2.5 Estabilidad térmica de los grupos sulfónicos en C200SPx sulfonados

Se estudió la estabilidad térmica de los grupos sulfónicos superficiales en el catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ por termogravimetría. En la **Figura 3.49** se muestra el termograma del catalizador.

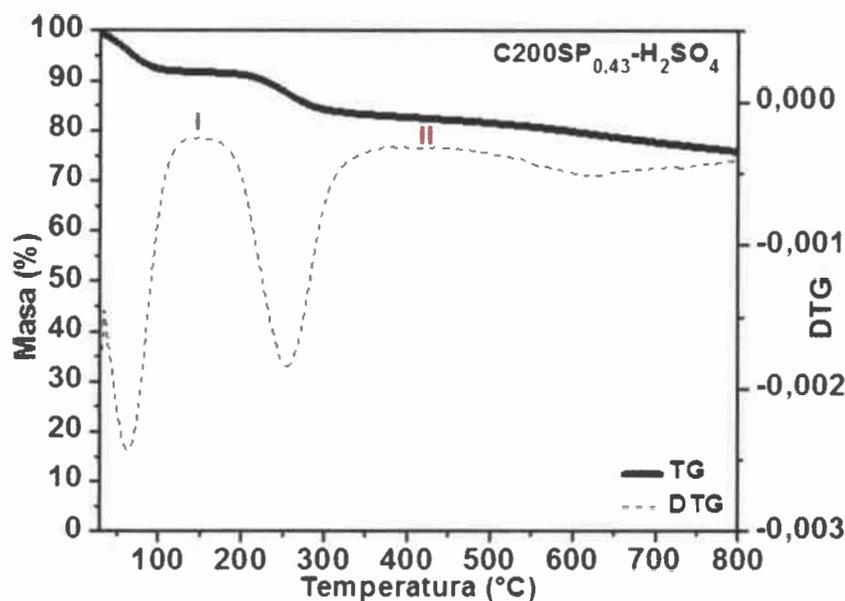


Figura 3.49: Termograma del catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄.

Los resultados están expresados en porcentaje de pérdida de masa y su derivada DTG en función de la temperatura, la que varía desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C.

La pérdida de masa en el catalizador es de 20 % aproximadamente, atribuida a la pérdida de humedad en el catalizador (hasta los 150 °C), y a la descomposición térmica de los grupos sulfónicos (desde los 150 °C a los 400 °C). Comparando con el estudio termogravimétrico realizado al catalizador a partir del carbón C200P7, podemos afirmar que la temperatura de degradación de los grupos sulfónicos es la misma en los dos catalizadores.

III.B.3 Sulfonación de los carbones C200Bx

Se realizó la sulfonación de los carbones C200Bx mediante la técnica descrita en la sección II.10.1 utilizando únicamente H₂SO₄ como agente sulfonante y se determinó el número total de sitios ácidos y el contenido de grupos sulfónicos de las mismos.

III.B.3.1 Determinación de grupos superficiales por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

A partir del estudio por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS), se determinó los grupos funcionales generados en la reacción de sulfonación con ácido sulfúrico en la superficie del carbón C200B_{0,03} sulfonado. Los resultados están representados en la **Figura 3.50**.

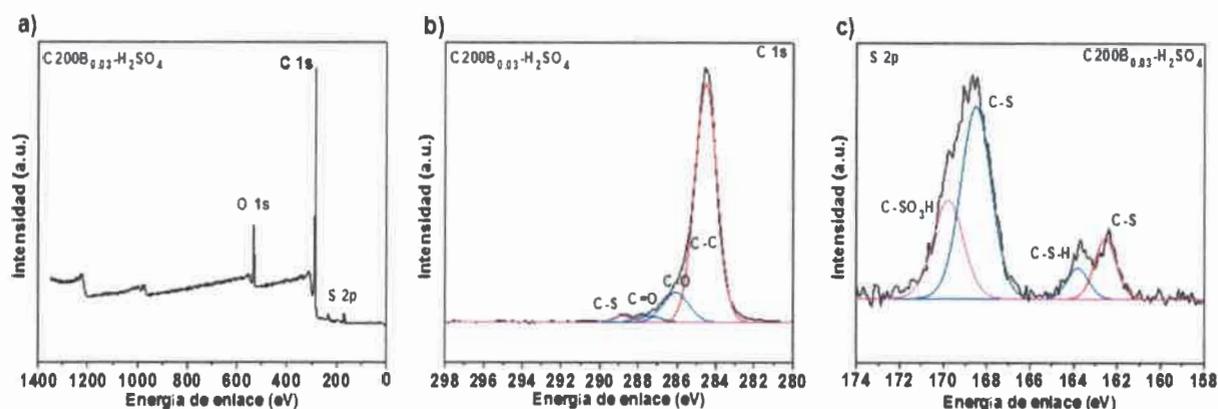


Figura 3.50: a) Espectro del análisis elemental general por XPS, b) pico C 1s en alta resolución y c) pico S 2p en alta resolución del catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ respectivamente.

En el espectro general (**Figura 3.50 a**) se pueden apreciar cuatro señales a una energía de enlace de 168 eV, 250 eV, 284 eV y 530 eV, las dos primeras corresponden a S 2p, la tercera a C 1s y la última O 1s. La deconvolución de la banda del C 1s, (**Figura 3.50 b**), da como resultado cuatro bandas a una energía de enlace de 290,4 eV, 288,4 eV, 286,1 eV y 284,3 eV, correspondiente a los enlaces C-S, C=O, C-O, y C-C, respectivamente. Estos resultados confirman la presencia de los grupos sulfónicos, carboxílicos y fenólicos. En el caso de la señal S 2p, en el primer pico se observan dos bandas a una energía de enlace de 168,6 eV y 169,9 eV, correspondiente a los enlaces C-S y C-SO₃H, respectivamente, mientras que en el segundo pico se observan dos bandas a una energía de enlace de 162 eV y 164 eV, que corresponden a las uniones C-S y C-S-H de grupos tioles. A partir de estas señales podemos confirmar la funcionalización de la superficie del carbón con grupos sulfónicos y grupos tioles (**Figura 3.50 c**). En el próximo capítulo estudiaremos si los grupos tioles tienen influencia en la actividad catalítica

de este tipo de catalizadores en la reacción de esterificación y transesterificación para la síntesis de biodiesel.

III.B.3.2 Determinación del contenido de grupos ácidos de los catalizadores C200Bx por titulación de Boehm

Se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales después del proceso de sulfonación de los carbones C200Bx a través de la titulación descrita en la sección II.11.3. Los valores se muestran en la **Tabla 3.31**.

Tabla 3.31: Contenido de grupos ácidos superficiales de los catalizadores a partir de C200Bx después del proceso de sulfonación.

Catalizador	Fenol (mmol/g)	Lactona (mmol/g)	Carboxílico (mmol/g)	Sulfónico (mmol/g)	Total (mmol/g catalizador)
C200B _{0,03} -H ₂ SO ₄	0,78	0,00	0,28	0,68	1,74
C200B _{0,06} -H ₂ SO ₄	0,23	0,00	0,21	0,45	0,89
C200B _{0,12} -H ₂ SO ₄	0,20	0,00	0,49	0,39	1,08

El proceso de sulfonación aplicado a los carbones, produce la sulfonación de la superficie activa de los mismos, esto se puede apreciar en los datos representados en la **Tabla 3.31**, lo que indica que la técnica empleada es útil para este propósito, siendo el catalizador a partir del carbón C200B_{0,03} el que presenta mayor contenido de grupos sulfónicos.

III.B.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores a partir de C200Bx

Con el fin de conocer las propiedades texturales de los carbones C200Bx después de la reacción de sulfonación, se realizaron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. Los carbones sulfonados se desgasificaron previamente durante 8 h a 100 °C. En la **Figura 3.51** se representan las isotermas de los carbones C200Bx comparadas con la de los catalizadores C200Bx-H₂SO₄.

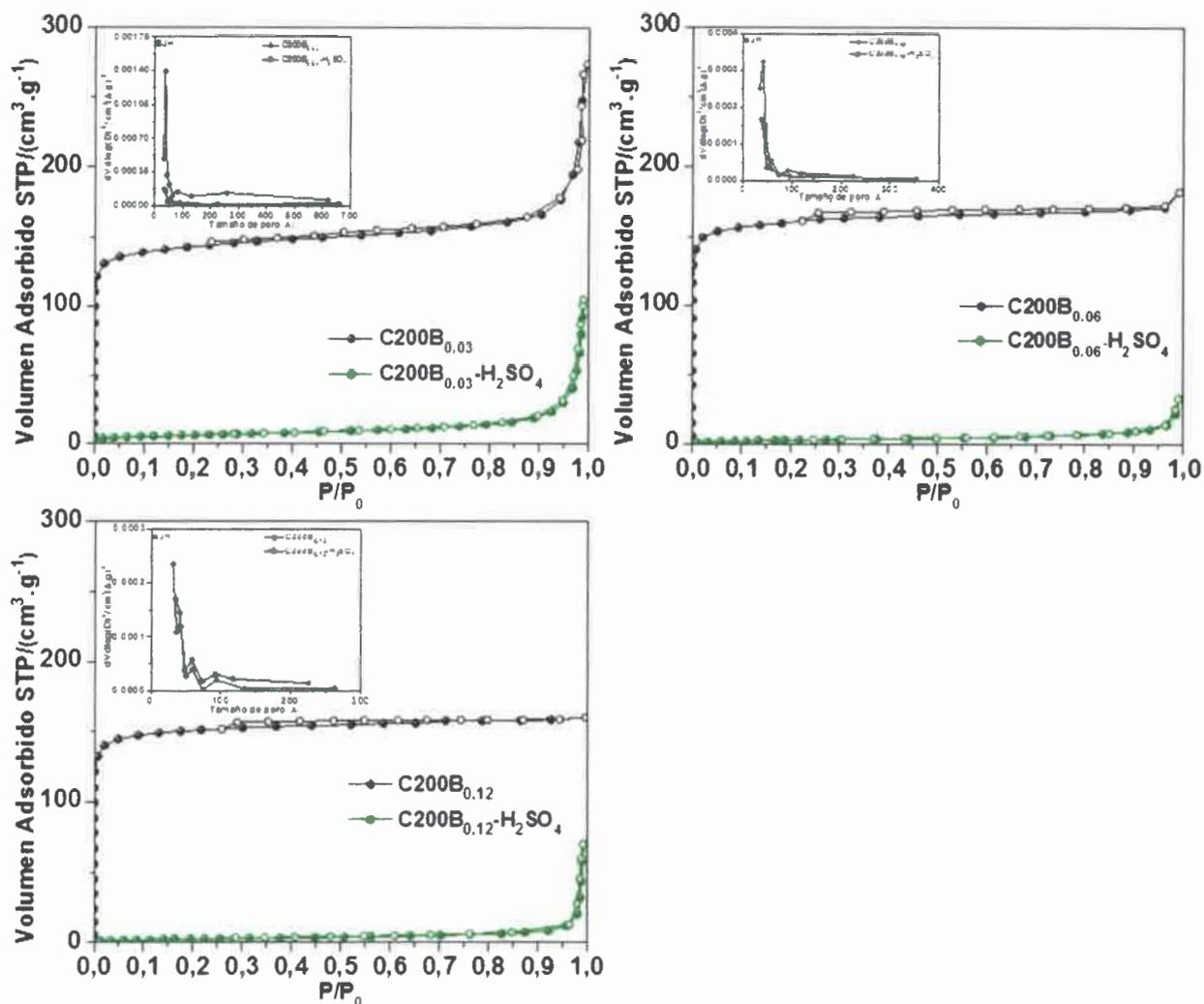


Figura 3.51: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y distribución de tamaño de poro calculada por BJH de los carbones C200Bx y los catalizadores C200Bx-H₂SO₄.

Del análisis de las isothermas de la Figura 3.51, podemos afirmar que el proceso de sulfonación disminuye la capacidad de adsorción de nitrógeno de los carbones en todos los casos. Se observa en los tres casos, una variación mínima entre las curvas de distribución de tamaño de poro entre los carbones y los catalizadores, con la tendencia de llenado de microporos en el caso de los catalizadores. Los parámetros texturales de C200Bx y C200Bx-H₂SO₄ se comparan en la Tabla 3.32.

Tabla 3.32: Parámetros texturales de C200Bx y C200Bx- H₂SO₄

Muestra	S _{BET} ^a (m ² /g)	V ₀ ^b (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _t ^c (cm ³ /g)	D _p ^d (nm)
C200B _{0,03}	535	0,222	0,202	0,424	4
C200B _{0,03} -H ₂ SO ₄	25	0,009	0,152	0,161	4
C200B _{0,06}	645	0,249	0,032	0,281	4
C200B _{0,06} -H ₂ SO ₄	10	0,005	0,047	0,052	4
C200B _{0,12}	590	0,233	0,014	0,247	3
C200B _{0,12} -H ₂ SO ₄	10	0,005	0,110	0,115	4

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b Determinado por Dubinin-Radushkevich, ^c Volumen adsorbido a P/P₀ de 0,98, ^d Determinado por el método BJH.

Con los datos representados en la tabla, podemos afirmar que el tamaño de mesoporo se mantiene constante en el catalizador, lo que indica que no se produce el colapso de poros en los mismos. En los tres catalizadores se observa una disminución brusca en el volumen de microporos comparados con sus carbones precursores, esto se debe a la reacción de sulfonación. En cuanto al volumen de mesoporos la disminución es menos pronunciada, y en el catalizador C200B_{0,06}-H₂SO₄, el volumen aumenta levemente.

III.B.3.4 Estabilidad térmica de los grupos sulfónicos en C200Bx sulfonados

Se estudió la estabilidad térmica de los grupos sulfónicos superficiales en el catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ por termogravimetría. En la **Figura 3.52** se representa dicho análisis.

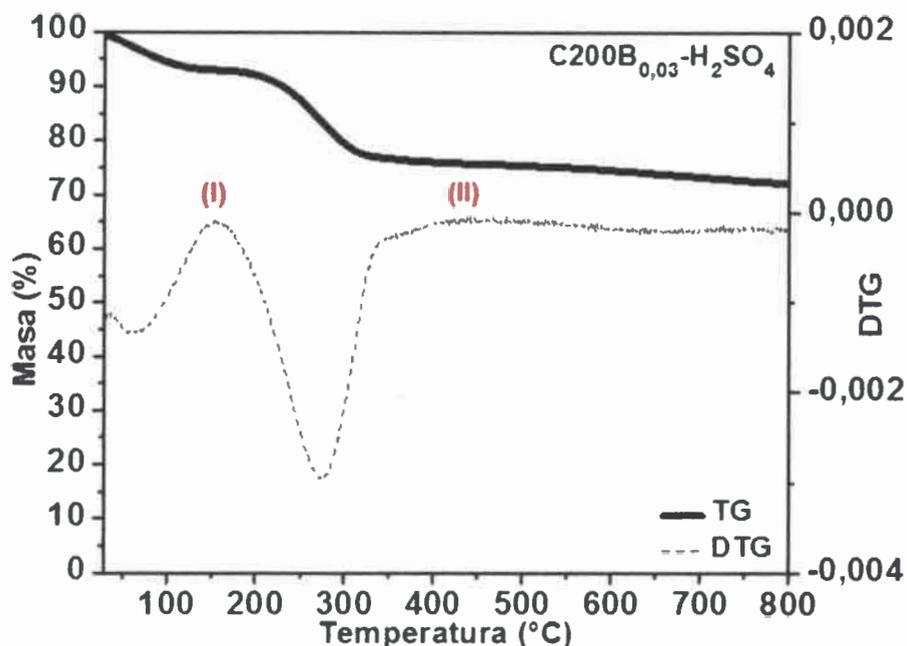


Figura 3.52: Termograma del catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄.

Se puede apreciar una pérdida de masa en el catalizador de aproximadamente un 25 % aproximadamente, atribuida a la pérdida de humedad en el catalizador (hasta los 150 °C), y a la descomposición térmica de los grupos sulfónicos (desde los 150 °C a los 400 °C). Comparando con el estudio termogravimétrico realizado al catalizador a partir del carbón C200P7 y C200SP_{0,43} podemos afirmar que la temperatura de degradación de los grupos sulfónicos es la misma en los dos catalizadores y que el catalizador C200P7-H₂SO₄ presenta la mayor pérdida de masa, debido a que el contenido de grupos sulfónicos determinados por la técnica de Boehm fue mayor, por lo tanto, la degradación térmica de los mismos es mayor.

III.B.4 Sulfonación de los carbones CTFx

Se realizó la sulfonación de los carbones CTF_{3,3}, CTF_{6,3}, y CTF_{8,3} mediante la técnica que utiliza H₂SO₄ descrita en la sección II.10.1, debido a que los dos primeros fueron los que presentaron las mejores propiedades texturales y de difusión, y en el último, para analizar el efecto de la sulfonación en un carbón sintetizado a pH básico. Se determinó el número total de sitios ácidos y el contenido de grupos sulfónicos por titulación de Boehm modificada.

III.B.4.1 Determinación de la composición elemental por EDX

Se realizó un espectro de dispersión de rayos X (EDX) del catalizador CTF_{6,3}-H₂SO₄. Se eligió este catalizador para realizar el análisis debido a que su carbón precursor fue el que presentó mejores propiedades texturales y de difusión. Del análisis de las imágenes SEM del mapeo elemental del mismo, el cual se muestra en la **Figura 3.53**, se obtuvo la composición elemental, dichos valores están representados en la **Tabla 3.33** y se los compara con los datos del carbón CTF_{6,3} obtenidos en la sección III.A.4.1.1.

