

76168

MILITELLO, MARIA PAULA

Desarrollo de competencias técnicas y profesionales Admisión: Inicial

2017 **76168**



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICO-QUÍMICAS Y
NATURALES

Tesis para acceder al título de Doctor
en Ciencias Químicas

**DESARROLLO DE NANOCATALIZADORES TÉRMICOS Y
FOTOTÉRMICOS. APLICACIONES TECNOLÓGICAS.**

Ing. María Paula Militello

DIRECTOR: Dr. César Alfredo Barbero

CODIRECTOR: Dr. Diego Fernando Acevedo

80108

Río Cuarto, Marzo 2017

REF
C. H.
T- 1124

70168

COMISIÓN ASESORA

Nombre y Apellido:.....Lugar de trabajo:.....

Nombre y Apellido:.....Lugar de trabajo:.....

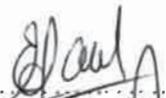
Nombre y Apellido:.....Lugar de trabajo:.....

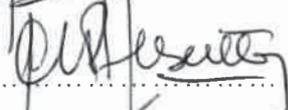
DEFENSA ORAL Y PÚBLICA

Lugar y fecha: Rio Cuarto , 30/03/2017

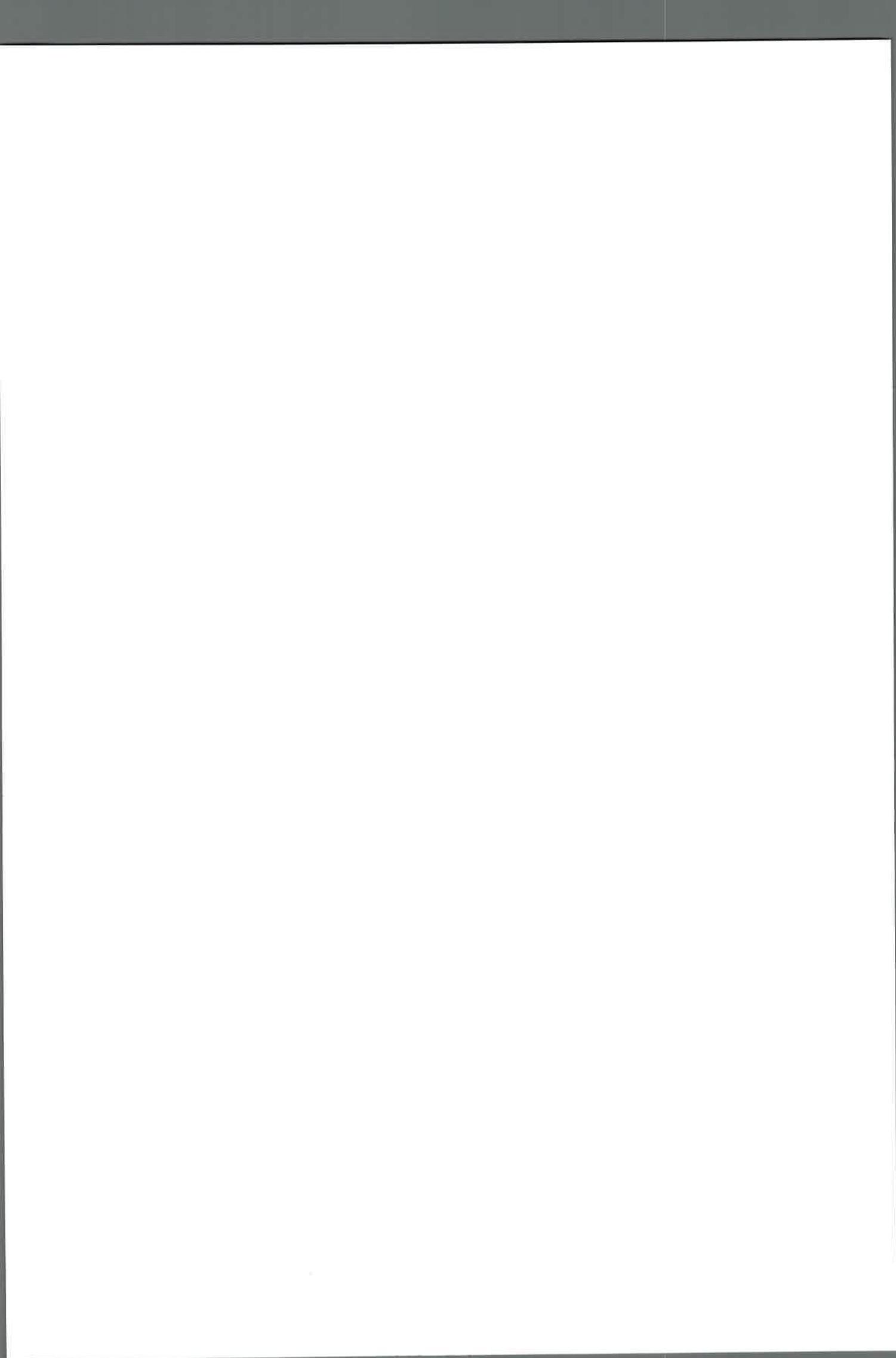
Calificación: 10 (Diez) . SOBRESALIENTE

JURADO

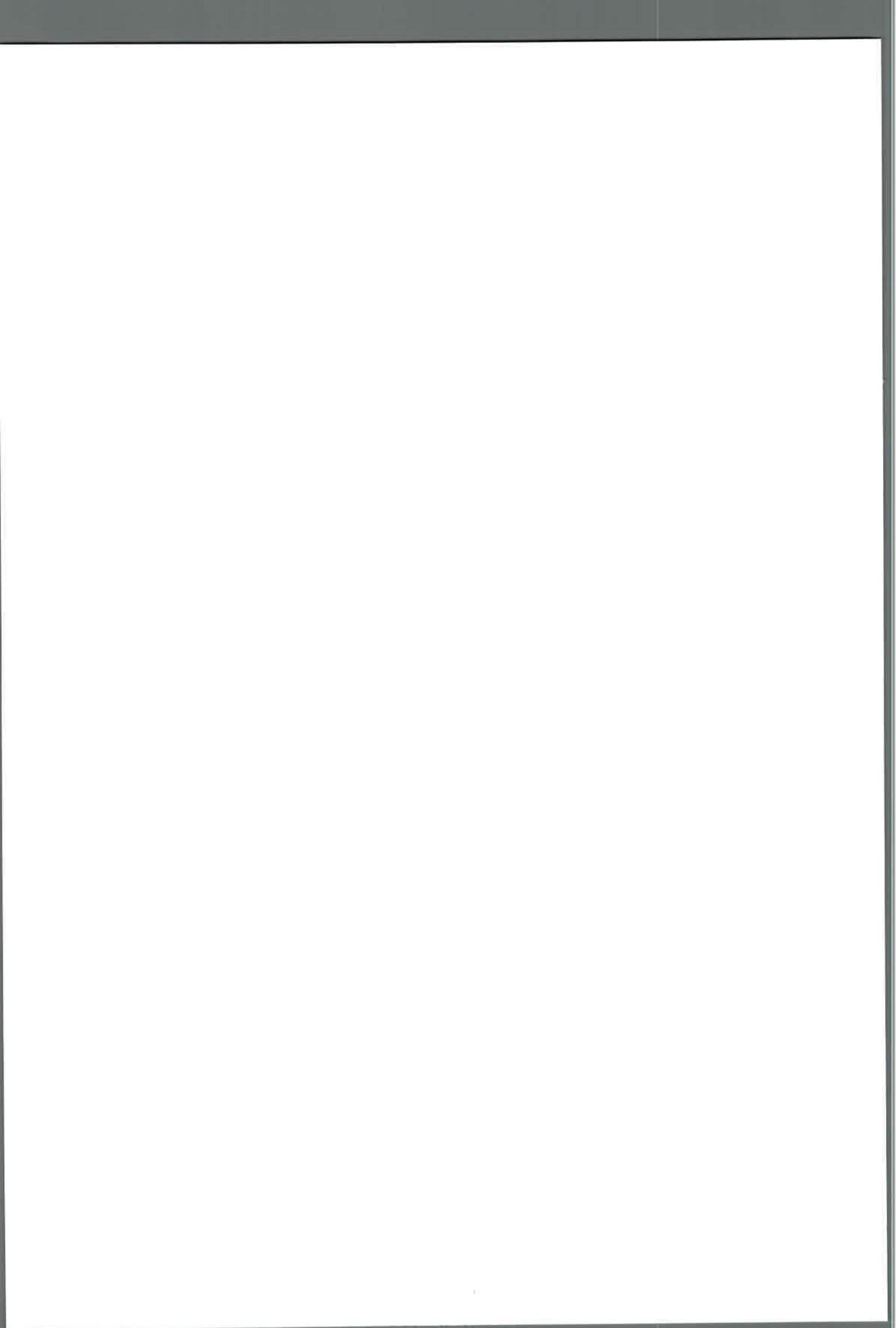
Firma:  Aclaración: Elizabeth Laura Moyano

Firma:  Aclaración: Cecilia L. Pagliero

Firma:  Aclaración: Fernando Moyano



*A Joaquín
y a mi familia.*



Agradecimientos

Quisiera dar las gracias a todas las personas que de una u otra manera colaboraron en la realización de esta Tesis.

A mis Directores, César Barbero y Diego Acevedo, por abrirme las puertas a este grupo de investigación, por su apoyo, dedicación y consejos permanentes.

A los miembros de la comisión asesora y jurado, Cecilia Pagliero, Fernando Moyano, Laura Moyano y Martín Negri, por la orientación brindada y el tiempo dedicado.

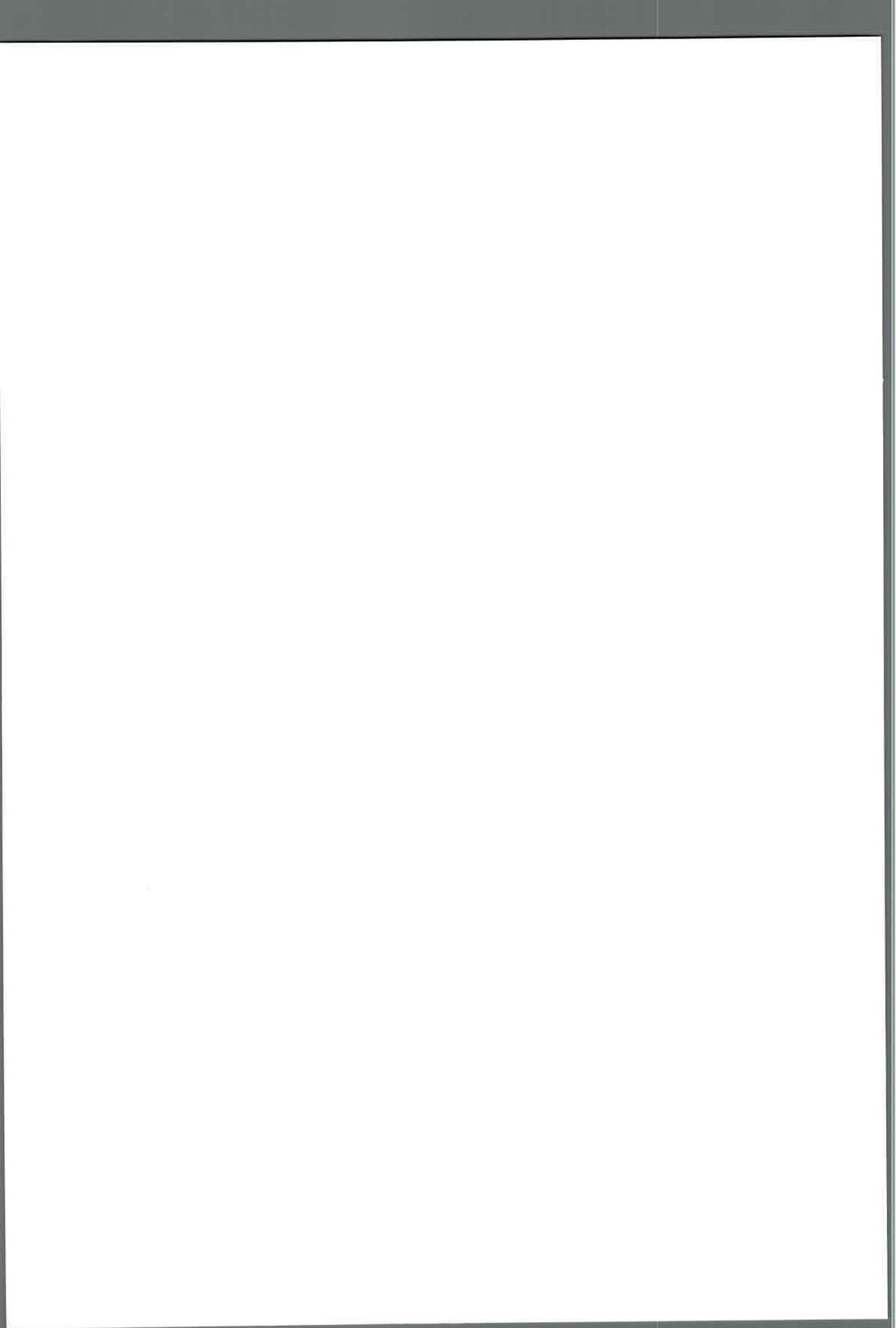
A todos los integrantes del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados por la ayuda y compañerismo dentro y fuera del laboratorio. Agradezco especialmente a Luciano y Silvestre por su guía y ayuda siempre.

A mis compañeros del Gran Becario, quienes me brindaron muchísimo desde lo académico y humano. A los amigos que me llevo de esta oficina: Lina, Ceci, Mari, Dari y Eze.

A Emma, Pei y Peter, quienes fueron imprescindibles para cumplir los objetivos durante la estancia en el Departamento de Física en la Universidad de Linköping.

A los integrantes del Departamento de Química de la FCEFQyN, docentes y no docentes.

A la Universidad Nacional de Río Cuarto y CONICET por haberme ofrecido los medios necesarios para llevar adelante este trabajo de Tesis.



RESUMEN

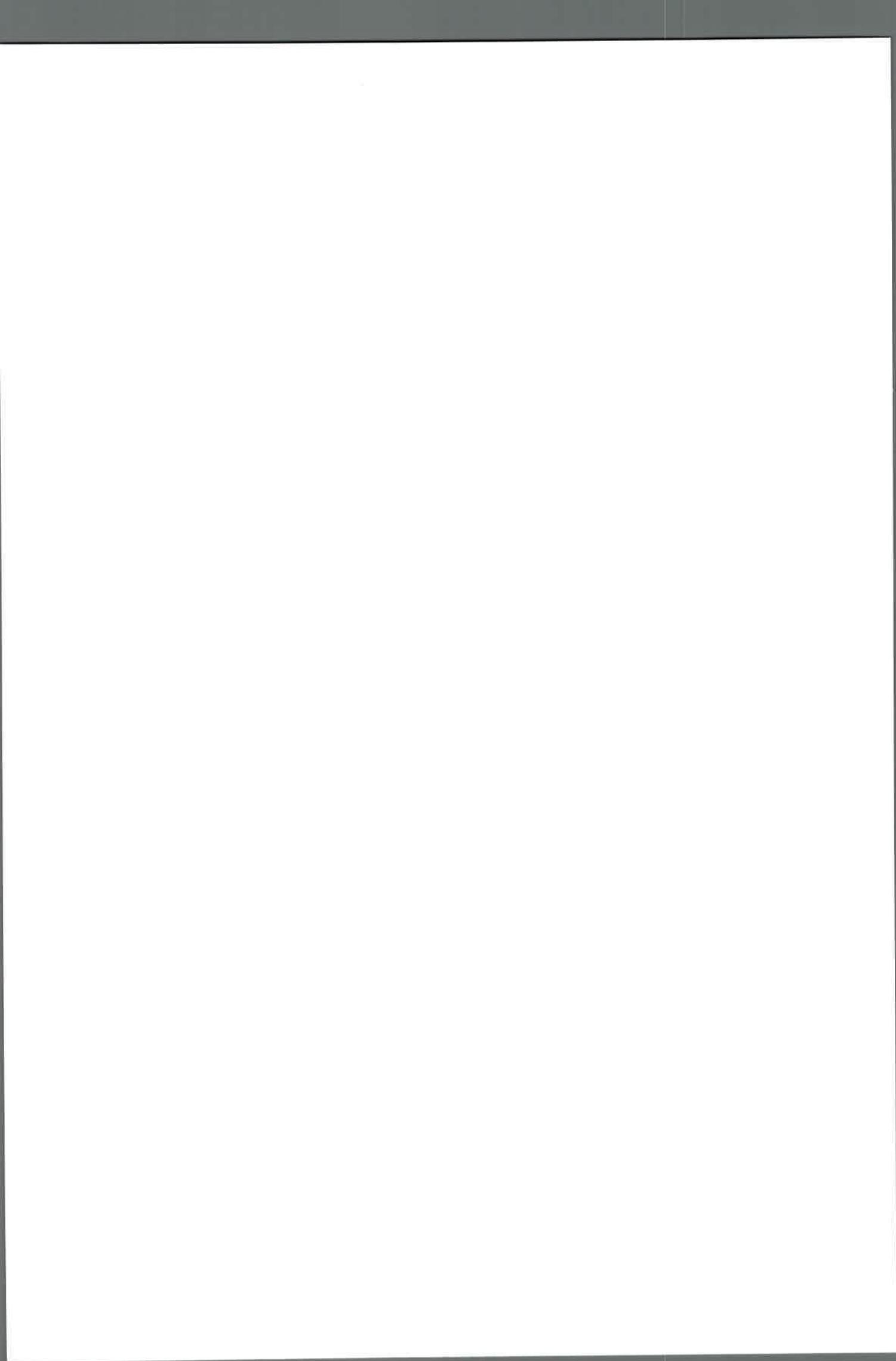
La catálisis de reacciones químicas ha sido un campo de aplicación de sistemas nanotecnológicos, aun antes que el área de nanotecnología fuera establecida. Los materiales nanoporosos y las nanopartículas soportadas, y sus combinaciones, se han usado con éxito en catálisis heterogénea debido a la gran área superficial efectiva de estos materiales que permite el uso de cantidades reducidas de catalizador con alta efectividad.

La activación térmica de las reacciones químicas, a través del incremento en el número de moléculas que pueden superar la energía de activación, es el método más utilizado para aumentar la velocidad y controlar el tiempo de reacción. Sin embargo, presenta desventajas: resulta difícil evitar activar reacciones indeseadas junto a la de interés, es difícil cambiar rápidamente las condiciones de control y se utiliza gran parte del aporte energético en aumentar la temperatura del medio de reacción o pérdidas. Una alternativa de activación consiste en calentar sólo, o en mayor medida, al catalizador. Esto puede lograrse por efecto fototérmico. Usando radiación de energía muy baja para producir efectos fotoquímicos (infrarrojo cercano) es posible calentar localmente nanopartículas activando termoquímicamente las reacciones en su entorno. Si la superficie activa de la nanopartícula posee actividad catalítica, será posible activar solo las reacciones de interés. Ya que la cantidad de energía aplicada no incrementa la temperatura de la solución en su conjunto, la activación solo ocurre durante la aplicación de luz. La capacidad de aumentar localmente la temperatura de nanopartículas dispersas en un fluido, o en un sólido transparente a la radiación, por absorción de radiación electromagnética permite desarrollar aplicaciones químicas y bioquímicas novedosas.