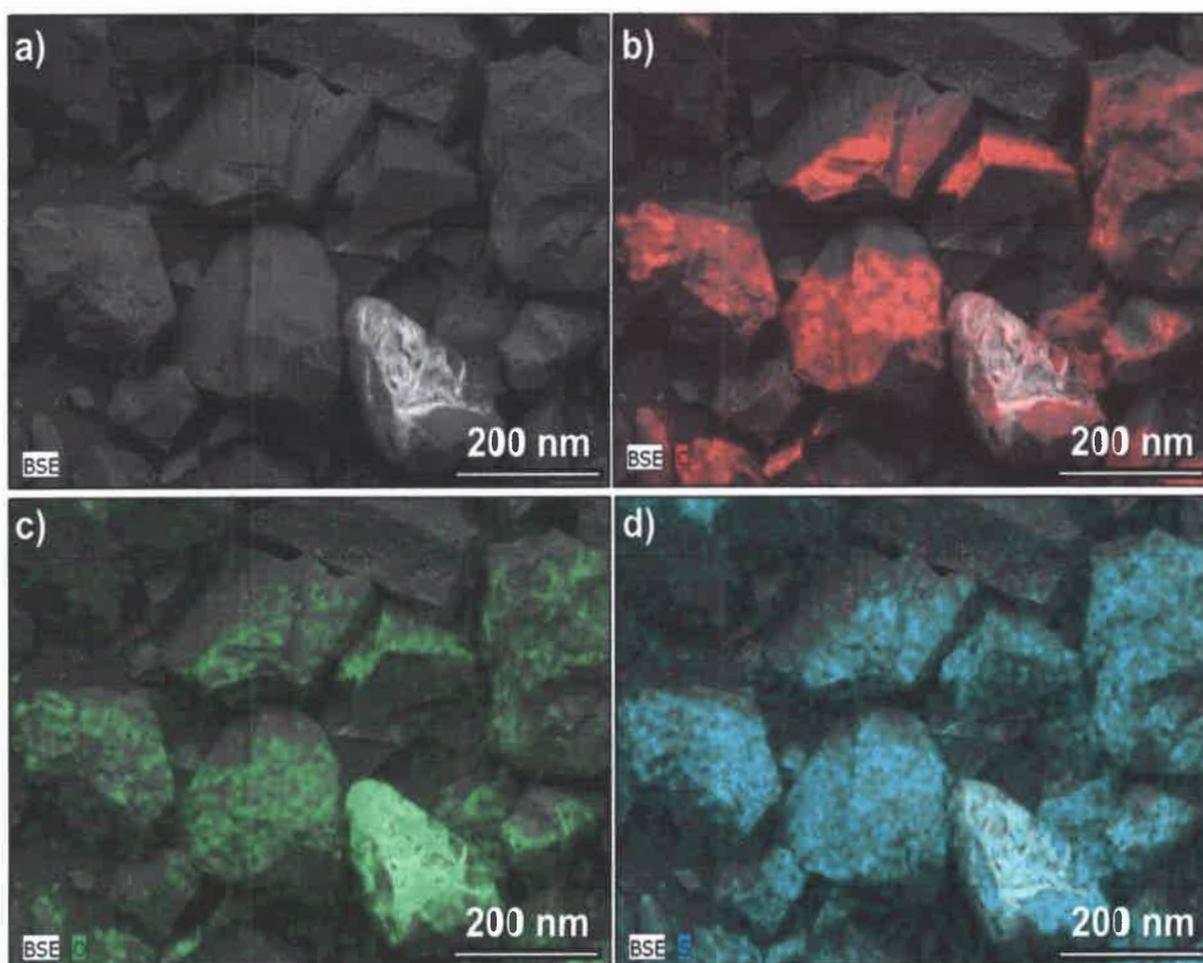


Figura 3.53: Imagen SEM y mapeo del análisis elemental de CTF_{6,3}-H₂SO₄ para a) total, b) C, c) O y d) S.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Tabla 3.33: Análisis elemental por EDX de C200P7 y C200P7-H₂SO₄.

Muestra	Elemento	% Atómico
CTF _{6,3}	C	87,10
	O	9,71
	Na	0,77
	S	1,29
	Fe	0,61
	Ca	0,52
	CTF _{6,3} -H ₂ SO ₄	
	C	87,90
	O	10,60
	Na	0,00
	S	1,50

En el catalizador CTF_{6,3}-H₂SO₄, el análisis por EDX muestra el aumento en el porcentaje atómico de S confirmando el éxito del proceso de sulfonación. Además se observa que después del proceso de lavado al cual se somete al carbón antes de ser sulfonado, se eliminan las impurezas presentes en el mismo, es decir, Na, Fe y Ca. También se observa que el proceso de sulfonación genera oxidación en la superficie del material, lo que se refleja en el aumento del porcentaje atómico del oxígeno en el catalizador.

III.B.4.2 Determinación de grupos ácidos funcionales de los catalizadores a partir de CTFx por titulación de Boehm

Se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales después del proceso de sulfonación de los carbones CTF_{3,3}, CTF_{6,3}, y CTF_{8,3} a través de la titulación descrita en la sección II.11.3. Los valores están representados en la **Tabla 3.34**.

Tabla 3.34: Contenido de grupos ácidos superficiales de los catalizadores a partir de CTFx después del proceso de sulfonación.

Catalizador	Fenol (mmol/g)	Lactona (mmol/g)	Carboxílico (mmol/g)	Sulfónico (mmol/g)	Total (mmol/g catalizador)
CTF _{3,3} -H ₂ SO ₄	0,26	0,00	0,38	0,30	0,94
CTF _{6,3} -H ₂ SO ₄	0,33	0,00	0,53	0,46	1,32
CTF _{8,3} -H ₂ SO ₄	0,36	0,00	0,28	0,22	0,86

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Los resultados muestran que el proceso de sulfonación aplicado, genera grupos sulfónicos anclados en la superficie de los mismos y de esta manera pueden ser estudiados como posibles catalizadores ácidos heterogéneos en la síntesis de biodiesel.

III.B.5 Sulfonación de los carbones CTFux

Se realizó la sulfonación de los carbones CTFuA₂, por ser el carbón que mejor porosidad presentó al ser sintetizado a partir de geles de T-Fu utilizando NaOH como catalizador, y de CTFuB y CTFuC a modo de comparación mediante la técnica que utiliza H₂SO₄ descrita en la sección III.A.10.1. Luego se determinó el número total de sitios ácidos y el contenido de grupos sulfónicos por titulación de Boehm modificada.

III.B.5.1 Determinación de grupos ácidos funcionales de los catalizadores a partir de CTFux por titulación de Boehm

Se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales después del proceso de sulfonación de los carbones CTFuA₂, CTFuB y CTFuC a través de la titulación descrita en la sección II.11.3. Los valores están representados en la **Tabla 3.35**.

Tabla 3.35: Contenido de grupos ácidos superficiales de los catalizadores a partir de CTFux después del proceso de sulfonación.

Catalizadores	Fenol (mmol/g)	Lactona (mmol/g)	Carboxílico (mmol/g)	Sulfónico (mmol/g)	Total (mmol/g catalizador)
CTFuA ₂	0,39	0,00	0,65	0,41	1,43
CTFuB	0,42	0,00	0,57	0,45	1,44
CTFuC	0,40	0,00	0,52	0,39	1,31

Los resultados muestran que el proceso de sulfonación aplicado genera grupos sulfónicos en la superficie de los mismos y pueden ser usados como posibles catalizadores en la síntesis de biodiesel.

III.B.6 Conclusiones

Se estudiaron diversas técnicas para sulfonar los carbones, y de esta manera generar sitios activos para la catálisis. Los agentes sulfonantes utilizados fueron:

- H₂SO₄
- H₂SO₄ fumante
- ClHSO₃/H₂SO₄

Con cualquiera de las técnicas investigadas se logra el objetivo planteado, generando un buen anclaje y disponibilidad de grupos sulfónicos en el catalizador, pero debido a su menor costo de operación, facilidad de la técnica y menor toxicidad, la técnica que utiliza H₂SO₄ sería la más adecuada.

Una etapa previa de tamizado del carbón, a un tamaño de partícula menor y uniforme (0,210-0,149 mm), produce un aumento de la superficie externa del material, lo que genera un aumento del contenido de grupos sulfónicos.

La modificación propuesta en la técnica de Boehm permitió determinar el contenido de grupos ácidos de los catalizadores de una manera sencilla.

Se logró evidenciar el anclaje de grupos sulfónicos en la superficie de los carbones a través de espectroscopia de fotoelectrones (XPS) y EDX. En el análisis XPS del catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ se logró determinar que el proceso de sulfonación en el carbón precursor genera además de grupos sulfónicos, grupos tioles. En el próximo capítulo se evaluará la actividad catalítica del mismo.

Se estudió la estabilidad térmica de los grupos sulfónicos y se determinó que la misma está comprendida entre temperaturas en el rango de 150 a 400 °C dependiendo de la naturaleza del carbón.

CAPITULO III.C
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN: Estudio de la
actividad catalítica en la
síntesis de biodiesel

Capítulo III.C. Resultados y discusión: Estudio de la actividad catalítica en la síntesis de biodiesel

En este capítulo se estudiará la eficiencia catalítica de los catalizadores producidos a lo largo de las experiencias realizadas durante la tesis, para la síntesis de biodiesel a partir de la reacción de esterificación de ácidos libres y por transesterificación de ácidos grasos de aceites vegetales.

III.C.1 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones CxP7

III.C.1.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol

La actividad catalítica de C200P7 y C200P7-H₂SO₄ para la reacción de esterificación de ácido acético con etanol se compara para determinar si los grupos sulfónicos son necesarios para catalizar la reacción. En la **Figura 3.54** se muestra el porcentaje de conversión de ácido acético durante 10 h de reacción, catalizada por C200P7, C200P7-H₂SO₄ y a modo de comparación con los catalizadores comerciales Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄, el cual fue sulfonado en nuestro laboratorio con la técnica descrita en la sección II.10.1.

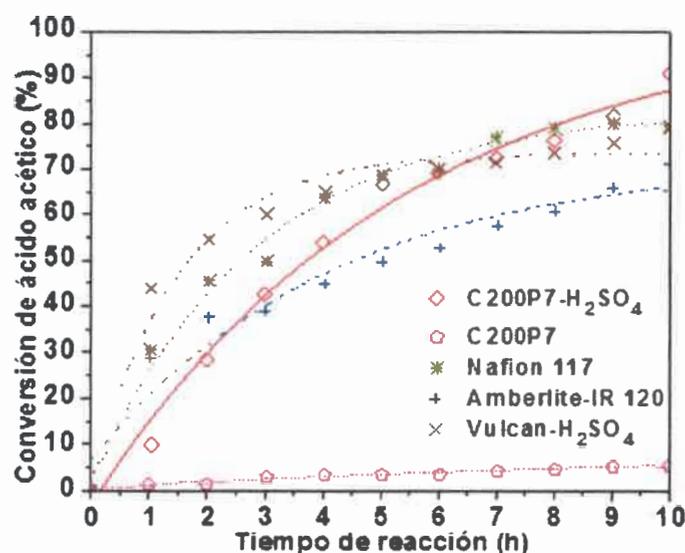


Figura 3.54: Eficiencia catalítica de los catalizadores C200P7-H₂SO₄, Nafion 117, Amberlite-IR 120 y Vulcan-H₂SO₄, y del carbón C200P7 en la reacción de esterificación de ácido acético y etanol a 75 °C durante 10 h de reacción.

Los resultados de la **Figura 3.54** muestran que sólo 5 % de conversión se obtiene utilizando el carbón C200P7, lo que indica que los grupos fenólicos y carboxílicos no son eficaces para catalizar esta reacción. Por otro lado, utilizando el carbón C200P7 sulfonado es posible obtener hasta 90 % de conversión usando las mismas condiciones de reacción. Se probó a modo de comparación, la actividad catalítica de otros catalizadores ácidos: (i) una resina de intercambio catiónico (Amberlite IR-120) y (ii) un copolímero fluorado que lleva grupos sulfónicos (Nafion 117) y el carbón poroso comercial (Vulcan XC-72) sulfonado usando ácido sulfúrico concentrado. Como se puede observar (**Figura 3.54**), todos los materiales sulfonados muestran conversión de ácido acético a acetato de etilo, pero C200P7-H₂SO₄ muestra el valor de conversión más alto a las 10 h de reacción. Los catalizadores Nafion 117, Amberlite IR-120 y Vulcan-H₂SO₄ presentan conversiones más bajas en comparación con C200P7-H₂SO₄.

A continuación, se compararon los diferentes métodos de sulfonación. En la **Figura 3.55** se representa el porcentaje de conversión de ácido acético catalizada por C200P7-H₂SO₄ fumante C200P7-H₂SO₄ y C200P7-HClSO₃/H₂SO₄. También se prueba la resina C200P7-H₂SO₄.

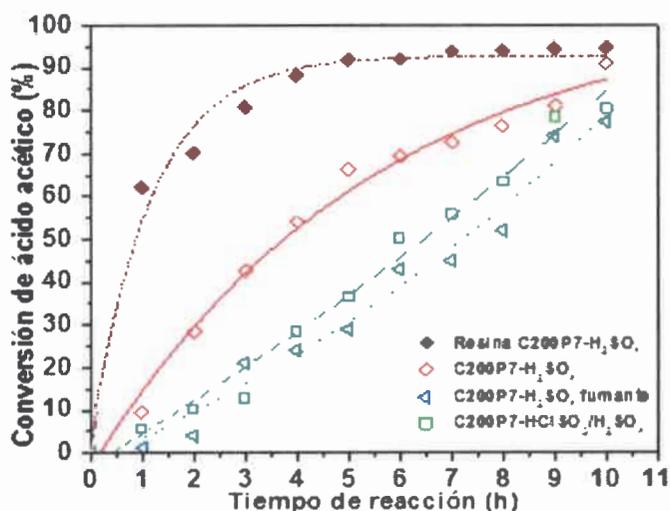


Figura 3.55: Conversión de ácido acético vs tiempo de reacción para resina C200P7-H₂SO₄, C200P7-H₂SO₄ fumante, C200P7-H₂SO₄ y C200P7-HClSO₃/H₂SO₄. Esterificación de ácido acético con etanol a 75 °C, relación molar acido-alcohol (1:10) y usando 0,2 g de catalizador en 10 h de reacción.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Como era de esperarse, la resina C200P7 sulfonada muestra la mejor tasa de conversión, debido a la mayor cantidad de grupos sulfónicos, calculada en la sección III.B.1.4.

Por otro lado, el catalizador C200P7-H₂SO₄ alcanza la misma conversión a las 10 h de reacción. Cabe destacar que C200P7-HClSO₃/H₂SO₄ y C200P7-H₂SO₄ fumante, a pesar de tener un mayor contenido de grupos sulfónicos que otros carbones sulfonados, logran un menor porcentaje de conversión en todos los tiempos de reacción. Este comportamiento puede ser atribuido a la mala difusión interna de los reactivos a los sitios activos. El resultado de este análisis indica que el proceso de sulfonación usando H₂SO₄ a 80 °C produce un mejor catalizador para la esterificación de ácido acético. En este experimento, parece probable que una estructura accesible de microporos y mesoporos produce una mejor difusión interna y una mayor eficiencia de los grupos catalíticos activos.

Por otra parte, si los valores de conversión se dividen por la cantidad de grupos sulfónicos en los materiales, se obtiene la eficiencia catalítica de acuerdo a su contenido de grupos sulfónicos, también llamada con las siglas en inglés (*“Turnover Number”, TON*). En la **Figura 3.56** se representa el porcentaje de conversión de ácido acético de cada grupo sulfónico de la resina C200P7-H₂SO₄, C200P7-H₂SO₄, C200P7-H₂SO₄ fumante, C200P7-HClSO₃/H₂SO₄, Nafion 117, Amberlite IR-120 y Vulcan-H₂SO₄, correspondiente a los 0,2 g utilizados para catalizar la reacción de esterificación.

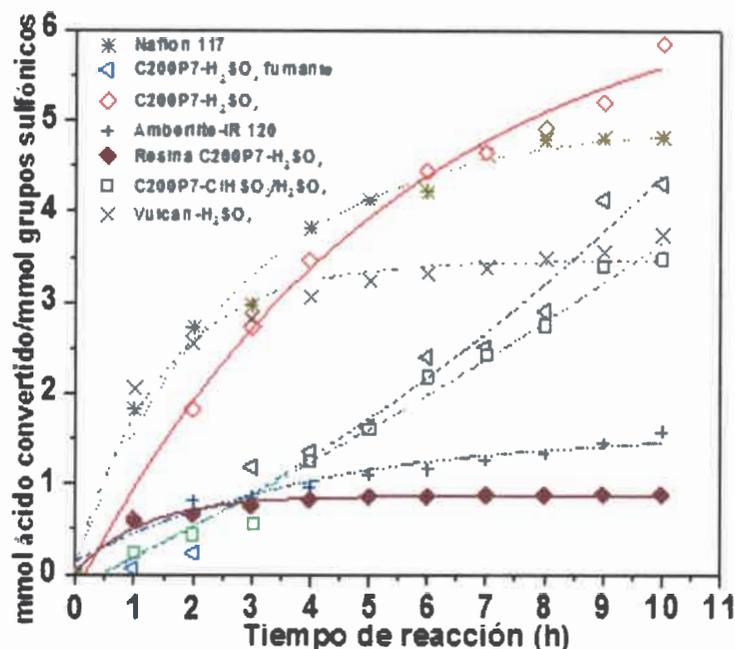


Figura 3.56: Cinética de esterificación: mmol de ácido convertido/mmol de grupos sulfónicos para 0,2 g de catalizador resina C200P7-H₂SO₄, C200P7-H₂SO₄, C200P7-H₂SO₄ fumante, C200P7-CIHSO₃/H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y Vulcan-H₂SO₄, en función del tiempo de reacción.

En la **Figura 3.56** se puede observar que la actividad catalítica de cada grupo sulfónico en C200P7-H₂SO₄ es mayor que en los otros materiales a excepción de Nafion 117 y Vulcan-H₂SO₄. Sin embargo la eficiencia catalítica de acuerdo al contenido de grupos sulfónicos (TON) luego de 6 h para C200P7-H₂SO₄ es mayor que en otros materiales. Es de destacar que la eficiencia catalítica de acuerdo a su contenido de grupos sulfónicos de la resina sulfonada (resina C200P7-H₂SO₄) es bastante baja, lo que sugiere que la naturaleza más hidrófoba de la matriz de carbón, en comparación con la resina fenólica, facilitaría la interacción del grupo -SO₃H con los reactivos o productos aumentando la eficiencia catalítica por contenido de grupos sulfónicos.

Otro parámetro que afecta a la actividad catalítica son las propiedades texturales (porosidad, tamaño de poro, etc.) de los CxP7 sulfonados, que como se demostró anteriormente, pueden ser controlados por la cantidad relativa de concentración de catalizador en la síntesis de la resina

precursora. La actividad catalítica para la esterificación de ácido acético con etanol de los CxP7 sulfonados sintetizados con R/CA a partir de 100 a 500, se muestra en la **Figura 3.57**. Todos los carbones se sulfonaron usando H_2SO_4 a 80°C durante 8 h.