A lo largo de esta tesis se sintetizaron catalizadores basados en carbón a partir diferentes sistemas precursores. Se estudió la obtención de nanopartículas de carbón, derivadas de la pirólisis de resinas resorcinol-formaldehído y tanino-formaldehído, y de micropartículas de sílice mesoporosa cuya superficie porosa (interna) está recubierta con carbón. Ya que la sílice es transparente a la luz, el recubrimiento de carbón absorbe la energía de la radiación y se calienta localmente. Se determinó que es posible aumentar la temperatura del carbón por irradiación con luz (efecto fototérmico).

Con el fin de otorgarles actividad catalítica a los materiales para reacciones de esterificación y transesterificación, se incorporaron grupos sulfónicos a la superficie del carbón mediante dos vías de sulfonación. La aplicación tecnológica seleccionada para evaluar los catalizadores ácidos heterogéneos obtenidos es la síntesis de ésteres por esterificación de Fischer o transesterificación, reacciones de interés para la producción de biodiesel. Los materiales mencionados fueron evaluados en reacciones de esterificación de Fischer de ácido acético y transesterificación de aceite de girasol con etanol y metanol, activadas térmica y fototérmicamente. Los catalizadores mostraron eficiencias catalíticas superiores o comparables a las que presentan catalizadores ácidos heterogéneos comerciales.

Se demostró en ambos casos (nanopartículas dispersas y carbón soportado en sílica mesoporosa) que es posible la activación fototérmica. La capacidad de los materiales de carbón de absorber luz en el espectro ultravioleta-visible e infrarrojo cercano hace posible su potencial aplicación como catalizador empleando energía solar como fuente de irradiación.



ABSTRACT

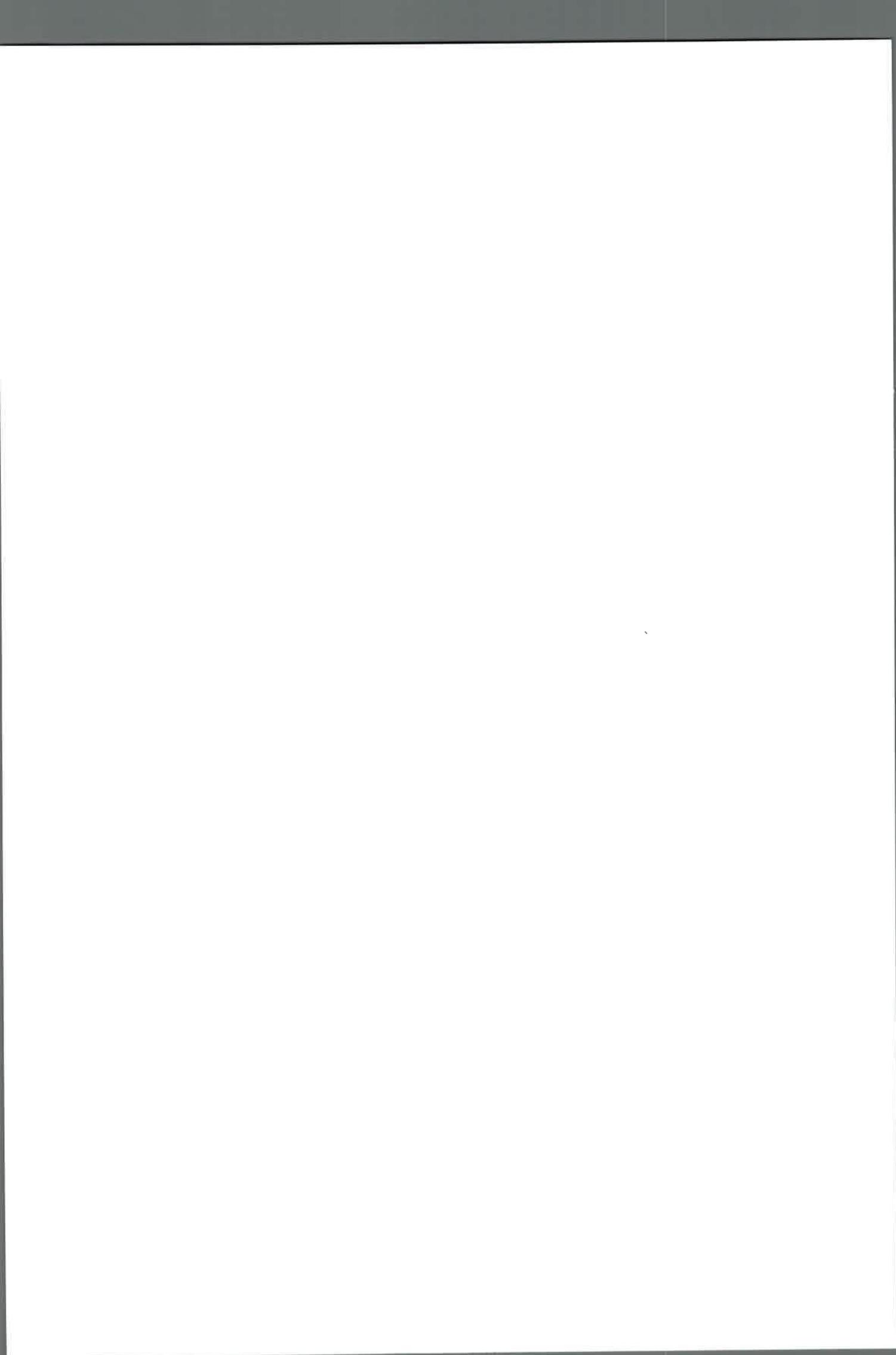
Catalysis of chemical reactions has been a field of application of nanotechnological systems, even before the area of nanotechnology was established. Nanoporous materials, supported nanoparticles and their combinations have been successfully used in heterogeneous catalysis because of the large effective surface area of these materials allowing the use of reduced amounts of catalyst with high effectiveness.

Thermal activation of chemical reactions, through increasing the number of molecules that can exceed the activation energy, is the most used method to increase the reaction speed and control the reaction time. However, it has disadvantages: it is difficult to avoid triggering undesired reactions together with that of interest, it is difficult to change control conditions rapidly and much of the energy input is used in raising the temperature of the reaction medium or losses. An activation alternative is to heat only, or to a greater extent, the catalyst. This can be achieved by photothermal effect. Using very low energy radiation to produce photochemical effects (near infrared) it is possible to locally heat nanoparticles, thermochemically activating the reactions in their environment. If the active surface of the nanoparticle has catalytic activity, it will be possible to activate only the reactions of interest. Since the amount of energy applied does not increase the temperature of the solution as a whole, the activation only occurs during the application of light. The ability to locally increase the temperature of nanoparticles dispersed in a fluid, or a solid transparent to the radiation, by absorption of electromagnetic radiation allows the development of novel chemical and biochemical applications.

This thesis presents the synthesis of carbon-based catalysts from different precursor systems. Carbon nanoparticles obtained from the pyrolysis of resorcinol-formaldehyde and tannin-formaldehyde resins and mesoporous silica microparticles whose porous (internal) surface was coated with carbon were studied. Since the silica is transparent to light, the carbon coating absorbs the energy from the radiation and is heated locally. It was determined that it is possible to increase the temperature of carbon by irradiation with light (photothermal effect).

In order to give catalytic activity to the materials for esterification and transesterification reactions, sulfonic groups were incorporated on the surface of carbon materials by two sulphonation routes. The technological application selected to evaluate the heterogeneous acid catalysts obtained is the synthesis of esters by Fischer esterification or transesterification, reactions of interest for the production of biodiesel. The mentioned materials were evaluated in reactions of Fischer esterification of acetic acid with methanol and ethanol and transesterification of sunflower oil with ethanol and methanol, thermally and photothermally activated. The catalysts showed higher catalytic efficiencies than commercial heterogeneous acid catalysts.

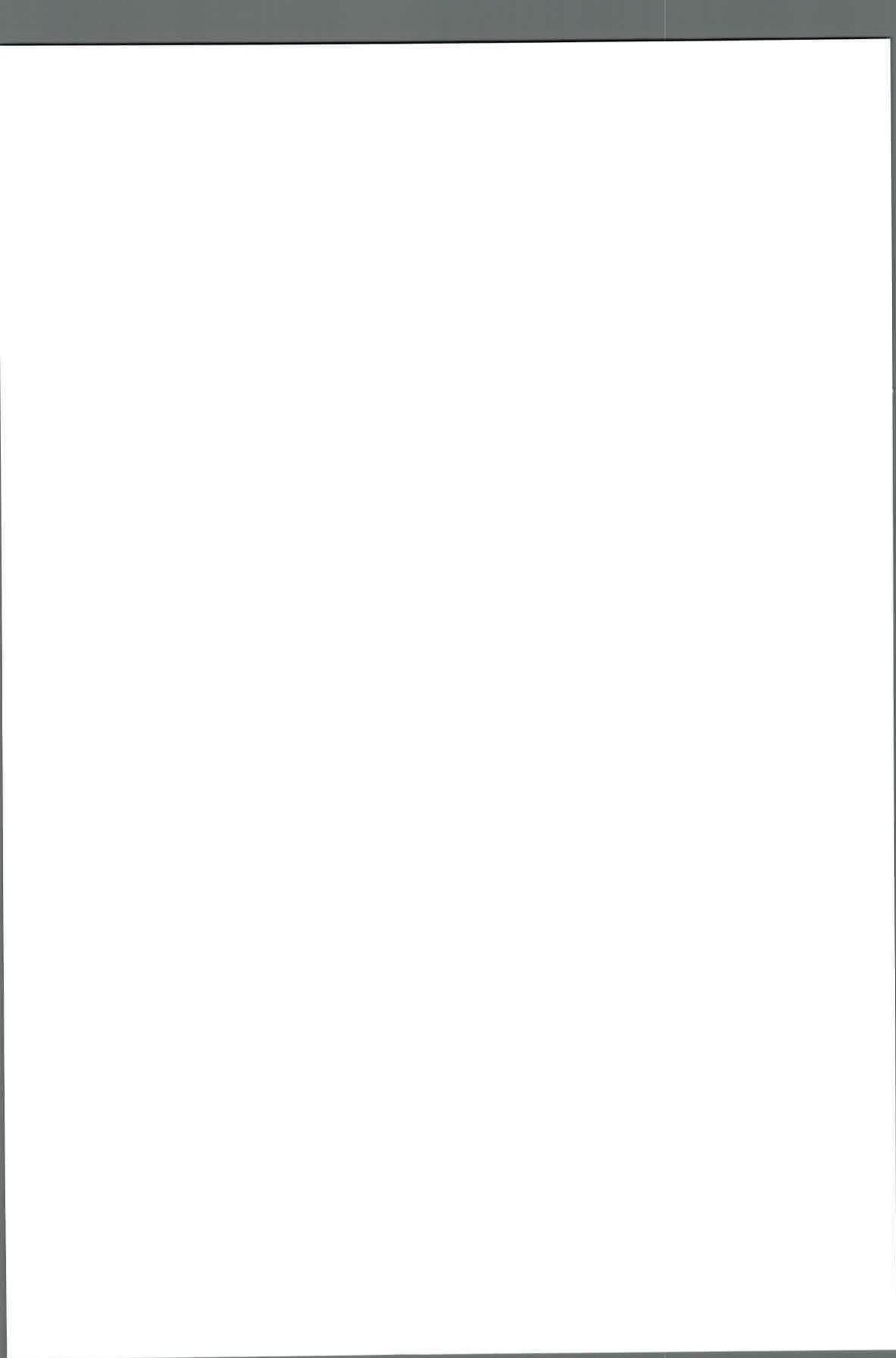
It was demonstrated in both cases (dispersed nanoparticles and carbon supported on mesoporous silica) that photothermal activation is possible. The ability of carbon materials to absorb light in the ultraviolet-visible and near-infrared spectrum makes possible their potential application as catalysts, using solar energy as irradiation source.





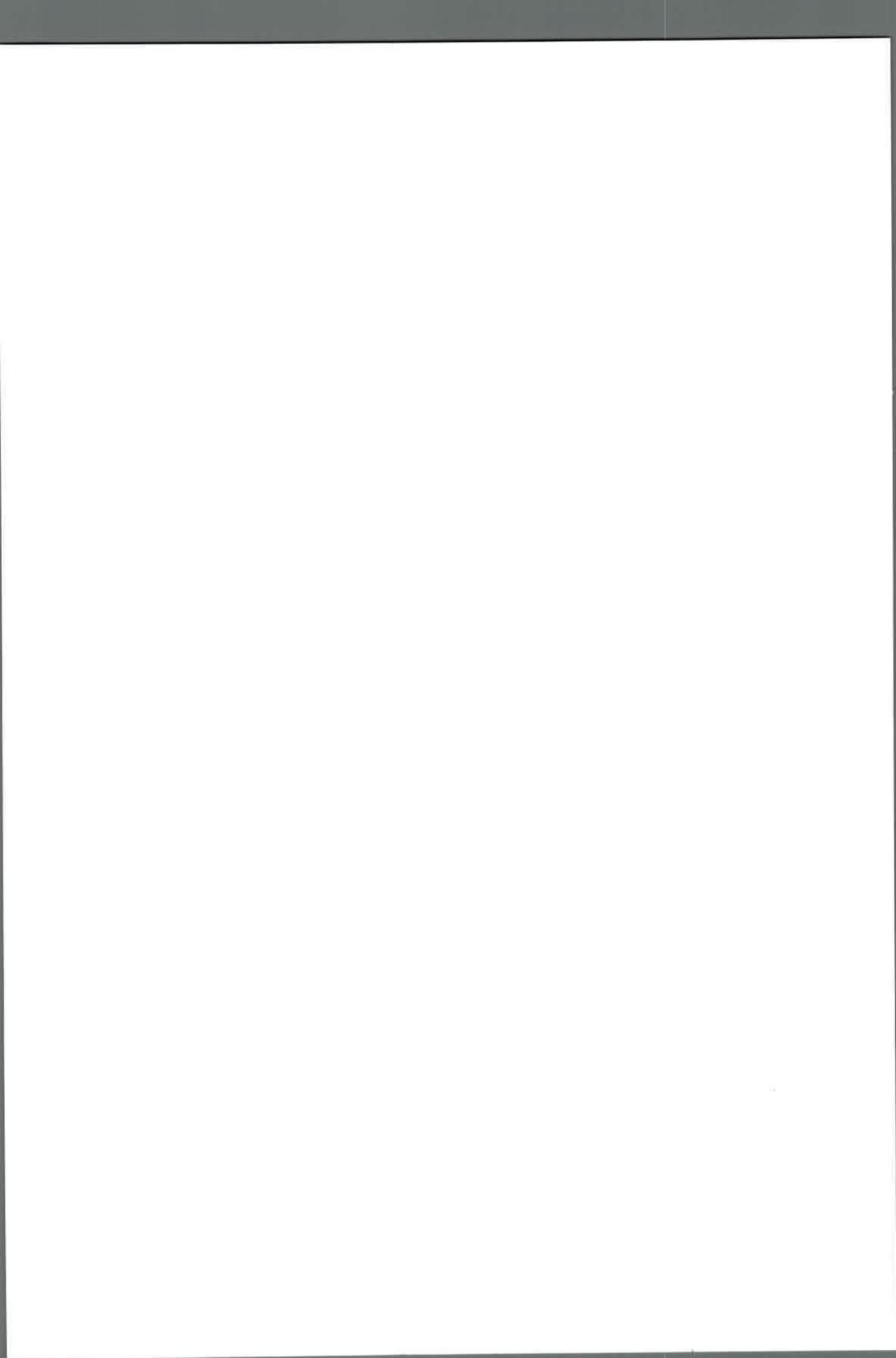
INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
INDICE DE CONTENIDOS.....	VI
INDICE DE TABLAS.....	X
INDICE FIGURAS	XIV
GLOSARIO.....	XX
ORGANIZACIÓN DEL LIBRO DE TESIS.....	XXVI
CAPÍTULO I: OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 OBJETIVOS GENERALES E HIPÓTESIS DE TRABAJO	3
I.1.1 Objetivos generales.....	3
I.1.2 Objetivos específicos	3
I.2 INTRODUCCIÓN GENERAL	4
I.3 MATERIALES DE CARBONO	6
I.3.1 Química superficial de los materiales de carbono	9
I.3.2 Aerogeles de carbono.....	11
I.3.3 Polimerización sol-gel	12
I.4 APLICACIÓN TECNOLÓGICA: SÍNTESIS DE BIODIESEL.....	20
I.4.1 Biodiesel, estado del arte	20
I.4.2 Proceso de producción de biodiesel.....	22
I.4.3 Materias primas usadas en la producción de biodiesel	26
I.4.4 Catalizadores usados en la producción de biodiesel.....	27
I.4.5 Reacciones de esterificación y transesterificación.....	30
CAPÍTULO II: MÉTODOS, EQUIPOS Y MATERIALES	33