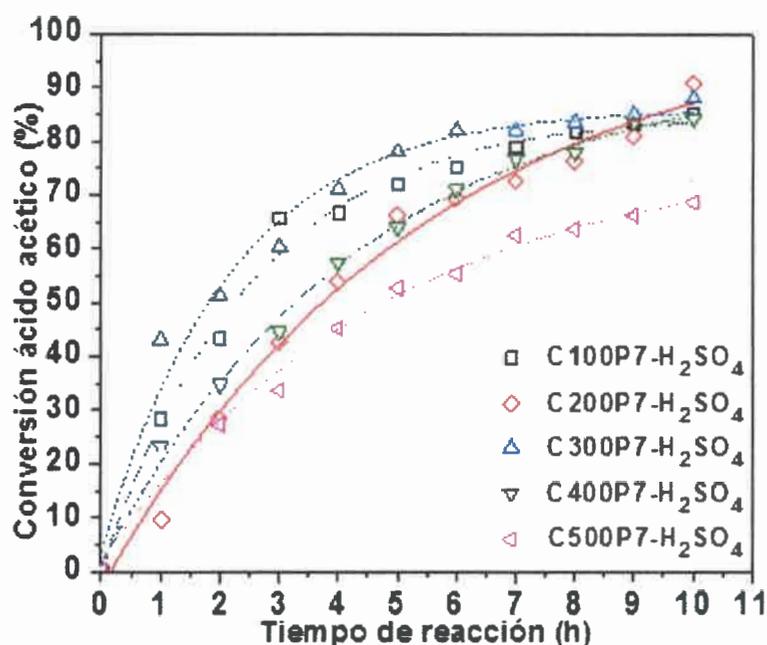


Figura 3.57: Conversión de ácido acético en función del tiempo de reacción para C100P7- H_2SO_4 , C200P7- H_2SO_4 , C300P7- H_2SO_4 , C400P7- H_2SO_4 y C500P7- H_2SO_4 . Esterificación de ácido acético con etanol a 75°C , relación molar (1:10) usando 0,2 g de catalizador durante 10 h.

Se puede observar en la **Figura 3.57** que el catalizador C200P7- H_2SO_4 muestra una mayor conversión en los distintos tiempos, mientras que el contenido de grupos sulfónicos de todos los catalizadores es casi el mismo. Este comportamiento indica que la difusión de los reactivos está menos inhibida y acceden fácilmente a los sitios activos en este catalizador. Este resultado es consistente con el área superficial específica calculada por el método BET para el carbón C200P7 que muestra el valor más alto y además presenta un buen volumen de micro y mesoporos, es decir, una porosidad bien desarrollada, además de una buena difusión en el mismo. Debido a estas razones, cuando se realiza la sulfonación este material alcanza mejor capacidad catalítica y la conversión más grande. Un punto importante a tener en cuenta es que la sulfonación electrofílica

de anillos aromáticos es una reacción reversible [142]. Por lo tanto, todos los materiales aromáticos sulfonados podrían perder grupos sulfónicos por hidrólisis. Con el fin de estudiar la estabilidad de los grupos sulfónicos y la posibilidad de reutilizar el catalizador, se recuperó el catalizador C200P7-H₂SO₄ de la mezcla de reacción después de 10 h de reacción, por filtración. El catalizador se lava a continuación con agua, etanol y hexano. Después de eso, se secó y se incorpora nuevamente a un reactor para evaluar la cinética de esterificación de Fischer. Se realizaron varios ciclos consecutivos, antes de cada ciclo de utilización, el contenido de grupos sulfónicos se determinó por valoración de Boehm modificada. Los resultados se expresan en la Figura 3.58.

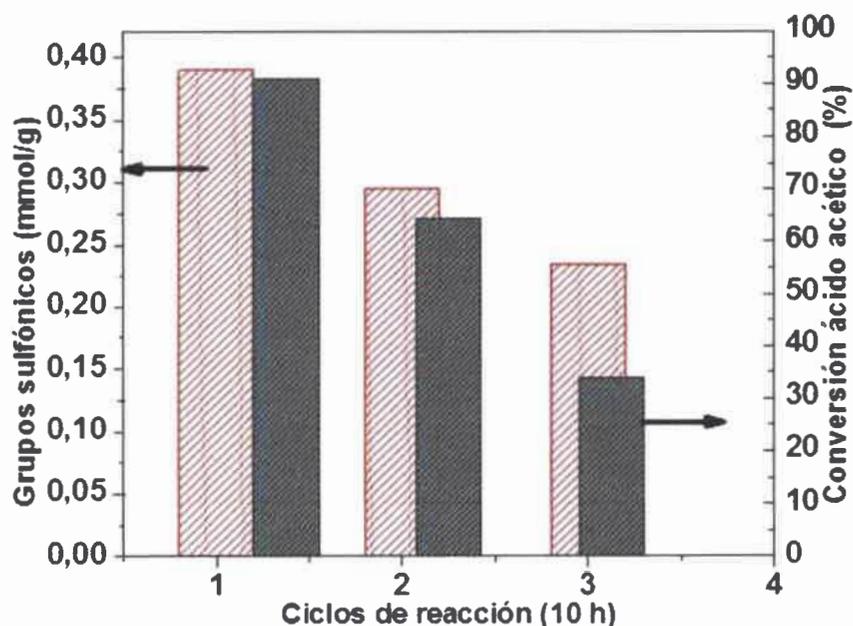


Figura 3.58: Conversión de ácido acético y contenido de grupos sulfónicos en C200P7-H₂SO₄ vs número de ciclos de reacción de esterificación de 10 h cada uno.

Los resultados experimentales indican que la conversión se reduce a 64 % en el segundo ciclo de reacción, y el contenido de grupos sulfónicos también disminuye en aproximadamente un 24 %, mientras que en el tercer ciclo la conversión alcanza un valor de 34 % y el contenido de grupos sulfónicos disminuye en un 40 % del valor original. Un comportamiento similar se ha encontrado

en los carbones comerciales Starbons-300 sulfonados: este catalizador mostró una disminución de 28 % en la actividad catalítica durante el segundo ciclo y una disminución de 30 % en la cantidad de SO_3H mmoles/g [119]. La actividad catalítica baja y la disminución en el contenido de grupos sulfónicos se pueden atribuir a la desactivación o lixiviación de los sitios activos. Sin embargo, en el tercer ciclo la disminución de la conversión es mayor que la disminución de los grupos sulfónicos presentes en el carbón, lo que sugiere que podrían estar ocurriendo algunos otros mecanismos, tal como el envenenamiento de los sitios catalíticos. Otro detalle a tener en cuenta es que los grupos sulfónicos lixiviados podrían actuar como catalizadores homogéneos para la esterificación. Con el fin de verificar esto, se llevó a cabo una prueba en la que el catalizador se extrajo de la mezcla reaccionante después de 1 h de reacción. A continuación, se continuó la reacción hasta 10 h. Además se estudió la reacción de esterificación de ácido acético utilizando una cantidad de aproximadamente 10 mmol de H_2SO_4 , de forma de tener una referencia de la capacidad de catálisis del ácido en solución. El valor de 10 mmol es la misma cantidad de grupos de ácido que se pierden o que se desactivan en el catalizador entre el primer ciclo y el segundo ciclo. Estas experiencias se representan en la **Figura 3.59 a) y b)** respectivamente.

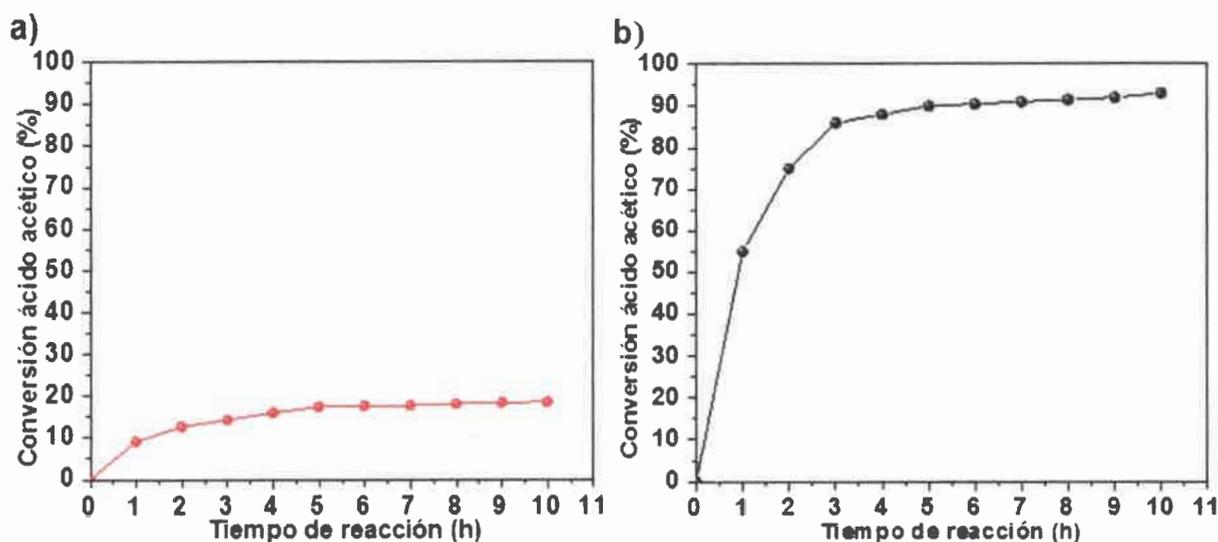


Figura 3.59: a) Conversión de ácido acético de la mezcla de reacción después del primer ciclo con remoción del catalizador y b) esterificación homogénea usando la cantidad de 10 mmol de H_2SO_4 .

Los resultados de la **Figura 3.59 a)** no muestran una actividad catalítica notoria después de retirar el catalizador heterogéneo. El valor de conversión máximo alcanzado de 10 % apoya la teoría de la desactivación o envenenamiento de grupos de ácido sulfónico en la superficie del catalizador. Por otra parte, el porcentaje de conversión de ácido acético obtenido con 10 mmol/g de H_2SO_4 a 1 h de reacción es de aproximadamente un 41 % (**Figura 3.59 b)**) lo que indica que la lixiviación de los grupos ácidos es insignificante en comparación con su desactivación.

Una reacción más relevante para la síntesis de biodiesel implica ácidos grasos de cadena larga, tales como los presentes en aceites y grasas naturales. Por lo tanto, la eficiencia catalítica de $C200P7-H_2SO_4$ fue estudiada para la esterificación de ácido oleico con etanol. El carbón sulfonado se comparó con catalizadores comerciales Nafion 117, Amberlite IR-120 y con el carbón sulfonado Vulcan- H_2SO_4 . El avance de reacción se muestra en la **Figura 3.60**.

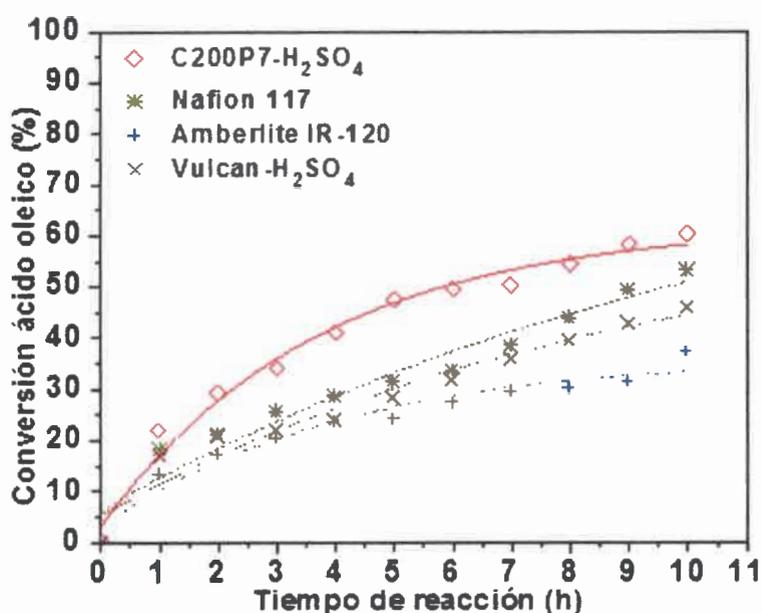


Figura 3.60: Eficiencia catalítica de $C200P7-H_2SO_4$, Nafion 117, Amberlite IR-120 y Vulcan- H_2SO_4 para la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol a 75 °C durante 10 h.

Como se puede observar en la **Figura 3.60**, $C200P7-H_2SO_4$ produce una conversión de 61 % a los 10 h de reacción. Este valor es superior a la de Nafion 117 (53 %), Amberlite IR-120 (37 %) y

Vulcan-H₂SO₄ (46 %). Sin embargo, la conversión alcanzada por el catalizador C200P7-H₂SO₄ en la reacción de esterificación con ácido oleico es inferior a la obtenida en la esterificación de ácido acético. Este resultado era de esperarse debido a que el transporte de masa es más difícil para soluciones viscosas de ácidos de cadena larga. Los resultados sugieren que la actividad catalítica para la esterificación de grandes moléculas de ácidos de cadena larga depende, no sólo del contenido de grupos sulfónicos, sino también de las propiedades de la superficie del catalizador, tales como superficie BET y el diámetro de poro, hidrofobicidad/hidrofilicidad del material. El valor de conversión obtenido es comparable e incluso superior a los valores obtenidos en otros trabajos publicados. Por ejemplo, Wang [134] con el catalizador CMK-5-SO₃H obtuvo 80 % de la conversión a las 6 h de reacción, mientras que Mo [135] obtuvo 40 % de conversión en 1 h.

En las secciones III.B.1.4 y III.B.1.5 se concluyó que aplicando una etapa previa de tamizado al proceso de sulfonación, disminuyendo el tamaño de partícula, se produce un aumento en la superficie externa del carbón precursor sin generar cambios entre las propiedades texturales entre el tamizado y el sin tamizar. Este proceso de molienda y tamizado previo genera un incremento del contenido de grupos sulfónicos, debido a que a menor tamaño de partícula se produce una mejora en la difusión de dichos grupos en los poros del carbón, mejorando la cantidad y el anclaje de los grupos sulfónicos a los mismos. A continuación se procedió a evaluar la actividad catalítica de los catalizadores a partir de los carbones CxP7T y se los comparó con los catalizadores sin tamizar. Los resultados se muestran en la **Figura 3.61 a) y b)**.

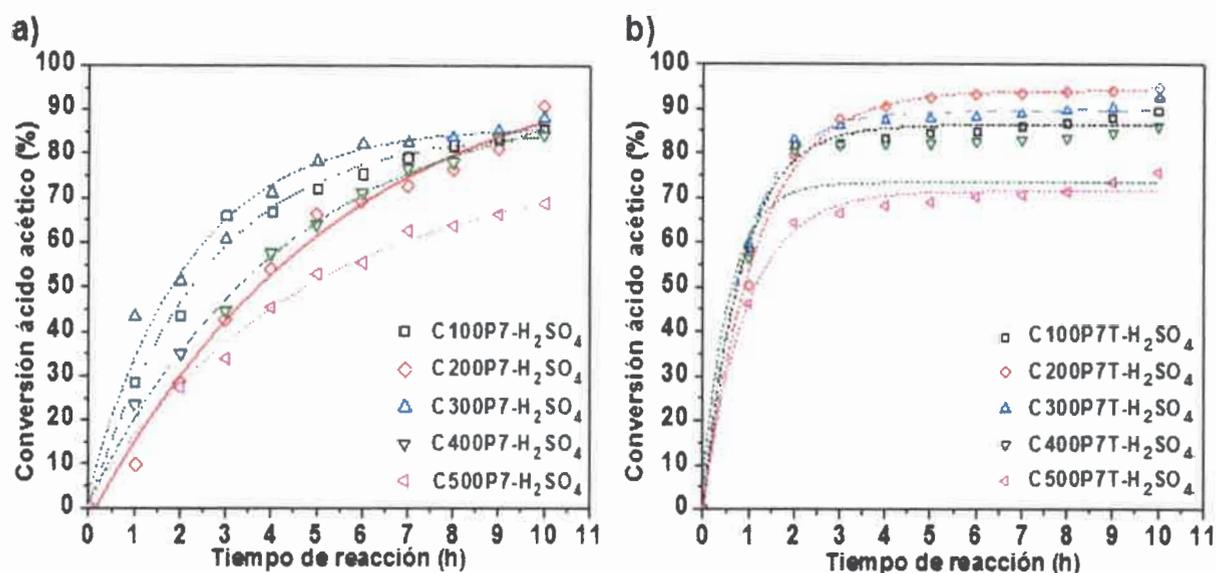


Figura 3.61: Esterificación de ácido acético con etanol, relación molar (1:10) a 75 °C, utilizando 0,2 g de los catalizadores a) CxP7-H₂SO₄ y b) CxP7T-H₂SO₄.

Comparando los resultados de la Figuras 3.61 a) y b), un aumento drástico en la conversión de ácido acético a menores tiempos de reacción puede ser claramente apreciado en los catalizadores sometidos a una etapa previa de molienda y tamizado antes del proceso de sulfonación. Por ejemplo, el catalizador C200P7-H₂SO₄ en 1 h de reacción, alcanza el valor de conversión de aproximadamente un 10 %, mientras que para C200P7T-H₂SO₄ la conversión alcanzada es de un 50 %. Un comportamiento similar se obtiene para todas las muestras sintetizadas. Además, en todas las experiencias con los CxP7T-H₂SO₄ se alcanza el valor máximo de la conversión (90 %) a las 3 h, en contraste con los CxP7-H₂SO₄ que no llegan a este valor incluso después de 10 h de reacción. Por lo tanto, cuando los carbones se tamizan antes del proceso de sulfonación, 2 h de reacción son más que suficiente para lograr la conversión máxima (más del 80 % para la mayoría de las muestras y 60 % para C500P7T-H₂SO₄). Desde el punto de vista de una aplicación industrial, estos resultados son muy prometedores con el fin de reducir el tiempo para obtener el producto final y aumentar el rendimiento del proceso, si se aplica una etapa de tamizado preliminar al carbón. Al parecer, la difusión de los reactivos en los catalizadores sólidos tamizados es altamente favorecida cuando se disminuye el tamaño de partícula del catalizador. Además, C200P7T-H₂SO₄ parece ser el mejor material entre las muestras evaluadas, este catalizador llega

a más de un 90 % de conversión de ácido acético en la reacción de esterificación en 4 h de reacción.

En base a los excelentes resultados logrados por C200P7T-H₂SO₄, también se evaluó su comportamiento en la esterificación de ácido oleico con etanol. La **Figura 3.62** muestra la conversión de ácido oleico catalizada por C200P7-H₂SO₄, C200P7T-H₂SO₄, Nafion 117, Amberlite IR 120 y Vulcan-H₂SO₄ durante 10 h de reacción.