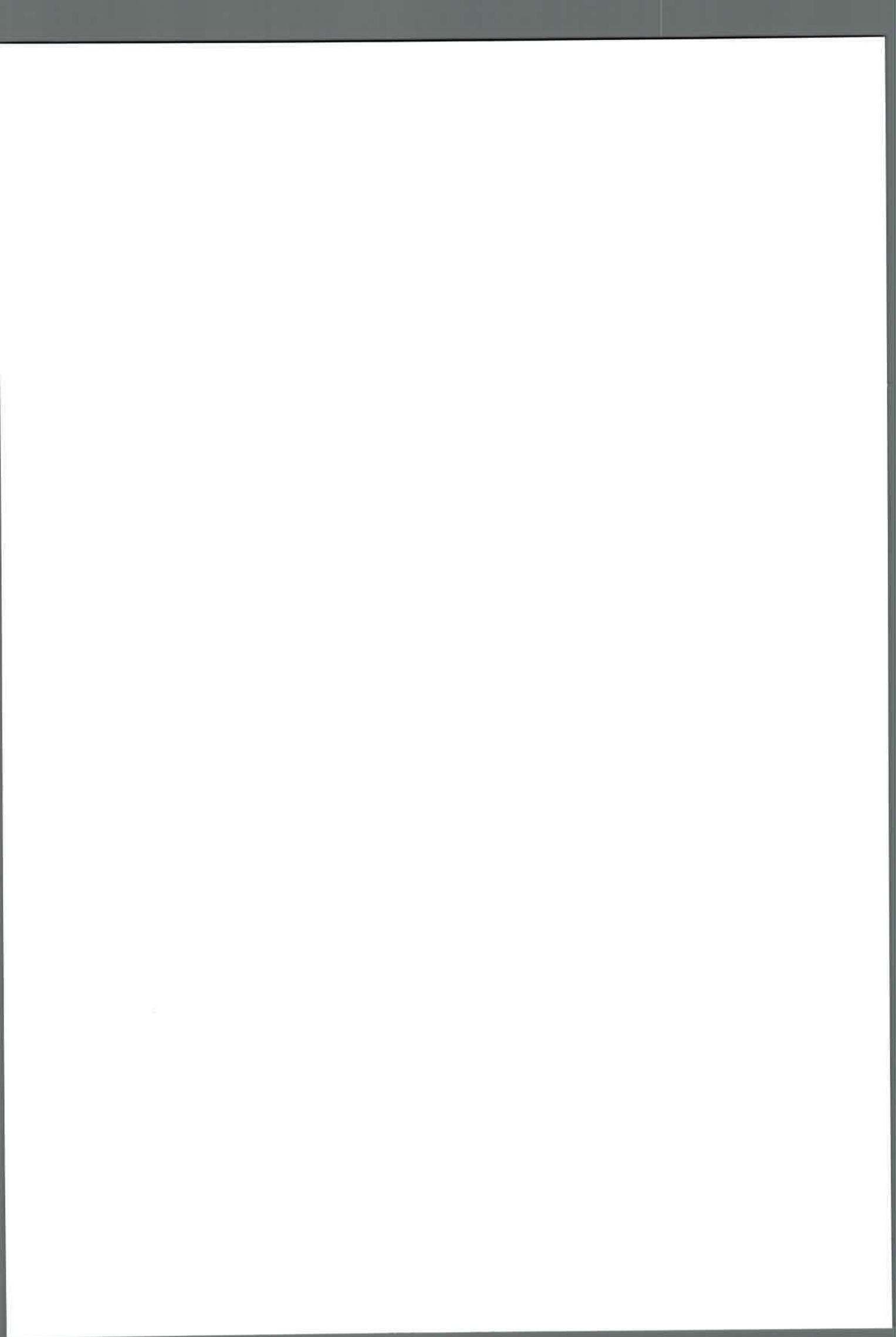


II.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN POR EXTENSIÓN DEL MÉTODO DE STÖBER	35
II.1.1 Síntesis de resinas precursoras	35
II.1.2 Obtención de nanopartículas de carbón por pirólisis	36
II.1.3 Sulfonación de nanopartículas de carbón	36
II.2 SÍNTESIS DE MICROPARTÍCULAS DE SÍLICE INTERPENETRADAS CON CARBONO	38
II.2.1 Síntesis de diferentes morfologías de sílice porosa: SBA-15 y SBA-16.....	40
II.2.2 Funcionalización externa de matrices de sílice con TMCS.....	43
II.2.3 Funcionalización interna de matrices de sílice con GOTMS	44
II.2.4 IMPREGNACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE SÍLICE CON RESINAS FENÓLICAS.....	44
II.2.5 Pirólisis de micropartículas de sílice interpenetradas con resinas fenólicas	45
II.2.6 Sulfonación térmica de micropartículas de sílice interpenetradas con carbono,	45
II.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	45
II.3.1 Caracterización por dispersión dinámica de luz (DLS).....	45
II.3.2 Caracterización microscópica.....	47
II.3.3 Voltametría cíclica (VC)	50
II.3.4 Medidas de absorción de radiación	52
II.3.5 Espectroscopía infrarroja FTIR	54
II.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	54
II.3.7 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	55
II.3.8 Titulación potenciométrica ácido-base	61
II.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA: CATÁLISIS TÉRMICA	65
II.4.1 Esterificación de Fischer	65
II.4.2 Transesterificación de aceite de girasol.....	67



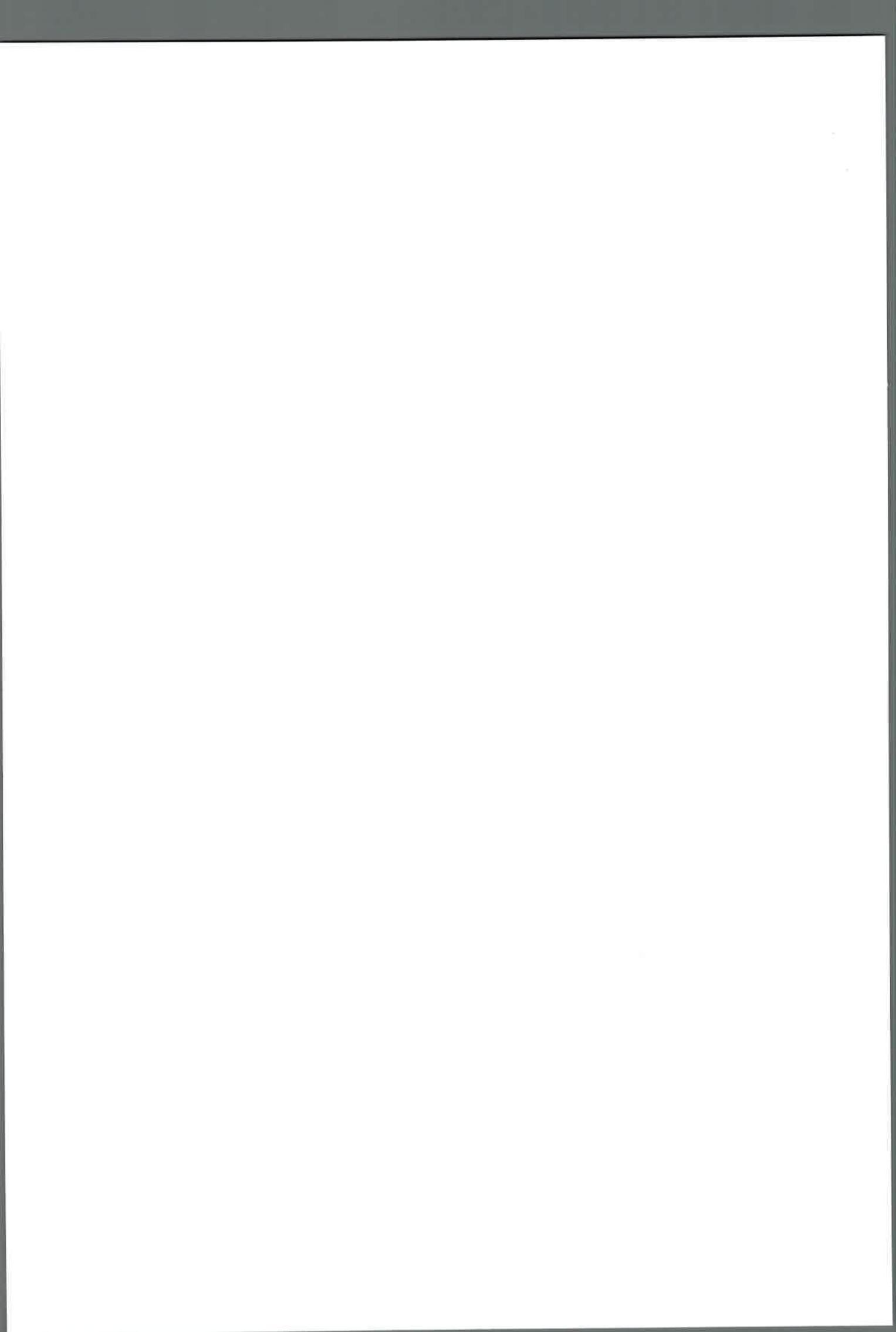


II.5 ACTIVIDAD CATALÍTICA: CATÁLISIS FOTOTÉRMICA	73
II.5.1 Esterificación de Fischer	73
II.5.2 Transesterificación de aceite de girasol	74
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
III.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN POR MÉTODO DE STÖBER	77
III.1.1 Caracterización por dispersión dinámica de luz de resinas RF-x y TF-x	78
III.1.2 Caracterización microscópica por FE-SEM de CRF-x/T _p y CTF-x/T _p	80
III.1.3 Caracterización microscópica por TEM de CRF-x/T _p y CTF-x/T _p	82
III.1.4 Voltametría cíclica de CRF-x/T _p y CTF-x/T _p	85
III.1.5 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	89
III.1.6 Conclusiones	92
III.2 SULFONACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	93
III.2.1 Espectroscopía FTIR de CRF-6/600 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	93
III.2.2 Determinación de n _{GS} mediante titulación potenciométrica	95
III.2.3 Determinación de n _{GS} mediante TGA	101
III.2.4 Caracterización composicional por SEM-EDX	104
III.2.5 Titulación de Boehm: contenido de grupos ácidos totales, fenólicos, lactónicos y carboxílicos	113
III.2.6 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de nanopartículas sulfonadas	116
III.2.7 Conclusiones	119
III.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS	121
III.3.1 Catálisis térmica de la esterificación de Fischer de ácido acético con metanol	121
III.3.1.1 Determinación de la energía de activación	126
III.3.2 Catálisis térmica de la transesterificación de aceite de girasol	128





III.3.3 Conclusiones	153
III.4 FOTOTÉRMICA DE NANOPARTÍCULAS	155
III.4.1 Absorción de radiación en el infrarrojo cercano NIR	155
III.4.2 Catálisis fototérmica de la esterificación de Fischer de ácido acético con etanol	159
III.4.3 Catálisis fototérmica de la transesterificación de aceite de girasol con etanol	161
III.4.3 Conclusiones	162
III.5 MICROPARTÍCULAS DE SÍLICE CON MESOPOROSOS ORDENADOS INFILTRADAS CON CARBÓN	164
III.5.1 Síntesis de materiales de sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16.....	164
III.5.2 Funcionalización externa e interna. Impregnación con resinas poliméricas...	176
III.5.3 Actividad catalítica de catalizadores basados en sílica infiltrada con carbón.	180
III.5.4 Conclusiones	185
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES.....	187
IV.1 CONCLUSIONES GENERALES.....	189
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	193



INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Condiciones de síntesis de nanopartículas de carbón CRF-x/T _p	77
Tabla 2: Condiciones de síntesis de nanopartículas de carbón CTF-x/T _p	78
Tabla 3: Diámetro de partícula (d _p) e índice de polidispersidad (PI) determinados por DLS para resinas poliméricas RF-x y TF-x.....	79
Tabla 4: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para RF-6 y CRF-6/600.....	90
Tabla 5: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para TF-1 y CTF-1/600.....	91
Tabla 6: Bandas de absorción presentes en el espectro infrarrojo de carbón sulfonado CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80.....	94
Tabla 7: Contenido de grupos sulfónicos por titulación potenciométrica ácido-base con NaOH 0.05 M para resinas sulfonadas RF-x/H ₂ SO ₄ /50, RF-x/SD, TF-x/H ₂ SO ₄ /50 y TF-x/SD.....	97
Tabla 8: Contenido de grupos sulfónicos por titulación potenciométrica ácido-base con NaOH 0.05 M para carbones sulfonados CRF-x/600/H ₂ SO ₄ /80, CRF-x/600/SD, CTF-x/600/H ₂ SO ₄ /80 y CTF-x/600/SD.....	99
Tabla 9: Contenido de grupos sulfónicos obtenidos por titulación potenciométrica para resinas sulfonadas del tipo RF-x/H ₂ SO ₄ /50 y TF-x/H ₂ SO ₄ /50, y carbones sulfonados del tipo CRF-x/600/H ₂ SO ₄ /80 y CRF-x/900/H ₂ SO ₄ /80.....	101
Tabla 10: Contenido de grupos sulfónicos en CRF 6/600/H ₂ SO ₄ /80 y CRF-6/900/H ₂ SO ₄ /80 obtenidos por análisis termogravimétrico.....	104
Tabla 11: Composición elemental obtenida por EDX para CRF-6/600 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80.....	108
Tabla 12: Composición elemental obtenida por EDX para CTF-1/600 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80.....	112
Tabla 13: Contenido de grupos ácidos totales (n _{GT}), sulfónicos (n _{GS}), carboxílicos (n _{GC}), lactónicos (n _{GL}) y fenólicos (n _{GF}) de resinas y carbones sulfonados, determinados por el Método de Boehm [mmol/g].....	115
Tabla 14: Contenido de grupos ácidos totales (n _{GT}) y sulfónicos (n _{GS}) de carbones CRF-x/600/H ₂ SO ₄ /80, CTF-x/600/H ₂ SO ₄ /80 y carbón comercial Starbon® 300 sulfonado con ácido sulfúrico y con mezclas de sulfúrico y ácido clorosulfónico [mmol/g].....	116
Tabla 15: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para RF-6, RF-6/H ₂ SO ₄ /50, CRF-6/600 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80.....	117

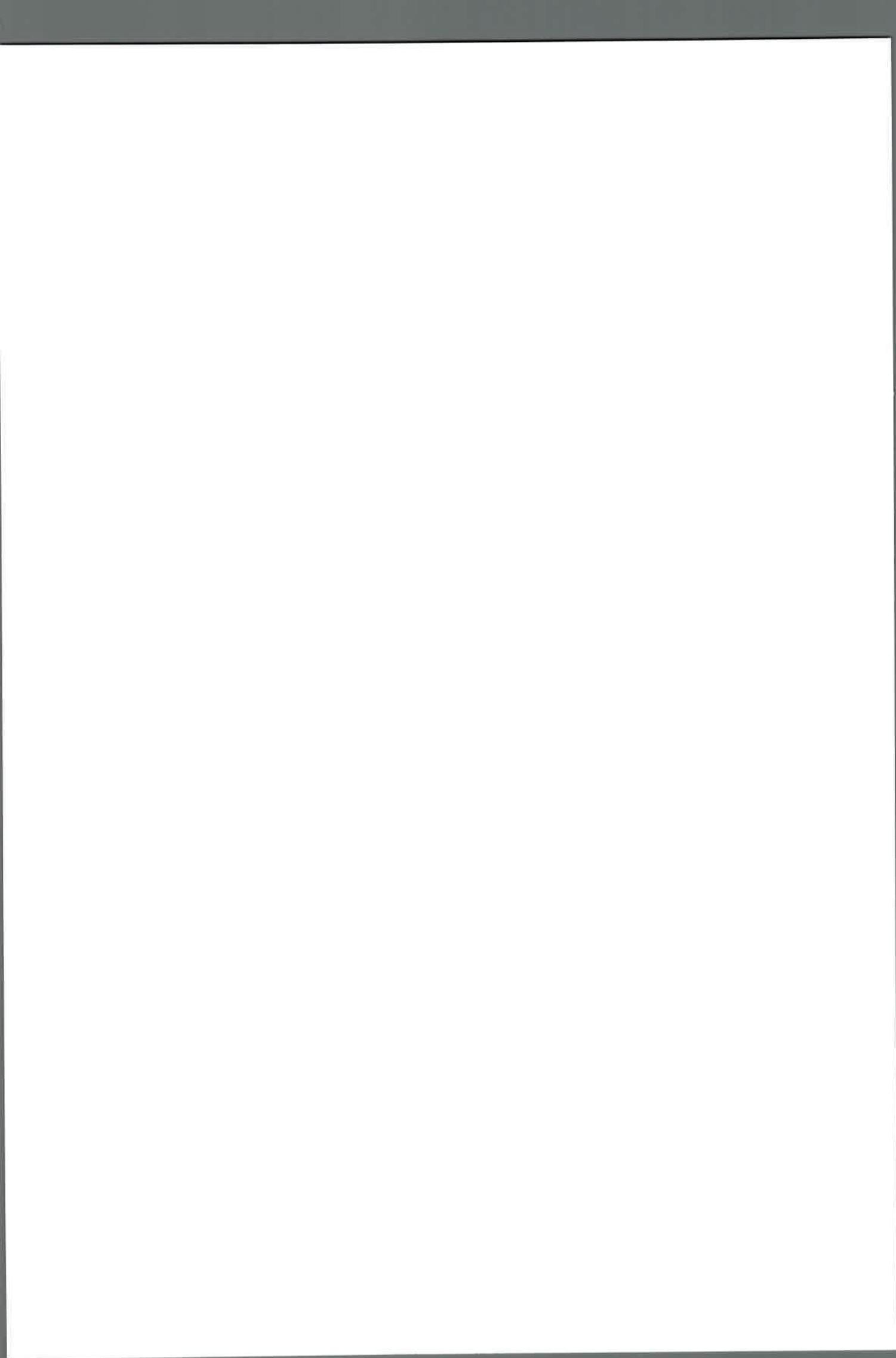
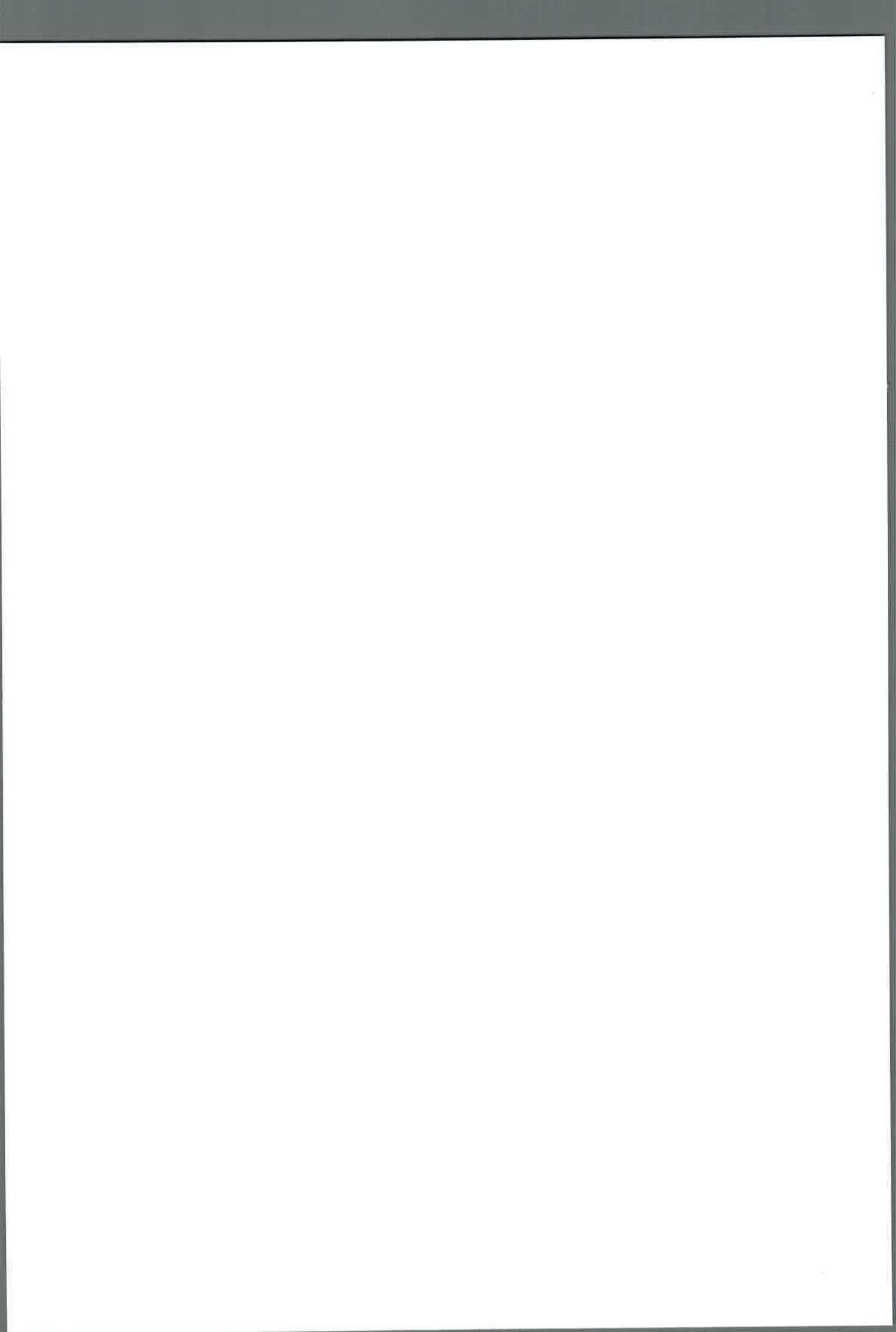




Tabla 16: Resultados obtenidos del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para TF-1, TF-1/H ₂ SO ₄ /50, CTF-1/600 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80	119
Tabla 17: Tiempos de retención de metilésteres en cromatografía gaseosa.....	129
Tabla 18: Tiempos de retención de etilésteres en cromatografía gaseosa.....	129
Tabla 19: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol a diferentes porcentajes de catalizador - Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas.....	131
Tabla 20: Composición de ácidos grasos en aceite de girasol.....	131
Tabla 21: Efecto del porcentaje de catalizador sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol - Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas	132
Tabla 22: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol a diferentes temperaturas. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas.....	133
Tabla 23: Efecto la temperatura de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas	134
Tabla 24: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol a diferentes tiempos de reacción. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20.....	136
Tabla 25: Efecto del tiempo de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20.....	137
Tabla 26: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol, empleando diferentes relaciones aceite:alcohol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas	138
Tabla 27: Efecto la relación aceite:alcohol sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la transesterificación de aceite de girasol con	



metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas 140

Tabla 28: Condiciones óptimas de reacción para transesterificación de aceite de girasol con metanol 140

Tabla 29: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol a diferentes porcentajes de catalizador - Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas..... 142

Tabla 30: Efecto del porcentaje de catalizador sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol - Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas 143

Tabla 31: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol a diferentes temperaturas. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas..... 144

Tabla 32: Efecto la temperatura de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas 145

Tabla 33: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol a diferentes tiempos de reacción. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20..... 147

Tabla 34: Efecto del tiempo de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20..... 148

Tabla 35: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol, empleando diferentes relaciones aceite:alcohol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas 149

Tabla 36: Efecto la relación aceite:alcohol sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción; 5 horas 150

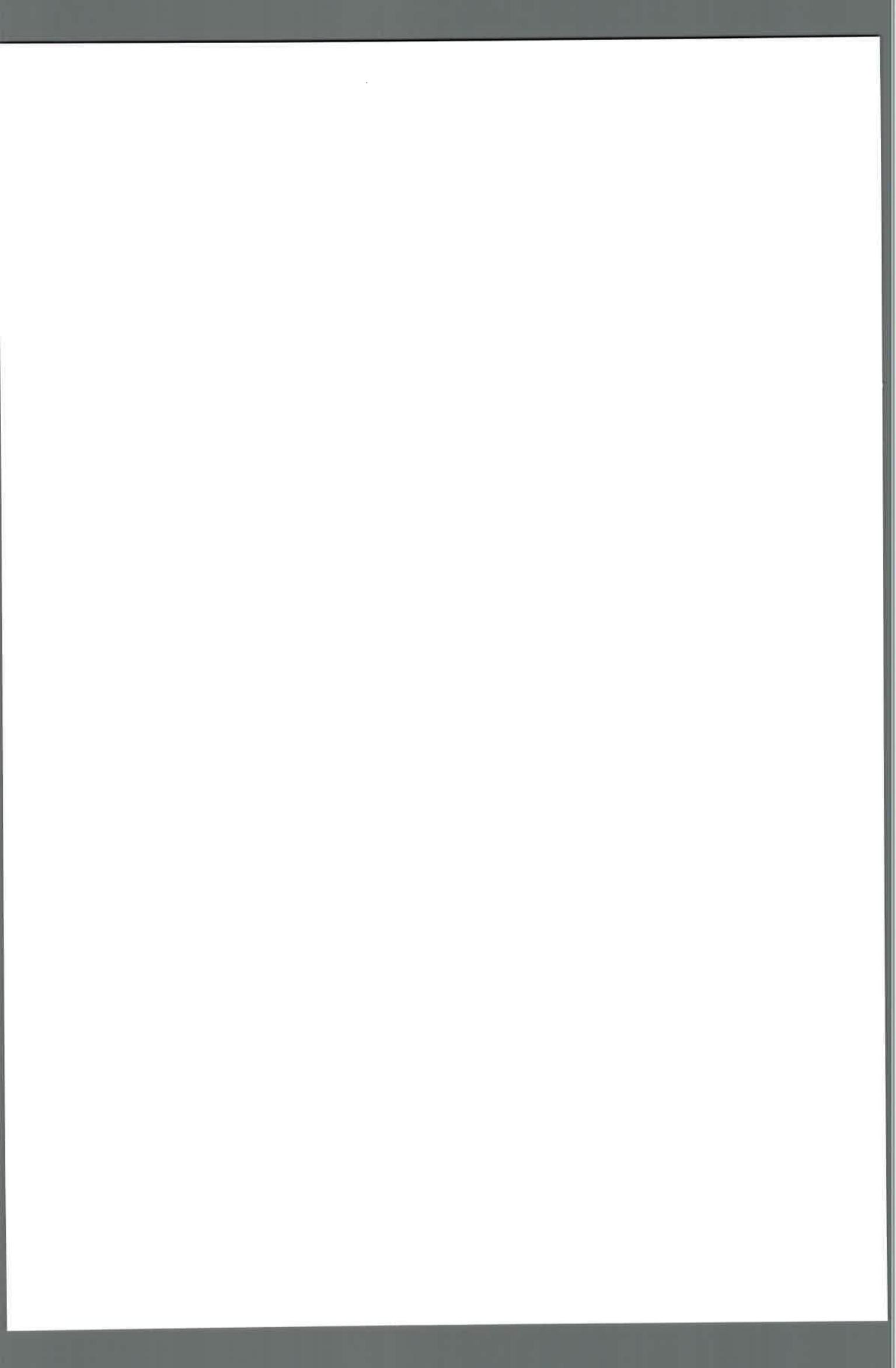
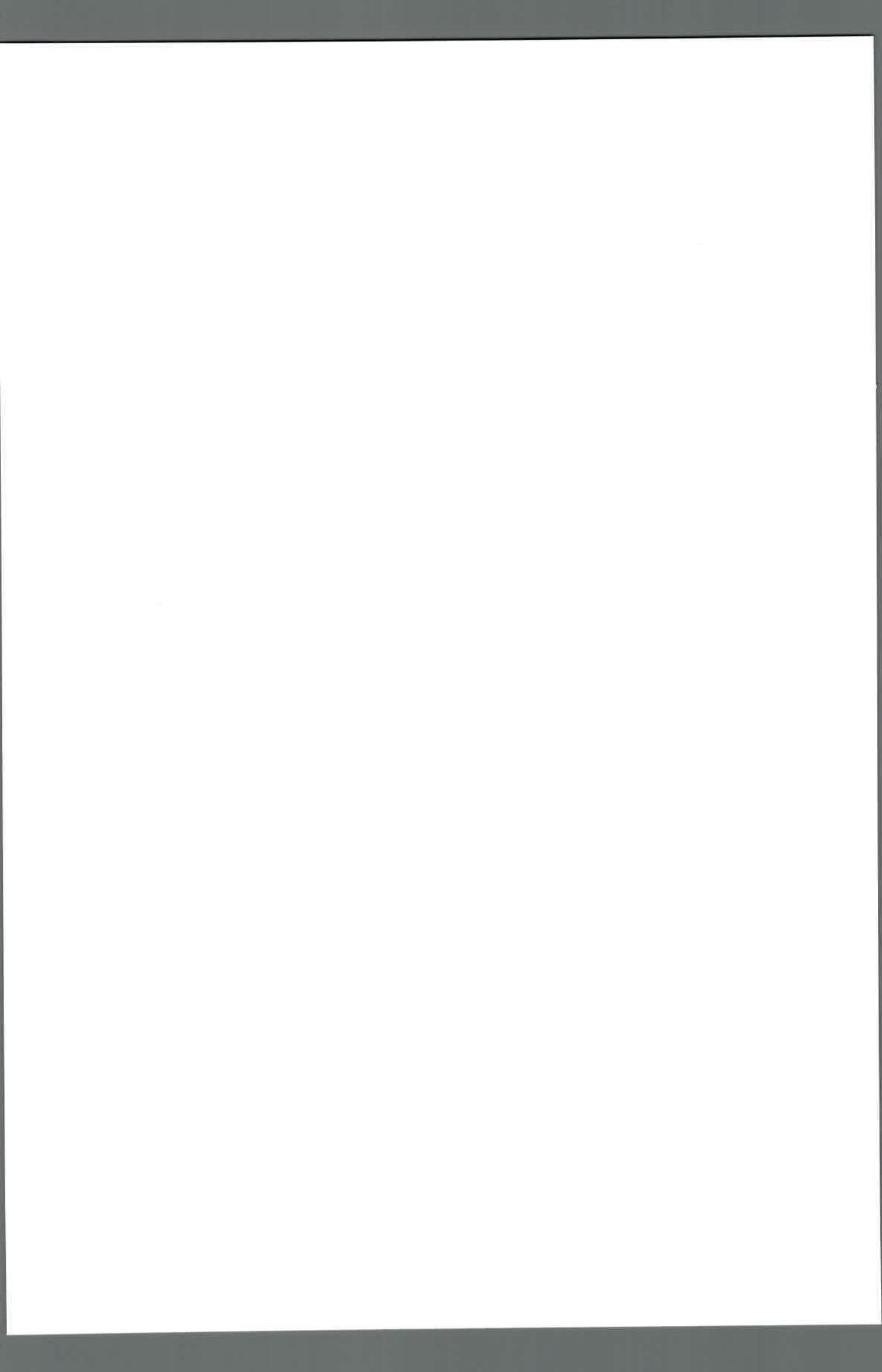


Tabla 37: Condiciones óptimas de reacción para transesterificación de aceite de girasol con etanol	151
Tabla 38: Rendimiento en masa (% EE_{masa}) y en moles (% EE_{mol}) de etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol con diferentes catalizadores	152
Tabla 39: Conversiones porcentuales en reacciones de transesterificación de aceite de girasol y etanol activadas fototérmicamente a diferentes tiempos de reacción para CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	161
Tabla 40: Condiciones de síntesis de materiales de sílice mesoporosa	165
Tabla 41: Propiedades texturales de materiales de sílice mesoporosa determinadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K	165
Tabla 42: Cambio en las características de la estructura porosa de SBA-15/HyFAy' en función de la cantidad de fluoruro de amonio añadida durante la síntesis	167
Tabla 43: Cambio en las características de la estructura porosa de SBA-15/HyFAy' en función de la cantidad de n-heptano añadida durante la síntesis	169
Tabla 44: Comparación de propiedades texturales de SBA-15/H1FA20 y SBA- 15/H1FA20-fib mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	170
Tabla 45: Comparación de propiedades texturales de SBA-15/TIPB-a y SBA-15/TIPB-b mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	171
Tabla 46: Seguimiento de las etapas de funcionalización externa e interna, impregnación con resinas poliméricas y pirólisis de SBA-15/H1FA20 por medio de parámetros determinados por medidas de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K: A_{BET} , volúmenes de poro total y microporo y diámetro de poro calculado por BJH.	177
Tabla 47: Masa de carbón incorporada y número de sitios ácidos para muestras compuestas de sílice-carbón sulfonadas	179
Tabla 48: Rendimiento en masa (% EE_{masa}) de etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol.....	183
Tabla 49: Conversiones porcentuales en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol activadas fototérmicamente para catalizadores de sílica-carbón sulfonados CRF-SBA-15/H1FA20-sulf y CRF-SBA-16/H10FA5-sulf	184



INDICE FIGURAS

Figura 1: Representación esquemática del sistema poroso de un carbón.....	8
Figura 2: 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, quinona y cromeno).....	10
Figura 3: Mecanismo de síntesis sol-gel de resinas RF.....	13
Figura 4: Estructura molecular del resorcinol	14
Figura 5: Mecanismo de polimerización de resorcinol y formaldehído.....	14
Figura 6: Formación de agregados a partir de partículas primarias en la polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído.....	15
Figura 7: Formación partículas esféricas de resinas RF por extensión del método de Stöber – Figura adaptada de referencia [75].....	16
Figura 8: Unidad genérica de repetición en taninos – Figura adaptada de referencia [79]	18
Figura 9: Unidades de repetición en tanino condensado - Figura adaptada de referencia [81].....	18
Figura 10: Densidad electrónica de (a) resorcinol y (b) unidad de repetición de T - Figura adaptada de referencia [83].....	19
Figura 11: Esquema básico de producción de biodiesel.....	24
Figura 12: Reacción de saponificación de triglicéridos.....	28
Figura 13: Reacción de transesterificación de triglicéridos – Figura adaptada de referencia [127]	31
Figura 14: Reacción de esterificación de Fischer.....	32
Figura 15: Reacción de diazotación de ácido sulfanílico	38
Figura 16: Etapas para la obtención de materiales de sílica mesoporosa interpenetrados con carbono – Figura adaptada de referencia [130]	39
Figura 17: Esquema de Instrumento DLS Malvern.....	46
Figura 18: Potencial en función del tiempo en la técnica de voltametría cíclica	51
Figura 19: Adsorción de moléculas de gas con el incremento de presión – Figura adaptada de referencia [142]	57

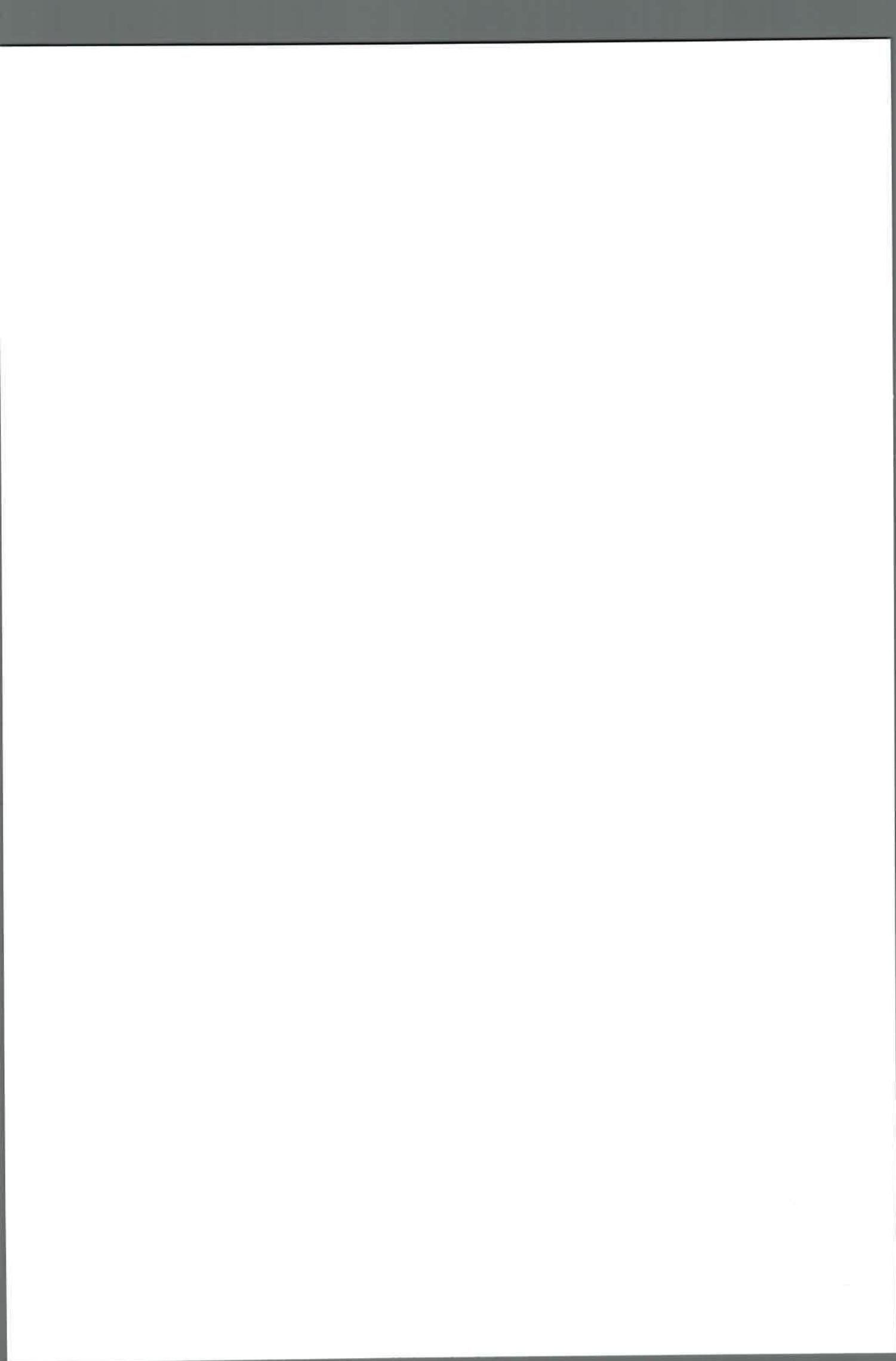


Figura 20: Tipos de isothermas de adsorción acorde a IUPAC.....	58
Figura 21: Esquema de la curva de calibración para cromatografía gaseosa utilizando el método del estándar interno.....	70
Figura 22: Distribución de tamaños obtenida por la técnica DLS para resinas RF-x	79
Figura 23: Distribución de tamaños obtenida por la técnica DLS para resinas TF-x.....	80
Figura 24: Micrografías FE-SEM de (a) y (b) CRF-6/600; (c) CRF-4/600; y (d) CTF-1/600.....	81
Figura 25: Micrografía TEM de CRF-6/600 - TEM-EDX a 200 keV.....	83
Figura 26: Micrografías TEM de una partícula de CRF-6/600 - TEM-EDX a 200 keV	83
Figura 27: Micrografías TEM de una partícula de CRF-6/600 - Mapa de densidad radial.....	84
Figura 28: Micrografías TEM de CRF-4/600 - TEM con corrección de aberración - 300 keV....	85
Figura 29: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CRF-6/600 Electrodo de trabajo: tinta de carbón CRF-6/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino	86
Figura 30: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CTF-1/600 Electrodo de trabajo: tinta de carbón CTF-1/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino	86
Figura 31: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CTF-1.5/600 - Electrodo de trabajo: tinta de carbón CTF-1.5/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino.....	87
Figura 32: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CTF-6/600 Electrodo de trabajo: tinta de carbón CTF-6/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino	87
Figura 33: Capacitancias específicas (CE) de diferentes carbones: CRF-6/600, CTF-1/600, CTF-1.5/600 y CTF-6/600, obtenidas a una velocidad de barrido $v_b = 2$ mV/s	88
Figura 34: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de RF-6 y CRF-6/600	89
Figura 35: Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de TF-1 y CTF-1/600	91
Figura 36: Espectros FTIR de CRF-6/600 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 en la región 2000 a 500 cm ⁻¹	94
Figura 37: Curvas de titulación potenciométrica con NaOH 0.05 M para resinas sulfonadas RF-6/H ₂ SO ₄ /50, TF-1/H ₂ SO ₄ /50, RF-6/SD y TF-1/SD - Determinación de n_{gs}	96