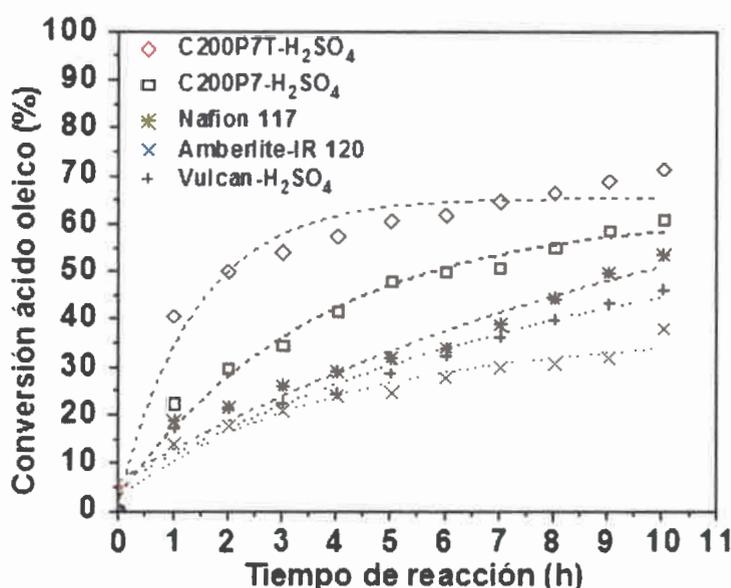


Figura 3.62: Esterificación de ácido oleico con etanol a 75 °C, relación molar (1:10) usando 0,2 g de los catalizadores correspondientes: C200P7-H₂SO₄ y C200P7T-H₂SO₄ en comparación con Nafion 117, Amberlite IR-120 y Vulcan-H₂SO₄.

Como se puede observar, el comportamiento catalítico del carbón sulfonado mejora cuando se reduce al mínimo el tamaño de partícula. El valor de conversión de ácido oleico para C200P7-H₂SO₄ alcanza un 25 %, en contraste, el mismo catalizador tamizado alcanza un 50 % de conversión de ácido oleico en la primera hora de reacción. La conversión máxima alcanzada por C200P7T-H₂SO₄ después de 10 h de reacción es 70 %, este valor es mayor que el valor de 60 % logrado por C200P7-H₂SO₄.

Una de las mayores ventajas de un catalizador sólido es la posibilidad de ser reutilizado. Para comprobar la capacidad de reutilización del catalizador, se utilizaron los catalizadores C200P7-H₂SO₄ y C200P7T-H₂SO₄ durante tres ciclos de reacción. La evolución de la conversión de ácido acético y la variación del contenido de grupos sulfónicos con el número de ciclos se muestran en la Figura 3.63 a) y b).

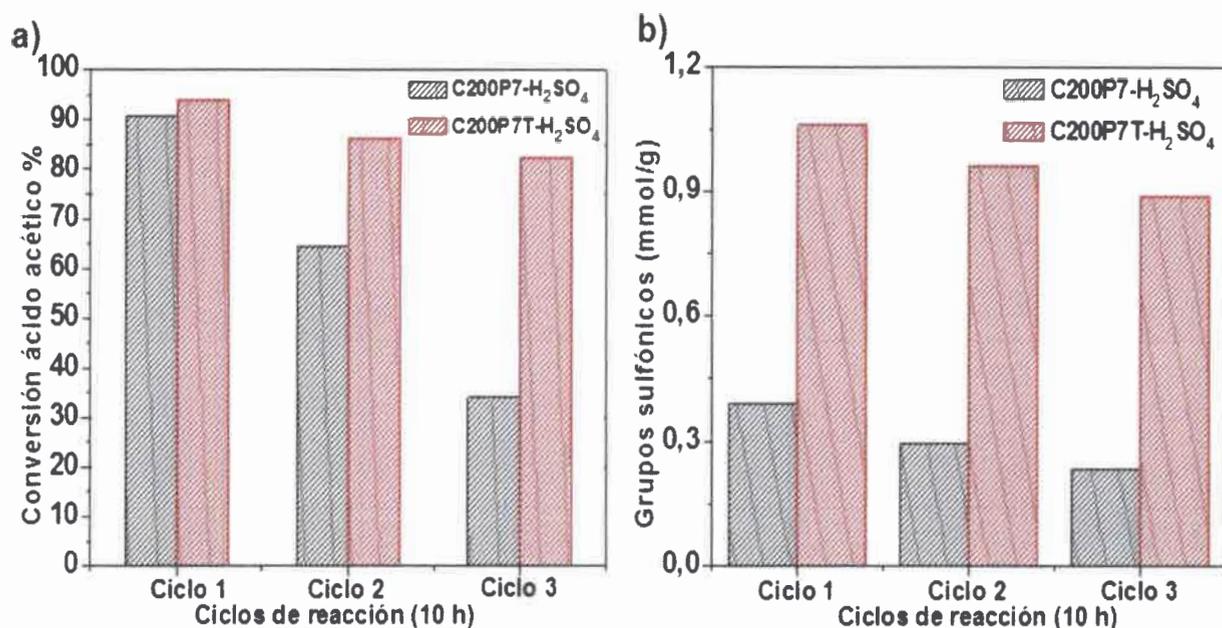


Figura 3.63: a) Conversión de ácido acético y b) contenido de grupos sulfónicos para C200P7-H₂SO₄ y C200P7T-H₂SO₄ frente al número de ciclos de reacción (después de 10 h de reacción de esterificación).

A lo largo de los tres ciclos de reacción, 0,17 mmol/g de grupos sulfónicos se pierden (16 % de la concentración inicial) en el catalizador C200P7T-H₂SO₄. En el catalizador C200P7-H₂SO₄ en el segundo ciclo, la pérdida de grupos sulfónicos es de 0,095 mmol/g (aproximadamente 25 % respecto a la cantidad inicial de grupos sulfónicos), y en el tercer ciclo 0,156 mmol/g se pierden, que representan aproximadamente un 40 %. La pérdida de los sitios activos se refleja en el porcentaje de conversión de ácido acético. Mientras que la actividad catalítica disminuye ligeramente para el catalizador tamizado en el segundo y tercer ciclo, un 8 % y 12 % respectivamente, en el catalizador no tamizado la pérdida de actividad catalítica es más

pronunciada, de un 29 % y 62 % en los mismos ciclos. Se ha demostrado claramente que las partículas más pequeñas no sólo muestran una mejor difusión de los reactivos en el catalizador sino que también mejora el proceso de sulfonación haciendo que los grupos sulfónicos sean más estables. Ambos procesos son cruciales para obtener alta conversión (más de 80 %).

III.C.1.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol

III.C.1.2.1 Curva de calibración de los patrones a partir de aceite de girasol

Los etilesteres de ácidos grasos presentes en el patrón preparado son separados e identificados mediante cromatografía gaseosa y se muestran en la **Figura 3.64**.

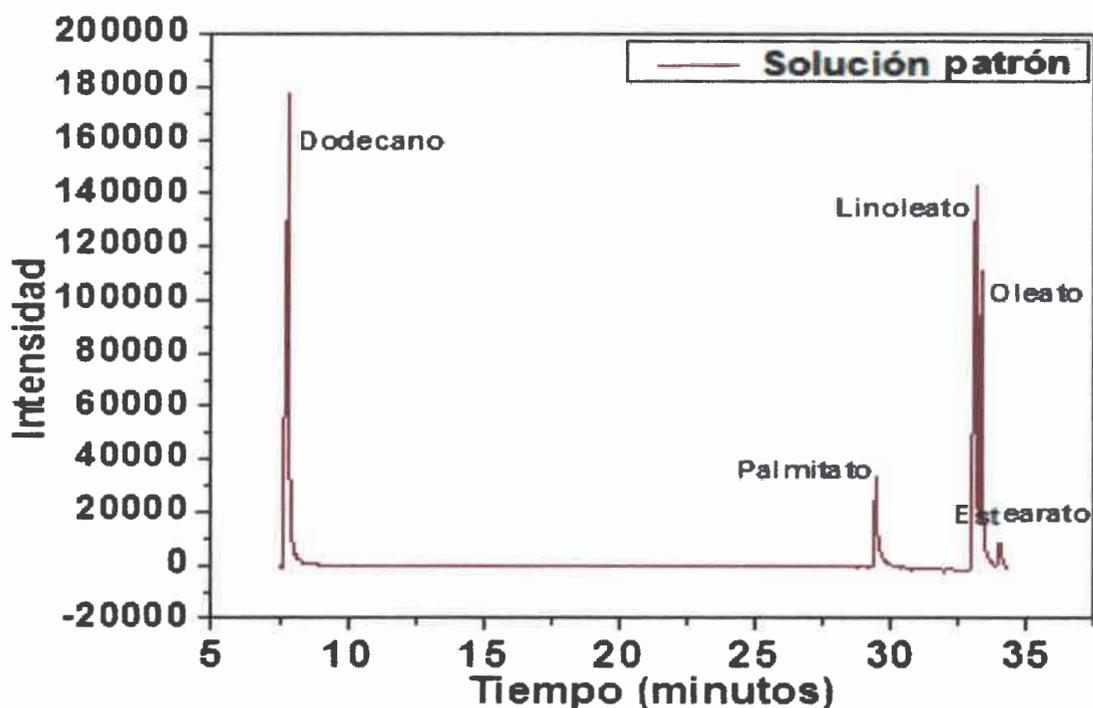


Figura 3.64: Etilesteres presentes en la solución patrón.

En la **Tabla 3.36** están representados los parámetros cromatográficos de las distintas soluciones patrón preparadas.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Tabla 3.36: Tiempo de retención de los componentes de la solución patrón.

Pico	t _R (minutos)	Nombre
1	7,85	Dodecano
2	29,45	Etilester de ácido palmítico
3	33,19	Etilester de ácido linoleico
4	33,37	Etilester de ácido oleico
5	34,03	Etilester de ácido esteárico

Los datos necesarios para determinar la curva de calibración se muestran en la **Tabla 3.37**.

Tabla 3.37: Datos para la curva de calibración etilesteres de ácidos grasos

	Patrón 60 µL	Patrón 80 µL	Patrón 100 µL	Patrón 120 µL
Et (g)	0,080	0,095	0,099	0,129
Dd (g)	0,019	0,019	0,019	0,019
Área Et	8353377	27543348	34140773	24299686
Área Dd	17939522	15863865	32564779	14102918
Área Et/ Área Dd	0,46	0,88	1,04	1,72
Et (g) / Dd (g)	4,21	5,00	5,21	6,79

Al graficar los valores del cociente entre los g de etilesteres (Et) de ácidos grasos y los g de dodecano (Dd) en función del cociente entre la sumatoria de las áreas de etilesteres de ácidos grasos y el área de dodecano, se obtiene la curva de calibración de etilesteres de ácidos grasos, la misma se representa en la **Figura 3.66**.

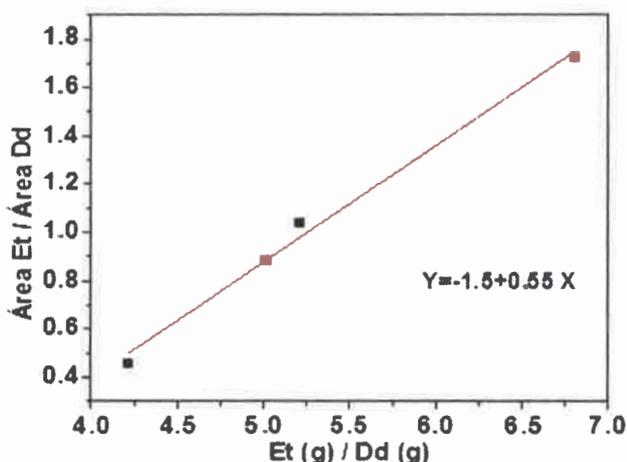


Figura 3.65: Curva de calibración de etilesteres de ácidos grasos. R=0,99665.

La curva obtenida tiene un comportamiento lineal que se confirma por su valor de correlación cercano a 1. La pendiente de la recta m representa el índice de retención relativo de los etilesteres de ácidos grasos, a las condiciones experimentales de trabajo necesario para realizar la cuantificación de los mismos en las muestras de aceite de girasol a analizar y tiene un valor de 0,55.

III.C.1.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador

La reacción se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en la sección II.12.3.1. Finalizado el tiempo de reacción se transfirió la mezcla reactiva a una ampolla de decantación de 250 mL. Al alcanzar la temperatura ambiente (18-20 °C) se observó la separación de fases: una superior rica en etilesteres y una inferior rica en glicerol, la cual contiene el catalizador. Esta última, junto con el catalizador fue separada, mientras que la primera se tomó para su caracterización. En la **Figura 3.66** se observa la separación de fases para la reacción que utiliza 10 % de catalizador.

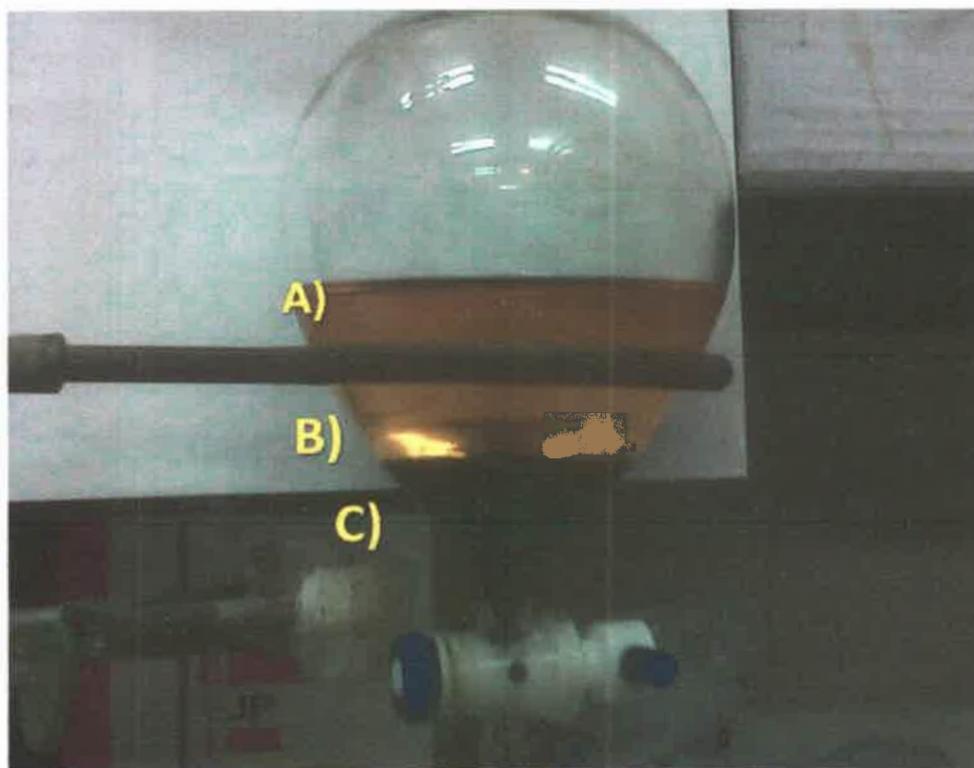


Figura 3.66: Mezcla de reacción decantada A) etilesteres de ácidos grasos, B) glicerol, C) catalizador.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

En la **Tabla 3.38**, se muestran los rendimientos obtenidos a partir de la **Ecuación 2.7**, para las reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200P7T-H₂SO₄ de 3 y 10 %.

Tabla 3.38: Rendimientos de etilesteres obtenidos para las reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200P7T-H₂SO₄ de 3 y 10 %.

T(°C)	t (h)	% Catalizador	Masa aceite (g)	Masa biodiesel (g)	% rendimiento de reacción
90	10	3	10	3,64	36,4
90	10	10	10	7,00	70,0

Los componentes mayoritarios de la mezcla de esteres etílicos fueron identificados por cromatografía gaseosa, utilizando el método del estándar interno explicado en la sección II.12.3, los valores se muestran en la **Tabla 3.39**.

Tabla 3.39: Efecto del contenido de catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol con un 3 y 10 % de catalizador C200P7T-H₂SO₄.

Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 90 °C 10 h 10 % C200P7T-H ₂ SO ₄	Palmítico	4,00	-
	Oleico	60,05	-
	Linoleico	33,00	-
	Esteárico	1,95	-
	Total = 99%		69,3
Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 90 °C 10 h 3% C200P7T-H ₂ SO ₄	Palmítico	0,00	-
	Oleico	0,00	-
	Linoleico	6,00	-
	Esteárico	-	-
	Total = 6%		0,00

La composición de etilésteres para la reacción que utiliza un 10 % de catalizador es de un 99 %, con un rendimiento de etilesteres de un 69 %, este es un buen resultado, lo que indica que el catalizador C200P7T-H₂SO₄ sirve en esas condiciones de trabajo. También se observa que con un 3 % de catalizador no se logra obtener etilésteres puros, sino una mezcla de mono y diglicéridos.

En la **Figura 3.67** se muestra el cromatograma de la reacción que contiene un 10 % de catalizador.

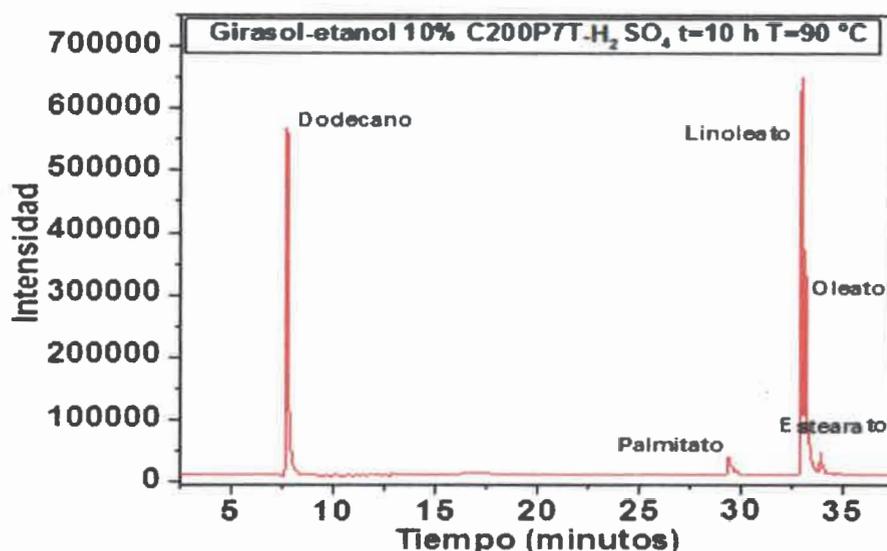


Figura 3.67: Etilésteres generados en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol que contiene un 10 % de catalizador C200P7T-H₂SO₄.

Los resultados indican que al agregar menos cantidad de catalizador, hay disponibles menor cantidad de sitios activos en donde se lleve a cabo la reacción, lo que lleva a un bajo rendimiento de biodiesel.

III.C.1.2.3 Efecto de la temperatura de reacción

La reacción se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en la sección II.12.3.2. En la **Tabla 3.40**, se muestran los rendimientos obtenidos a partir de la **Ecuación 2.7**, para las reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 60 y 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200P7T-H₂SO₄ de 10 %.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Tabla 3.40: Rendimientos de etilesteres obtenidos para las reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 60 y 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200P7T-H₂SO₄ de 10 %.