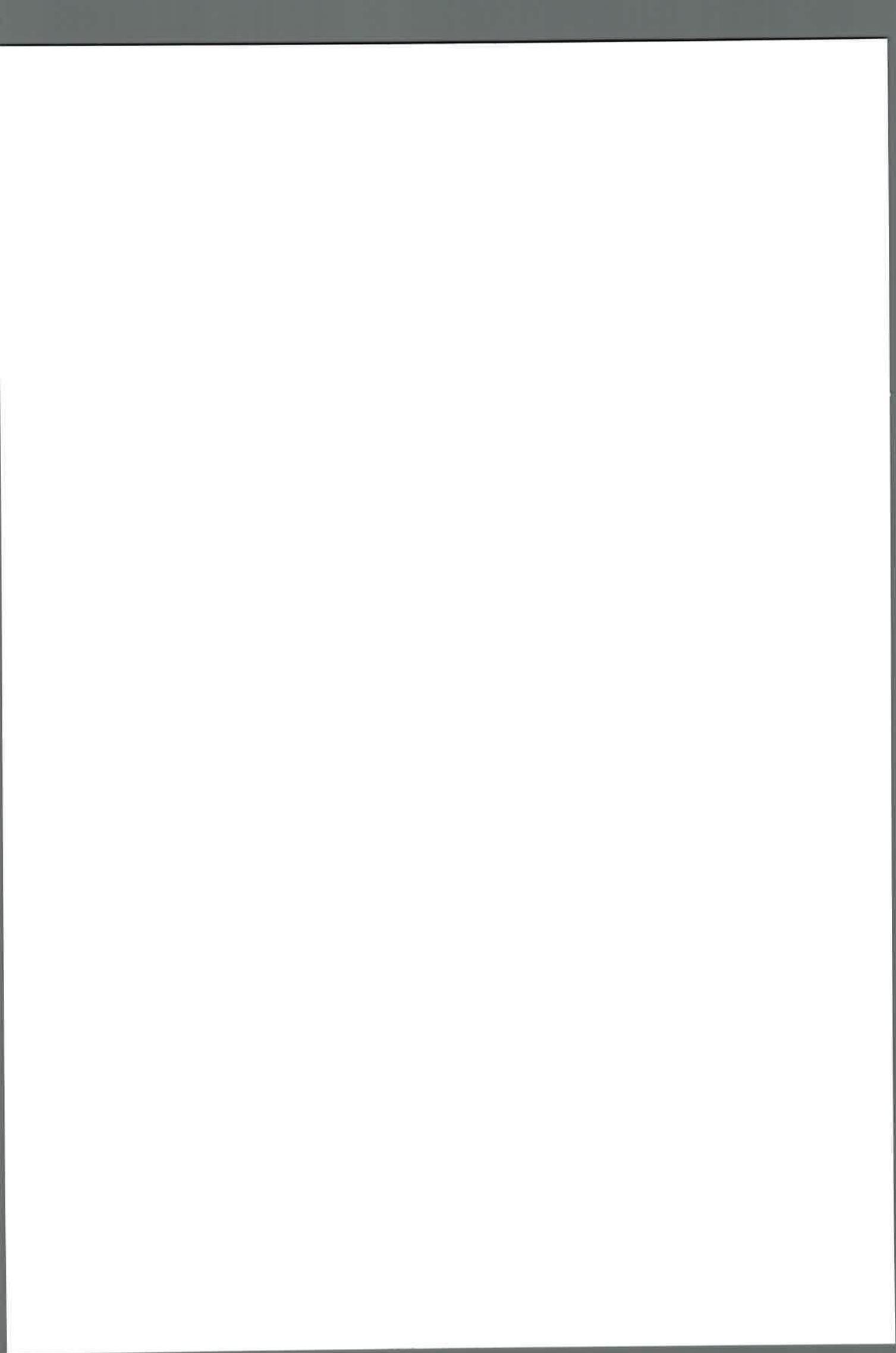


Figura 38: Curvas de titulación potenciométrica con NaOH 0.05 M para carbones sulfonados CRF-6/600/SD, CTF-1/600/SD, CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80 - Determinación de ngs.....	98
Figura 39: Rampas de calentamiento empleadas para carbonizar resinas obtenidas por el método de Stöber (a) Ciclo de pirólisis a 600 °C; (b) Ciclo de pirólisis a 900 °C.....	100
Figura 40: Rampa de calentamiento para medidas de TGA.....	102
Figura 41: Curvas obtenidas por TGA en atmósfera de nitrógeno para determinación del contenido de grupos sulfónicos en CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 y CRF-6/900/H ₂ SO ₄ /80.....	103
Figura 42: Micrografía SEM de CRF-6/600 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono y (d) de oxígeno.....	105
Figura 43: Espectro EDX de CRF-6/600 - HV:20 kV - Puls th.:1.26kcps.....	106
Figura 44: Micrografía SEM de CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono, (d) de oxígeno y (e) de azufre.....	107
Figura 45: Espectro EDX de CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - HV:20 kV - Puls th.:1.52kcps.....	108
Figura 46: Micrografía SEM de CTF-1/600 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono y (d) de oxígeno.....	109
Figura 47: Espectro EDX de CTF-1/600 - HV:20 kV - Puls th.:1.11kcps.....	110
Figura 48: Micrografía SEM de CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono, (d) de oxígeno y (e) de azufre.....	111
Figura 49: Espectro EDX de CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80 - HV:20.0kV - Puls th.:1.11kcps.....	112
Figura 50: Curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para RF-6/H ₂ SO ₄ /50, CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80, TF-1/H ₂ SO ₄ /50 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80, tratados con NaOH 0.05 M y HCl 0.05 M – Determinación de nGT.....	113
Figura 51: Curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para RF-6/H ₂ SO ₄ /50, CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80, TF-1/H ₂ SO ₄ /50 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80, tratados con Na ₂ CO ₃ 0.05 M y HCl 0.05 M.....	114
Figura 52: Curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para RF-6/H ₂ SO ₄ /50, CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80, TF-1/H ₂ SO ₄ /50 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80, tratados con NaHCO ₃ 0.05 M y HCl 0.05 M.....	114
Figura 53: Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de (a) RF-6 y RF-6/H ₂ SO ₄ /50; y (b) CRF-6/600 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80.....	117

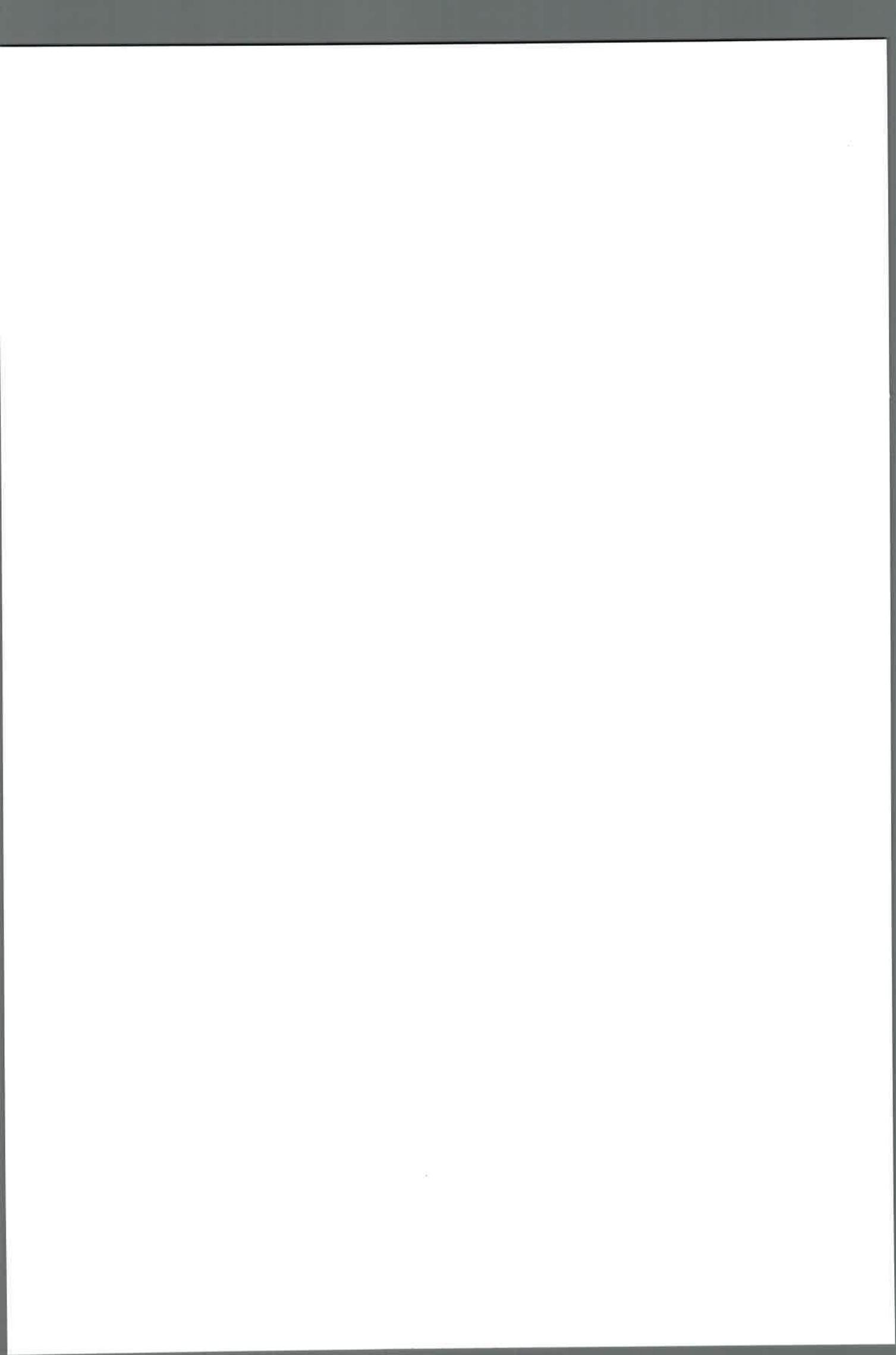
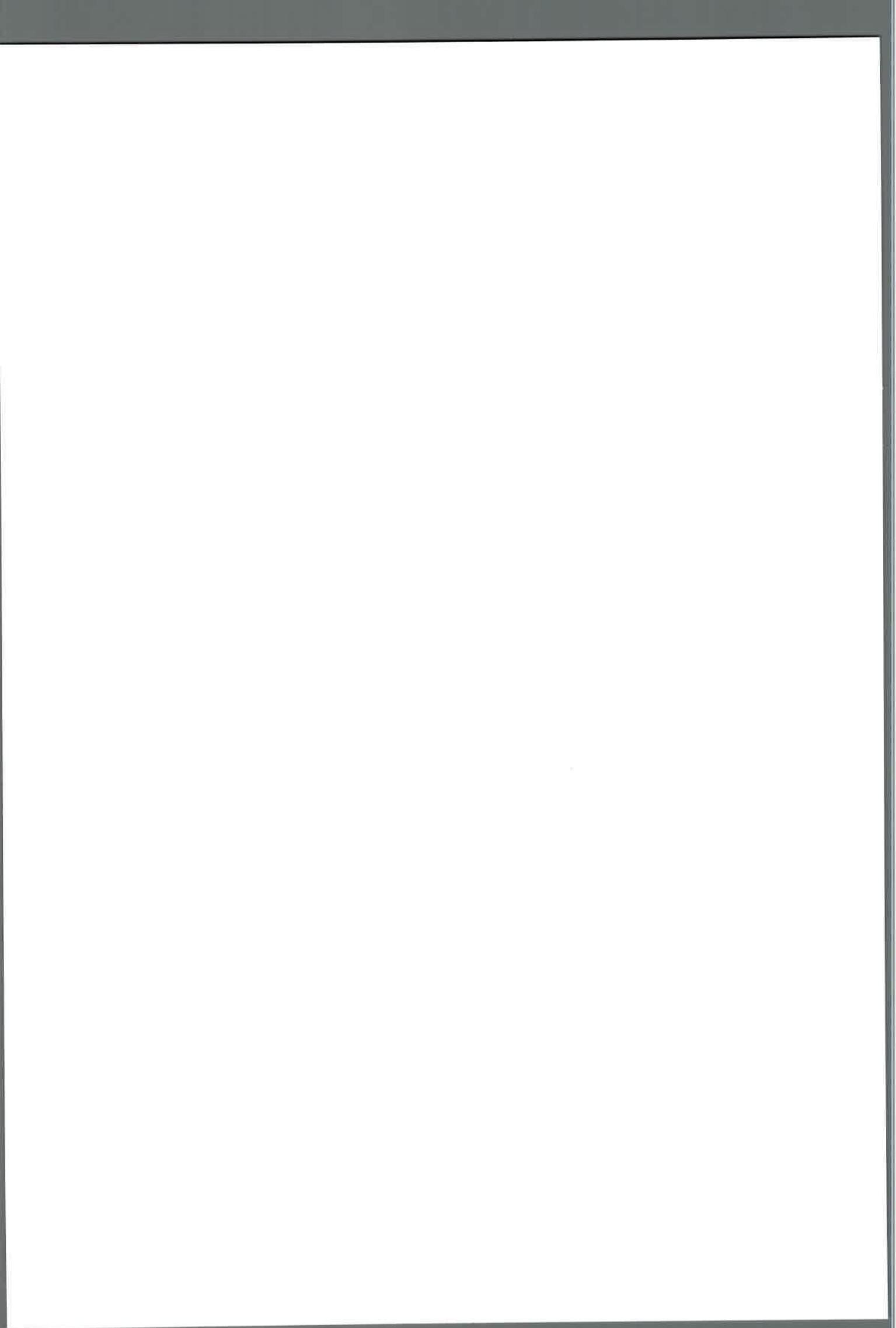


Figura 54: Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de (a) TF-1 y TF-1/H ₂ SO ₄ /50; y (b) CTF-1/600 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80.....	118
Figura 55: Curva de conversión de ácido acético en función del tiempo para carbones CRF-6/600 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizador.....	121
Figura 56: Curva de conversión de ácido acético en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizador para (a) RF-6/H ₂ SO ₄ /50 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80; y (b) TF-1/H ₂ SO ₄ /50 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80.....	122
Figura 57: TON en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizador (a) para RF-6/H ₂ SO ₄ /50 y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80; (b) para TF-1/H ₂ SO ₄ /50 y CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80.....	123
Figura 58: Curva de conversión de ácido acético en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizadores sólidos CRF-6/600, RF-6/H ₂ SO ₄ /50, CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80, TF-1/H ₂ SO ₄ /50, CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80; relación molar ácido sulfúrico:alcohol igual a 1:10; 0.2 g de Nafion 117 y Amberlite IR-120.....	125
Figura 59: TON en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, usando catalizadores sólidos RF-6/H ₂ SO ₄ /50, CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80, TF-1/H ₂ SO ₄ /50, CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80, Nafion 117 y Amberlite IR-120.....	126
Figura 60: ln(k) vs 1/T y ajuste lineal para cinética de esterificación de ácido acético con metanol utilizando CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 como catalizador.....	127
Figura 61: Cromatograma de una solución patrón de etilésteres en cromatografía gaseosa.....	128
Figura 62: Curvas de calibración por GC de (a) Metilésteres y (b) Etilésteres.....	129
Figura 63: Dependencia del rendimiento de metilésteres con la temperatura de reacción en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas.....	135
Figura 64: Dependencia del rendimiento de metilésteres con la relación molar de reactivos metanol:aceite en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas.....	139
Figura 65: Dependencia del rendimiento de etilésteres con la temperatura de reacción en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas.....	146



- Figura 66: Dependencia del rendimiento de etilésteres con la relación molar de reactivos etanol:aceite en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas 151
- Figura 67: Dispersiones de CRF-6 en agua. Volumen = 1 mL 155
- Figura 68: Dependencia de temperatura con el tiempo (a) y la concentración (b) de CRF- 6/600 en dispersiones en agua irradiadas con láser NIR - Potencia láser: 100 mW - $\lambda = 780$ nm - Volumen de dispersiones = 1 mL 156
- Figura 69: Dependencia de temperatura con el tiempo (a) y la concentración de (b) CRF-6/600 en dispersiones en metanol irradiadas con láser NIR - Potencia láser: 100 mW - $\lambda = 780$ nm - Volumen de dispersiones = 1 mL Volumen de dispersiones = 1 mL 157
- Figura 70: Dependencia de temperatura con la concentración de CRF-6/600, disperso en metanol y en agua - Volumen = 1 mL - Tiempo irradiación = 30 s 158
- Figura 71: Demostración del efecto de catálisis fototérmica en esterificación. 0.1 % p/v de CRF 6/600/H₂SO₄/80 como catalizador - Relación volumétrica AcH:EtOH = 2:5 - Fuente: lámpara de vapor de sodio ($\lambda = 589$ nm, Potencia = 525 W/m², distancia de la fuente = 40 cm) - Tiempo de irradiación = 25 minutos 160
- Figura 72: Demostración del efecto de catálisis fototérmica en transesterificación. 10 % p/p respecto a aceite de girasol de CRF-6/600/H₂SO₄/80 como catalizador - Relación molar Aceite:EtOH = 1:20 - Fuente: lámpara de vapor de sodio ($\lambda = 589$ nm, Potencia = 525 W/m², distancia de la fuente = 40 cm) - Tiempo de irradiación = 25 minutos 162
- Figura 73: Efecto de la cantidad de fluoruro de amonio añadido en la síntesis de sílica mesoporosa del tipo SBA-15/HyFAy' - Micrografías SEM con una magnificación de 30kX de muestras calcinadas a 550 °C: (a) SBA-15/H1FA7, (b) SBA-15/H1FA14, (c) SBA-15/H1FA20 y (d) SBA-15/H1FA28 166
- Figura 74: Efecto de volumen de heptano añadido en la síntesis de sílica mesoporosa del tipo SBA-15/HyFAy' - Micrografías SEM con una magnificación de 30kX de muestras calcinadas a 550 °C: (a) SBA-15/H1FA20, (b) SBA-15/H5FA20, (c) SBA-15/H10FA20 y (d) SBA-15/H17FA20 168
- Figura 75: Micrografías SEM de sílica mesoporosa SBA-15/H1FA20-fib calcinada a 550 °C, con una magnificación de (a) 10 kX y (b) 30kX 169
- Figura 76: Comparación de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de SBA-15/TIPB-a y SBA-15/TIPB-b 171
- Figura 77: Imágenes SEM de SBA-15/TIPB-a, con magnificación (a) 10 kX y (b) 20 kX 172

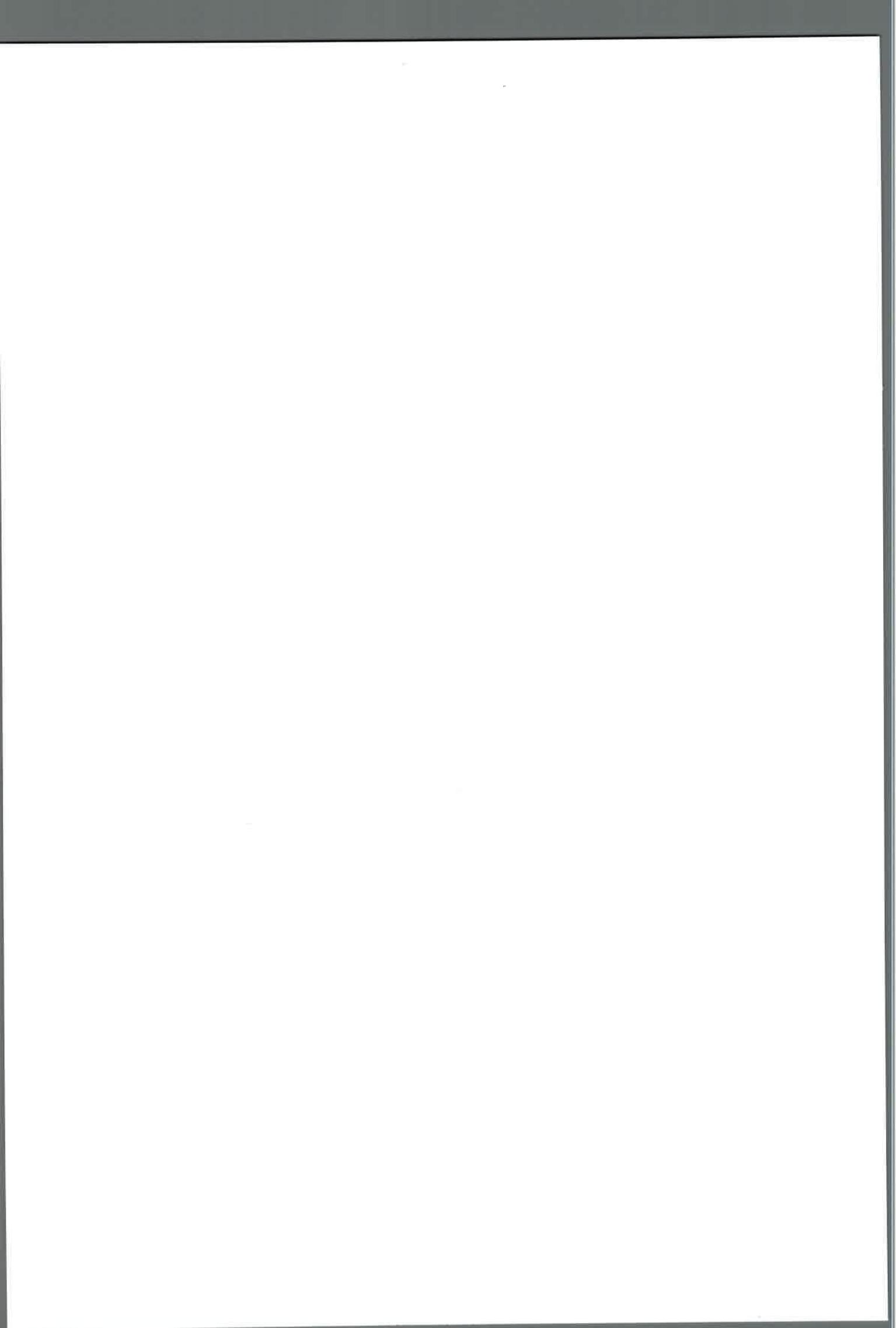
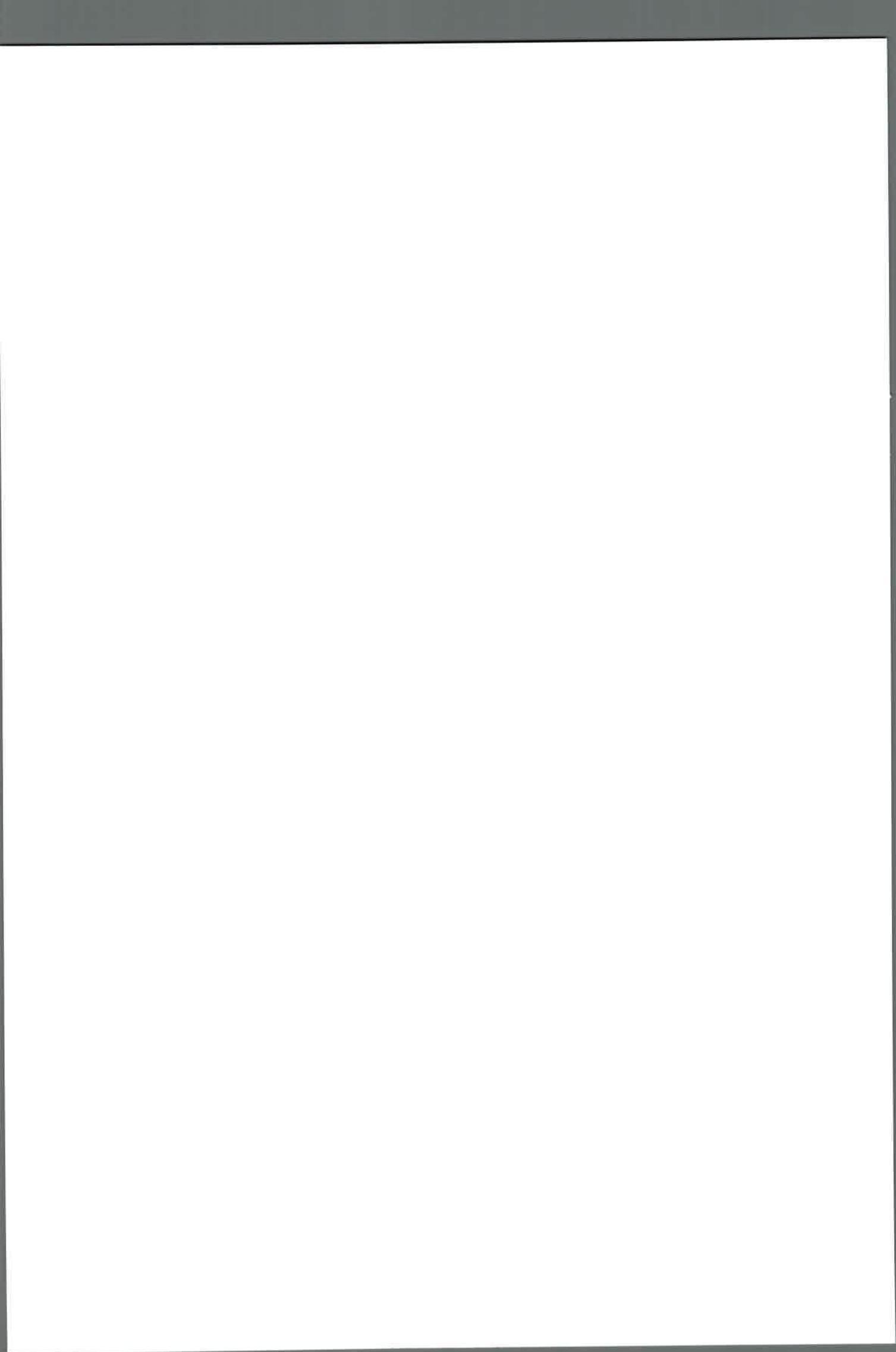
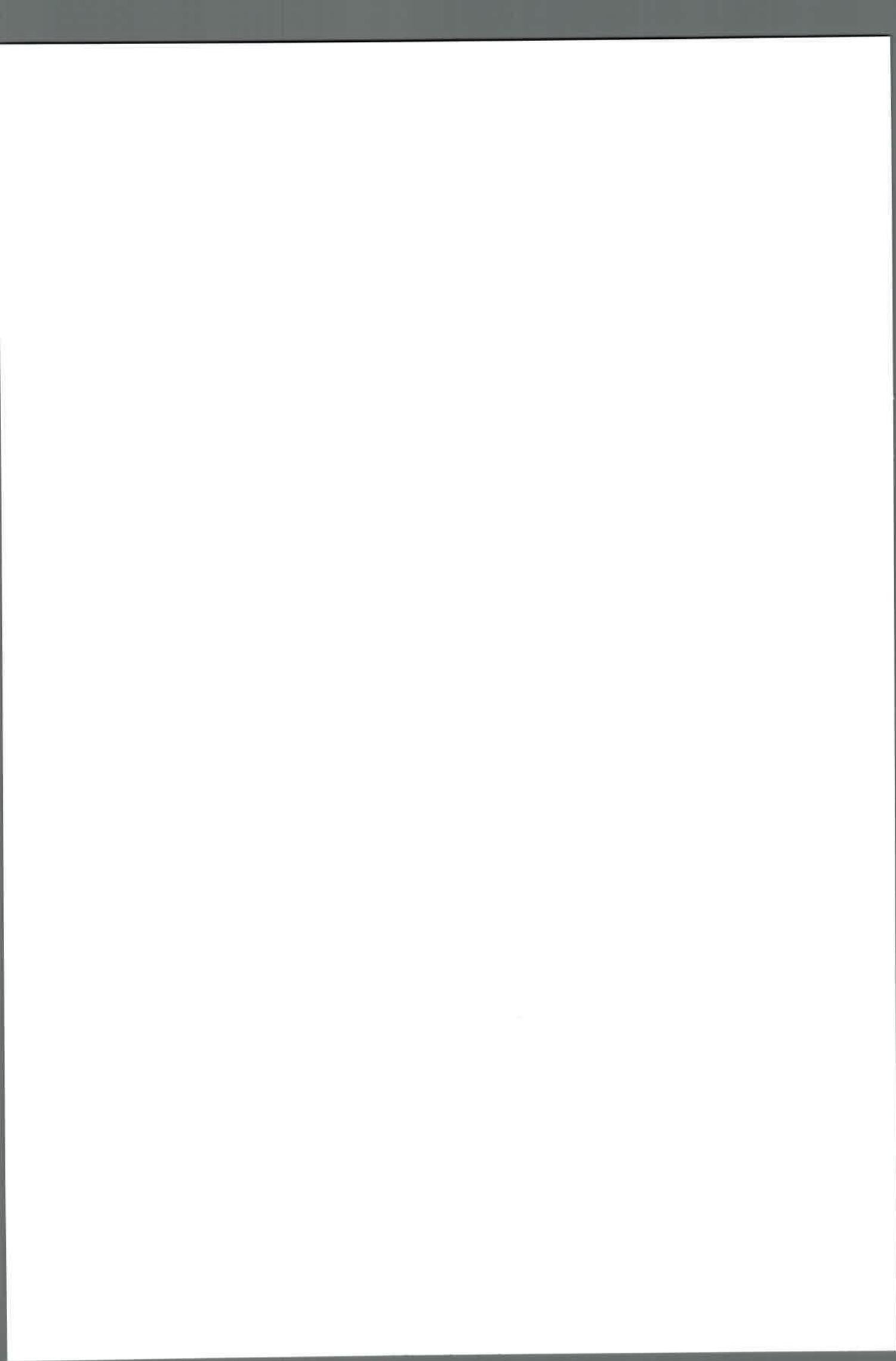


Figura 78: Imágenes SEM de sílica monodispersa SBA-15/Ts35 sintetizada a temperatura ambiente, con magnificaciones de (a) 10 kX y (b) 40 kX.....	172
Figura 79: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de SBA-15/Ts35	173
Figura 80: Imágenes SEM de sílica mesoporosa SBA-16/H10FA5, con magnificaciones de (a) 10 kX y (b) 20 kX.....	174
Figura 81: (a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del material SBA-16/H10/FA5 sintetizado luego de la calcinación a 550 °C, (b) distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado (inset)	175
Figura 82: Seguimiento de las etapas de funcionalización externa e interna de SBA-15/H1FA20 por medio de espectroscopía FTIR.....	178
Figura 83: Curvas de conversión en función del tiempo en cinética de esterificación de Fischer de ácido acético con etanol para diferentes catalizadores de sílice-carbón sulfonados - Catalizadores empleados: CRF-SBA-15/H1FA20-sulf (1 % p/v), CRF-SBA-16/H10FA5-sulf (1 % p/v) y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80 (0.1 % p/v).....	181
Figura 84: TON en función del tiempo en cinética de esterificación de Fischer de ácido acético con etanol para diferentes catalizadores de sílice-carbón sulfonados - Catalizadores empleados: CRF-SBA-15/H1FA20-sulf, CRF-SBA-16/H10FA5-sulf y CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	182
Figura 85: Demostración del efecto de catálisis fototérmica en esterificación empleando catalizadores de sílica mesoporosa infiltrada con carbón sulfonados	185

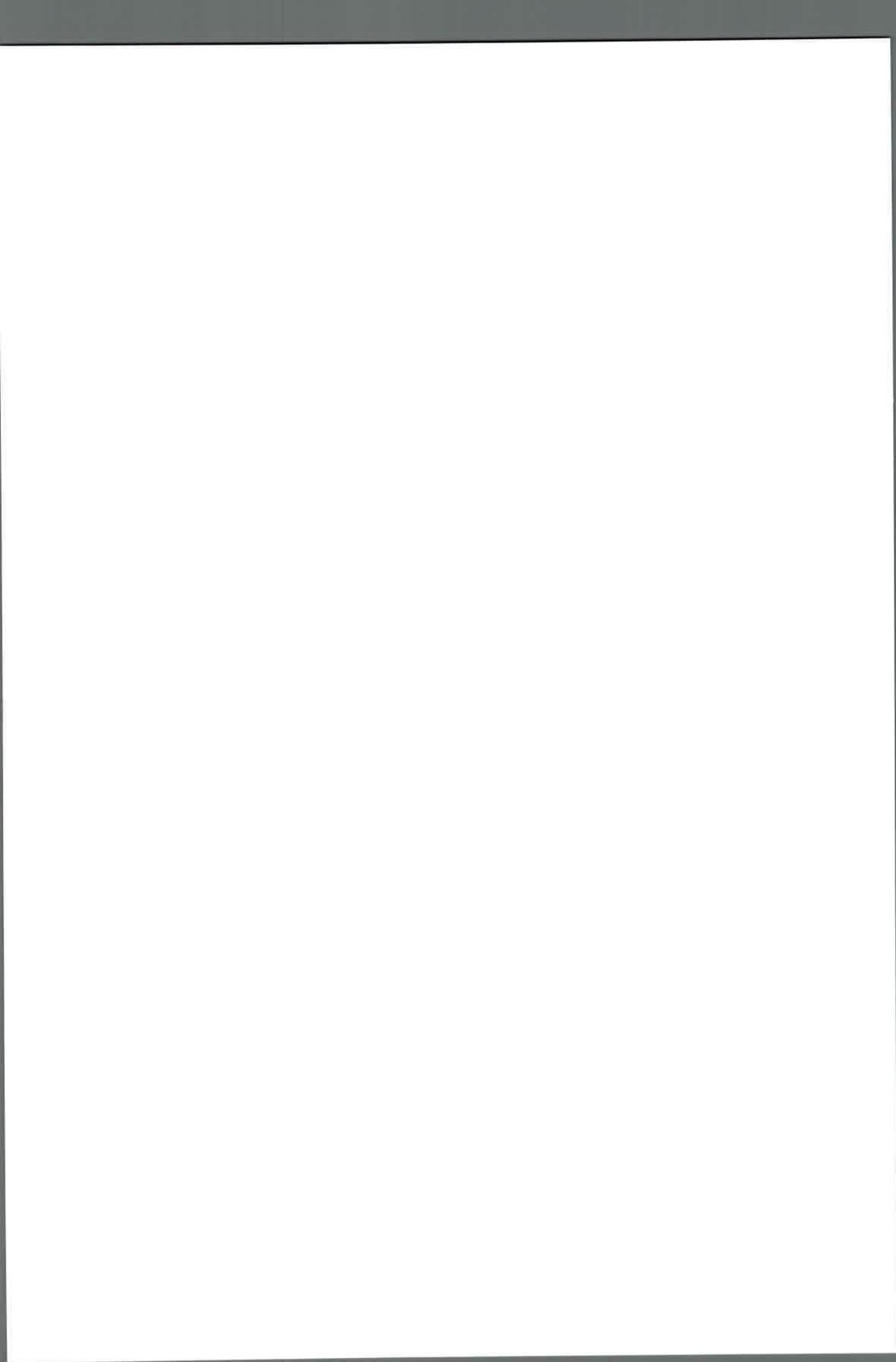


GLOSARIO

Abreviatura	Significado
% EE _{masa}	Rendimiento de etilésteres en masa
% EE _{mol}	Rendimiento de etilésteres en moles
% ME _{masa}	Rendimiento de metilésteres en masa
% ME _{mol}	Rendimiento de metilésteres en moles
A	Hidróxido de amonio
A _{BET}	Área superficial de sólidos obtenida por teoría BET
AcH	Ácido acético
A _{DD}	Área de pico de dodecano
A _{EE}	Área de pico de etilésteres
A _m	Área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa - Teoría BET
A _{ME}	Área de pico de metilésteres
BET	Teoría de Brunauer, Emmett y Teller
BSE	Electrones retrodispersados
C	Concentración molar
c	Concentración porcentual masa/volumen
Ca	parámetro relacionado con el calor de adsorción - Teoría BET
CB	Catalizador básico
CE	Capacitancia Específica