T (°C)	t (h)	% Catalizador	Masa aceite (g)	Masa biodiesel (g)	% rendimiento de la reacción
60	10	10	10	1,96	19,6
90	10	10	10	7,00	70,0

Los componentes mayoritarios de la mezcla de esteres etílicos fueron identificados por cromatografía gaseosa, utilizando el método del estándar interno explicado en la sección II.12.3, los valores se muestran en la **Tabla 3.41**.

Tabla 3.41: Efecto del cambio de temperatura en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol con un 10 % de catalizador C200P7T-H₂SO₄.

Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 90 °C 10 h 10 % C200P7T-H ₂ SO ₄	Palmitico	4,00	-
	Oleico	60,05	-
	Linoleico	33,00	-
	Estearico	1,95	-
		Total = 99%	69 %
Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 60 °C 10 h 10 % C200P7T-H ₂ SO ₄	Palmitico	0,00	-
	Oleico	1,32	-
	Linoleico	3,68	-
	Estearico	0,00	-
		Total = 5%	0,00

El efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento de etilesteres de ácidos grasos, muestra que al aumentar la temperatura, el rendimiento de etilesteres se incrementa, como se espera según la ecuación de velocidad de Arrhenius (**Ecuación 3.4**).

$$K(T) = A \times e^{\frac{Ea}{RT}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

A una temperatura de 60 °C la composición de etilésteres es de un 5 % y aumenta a un 99 % a una temperatura de 90 °C. Estos resultados indican que el catalizador C200P7T-H₂SO₄ no presenta marcados problemas difusionales y puede ser incrementada la velocidad de reacción

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

mediante el aumento de la temperatura lo que permitiría aumentar la producción del biocombustible.

III.C.1.2.4 Efecto del tiempo de reacción

La reacción se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en la sección II.12.3.4. En la **Tabla 3.42**, se muestran los rendimientos obtenidos a partir de la **Ecuación 2.7**, para las reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 5 y 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200P7T-H₂SO₄ de 10 %.

Tabla 3.42: Rendimientos de etilesteres obtenidos para las reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 5 y 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200P7T-H₂SO₄ de 10 %.

T (°C)	t (h)	% Catalizador	Masa aceite (g)	Masa biodiesel (g)	% rendimiento de la reacción
90	5	10	10	3,83	38,3
90	10	10	10	7,00	70,0

Los componentes mayoritarios de la mezcla de esteres etílicos fueron identificados por cromatografía gaseosa, los valores se muestran en la **Tabla 3.43**.

Tabla 3.43: Efecto del tiempo de reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol con un 10 % de catalizador C200P7T-H₂SO₄ y a una temperatura de 90 °C.

Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 90 °C 10 h 10% C200P7T-H ₂ SO ₄	Palmítico	4,00	-
	Oleico	60,05	-
	Linoleico	33,00	-
	Esteárico	1,95	-
	Total = 99%		69 %
Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 90 °C 5 h 10% C200P7T-H ₂ SO ₄	Palmítico	0,00	-
	Oleico	13,70	-
	Linoleico	9,60	-
	Esteárico	-	-
	Total = 23,3 %		9 %

El efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de etilesteres de ácidos grasos, muestra que al aumentar las horas de reacción, el rendimiento se incrementa.

De estas experiencias se puede concluir que el catalizador C200P7T-H₂SO₄ es apto para la síntesis de biodiesel por transesterificación de aceite de girasol, y que las condiciones óptimas de reacción, son a una relación de aceite-etanol de 1:20, una temperatura de 90 °C durante 10 h; de esta forma, se logra un rendimiento de BD de 69 % con una composición de etilesteres de 99 %.

III.C.2 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones C200SPx

III.C.2.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores a partir de los carbones C200SPx. De acuerdo a los resultados obtenidos en las secciones III.B.2, los carbones fueron molidos y tamizados a un tamaño de partícula constante en el rango de 0,149-0,210 mm y posteriormente sulfonados. Debido a esto es que en su nomenclatura no se agregara la letra T, que hace omisión a carbones tamizados. En primer lugar, los catalizadores fueron usados en la reacción de esterificación de ácido acético con etanol, a una temperatura de 75 °C. La **Figura 3.68** muestra el porcentaje de conversión de ácido acético durante 10 h de reacción, catalizada por C200SP_{0,43}-H₂SO₄, C200SP_{1,28}-H₂SO₄ y C200SP_{3,85}-H₂SO₄ y a modo de comparación con los catalizadores comerciales Nafion 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄.

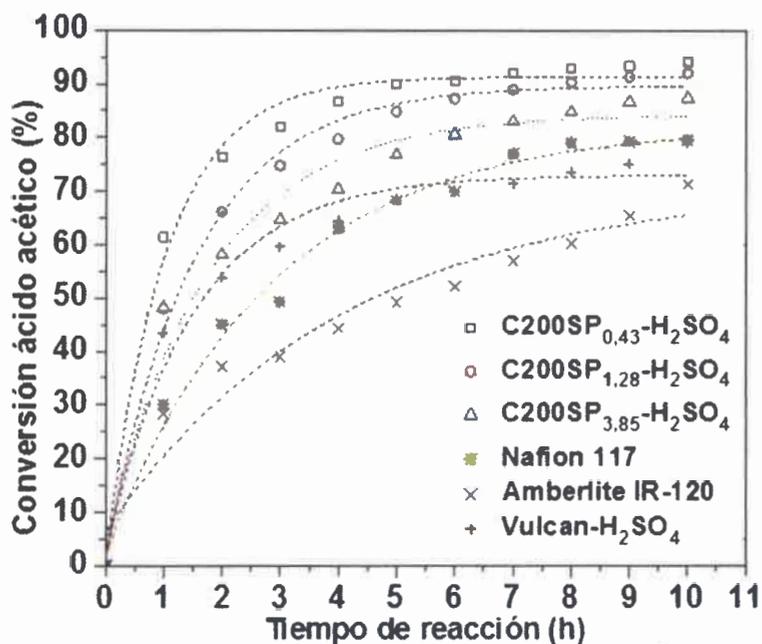


Figura 3.68: Esterificación ácido acético-etanol a 75 °C relación molar (1:10) con 0,2 g de catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄, C200SP_{1,28}-H₂SO₄, C200SP_{3,85}-H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄.

De acuerdo a los datos de la **Figura 3.68**, el catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ es el que logra mayor conversión. Además, los otros dos catalizadores obtenidos a partir de los carbones C200SPx, logran un porcentaje de conversión mayor a los alcanzados con los catalizadores comerciales y con el carbón Vulcan sulfonado. En la **Figura 3.69** se representó la eficiencia catalítica de los catalizadores C200SPx- H₂SO₄ de acuerdo a su contenido de grupos sulfónicos (TON) y se los comparó con Nafion 117, Amberlite IR-120 y Vulcan sulfonado.

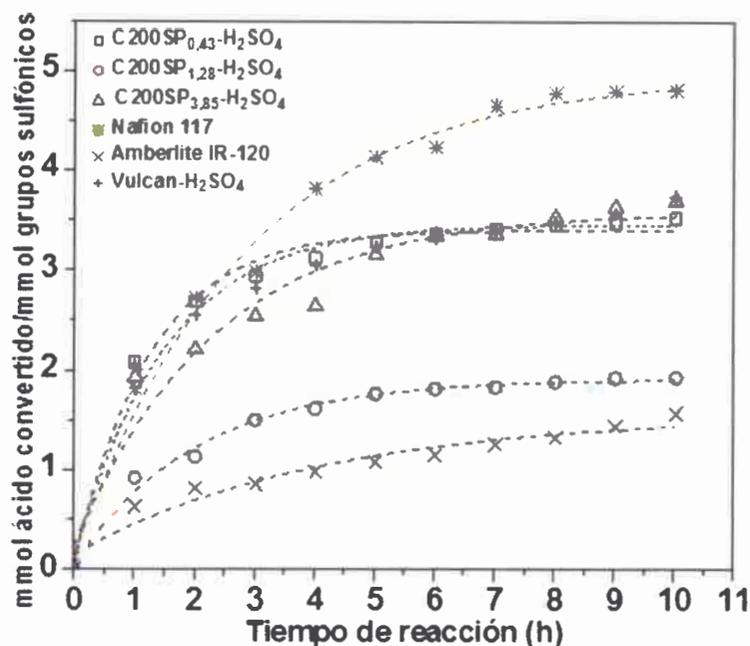


Figura 3.69: Cinética de esterificación: mmol de ácido convertido/mmol de grupos sulfónicos para 0,2 g de catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄, C200SP_{1,28}-H₂SO₄, C200SP_{3,85}-H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄ en función del tiempo de reacción.

De acuerdo a los datos de la **Figura 3.69**, el catalizador comercial Nafion® 117 es el que logra mayor conversión con menor contenido de grupos sulfónicos, seguido de C200SP_{0,43}-H₂SO₄ y C200SP_{3,85}-H₂SO₄. El catalizador C200SP_{1,28}-H₂SO₄ a pesar de contar con mayor proporción de grupos sulfónicos presenta menor actividad, esto indica que la eficiencia del catalizador depende de sus características de porosidad además del contenido de grupos sulfónicos. Los catalizadores C200SP_{0,43}-H₂SO₄ y C200SP_{3,85}-H₂SO₄ si bien alcanzan menor conversión que el Nafion® 117, son aptos para tal fin ya que alcanzan una eficiencia elevada y son más económicos en cuanto a su fabricación que el catalizador comercial, lo cual juega un rol importante a la hora de elegir cual utilizar.

Se realizó el estudio de eficiencia catalítica del catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ en la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol en las condiciones de reacción descritas en la sección

II.12.2, con el fin de poder determinar el comportamiento del catalizador frente a ácidos de cadena más larga. Los valores de conversión se muestran en la **Figura 3.70**.

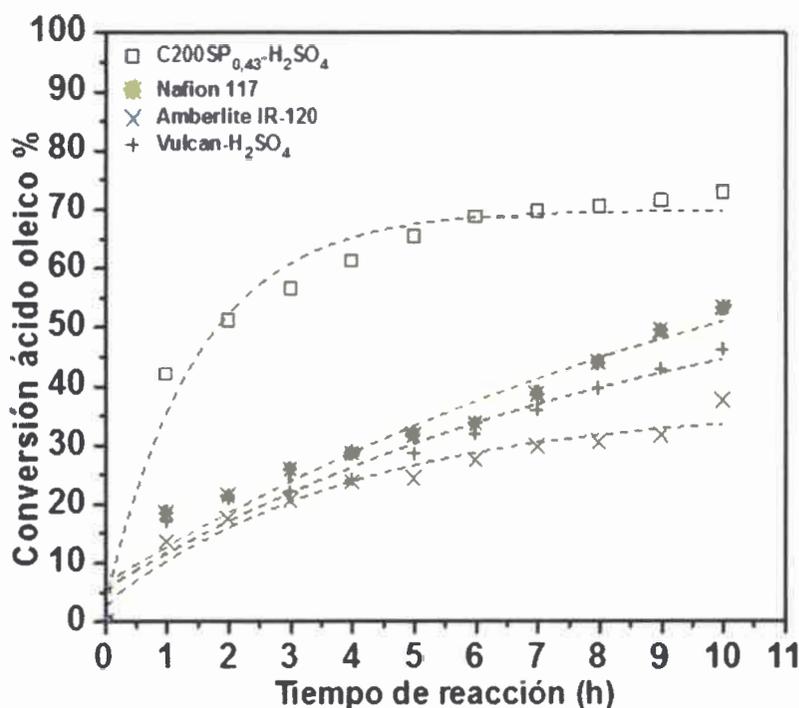


Figura 3.70: Eficiencia catalítica de C200SP_{0,43}-H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y Vulcan-H₂SO₄ para la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol a 75 °C durante 10 h.

La conversión lograda por el catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ en la reacción con ácido oleico es mayor a la que presentó el catalizador comercial Nafion® 117, lo que indica que C200SP_{0,43}-H₂SO₄ posee mayor capacidad para catalizar ácidos de cadena más larga como lo es el ácido oleico, ya que su eficiencia en la reacción de esterificación con acético es menor comparada con Nafion® 117. Este efecto puede deberse al mejor contacto superficial debido a la presencia de mesoporos amplios con la molécula de oleico o a una mayor hidrofobicidad de la superficie interna del carbón sulfonado con respecto al Nafion. El resultado es de interés ya que la síntesis de biodiesel opera con ácidos grasos de cadena más larga por lo cual mostraría una ventaja de estos materiales frente al Nafion.

Con el fin de estudiar la estabilidad de los grupos sulfónicos y la posibilidad de reutilizar el catalizador, se recuperó el catalizador $C200SP_{0,43}-H_2SO_4$ de la mezcla de reacción después de 10 h de reacción, por filtración. El catalizador se lava a continuación con agua, etanol y hexano. Luego se seca y se utiliza en las reacciones sucesivas de esterificación de ácido acético y etanol. Antes de cada ciclo de utilización, el contenido de grupos sulfónicos se determinó por valoración de Boehm modificada. Los resultados se expresan en la **Figura 3.71**.

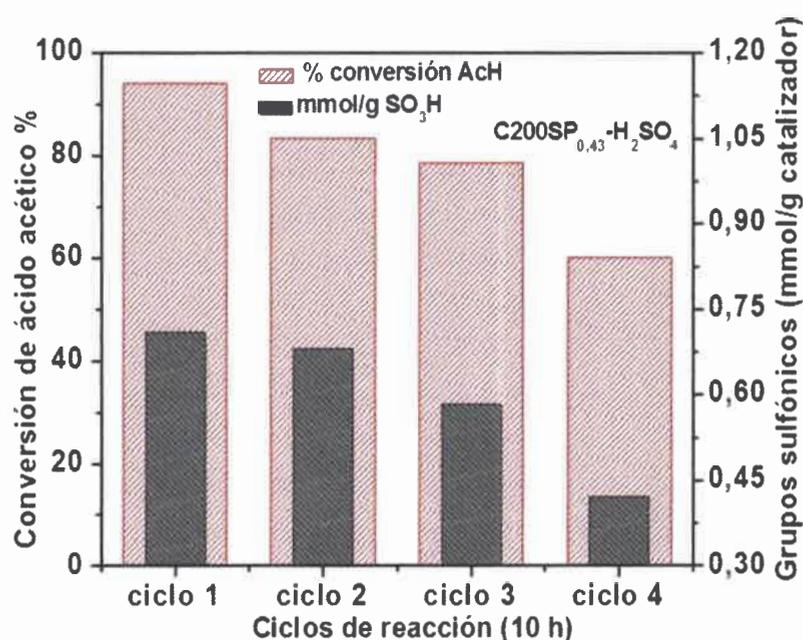


Figura 3.71: Conversión de ácido acético y contenido de grupos sulfónicos para $C200SP_{0,43}-H_2SO_4$ frente al número de ciclos de reacción (después de 10 h de reacción de esterificación de ácido acético y etanol).

Se puede observar una caída en el porcentaje de conversión, que va desde un 93 % aproximadamente en el primer ciclo a un 85 % en el segundo, un 80 % en el tercero y en el cuarto de un 60 %. La disminución en el porcentaje de conversión va acompañada de una disminución del contenido de grupos sulfónicos en el catalizador, que va de 0,71 mmol/g en el primer ciclo a 0,40 mmol/g aproximadamente en el cuarto. Del primer al tercer ciclo, la disminución del porcentaje de conversión y del contenido de grupos sulfónicos no es tan pronunciada, recién en el cuarto ciclo de reacción la disminución se intensifica. El estudio de reutilización del catalizador

C200SP_{0,43}-H₂SO₄ sigue la misma tendencia que en el caso del catalizador C200P7T-H₂SO₄, en ambos catalizadores la disminución del porcentaje de conversión y del contenido de grupos sulfónicos se debe en menor proporción a la lixiviación de los grupos, pero principalmente a la desactivación de los sitios activos.

III.C.2.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol

Para realizar esta experiencia se utilizó el método del estándar interno y la curva de calibración para los patrones de etilésteres del aceite de girasol obtenida en la sección III.C.1.2.1. La reacción se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en la sección II.12.3.1, en las mismas condiciones óptimas logradas en la sección III.C.1.2.2, las cuales son: relación molar aceite girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador 10 %. El catalizador utilizado en este caso es el C200SP_{0,43}-H₂SO₄, ya que el mismo mostró los mejores resultados en la reacción de esterificación de ácido acético y oleico con etanol. Finalizado el tiempo de reacción se transfirió la mezcla reactiva a una ampolla de decantación de 250 mL. Al alcanzar la temperatura ambiente (18-20 °C) se observó la separación de fases: una superior rica en etilésteres y una inferior rica en glicerol, la cual contiene el catalizador. Esta última, junto con el catalizador fue separada, mientras que la primera se tomó para su caracterización.

En la **Tabla 3.44**, se muestran los rendimientos obtenidos a partir de la **Ecuación 2.7**, para la reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ de 10 %.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Tabla 3.44: Rendimiento de etilesteres obtenidos para la reacción de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ de 10 %.

T(°C)	t (h)	% Catalizador	Masa aceite (g)	Masa biodiesel (g)	% rendimiento de la reacción
90	10	10	10	6,00	60,0

Los componentes mayoritarios de la mezcla de esteres etílicos fueron identificados por cromatografía gaseosa, los valores se muestran en la **Tabla 3.45**.

Tabla 3.45: Efecto del contenido de catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol con un 10 % de catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄.

Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 90 °C 10 h 10% C200SP_{0,43}-H₂SO₄	Palmitico	7,53	-
	Oleico	35,80	-
	Linoleico	28,10	-
	Esteárico	2,57	-
		Total = 74%	45 %

La composición de etilesteres para la reacción que utiliza un 10 % de catalizador C200SP_{0,43}-H₂SO₄ es del 74 % y un 45 % de rendimiento, este es un buen resultado, pero es inferior al obtenido con el catalizador C200P7T-H₂SO₄.

En la **Figura 3.72** se muestra el cromatograma de la reacción que contiene un 10 % de catalizador.