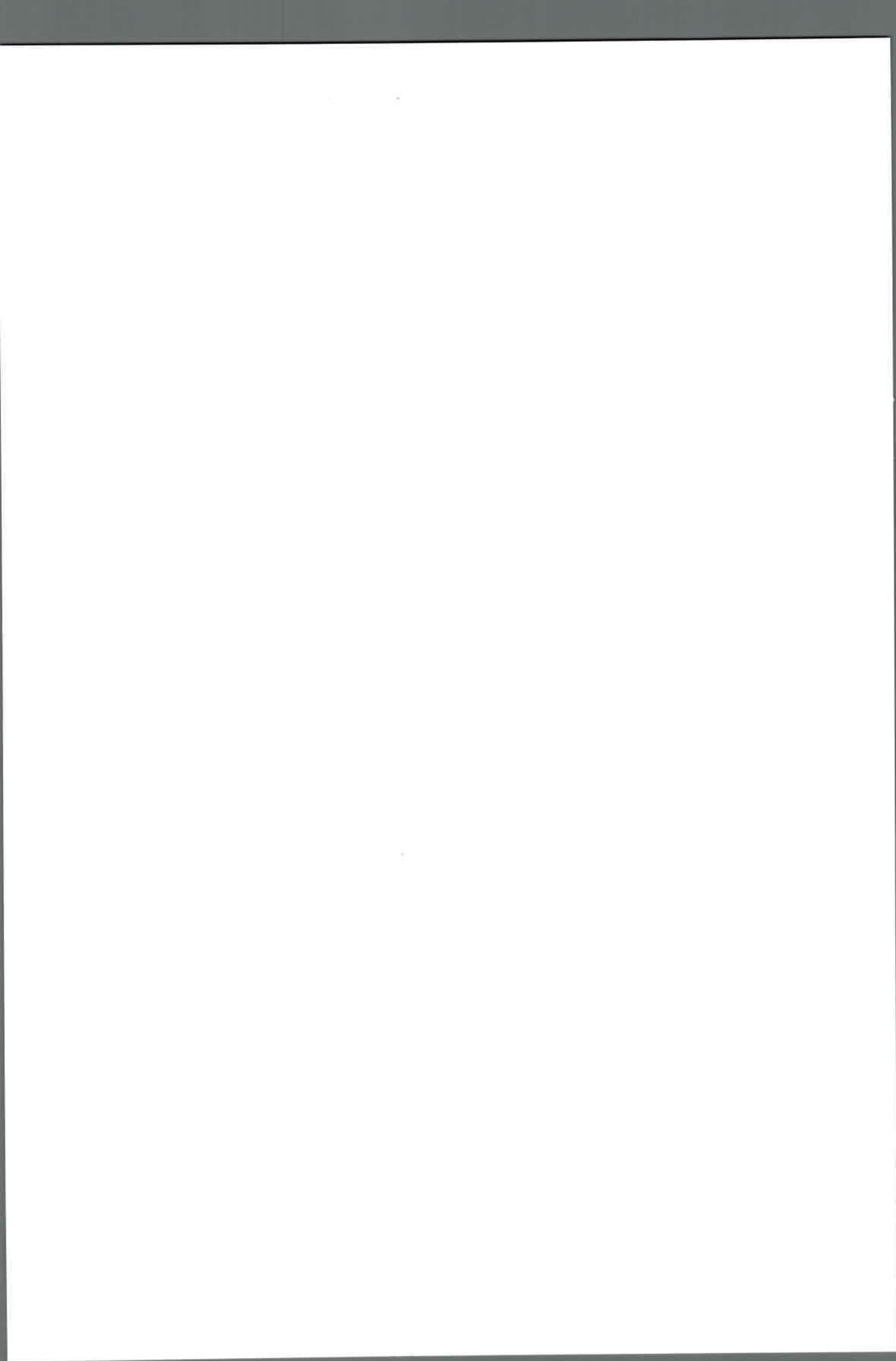


CRF- ' <i>Nombre de la matriz</i> '	Material de sílice mesoporosa funcionalizado con R y F y pirolisado
CRF- ' <i>Nombre de la matriz</i> '-sulf	Material de sílice mesoporosa funcionalizado con R y F, pirolisado y sulfonado
CRF-x/600	Carbón de resorcinol/formaldehído pirolisado a 600 °C
CRF-x/900	Carbón de resorcinol/formaldehído pirolisado a 900 °C
CRF-x/T _p /H ₂ SO ₄ /80	Carbón de resorcinol/formaldehído sulfonado con H ₂ SO ₄
CRF-x/T _p /SD	Carbón de resorcinol/formaldehído sulfonado con sales de diazonio
CTF-x/600	Carbón de tanino/formaldehído pirolisado a 600 °C
CTF-x/900	Carbón de tanino/formaldehído pirolisado a 900 °C
CTF-x/T _p /H ₂ SO ₄ /80	Carbón de tanino/formaldehído sulfonado con H ₂ SO ₄
CTF-x/T _p /SD	Carbón de tanino/formaldehído sulfonado con sales de diazonio
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DLS	Dispersión Dinámica de Luz
D _{poro}	Diámetro de poro
d _p	Diámetro de partícula
E	Potencial
E ₀	Potencial Inicial de barrido
E _a	Energía de activación



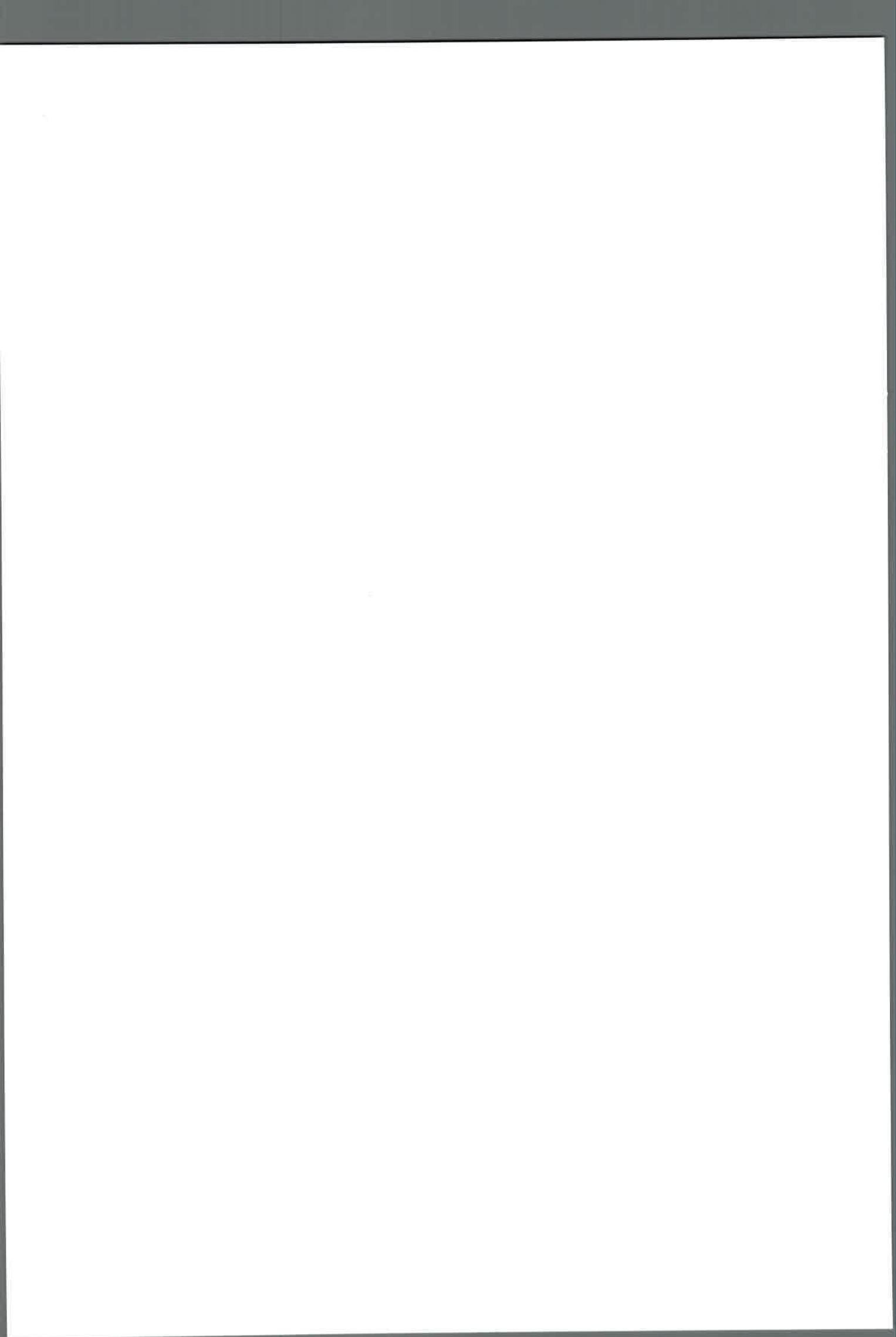


EDX	Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X
E_f	Potencial Final de barriero
EtOH	Etanol
F	Formaldehído
FE-SEM	Microscopio electrónico de emisión de campo
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
GC	Cromatografía gaseosa
GOTMS	7-glicidiloxipropiltrimetoxisilano
GOTMS- ' <i>Nombre de la matriz</i> '	Material de sílice mesoporosa funcionalizado con GOTMS
i	Corriente eléctrica
IR	Infrarrojo
k	Constante cinética de reacción
KJS	Método de Kruk, Jaroniec y Safari
L	Número de Avogadro
m	masa
m_c	Masa de muestra depositada en electrodo en VC
MeOH	Metanol
n_A	Número de moles de gas adsorbido en un gramo de adsorbente - Teoría BET
n_{GA}	Contenido de grupos ácido por unidad de masa
n_{GC}	Contenido de grupos carboxílicos por unidad de masa



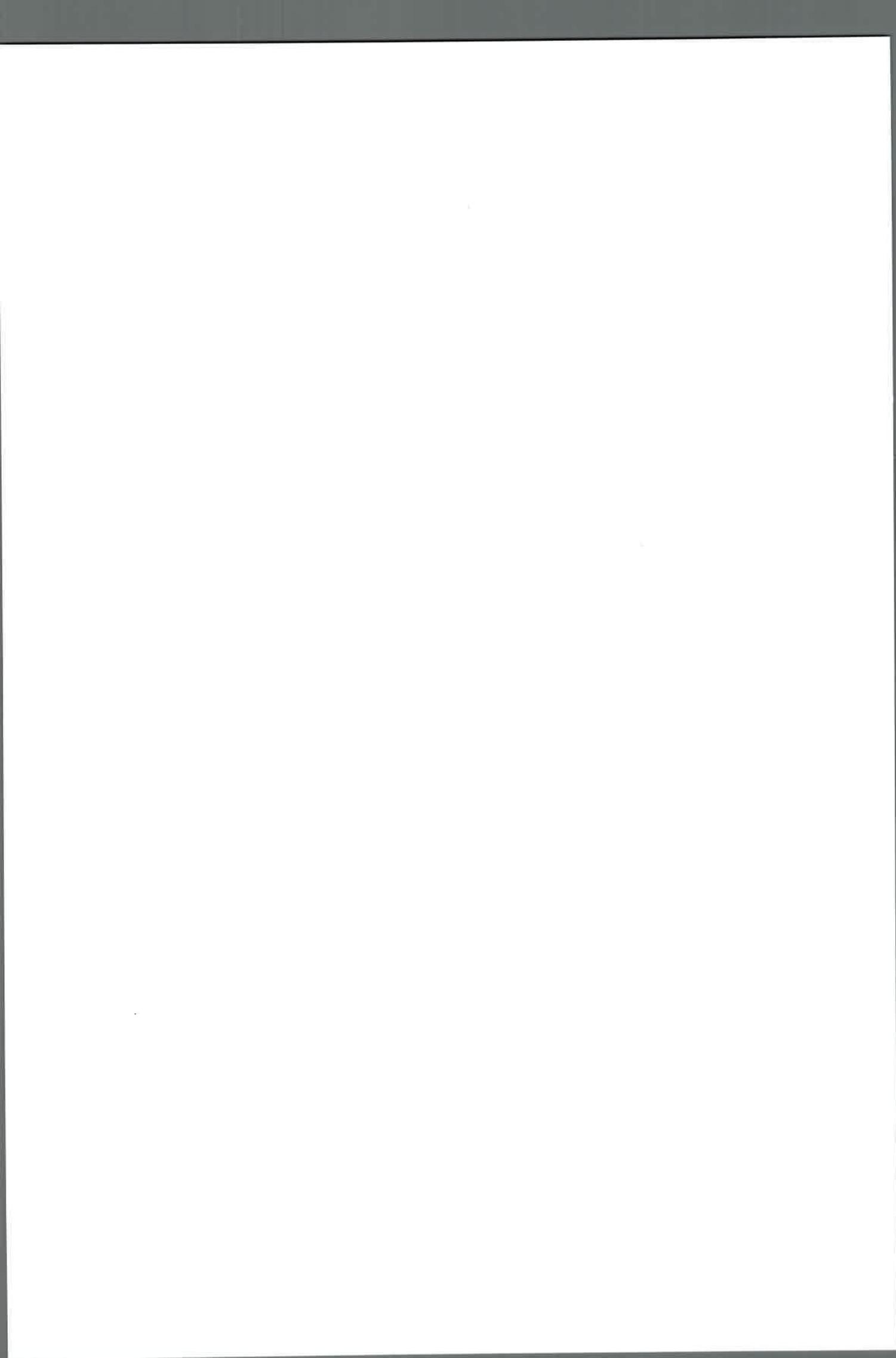


n _{GC+S}	Contenido de grupos carboxílicos y sulfónicos por unidad de masa
n _{GF}	Contenido de grupos fenólicos por unidad de masa
n _{GL}	Contenido de grupos láctónicos por unidad de masa
n _{GL+C+S}	Contenido de grupos láctónicos, carboxílicos y sulfónicos por unidad de masa
n _{GS}	Contenido de grupos sulfónicos por unidad de masa
NIR	Radiación en el infrarrojo cercano
n _m	Número de moles adsorbidos en la monocapa - Teoría BET
p	Presión
p ₀	Presión de saturación de un gas
P123	Co-polímero tribloque PEG-PPG-PEG
PEG	Polietilenglicol
PI	Índice de polidispersidad medido por DLS
PM	Peso molecular
PPG	Polipropilenglicol
R	Resorcinol
R ²	Coefficiente de correlación de Pearson
RF- ' <i>Nombre de la matriz</i> '	Material de sílice mesoporosa funcionalizado con resorcinol y formaldehído
RF-x	Resina de resorcinol/formaldehído
RF-x/H ₂ SO ₄ /50	Resina de resorcinol/formaldehído sulfonada con H ₂ SO ₄



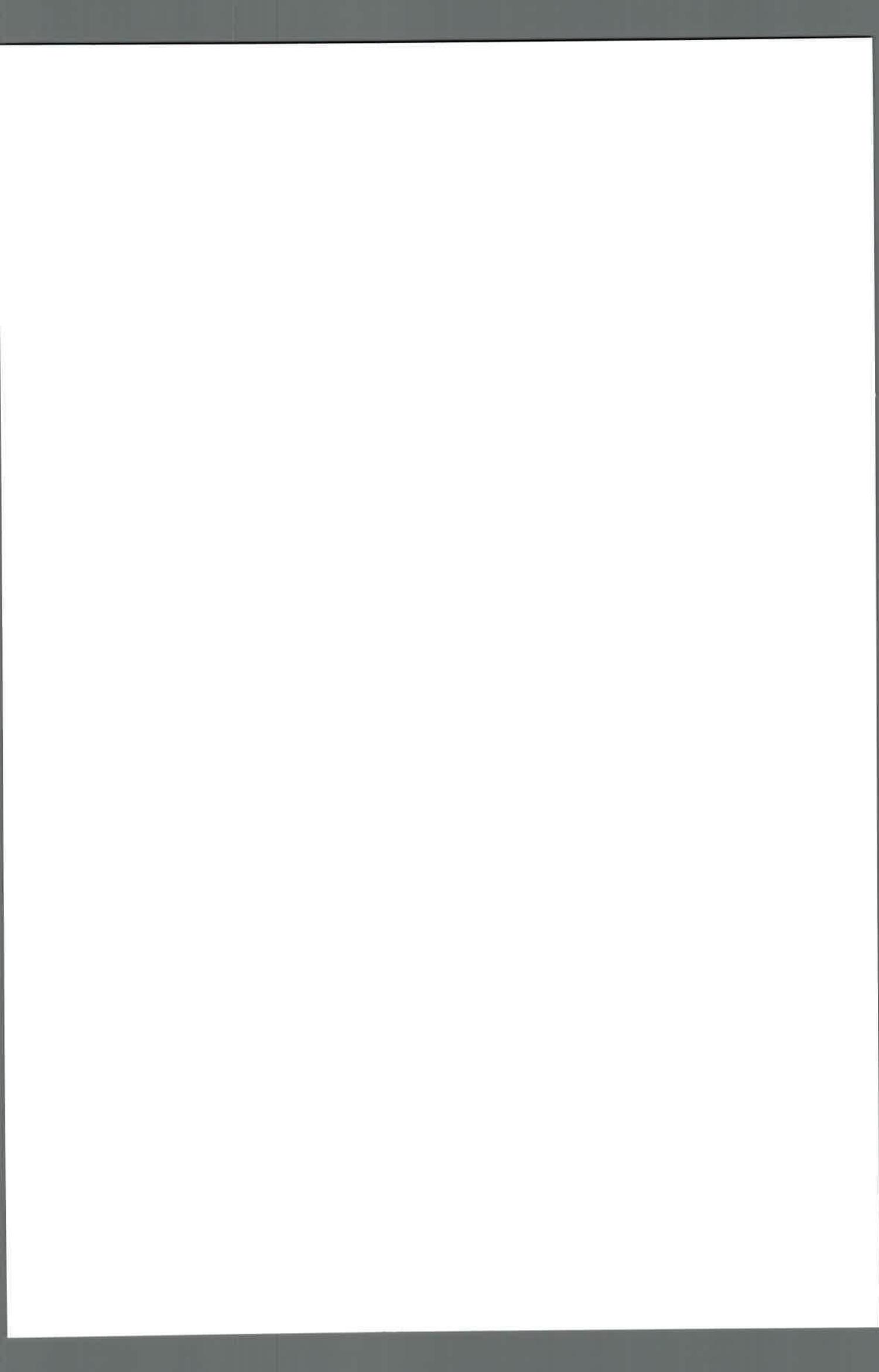


RF-x/SD	Resina de resorcinol/formaldehído sulfonada con sales de diazonio
R-'Nombre de la matriz'	Material de sílice mesoporosa funcionalizado con R
SBA-15/HyFAy'	Material de sílica a partir de TEOS, heptano y fluoruro de amonio
SBA-15/HyFAy'-fib	Material de sílica a partir de TEOS, heptano y fluoruro de amonio, en forma de fibras
SBA-15/TIPB	Material de sílica a partir de TEOS y TIPB
SBA-15/Ts35	Material de sílica sintetizado a partir de TEOS a 35 °C
SBA-16/HyFAy'	Material de sílica a partir de TEOS, heptano y fluoruro de amonio
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
T	Tanino
<i>T</i>	Temperatura
t	Tiempo
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
TF-x	Resina de tanino/formaldehído
TF-x/H ₂ SO ₄ /50	Resina de tanino/formaldehído sulfonada con H ₂ SO ₄
TF-x/SD	Resina de tanino/formaldehído sulfonada con sales de diazonio
TMCS	Trimetoxiclorosilano





TMCS-'Nombre de la matriz'	Material de sílice mesoporosa funcionalizado con TMCS
TON	Turnover Number - Número de recambio de catalizadores
T_p	Temperatura de pirólisis
t_R	Tiempo de retención
V	Volumen
v_b	Velocidad de barrido en voltametría cíclica
VC	Voltametría cíclica
V_{meso}	Volumen de mesoporos
V_{micro}	Volumen de microporos
V_{total}	Volumen total de poro
W	Agua
W_{DD}	Masa de dodecano
W_{EE}	Masa de etilésteres
W_{ME}	Masa de metilésteres
x_i	Fración másica de componente i
α	Orden de reacción
λ	Longitud de onda



Organización del Libro de Tesis

Para la correcta comprensión del trabajo realizado durante esta tesis doctoral, se ha estructurado este libro en los capítulos que a continuación se describen.