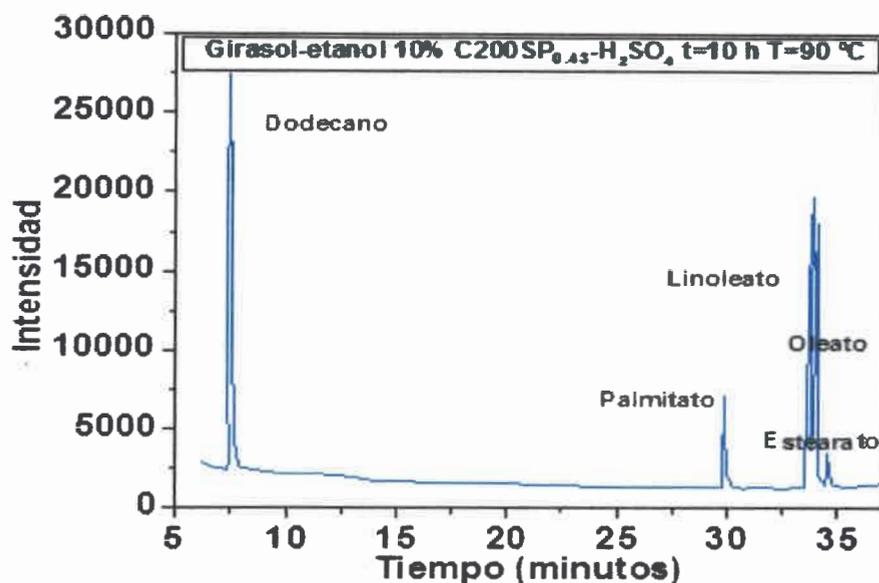


Figura 3.72: Etilésteres generados en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol que contiene un 10 % de catalizador $C200SP_{0,43}-H_2SO_4$.

III.C.3 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones C200Bx

III.C.3.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores a partir de los carbones C200Bx. Los carbones fueron molidos y tamizados a un tamaño de partícula constante en el rango de 0,149-0,210 mm y posteriormente sulfonados. Los catalizadores fueron probados en la reacción de esterificación de ácido acético con etanol, a una temperatura de 75 °C. En la **Figura 3.73** se representa el porcentaje de conversión de ácido acético durante 10 h de reacción, catalizada por $C200B_{0,03}-H_2SO_4$, $C200B_{0,06}-H_2SO_4$ y $C200B_{0,12}-H_2SO_4$ y a modo de comparación con los catalizadores comerciales Nafion 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan- H_2SO_4 .

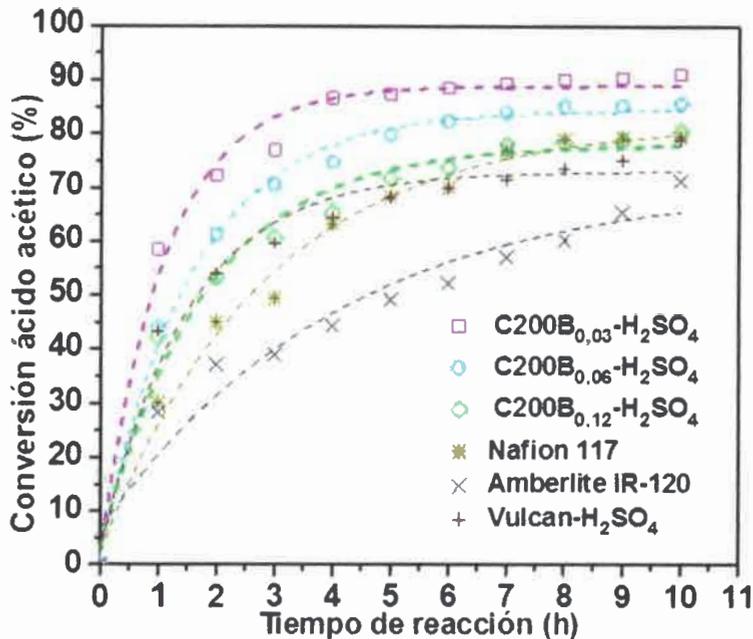


Figura 3.73: Esterificación ácido acético-etanol a 75°C relación molar (1:10) con 0,2 g de catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄, C200B_{0,06}-H₂SO₄, C200SP_{0,12}-H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄.

En la **Figura 3.73** se puede observar que el catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ es el que logra mayor conversión de ácido acético a las 10 h de reacción. Con los otros dos catalizadores producidos a partir de los carbones C200Bx se obtiene un porcentaje de conversión mayor a los alcanzados con los catalizadores comerciales y con el carbón Vulcan sulfonado.

Se estudió el avance de la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol en las condiciones de reacción descritas en la sección II.12.2, siendo catalizada por C200B_{0,03}-H₂SO₄, con el fin de poder determinar el comportamiento del catalizador frente a ácidos de cadena más larga. Los valores de conversión se muestran en la **Figura 3.74**.

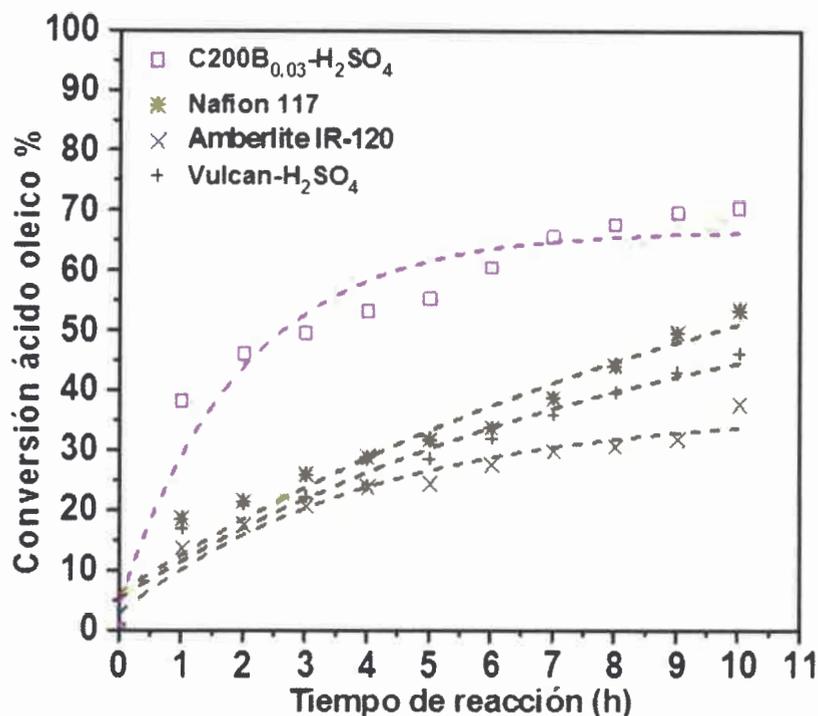


Figura 3.74: Eficiencia catalítica de C200B_{0.03}-H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y Vulcan-H₂SO₄ para la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol a 75 °C durante 10 h.

En la **Figura 3.74** se observa que el porcentaje de conversión logrado por el catalizador C200B_{0.03}-H₂SO₄ en la reacción con ácido oleico es mayor a la que presentan los catalizadores comerciales Nafion® 117 y Amberlite-IR 120, así como también para el caso del carbón Vulcan sulfonado. Estos resultados indican que C200B_{0.03}-H₂SO₄ posee mayor capacidad para catalizar ácidos de cadena más larga como lo es el ácido oleico, que los catalizadores comparados en esta experiencia.

III.C.3.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol

Se investigó la síntesis de biodiesel a través de la reacción de transesterificación de aceite de girasol catalizada utilizando el catalizador C200B_{0.03}-H₂SO₄. A partir del método del estándar interno se obtuvo la curva de calibración para los patrones de ésteres de aceite de girasol. La

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

reacción se llevó a cabo a una relación molar aceite girasol-etanol (1:20), a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador de 10 %.

En la **Tabla 3.46**, se muestran los rendimientos obtenidos a partir de la **Ecuación 2.7**, para la reacciones de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ de 10 %.

Tabla 3.46: Rendimiento de etilesteres obtenido para la reacción de transesterificación de aceite de girasol-etanol (1:20) a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ de 10 %.

T(°C)	t (h)	% Catalizador	Masa aceite (g)	Masa biodiesel (g)	% rendimiento de la reacción
90	10	10	10	5,80	58,0

Los componentes mayoritarios de la mezcla de esteres etílicos fueron identificados por cromatografía gaseosa, los valores se muestran en la **Tabla 3.47**.

Tabla 3.47: Efecto del contenido de catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol con un 10 % de catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄.

Reacción	Ester del ácido	% composición de etilesteres	% R _{EE}
Girasol-etanol (1:20) 90 °C 10 h 10%	Palmítico	5,05	-
	Oleico	25,00	-
	Linoleico	17,40	-
C200B_{0,03}-H₂SO₄	Esteárico	2,55	-
		Total = 50%	30 %

El porcentaje de composición de etilesteres para la reacción que utiliza un 10 % de catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ es de 50 % y un 30 % de rendimiento, el cual es inferior al obtenido con el catalizador C200P7T-H₂SO₄ y C200SP_{0,43}-H₂SO₄. La disminución en el rendimiento puede atribuirse a un transporte de masa más lento en el catalizador, debido a un acceso más difícil a la porosidad del mismo, es decir a los grupos sulfónicos en la superficie del material.

En la **Figura 3.75** se muestra el cromatograma de la reacción que contiene un 10 % de catalizador.

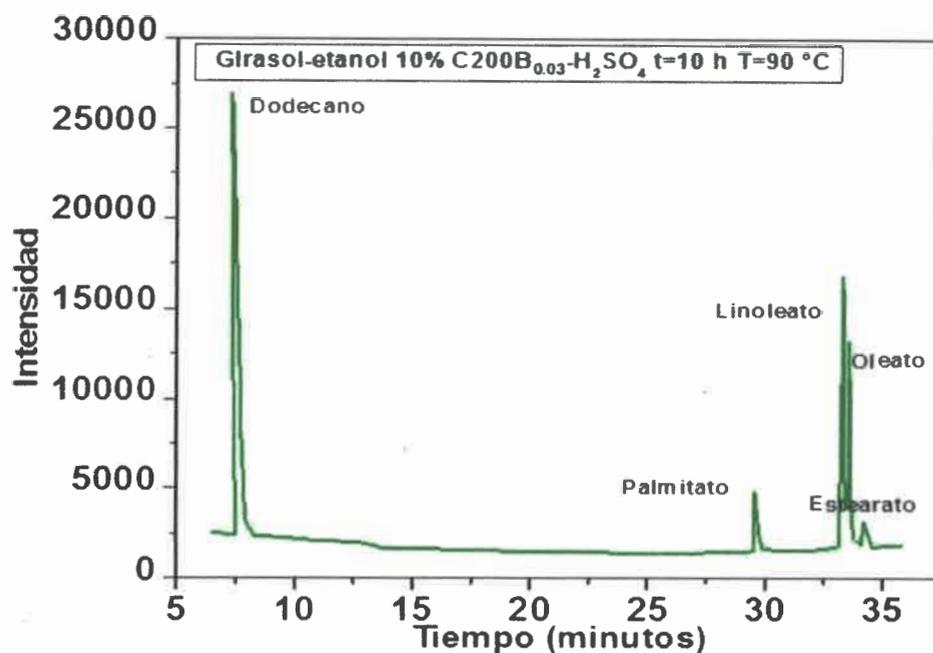


Figura 3.75: Ésteres generados en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol que contiene un 10 % de catalizador C200B_{0.03}-H₂SO₄.

III.C.4 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones CTFx

III.C.4.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores CTF_{3,3}-H₂SO₄, CTF_{6,3}-H₂SO₄ y CTF_{8,3}-H₂SO₄ en la reacción de esterificación de ácido acético con etanol, a una temperatura de 75 °C. El porcentaje de conversión de ácido acético durante 10 h de reacción, catalizada por CTF_{3,3}-H₂SO₄, CTF_{6,3}-H₂SO₄ y CTF_{8,3}-H₂SO₄ se representa en la **Figura 3.76**, y a modo de comparación con los catalizadores comerciales Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄.

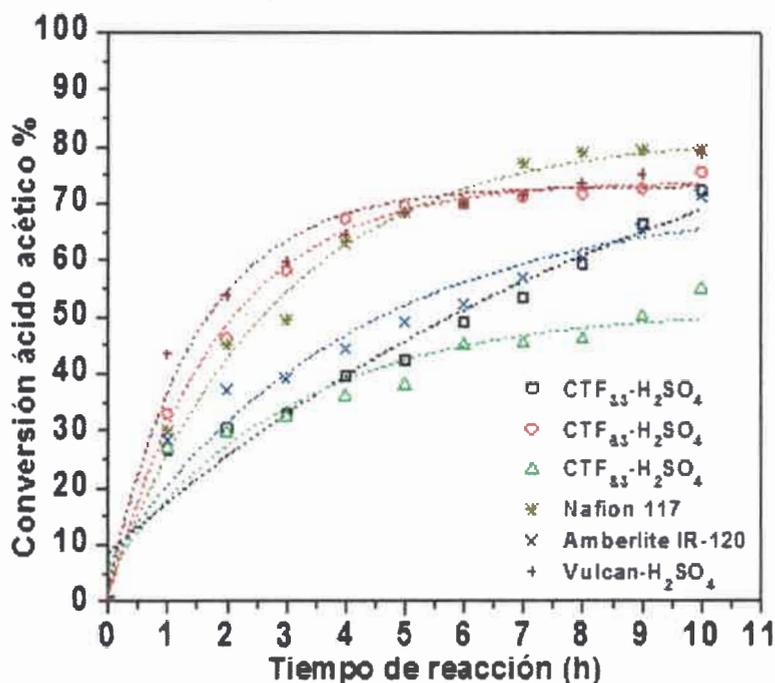


Figura 3.76: Esterificación ácido acético-etanol a 75 °C relación molar (1:10) con 0,2 g de catalizador CTF_{3,3}-H₂SO₄, CTF_{6,3}-H₂SO₄, CTF_{8,3}-H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄.

Los resultados muestran que el catalizador comercial Nafion® 117 y el carbón Vulcan sulfonado presentan mayor actividad catalítica que los catalizadores CTF_x-H₂SO₄, sin embargo, debido a que su gel precursor está constituido por taninos, los cuales son un material de origen natural renovable y barato, un valor de conversión de aproximadamente 75 % para CTF_{6,3}-H₂SO₄, lo hacen un potencial catalizador para la síntesis de biodiesel a partir de ácidos grasos de cadena corta, el cual puede ser aplicado industrialmente para una etapa previa de esterificación, debido a su bajo costo y fácil producción.

En cuanto a la reacción de esterificación de ácido oleico y etanol catalizada por CTF_{6,3}-H₂SO₄, se observó una conversión constante de 8 % desde las 5 horas de reacción en adelante. Debido a esto, podemos concluir que la falta de mesoporosidad de los carbones precursores de este tipo de catalizadores, dificulta el transporte de masa de los ácidos grasos de cadena larga a los sitios

activos de los catalizadores, produciendo una baja conversión de los mismos en biodiesel. Los catalizadores $\text{CTF}_{3,3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ y $\text{CTF}_{8,3}\text{-H}_2\text{SO}_4$, no mostraron actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácido oleico y etanol, a lo largo de las 10 h de reacción.

III.C.4.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol

Se investigó la síntesis de biodiesel a través de la reacción de transesterificación de aceite de girasol catalizada utilizando el catalizador $\text{CTF}_{6,3}\text{-H}_2\text{SO}_4$. A partir del método del estándar interno se obtuvo la curva de calibración para los patrones de etilésteres de aceite de girasol. La reacción se llevó a cabo a una relación molar aceite girasol-etanol (1:20), a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador 10 %. No se observó actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol. Este resultado se atribuye, como se concluyó en la sección III.C.4.1, a la estructura microporosa del carbón precursor, que genera un transporte de masa dificultoso.

III.C.5 Eficiencia catalítica de los catalizadores a partir de los carbones CTFux

III.C.5.1 Esterificación de Fischer de ácido acético y oleico con etanol

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores $\text{CTFuA2-H}_2\text{SO}_4$, $\text{CTFuB-H}_2\text{SO}_4$ y $\text{CTFuC-H}_2\text{SO}_4$ en la reacción de esterificación de ácido acético con etanol, a una temperatura de 75 °C. El porcentaje de conversión de ácido acético durante 10 h de reacción, catalizada por $\text{CTFuA2-H}_2\text{SO}_4$, $\text{CTFuB-H}_2\text{SO}_4$ y $\text{CTFuC-H}_2\text{SO}_4$ se muestra en la **Figura 3.77**, y a modo de comparación con los catalizadores comerciales Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan- H_2SO_4 .

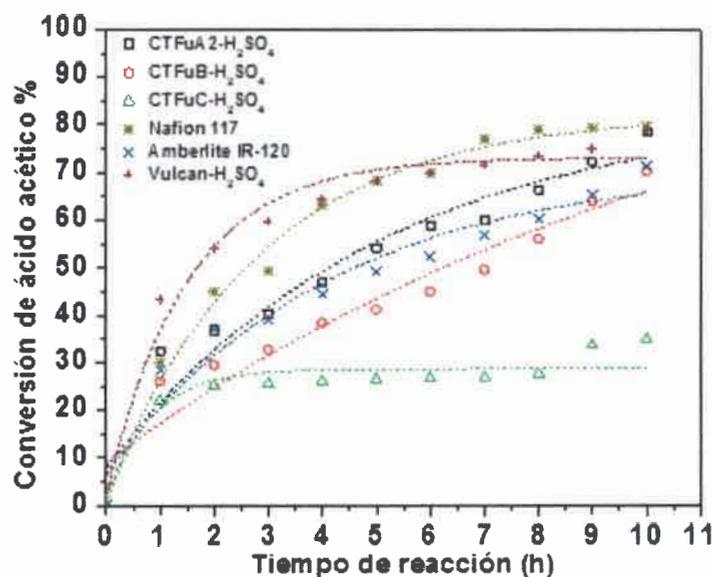


Figura 3.77: Esterificación ácido acético-etanol a 75 °C relación molar (1:10) con 0,2 g de catalizador CTFuA2-H₂SO₄, CTFuB-H₂SO₄, CTFuC-H₂SO₄, Nafion® 117, Amberlite IR-120 y carbón Vulcan-H₂SO₄.

Los resultados muestran que el catalizador CTFuA2-H₂SO₄ logra una conversión de ácido acético a las 10 h de reacción, de un 82 % aproximadamente. Dicho valor, es superior a los valores respectivos de los catalizadores comerciales Nafion® 117, carbón Vulcan sulfonado y la resina Amberlite IR-120. El catalizador CTFuB-H₂SO₄, presenta un valor de conversión de aproximadamente un 70 %, inferior al logrado con los catalizadores Nafion® 117 y el carbón Vulcan sulfonado. Sin embargo, debido a que su gel precursor está constituido por taninos, y debido a su bajo costo, fácil producción, y el hecho de reemplazar el formaldehído por furfural, lo convierte en un catalizador obtenido completamente de fuentes naturales, ya que es un aldehído derivado de varios subproductos de la agricultura. Por estas razones, es un potencial catalizador a tener en cuenta en la síntesis de biodiesel. El catalizador CTFuC-H₂SO₄, presenta el valor más bajo de conversión, inferior a los catalizadores comerciales y a los otros catalizadores a partir de geles de TFu.

Se probaron los catalizadores en la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol. Los resultados mostraron una conversión de apenas un 5 % hasta las 10 h de reacción utilizando a los

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

catalizadores CTFuA2-H₂SO₄ y CTFuB-H₂SO₄, mientras que no se obtuvieron resultados aceptables para el catalizador CTFuC-H₂SO₄. Como se determinó en la sección III.C.4.1 en el caso de los catalizadores a partir de carbones precursores de T-F, se repite la misma tendencia en el caso de los catalizadores a partir de carbones de T-Fu: la presencia de microporos pequeños que dificultan la difusión en la superficie del mismo, producen una dificultosa transferencia de masa de los reactivos en la superficie de los mismos, generando valores de conversión bajos. Si bien estos materiales no son muy adecuados para la transesterificación podrían ser empleados en otras áreas o para catálisis de moléculas más pequeñas.

III.C.5.2 Transesterificación de aceite de girasol con etanol

Se investigó la síntesis de biodiesel a través de la reacción de transesterificación de aceite de girasol catalizada utilizando los catalizadores CTFuA2-H₂SO₄, CTFuB-H₂SO₄, CTFuC-H₂SO₄. A partir del método del estándar interno se obtuvo la curva de calibración para los patrones de etilesteres de aceite de girasol. La reacción se llevó a cabo a una relación molar aceite girasol-etanol (1:20), a 90 °C durante 10 h, utilizando un porcentaje en peso de catalizador de 10 %. No se observó actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol. Este resultado se atribuye, como se observó anteriormente, al bajo volumen de mesoporos en los carbones precursores, lo que lleva a un menor anclaje de grupos sulfónicos en la superficie de los mismos, una difusión de los reactivos dificultosa y por lo tanto, una baja o nula conversión de los ácidos grasos presentes en el aceite de girasol.

III.C.6 Conclusiones

En este capítulo se estudió la actividad catalítica de los distintos catalizadores sintetizados a lo largo de esta tesis, en la reacción de esterificación de ácido acético y oleico con etanol, a una temperatura de 75 °C, usando 0,2 g de catalizador y durante 10 h de reacción, y también en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol.

En la **Tabla 3.48** se representan los mayores porcentajes de conversión de ácido acético y oleico logrados con los distintos catalizadores obtenidos en cada sección, en las condiciones de reacción estudiadas.

Tabla 3.48: Conversión de ácido acético y oleico logrados con los distintos catalizadores obtenidos en cada sección, en las condiciones de reacción estudiadas.

Catalizadores	% conversión acético (10 h)	% conversión oleico (10 h)
C200P7T-H ₂ SO ₄	94.0	71.0
C200SP _{0,43} -H ₂ SO ₄	92.0	72.8
C200B _{0,03} -H ₂ SO ₄	91.0	70.2
CTF _{3,3} -H ₂ SO ₄	72.3	0.0
CTF _{6,3} -H ₂ SO ₄	75.6	8.0
CTF _{8,3} -H ₂ SO ₄	55.0	0.0
CTFuA ₂ -H ₂ SO ₄	78.4	5.0
CTFuB-H ₂ SO ₄	70.3	5.0
CTFuC-H ₂ SO ₄	35.0	0.0
Nafion 117	79.5	53.0
Amberlite-IR 120	71.3	37.4
Vulcan- H ₂ SO ₄	78.9	45.9

Los catalizadores C200P7T-H₂SO₄, C200SP_{0,43}-H₂SO₄ y C200B_{0,03}-H₂SO₄ sintetizados en durante la ejecución de esta tesis presentan una elevada actividad en la reacción de esterificación de ácido acético y oleico con etanol, alcanzando valores de porcentaje de conversión mayores a muchos catalizadores comerciales conocidos, en tiempos de reacción cortos y hasta las 10 h de reacción. Podemos concluir que los altos valores de conversión se deben a las buenas propiedades texturales de los carbones precursores de los catalizadores, los cuales son obtenidos a partir de geles de R-F utilizando distintos agentes estabilizadores de poros. El uso de los mismos evita el colapso del poro durante el proceso de secado y carbonización. Estas propiedades texturales, facilitan el anclaje de los grupos sulfónicos en el proceso de sulfonación,

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

permitiendo el fácil contacto entre los mismos y los reactivos, logrando de esta forma valores de conversión de ácidos grasos libres elevados.

Los catalizadores a partir de carbones de T-F y T-Fu, lograron una conversión de ácido acético a las 10 h de reacción, de aproximadamente un 70 %, dicho valor es similar al de los catalizadores comerciales probados en esta tesis. Sin embargo, como su gel precursor está constituido por taninos, materiales de origen natural renovable y barato, los hacen potenciales catalizadores para la síntesis de biodiesel a partir de la reacción de esterificación de ácido acético y etanol, debido a su bajo costo y fácil producción. Debido a su estructura microporosa presentan problemas de difusión para el transporte de masa, y por este motivo, no catalizan las reacciones de esterificación de ácidos de cadena más larga.

En la **Tabla 3.49** se muestran los resultados obtenidos utilizando los catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite de girasol y etanol. La reacción se llevó a cabo a una relación molar aceite-alcohol de 1:20, a una temperatura de 90 °C, durante 10 horas y utilizando un 10 % en peso de catalizador.

Tabla 3.49: Rendimiento de etilesteres a partir de la reacción de transesterificación de aceite de girasol y etanol utilizando distintos catalizadores, relación 1:20, 90 °C, 10 h y 10 % catalizador)

Catalizadores	% R _{EE}	% composición de etilésteres
C200P7T-H ₂ SO ₄	69,0	99,0
C200SP _{0,43} -H ₂ SO ₄	45,0	60,0
C200B _{0,03} -H ₂ SO ₄	30,0	58,0
CTF _{3,3} -H ₂ SO ₄	0,0	0,0
CTF _{6,3} -H ₂ SO ₄	0,0	0,0
CTF _{8,3} -H ₂ SO ₄	0,0	0,0
CTFuA ₂ -H ₂ SO ₄	0,0	0,0
CTFuB-H ₂ SO ₄	0,0	0,0
CTFuC-H ₂ SO ₄	0,0	0,0
Nafion 117	0,0	0,0
Amberlite-IR 120	0,0	0,0
Vulcan- H ₂ SO ₄	0,0	0,0

Los resultados obtenidos para la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol, utilizando el catalizador C200P7T-H₂SO₄, mostraron un valor máximo de rendimiento de biodiesel de un 69 %, en las condiciones de trabajo en las que se usó una relación molar de aceite-etanol

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

de 1:20, con un 10 % (p/p) de catalizador, y a una temperatura de reacción de 90 °C durante 10 horas. Podríamos decir que estas condiciones son las óptimas ya que se obtuvieron los mejores resultados, en comparación con experiencias que emplean menor porcentaje de catalizador, menor temperatura y tiempo de reacción, cuyos valores de conversión fueron inferiores.

En el caso de los catalizadores $C200SP_{0,43}-H_2SO_4$ y $C200B_{0,03}-H_2SO_4$, los rendimientos de etilésteres son inferiores al logrado con $C200P7T-H_2SO_4$, pero mayores a los catalizadores comerciales estudiados en esta tesis y, también a muchos catalizadores comerciales de mayor costo. Por lo tanto, los catalizadores sintetizados en nuestro laboratorio a partir de geles de R-F son prometedores para ser utilizados a escala industrial, debido a su bajo costo de síntesis y a las propiedades catalíticas logradas por los mismos.

Debido a su estructura microporosa, los catalizadores a partir de carbones de T-F y T-Fu presentan problemas de difusión para el transporte de masa, y es por este motivo que no catalizan la reacción la transesterificación de aceites vegetales.

CAPITULO IV
CONCLUSIONES
GENERALES

Capítulo IV. Conclusiones generales

En esta tesis se mostró que es posible sintetizar carbones porosos a partir de geles de R-F-PD, R-F-PD-CTAB, R-F-B, geles de T-F y geles de T-Fu. En los primeros, el uso de PD, CTAB y B evitó el colapso de los poros del gel húmedo durante el proceso de secado y de carbonización, generándose carbones con una elevada porosidad. Esto permite fabricar catalizadores sin usar secado supercrítico y liofilización.

Por otra parte, se concluyó que no es necesario usar estabilizador, ni secados especiales, para los geles con taninos. Los materiales sintetizados de este tipo son materiales novedosos, ya que hasta el momento solo se estudiaron los aerogeles y criogeles de los mismos.

En los carbones a partir de geles de T-F, se pueden producir cambios en la porosidad de los mismos variando el pH del gel precursor de un valor de 3,3 a 8,3, siendo los carbones sintetizados a un pH de 3,3 y 6,3, los que logran valores mayores de capacidad y mejores propiedades texturales. Además, usando un secado convencional, se obtiene iguales condiciones de porosidad y hasta mejores que carbones obtenidos por técnicas de secado supercrítico o liofilización.

En los carbones sintetizados a partir de T-Fu, podemos concluir, que se obtienen carbones porosos, a una T/CA en el rango de 0,5 a 0,75 y T/W de 0,0035 a 0,0055, cualquiera sea el catalizador utilizado en la etapa de gelación y curado, siendo el NaOH el que logra el carbón con mejores propiedades porosas.

Los carbones a partir de T-F y T-Fu presentan una porosidad singular, que produce la retención del nitrógeno en las isothermas de adsorción-desorción. Este efecto los convierte en potenciales materiales para otras aplicaciones, las mismas pueden ser para adsorción de nitrógeno o hidrógeno a temperatura ambiente, ya que la adsorción de nitrógeno a temperatura ambiente serviría para la reducción electro catalítica de nitrógeno a amoníaco y la de hidrógeno desde el punto de vista energético.

Fue posible conocer el comportamiento de las resinas de R-F-B, T-F y T-Fu durante el proceso de carbonización por técnicas de TGA acoplada a espectroscopia de masas por primera vez desarrollado en esta tesis. En la primera, se observó la descomposición térmica del cloruro de benzalconio a una T= 500 °C, acompañada por la pérdida de agua y de grupos generados en la

etapa de gelación y curado de la resina. En las de T-F y T-Fu, el proceso de degradación fue similar, se produce la pérdida de agua y de los grupos generados en el curado.

Se estudiaron diversas técnicas para sulfonar los carbones, y de esta manera generar sitios activos para la catálisis. Los agentes sulfonantes utilizados fueron:

- H₂SO₄
- H₂SO₄ fumante
- ClHSO₃/H₂SO₄

Con cualquiera de las técnicas investigadas se logra incorporar grupos sulfónicos al carbón y a la resina, generando un buen anclaje y disponibilidad de grupos sulfónicos en el catalizador, pero debido a su menor costo de operación, facilidad de la técnica y toxicidad, la técnica que utiliza H₂SO₄ sería la más adecuada.

Una etapa previa de tamizado del carbón, a un tamaño de partícula menor y uniforme (0,210-0,149 mm), produce un aumento de la superficie externa del material, lo que genera un aumento del contenido de grupos sulfónicos.

A partir de una etapa previa de molienda y tamización al proceso de sulfonación, se logró mejor difusión de los reactivos en la porosidad de los catalizadores, permitiendo un mayor contacto con los grupos sulfónicos internos y superficiales y de esta forma, se obtuvo una tasa de reutilización mayor en varios ciclos de reacción sucesivos.

Con la aplicación de una modificación en la técnica de Boehm, fue posible determinar el contenido de grupos sulfónicos y de los demás grupos ácidos de los catalizadores de una manera sencilla. Esta modificación en la técnica fue aplicada por primera vez en esta tesis doctoral.

Por espectroscopia de fotoelectrones (XPS) y EDX, se confirmó la generación de grupos sulfónicos en la superficie de los carbones. En el caso del catalizador C200B_{0,03}-H₂SO₄ se determinó que el proceso de sulfonación en el carbón precursor genera además de grupos sulfónicos, grupos tioles.

Por análisis termogravimétrico se determinó que los grupos sulfónicos se descomponen térmicamente en el rango de temperaturas comprendido entre los 150 a 400 °C.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Los catalizadores CxP7-H₂SO₄, C200SPx-H₂SO₄ y C200Bx-H₂SO₄ sintetizados como se ha descrito, presentan una elevada actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácido acético y oleico con etanol, alcanzando valores de conversión mayores a muchos catalizadores comerciales conocidos, en tiempos de reacción cortos.

Los catalizadores a partir de carbones de T-F y T-Fu, lograron una conversión de ácido acético a las 10 h de reacción, de aproximadamente un 70 %, dicho valor es similar al de los catalizadores comerciales estudiados en esta tesis, sin embargo, debido a que su gel precursor está constituido por taninos, los cuales son un material de origen natural renovable y barato, los hacen potenciales catalizadores para la síntesis de biodiesel a partir de la reacción de esterificación de ácido acético y etanol, debido a su bajo costo y fácil producción. Debido a su estructura microporosa presentan problemas de difusión, y por ello no catalizan las reacciones de esterificación de ácidos de cadena más larga ni la transesterificación de aceites vegetales.

Se optimizó una técnica para determinar el rendimiento de biodiesel, a partir de un proceso de pesado y el porcentaje de conversión de etilesteres, por el método cromatográfico del estándar interno, para la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol.

Los resultados obtenidos para la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol, utilizando el catalizador C200P7T-H₂SO₄, mostraron un valor máximo de rendimiento de biodiesel de un 69 %, en las condiciones de trabajo en las que se usa una relación molar de aceite-etanol de 1:20, con un 10 % (p/p) de catalizador, y a una temperatura de reacción de 90 °C durante 10 horas. En estas condiciones, se obtuvieron los mejores resultados, ya que se probó utilizando menor porcentaje de catalizador, menor temperatura y tiempo de reacción y los valores de conversión fueron inferiores. En esas condiciones de trabajo óptimas, con los catalizadores C200SP_{0,43}-H₂SO₄ y C200B_{0,03}-H₂SO₄ se ha logrado un rendimiento de etilésteres de aproximadamente un 45 % y 30 % respectivamente. Estos resultados los convierten en catalizadores muy aptos para ser utilizados en la síntesis de biodiesel, debido a su bajo costo comparado con catalizadores usados generalmente en la industria, y también a su buen grado de reutilización.

Desarrollo de Catalizadores Nano-estructurados para la Síntesis de Biodiesel

Referencias

- [1] Vasudevan P. T, Briggs M. Biodiesel production current state of the art and challenges. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2008; 35:421–30. doi:10.1007/s10295-008-0312-2.
- [2] Abreu F. R, Lima D.G, Hamú E.H, Wolf C, Suarez P. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *J Mol Catal A Chem*, 2004;209:29–33. doi:10.1016/j.molcata.2003.08.003.
- [3] Liu K.K.M, Barrows F.T, Hardy R.W, Dong F.M. Body composition, growth performance, and product quality of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed diets containing poultry fat, soybean/corn lecithin, or menhaden oil. *Aquaculture* 2004;238:309–28. doi:10.1016/j.aquaculture.2004.03.022.
- [4] Lou W.Y, Zong M.H, Duan Z.Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresour Technol*, 2008;99:8752–8. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.038.
- [5] Issariyakul T, Kulkarni M.G, Meher L.C, Dalai A.K, Bakhshi N.N. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chem Eng J*,2008;140:77–85. doi:10.1016/j.cej.2007.09.008.
- [6] Canakci M, Gerpen J Van. Biodiesel production via acid catalyst. *Trans ASAE, American Soc Agric Eng*, 1999;42:1203–10.
- [7] Devanesan M.G, Viruthagiri T, Sugumar N. Transesterification of *Jatropha* oil using immobilized *Pseudomonas fluorescens*. *African J Biotechnol*, 2007;6:2497–501.
- [8] Ma F. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol*, 1999;70:1–15. doi:10.1016/S0960-8524(99)00025-5.
- [9] Shimada Y, Watanabe Y, Sugihara A, Tominaga Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *J Mol Catal - B Enzym*, 2002;17:133–42. doi:10.1016/S1381-1177(02)00020-6.
- [10] Leung D.Y.C, Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol*, 2006;87:883–90. doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.003.
- [11] Gerpen J Van, Shanks B, Pruszko R, Clements D. Biodiesel Production Technology. *Biodiesel Production Technology*. Contract, 2004;87:3170–5.

- [12] Dongling X, Ying M, Yu M, Tiankui Y, Zhilong X, Kinetics of DBU-catalyzed transesterification for biodiesel in DBU/ethanol switchable-polarity solvent, *Green Chem*, 2014; 16, 3218-3223. doi: 10.1039/C4GC00276H.
- [13] Kulkarni M.G, Gopinath R, Meher L.C, Dalai A.K. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chem*, 2006; 8:1056. doi:10.1039/b605713f.
- [14] Fang S, Yihang G, Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production, *Green Chem*, 2014; 16, 2934-2957. doi:10.1039/C3GC42333F.
- [15] Reinoso D.M, Damiania D.E, Tonetto G.M, Synthesis of biodiesel from soybean oil using zinc layered hydroxide salts as heterogeneous catalysts, *CatalSciTechnol*, 2014; 4, 1803-1812. doi: 10.1039/C4CY00145A.
- [16] Twaiq F.A, Mohamad A, Bhatia S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Process Technol* 2004;85:1283–300. doi:10.1016/j.fuproc.2003.08.003.
- [17] Twaiq F.A, Mohamed AR, Bhatia S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003;64:95–107. doi:10.1016/j.micromeso.2003.06.001.
- [18] Klepáčová K, Mravec D, Bajus M. Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chem Pap*, 2006; 60: 224–30. doi:10.2478/s11696-006-0040-x.
- [19] López D.E, Goodwin J.G, Bruce D.A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. *J Catal*, 2007;245:381–91. doi:10.1016/j.jcat.2006.10.027.
- [20] Xiaomin Z, Lei Z, Qihua Y, Designed synthesis of sulfonated polystyrene/mesoporous silica hollow nanospheres as efficient solid acid catalysts, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 7546-7554. doi: 10.1039/C4TA00241E.
- [21] Zillillah, Guowei T, Zhi L, Highly active, stable, and recyclable magnetic nano-size solid acid catalysts: efficient esterification of free fatty acid in grease to produce biodiesel, *Green Chem*, 2012, 14, 3077-3086. doi: 10.1039/C2GC35779H.
- [22] Mo X, Lotero E, Lu C, Liu Y, Goodwin J.G. A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catal Letters*, 2008;123:1–6. doi:10.1007/s10562-008-9456-y.
- [23] Melero J.A, Iglesias J, Morales G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chem*, 2009;11:1285. doi:10.1039/b902086a.

- [24] Helwani Z, Othman M.R, Aziz N, Fernando W.J.N, Kim J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Process Technol*, 2009;90:1502–14. doi:10.1016/j.fuproc.2009.07.016.
- [25] Fang S, Yihang G. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production, *Green Chem*, 2014;16, 2934–2957. doi: 10.1039/c3gc42333f.
- [26] Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Prog Energy Combust Sci*, 2005;31:466–87. doi:10.1016/j.pecs.2005.09.001.
- [27] Xuan J, Leung M.K.H, Leung D.YC, Ni M. A review of biomass derived fuel processors for fuel cell systems. *Renew Sustain Energy Rev*, 2009;13:1301–13. doi:10.1016/j.rser.2008.09.027.
- [28] Janaun J, Ellis N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. doi:10.1016/j.rser.2009.12.011.
- [29] Leung D.Y.C, Wu X, Leung M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 2010; 87:1083–1095. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006.
- [30] Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels. *Prog Energy Combust Sci*, 2007;33:1–18. doi:10.1016/j.pecs.2006.06.001.
- [31] Belarbi E, Molina E, Chisti Y. A process for high yield and scaleable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae and fish oil. *Enzyme Microb Technol*, 2000;26:516–29. doi:10.1016/S0141-0229(99)00191-X.
- [32] Spolaore P, Joannis-Cassan C, Duran E, Isambert A. Commercial applications of microalgae. *J Biosci Bioeng*, 2006;101:87–96. doi:10.1263/jbb.101.87.
- [33] Roessler P.G, Brown L.M, Dunahay T.G, Heacox D.A, Jarvis E.E, Schneider J.C, et al. Genetic Engineering Approaches for Enhanced Production of Biodiesel Fuel from Microalgae. *Enzym. Convers. Biomass Fuels Prod*, 1994, 255–70. doi:http://dx.doi.org/10.1021/bk-1994-0566.ch013.
- [34] Barbosa M.J, Wijffels R.H. Biofuels from Microalgae. *Handb. Microalgal Cult. Appl. Phycol. Biotechnol*, 2013; 566–77. doi:10.1002/9781118567166.ch29.
- [35] Camara L, Aranda D. Reaction Kinetic Study of Biodiesel Production from Fatty Acids Esterification with Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2011; 50, 2544–2547. doi.org/10.1021/ie1005806.

- [36] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, 2009; 90, 1502–1514. doi:10.1016/j.fuproc.2009.07.016.
- [37] Borges M.E, Díaz L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012; 16, 2839– 2849. doi:10.1016/j.rser.2012.01.071.
- [38] Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosci Bioeng*, 2001; 92:405–16. doi:10.1016/S1389-1723(01)80288-7.
- [39] Zhang Y. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour Technol*, 2003; 89:1–16. doi:10.1016/S0960-8524(03)00040-3.
- [40] Leung D.Y.C, Wu X, Leung M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy*, 2010; 87:1083–95. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006.
- [41] Freedman B, Pryde E.H, Mounts T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*, 1984; 61:1638–43. doi:10.1007/BF02541649.
- [42] Jaimasith M, Phiyanalimat S. Biodiesel Synthesis from Transesterification by Clay-based Catalyst. *Chiang Mai J. Sci*, 2007; 34(2): 201-207.
- [43] Lepper, H, Friesenhagen L. Process for the production of fatty acid esters of short chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids. *US Patent 4608202 US*, 1986.
- [44] Sevilla M, Salinas Martínez de Lecea C, Valdés Solís T, Morallón E, Fuertes A.B. Solid-phase synthesis of graphitic carbon nanostructures from iron and cobalt gluconates and their utilization as electrocatalyst supports. *Phys Chem Chem Phys*, 2008; 10:1433–42. doi:10.1039/b714924g.
- [45] Park K.K, Lee J.B, Park P.Y, Yoon S.W, Moon J.S, Eum H.M, et al. Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination. *Desalination*, 2007; 206:86–91. doi:10.1016/j.desal.2006.04.051.
- [46] Yamada H, Moriguchi I, Kudo T. Electric double layer capacitance on hierarchical porous carbons in an organic electrolyte. *J Power Sources*, 2008; 175:651–6. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.037.
- [47] Harris P.J.F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philos Mag*, 2004; 84:3159–67. doi:10.1080/14786430410001720363.
- [48] MIT Technology Review

- [49] García Blanco A, Alexandre de Oliveira J.C, López R, Moreno-Piraján J.C. A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, 357, 74–83. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.01.006.
- [50] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N Y*, 2001;39:937–50. doi:10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [51] Leon C.A.L, Radovic, L.R, *Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker. New York, 1994; Vol. 24, p 213-310.*
- [52] Biniak S, Swiatkowski A, Pakula M, *Chemistry and Physics of Carbon. Dekker. New York, 2001; Vol. 27.*
- [53] Okajima K, Ohta K, Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. *Electrochim Acta*, 2005;50:2227–31. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.005.
- [54] Lozano Castello A, Cazoria Amoros D, Linares Solano A, et al. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon N Y*, 2003; 41:1765–75. doi:10.1016/S0008-6223(03)00141-6.
- [55] Yoon S.H, Lim S, Song Y, Ota Y, Qiao W, Tanaka A, et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon N Y*, 2004;42:1723–9. doi:10.1016/j.carbon.2004.03.006.
- [56] Barbieri O, Hahn M, Herzog A, Kötz R. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon N.Y*, 2005;43:1303–10. doi:10.1016/j.carbon.2005.01.001.
- [57] Everett D.H, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, 31 (4), 577-638.
- [58] Ting, E.Y, Porter M.D, Electrochemically modulated liquid chromatography (EMLC) as a probe of the adsorption characteristics of monosubstituted benzenes at porous graphitic carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 443 (2), 180-185.
- [59] Pekala R.W. Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels. *US Patent 4, 873 218*, 1989.
- [60] Pekala R.W; Kong F.M, Resorcinol–formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives. *Polym. Prep*, 1989, 30 (1), 221-223.
- [61] Pekala R.W, Alviso C.T, Lemay J.D. Chemical Processing of Advanced Materials. *John Wiley and Sons: New York, 1992.*

- [62] Shen J, Wang J, Zhai J, Guo Y; Wu G, Zhou B, Ni X. Carbon Aerogel Films Synthesized at Ambient Conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, 31 (1), 209-213.
- [63] Scherdel C, Scherb T, Reichenauer G. Spherical porous carbon particles derived from suspensions and sediments of resorcinol-formaldehyde particles. *Carbon NY*, 2009;47:2244–52. doi:10.1016/j.carbon.2009.04.015.
- [64] Job N, Pirard R, Marien J, Pirard J.P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon NY*, 2004;42:619–28. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.072.
- [65] Brandt R, Fricke J. Acetic acid catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer sized structure and a wide density range. *J. Non. Cryst. Solids*, 2004, 350:131–5. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.039.
- [66] Pekala R.W. Melamine-formaldehyde aerogels. *US Patent 5081 163*, 1992.
- [67] Pekala R.W. Organic carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenolic-furfural mixtures. *US Patent 5 744 510*, 1996.
- [68] Tamon H, Ishizaka H, Mikami M, et al. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Science*, 1997, (80);35:791.
- [69] Banks W.B. Advanced wood adhesives technology. *Int J Adhes*, 1995;15:198–9. doi:10.1016/0143-7496(95)90002-0.
- [70] Pichelin F, Nakatani M, Pizzi A, Wieland S, Despres A, Rigolet S. Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *Forest Prod J*, 2006;56(5):31–6.
- [71] Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based carbon foams. *Carbon NY*, 2009;47:1480–92. doi:10.1016/j.carbon.2009.01.041.
- [72] La R, Zarrilli AGAG. El oro Rojo. La Industria del Tanino en la Argentina (1890-1950). *Silva Lusit*, 2008;16:239–59.
- [73] Lacostea C, Bassoa M.C, Pizzi A, Laborie M.P, Celzard A, Fierro V. Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products* 43, 2013; 245–250. doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.039.
- [74] Porter L.J. In: Harborne JB, editor. *The flavonoids*. London: Chapman and Hall; 1988.

- [75] Pizzi A, Tondi G, Pasch H, Celzard A. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: polyflavonoid tannin–furanic rigid foams. *J Appl Polym Sci*, 2008; 110(3):1451–6. doi: 10.1002/app.28545.
- [76] Szczurek A, Martinez de Yuso A, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based monoliths from emulsion-templating. *Materials and Design*, 2015; 79, 115–126. doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.020.
- [77] Pekala R.W, *J. Mater. Sci*, 1989, 24;3221.
- [78] Kraiwattanawong K, Mukai S.R, Tamon H, Lothongkum A.W. Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural. *Micropor Mesopor Mater*, 2007;98(1–3):258–66. doi:10.1016/j.micromeso.2006.09.007.
- [79] Songur A, Ozen O.A, Sarsilmaz M, *Rev Environ Contam Toxicol*, 2010; 203:105-18. doi: 10.1007/978-1-4419-1352-43.
- [80] Adams R, Voorhees V. "Furfural", *Org. Synth. 1*: 49; Coll. 1999, Vol. 1: 280.
- [81] Durairaj R.B, Resorcinol. Chemistry, *Technology and Applications*. Springer: New York, 2005.
- [82] Job N, Panariello F, Marien J, Crine M, Pirard J.P, Léonard A. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels. *J Non Cryst Solids*, 2006;352:24–34. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.024.
- [83] Pekala R.W, Alviso C.T, Carbon aerogels and xerogels. 1992.
- [84] Fridicke J, Aerogels. Springer-Verlag: New York, 1986.
- [85] Tamon, H; Sone T, Okazaki M. Control of Mesoporous Structure of Silica Aerogel Prepared from TMOS. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 188 (1)162-167.
- [86] Brinker C.J, Scherer G.W. Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure. *J Non Cryst Solids*, 1985;70:301–22. doi:10.1016/0022-3093(85)90103-6.
- [87] Bell W, Dietz S. Mesoporous Carbons and Polymers. *US Patent 6,737,445*, 2001.
- [88] Lee K.T, Oh S.M. Novel synthesis of porous carbons with tunable pore size by surfactant-templated sol-gel process and carbonisation. *Chem Commun (Camb)*, 2002; 2722–3. doi:10.1039/b208052d.
- [89] Wu D, Fu R, Dresselhaus M.S, Dresselhaus G. Fabrication and nano-structure control of carbon aerogels via a microemulsion-templated sol-gel polymerization method. *Carbon NY*, 2006;44:675–81. doi:10.1016/j.carbon.2005.09.022.

- [90] Nishiyama N, Zheng T, Yamane Y, Egashira Y, Ueyama K. Microporous carbons prepared from cationic surfactant-resorcinol/ formaldehyde composites. *Carbon NY*, 2005;43:269–74. doi:10.1016/j.carbon.2004.09.009.
- [91] Bruno M.M, Cotella N.G, Miras M.C, Koch T, Seidler S, Barbero C. Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*, 2010;358:13–20. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.01.017.
- [92] Bruno M.M, Corti H.R, Balach J, Cotella N.G, Barbero C.A. Hierarchical porous materials: capillaries in nanoporous carbon. *Funct Mater Lett*, 2009;02:135–8. doi:10.1142/S1793604709000685.
- [93] Balach J, Tamborini L, Sapag K, Acevedo D.F, Barbero C.A. Facile preparation of hierarchical porous carbons with tailored pore size obtained using a cationic polyelectrolyte as a soft template. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*, 2012;415:343–8. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.10.016.
- [94] Rouquerol J, Rouquerol F, Sing K.S.W. Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications. *Academic Press*: 1999.
- [95] Sing K.S.W, Everett D.H, Haul R.A.W, Moscou L, Pierotti R.A, Rouquerol J, Siemieniowska T. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57, 603-619.
- [96] Gregg S.J; Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed.; *Academic Press*: London, 1982.
- [97] Webb P.A; Orr C. Analytical Methods in Fine Partile Technology. *Micromeritics Instrument Corp*: 1997.
- [98] Brunauer S, Emmett P.H, Teller E. Gases i n Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc*, 1938;60:309–19. doi:citeulike-article-id:4074706.
- [99] Barrett E.P, Joyner L.G, Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc*, 1951;73:373–80. doi:10.1021/ja01145a126.
- [100] Haller W. Application of controlled pore glass in solid phase biochemistry, in: W. H. Scouten (ed.), *Solid Phase Biochemistry*, *John Wiley and Sons*, New York, 1983 535–597.
- [101] Elmer T.H. Porous and reconstructed glasses, in: S. J. Schnieder, Jr. (ed.), *ASM Engineered Materials Handbook*, vol. 4, ASM, Materials Park, OH, 1991 427–432.

- [102] Gelb L.D, Gubbins K.E. Characterization of porous glasses: Simulation models, adsorption isotherms, and the BET analysis method, *Langmuir* (1998).
- [103] Barrett E.P, Joyner L.G, Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 73, 373–380.
- [104] Brunauer S, Skalny J, Bodor E.E. Adsorption on nonporous solids, *J. Coll. Int. Sci.* (1969), 30, 546–552.
- [105] Villarroel-Rocha J, Barrera D, Sapag K. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous and Mesoporous Materials* 200 (2014) 68–78. doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.017
- [106] Ravikovitch P.I, Domhnaill S.C.O, Neimark A.V, Schueth F, Unger K.K. Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41. *Langmuir*, 1995;11:4765–72. doi:10.1021/la00012a030.
- [107] Ravikovitch P.I, Wei D, Chueh W.T, Haller G.L, Neimark A.V. Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption. *J Phys Chem B*, 1997;101:3671–9. doi:10.1021/jp9625321.
- [108] Harris P.J.F. Fullerene-like models for microporous carbon. *J Mater Sci*, 2013;48:565–77. doi:10.1007/s10853-012-6788-1.
- [109] Aldana-Pérez A, Lartundo-Rojas L, Gómez R, Niño-Gómez M.E. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*, 2012, 100, 128–38. doi:10.1016/j.fuel.2012.02.025.
- [110] Mo X, Lotero E, Lu C, Liu Y, Goodwin J.G. A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catal Letters*, 2008;123:1–6. doi:10.1007/s10562-008-9456-y.
- [111] Goertzen S.L, Thériault K.D, Oickle A.M, Tarasuk A.C, Andreas H.A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon NY*, 2010;48:1252–61. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.050.
- [112] Oickle A.M, Goertzen S.L, Hopper K.R, Abdalla Y.O, Andreas H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon NY*, 2010;48:3313–22. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.004.

- [113] Kim Y.S, Yang S.J, Lim H.J, Kim T, Park C.R. A simple method for determining the neutralization point in Boehm titration regardless of the CO₂ effect. *Carbon NY*, 2012;50:3315–23. doi:10.1016/j.carbon.2011.12.030.
- [114] Boehm HP. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon NY*, 2002; 40:145–9. doi:10.1016/S0008-6223(01)00165-8.
- [115] Roper-Vega J.L, Aldana-Pérez A, Gómez R, Niño-Gómez M.E. Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. *Appl Catal A Gen*, 2010;379:24–9. doi:10.1016/j.apcata.2010.02.020.
- [116] Giwa S, Abdullah L.C, Adam N.M. Investigating “egusi” (*Citrullus colocynthis* L.) seed oil as potential biodiesel feedstock. *Energies*, 2010;3:607–18. doi:10.3390/en3040607.
- [117] Indarti E, Majid M.I.A, Hashim R, Chong A. Direct FAME synthesis for rapid total lipid analysis from fish oil and cod liver oil. *J Food Compos Anal*, 2005;18:161–70. doi:10.1016/j.jfca.2003.12.007.
- [118] Bello E.I, Akinola A.O, Otunmbi F, Owoyemi T.J, Fuel and Physicochemical Properties of Cashew (*Anacardium occidentale*) Nut Oil, Its Biodiesel and Blends with Diesel, *British Journal of Applied Science & Technology*, 2013, 1055-1069.
- [119] Studart A.R, Amstad E, Gauckler L.J. Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions. *Langmuir* 23, 2007, 1081–1090. doi:10.1021/la062042s.
- [120] Bruno M. Estudio de la síntesis y propiedades de materiales nanoestructurados usando plantillas moleculares. Universidad Nacional de Río Cuarto, 2007.
- [121] Szczurek A, Amaral-Labat G, Fierro V, Pizzi A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: carbon aerogels. *Carbon*, 2011, 49(8), 2773-2784. doi:10.1016/j.carbon.2011.03.007.
- [122] Szczurek A, Amaral-Labat G, Fierro V, Pizzi A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II: carbon cryogels. *Carbon*, 2011, 49, 2785–2794. doi:10.1016/j.carbon.2011.03.005.
- [123] Amaral-Labat G, Grishchko L.I, Fierro V, Kuznetsov B.N, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 56, 437-445. doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.06.001.
- [124] Job N, The´ry A, Pirard R, Marien J, Kocon L, Rouzaud J.N. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 2005, 43 (12), 2481.

- [125] Kraiwattanawong K, Mukai S.R, Tamon H, Lothongkum A.W. Control of mesoporous properties of carbon cryogels prepared from wattle tannin and furfural. *J Porous Mater*, 2008, 15:695–703. doi 10.1007/s10934-007-9155-x.
- [126] Qu D, Shi H. Studies of activated carbons used in doublelayers capacitors. *J Power Sources*, 1998; 74(1), 99-107.
- [127] Frackowiak E, Be'guin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 2002; 40(10), 1775-87.
- [128] Lee Y.J, Jung J.C, Yi J, Baeck S.H, Yoon J.R, Song I.K. Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical doublelayer capacitor. *Curr Appl Phys*, 2010; 10(2), 682-686.
- [129] Jurewicz K, Vix-Guterl C, Frackowiak E, Saadallah S, Reda M, Parmentier J. Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure. *J PhysChem Solids*, 2004; 65(2-3), 287-293.
- [130] Babic B, Kaluderovic B, Vracar L, Krstajic N. Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying. *Carbon*, 2004; 42(12-13), 2617-2624.
- [131] Bruno M, Cotella N, Miras M.C, Barbero C. A novel way to maintain resorcinol-formaldehyde porosity during drying: stabilization of the sol-gel nanostructure using a cationic polyelectrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, 362, 28–32. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.03.032
- [132] Katritzky A.R, Kim M.S, Fedoseyenko D, Widyan K, Siskin M, Francisco M. The sulfonation of aromatic and heteroaromatic polycyclic compounds. *Tetrahedron* 65, 2009, 1111–1114. doi.org/10.1016/j.tet.2008.11.023.
- [133] Tamborini L, Militello M.P, Balach J, Moyano J.M, Barbero C.A, Acevedo D.F. Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015. doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.018.
- [134] Wang X, Liu R, Waje M, Chen Z, Yan Y, Bozhilov K.N, Feng P. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. *Chem. Mater*, 2007, 19, 2395–2397.
- [135] Mo X, Lopez D.E, Suwannakarn K, Liu Y, Lotero E, Goodwin J.G, Lu C. Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *J. Catal*, 2008, 254, 332–338. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.011>.

75071