Capítulo I: Objetivos e Introducción

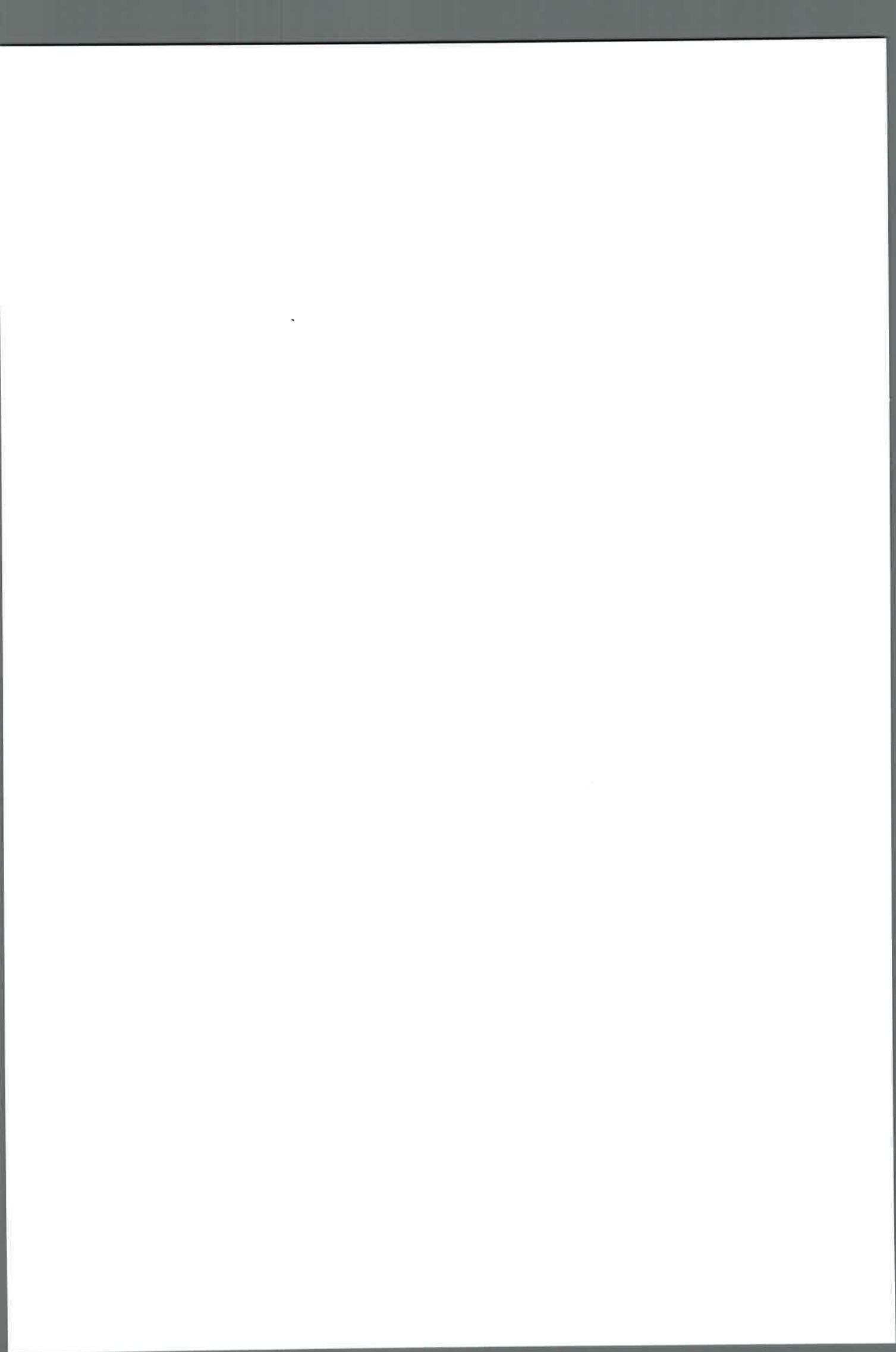
En este capítulo se presentan objetivos generales y específicos de la presente tesis. Se realiza, además, una introducción teórica al tema de investigación, la cual se sustenta en una revisión bibliográfica acerca de los materiales empleados y sus precursores, así como también las aplicaciones en las cuales los mismos pueden emplearse.

Capítulo II: Métodos, Equipos y Materiales

En este capítulo se describen las técnicas de síntesis, funcionalización y caracterización de los materiales empleados en el desarrollo de la tesis. Se detallan también las experiencias realizadas para evaluar la performance de los catalizadores en reacciones activadas térmica y fototérmicamente.

Entre las técnicas descriptas en este capítulo se encuentran:

- Dispersión Dinámica de Luz (DLS)
- Voltametría Cíclica (VC)
- Espectroscopía Infrarroja (FTIR)
- Análisis Termogravimétrico (TGA)
- Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
- Cromatografía Gaseosa (GC)
- Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX)
- Titulación Potenciométrica: Método de Boehm



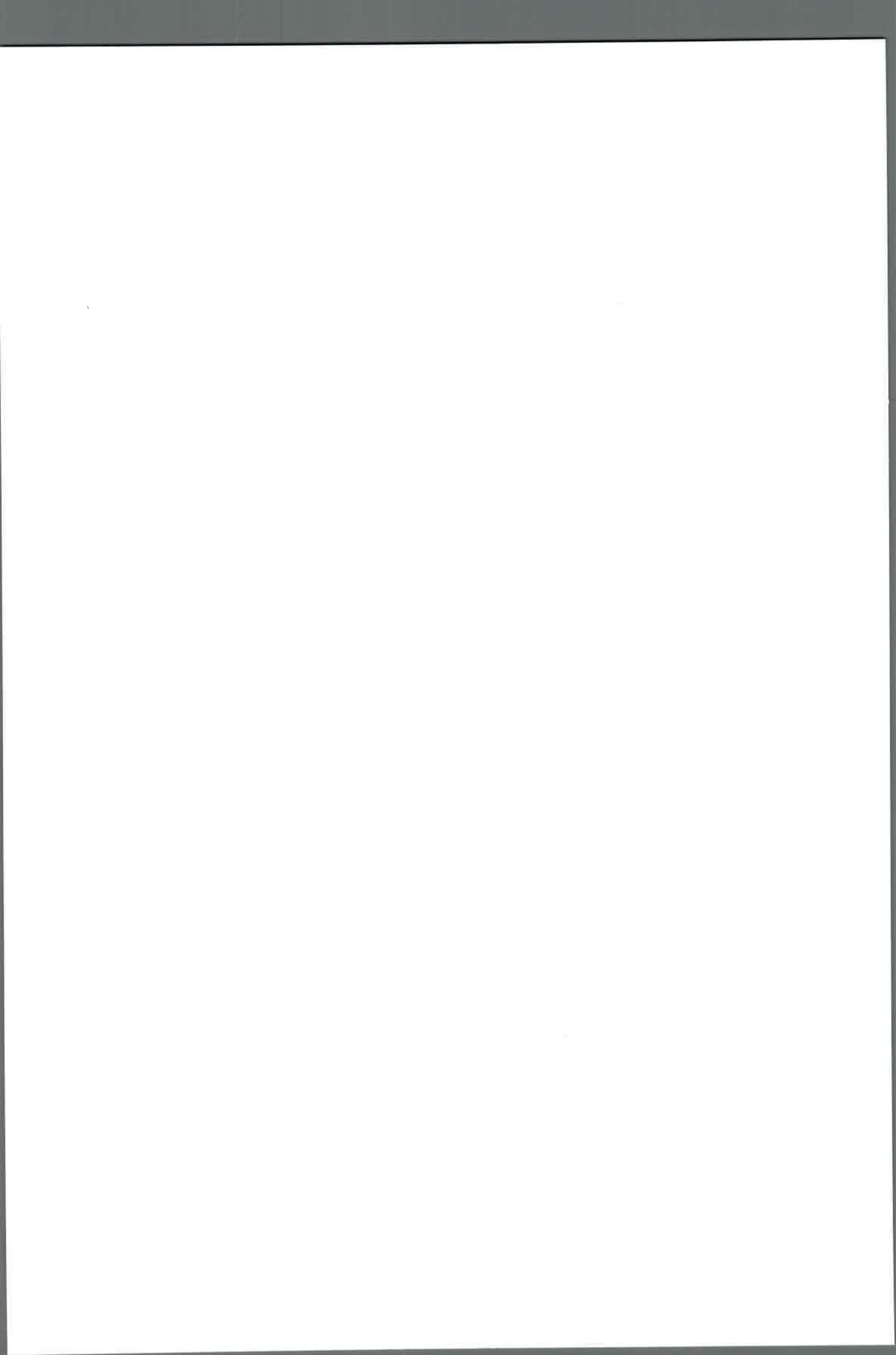


Capítulo III: Resultados y Discusión

En el presente capítulo se aborda la presentación y discusión de los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los catalizadores heterogéneos sintetizados y las técnicas de funcionalización empleadas para su modificación química. Se exponen, además, los resultados que derivan del estudio de la actividad catalítica frente a reacciones de interés en la producción de biodiesel. Finalmente, se describen y analizan los ensayos realizados en catálisis fototérmica.

Capítulo IV: Conclusiones

En este capítulo se enuncian las conclusiones generales derivadas del trabajo realizado durante esta tesis doctoral.





CAPÍTULO I

OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN



Capítulo I: Objetivos e Introducción

I.1 Objetivos generales e hipótesis de trabajo

La hipótesis sobre la cual se sustenta esta tesis doctoral enuncia que es posible desarrollar nanocatalizadores activados térmica o fototérmicamente usando carbones nanoporosos o nanopartículas. En base a este enunciado, se plantearon los objetivos a seguir durante el desarrollo del trabajo.

I.1.1 Objetivos generales

1. Desarrollar nanopartículas funcionalizadas que puedan ser calentadas usando radiación electromagnética (radiofrecuencia, microondas, luz láser de infrarrojo cercano).
2. Modificar químicamente los materiales sintetizados con grupos ácidos, para utilizarlos como catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación y transesterificación de aceites vegetales.
3. Desarrollar catalizadores heterogéneos fototérmicos que permitan la transesterificación efectiva de aceites vegetales y otras reacciones activadas fototérmicamente.

I.1.2 Objetivos específicos

1. Síntesis de nano y micropartículas de carbón por carbonización de resinas porosas resorcinol-formaldehído (RF) y tanino-formaldehído (TF).
 2. Modificación química para incorporar grupos sulfónicos a los carbones y resinas por diversas técnicas de sulfonación.
 3. Estudio de los efectos fototérmicos, irradiando con microondas o luz en el infrarrojo cercano, en dispersiones de nanopartículas de carbón. Estudio de la posible localización del calentamiento fototérmico en la superficie de las nanopartículas.
 4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.
 5. Estudio de la actividad catalítica en reacciones de esterificación de Fischer,
 6. Estudio de la aplicación en la síntesis térmica de biodiesel.
 7. Estudio de la catálisis fototérmica de la esterificación y transesterificación.
-



I.2 Introducción general

La catálisis de reacciones químicas ha desempeñado un papel central en la industria química desde sus inicios a finales del siglo XVIII. En las primeras décadas del siglo XIX, varios científicos, entre ellos Michael Faraday, investigaron las reacciones químicas iniciadas por el platino [1, 2]. En 1836, Berzelius acuñó la palabra catálisis para generalizar un creciente cuerpo de datos experimentales [3, 4]. Medio siglo después, Wilhelm Ostwald vinculó la catálisis a la termodinámica y cinética química definiendo los catalizadores como sustancias que alteran la velocidad de las reacciones químicas sin aparecer en los productos finales [5, 6]. Al mismo tiempo, muchos químicos estaban usando catalizadores heterogéneos para desarrollar nuevos procesos, el más significativo de los cuales fue el proceso de síntesis del amoníaco (Haber, Bosch y Mittasch [7]). En 1927 el conocimiento de la catálisis dio un paso gigantesco cuando Hinshelwood presentó su teoría cinética basada en hallazgos anteriores de Langmuir [8]. Los principios de la cinética de Langmuir-Hinshelwood todavía se están aplicando en modelado catalítico [9].

El éxito dramático de la industria química durante la mayor parte del siglo XX derivó, en gran parte, del descubrimiento de nuevos catalizadores. Dada la importancia creciente de la catálisis para la industria química, muchos investigadores estudiaron los mecanismos fundamentales de la catálisis, utilizando técnicas analíticas cada vez más sofisticadas para explorar fenómenos catalíticos a nivel atómico. En parte debido a la madurez de la industria química, este nuevo conocimiento aún no se ha convertido en nuevas tecnologías catalíticas importantes [10].

Hoy en día, los procesos catalíticos se utilizan para la fabricación de combustibles, para sintetizar la mayoría de los productos farmacéuticos, productos químicos, polímeros, y para reducir la contaminación ocasionada por vehículos y plantas de energía [11]. El área de catálisis es uno de los principales campos de investigación en ciencia aplicada e involucra el trabajo interdisciplinario de diversas áreas de la química y ciencia de materiales. La catálisis es un proceso mediante el cual se incrementa la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia ajena al sistema de reacción, denominada catalizador, que proporciona un mecanismo alternativo de menor energía de activación, permitiendo que ocurran reacciones que de otro modo estarían bloqueadas o

ralentizadas por una barrera cinética. El descubrimiento de nuevos catalizadores permite, entonces, la creación de nuevos productos o mejora drásticamente la fabricación de los ya existentes, como los biocombustibles [12, 13]. Muchos de los procesos de producción de biodiesel diseñados e implementados actualmente en la industria, son limitados por los altos costos de producción debidos a las restricciones impuestas por el equilibrio químico, las reacciones reversibles y lo complejo de la separación [14].

En busca de mejoras para los procesos catalíticos industriales, se han desarrollado numerosos nuevos catalizadores, asociados a la diversidad de aplicaciones que existe en el área de catálisis. La mayor parte de estos materiales catalíticos son sólidos o están soportados sobre matrices sólidas, lo cual facilita la separación del catalizador de los productos, una vez llevada a cabo la reacción [15]. Sin embargo, estos materiales son objeto de investigación constante debido a que se requiere un estudio profundo de los mecanismos involucrados en la catálisis heterogénea con el fin de optimizar los procesos.

El creciente avance de la nanociencia en los últimos años ha tenido un impacto positivo sobre desarrollo de catalizadores heterogéneos. La mayoría de los catalizadores industriales son sólidos de gran superficie sobre la cual se encuentra el componente activo. En la actualidad, la mayoría de los catalizadores consisten en partículas de tamaño nanométrico dispersadas sobre un soporte de superficie elevada. Los avances en la síntesis de nanopartículas y soportes nanoporosos, con tamaño y forma controlados, y en los métodos de caracterización han llevado a un nivel molecular de comprensión de las relaciones entre las propiedades de las nanopartículas y el rendimiento catalítico [16], ya que la actividad y la selectividad de las nanopartículas de catalizador depende fuertemente de su tamaño, forma y estructura superficial, así como de su masa y composición superficial. Estos avances, además, han permitido desarrollar materiales catalíticos capaces de ser activados por diversas fuentes de energía, tales como: radiación de microondas, radiofrecuencia y radiación en el infrarrojo cercano (NIR) [17, 18]. La utilización de radiación electromagnética de baja energía permite calentar localmente nanopartículas activando termoquímicamente las reacciones en su entorno. Si además la superficie de la nanopartícula posee actividad catalítica, será posible activar solo las reacciones de interés. Scaiano y col. sintetizaron nanopartículas por métodos fotoquímicos [19], y las usaron como absorbedores de radiación para activar reacciones químicas con la alta temperatura superficial desarrollada

por iluminación [20, 21]. Halas y col. demostraron que es posible la generación directa eficiente de vapor usando la iluminación solar utilizando nanopartículas absorbentes dispersas en agua [22].

En las últimas décadas, ha sido creciente la importancia de los materiales de carbono en los procesos catalíticos, cuando actúan como catalizadores o soportes de catalizadores. La versatilidad en las formas de preparación de estos materiales permite obtener una gran diversidad de soportes que difieren en el área superficial, la porosidad, la inercia química y los grupos superficiales, influyendo en la resistencia a la sinterización y en la actividad catalítica y la selectividad del catalizador resultante [23, 24]. Se ha reportado el empleo de carbones sulfonados, derivados de la carbonización incompleta de azúcares simples [25] o de la pirólisis de resinas nanoporosas resorcinol-formaldehído [26, 27], que muestran un excelente desempeño como catalizadores para la síntesis de biodiesel. Este tipo de catalizadores demostró mejor actividad catalítica frente a la transesterificación que muchos de los otros catalizadores sólidos ácidos utilizados para este propósito [28, 29], incluidos la sílice sobre Nafion, el zirconio sulfonado y el ácido nióbico [30].

Teniendo en cuenta el potencial que los materiales de carbón sulfonado presentan en el área de catálisis, en especial en las reacciones involucradas en la producción de biodiesel, en esta tesis doctoral se propone desarrollar materiales que catalicen de forma efectiva reacciones de esterificación de Fischer y transesterificación. Los catalizadores sintetizados, además, deben ser capaces de incrementar su temperatura mediante la absorción radiación electromagnética en el espectro visible, con el fin de ser potencialmente empleados en reactores fototérmicos. Para este fin, la clara absorción de radiación del carbón en un amplio rango de energía lo hace particularmente útil para catálisis fototérmica.

1.3 Materiales de carbono

El carbono es un elemento que presenta un gran número de estructuras alotrópicas, con propiedades físicas diversas, que dependen de la forma estructural del material. Los materiales de carbono poseen propiedades características, entre las cuales se encuentran: alta estabilidad térmica, buena conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión. Es posible generar materiales carbonosos compactos, tal como el carbono vítreo, como así también

porosos, con una gran superficie específica. Éstos, además, poseen compatibilidad para formar materiales compuestos y tienen un relativo bajo costo de producción. Dichas propiedades hacen que estos materiales presenten gran potencial para ser usados en diversos sistemas, tales como catalizadores soportados [31-34], celdas de combustible [35], dispositivos de deionización [36], almacenadores de energía en supercapacitores [37], entre otros.

El carbono vítreo es un carbono monolítico con una permeabilidad muy baja a líquidos y gases, debido a su porosidad prácticamente nula. 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 y son altamente resistentes al ataque químico. A diferencia de los carbones grafiticos, no sufre cambios dimensionales por intercalación de iones desde el medio de reacción. Por lo tanto, puede ser usado como substrato inerte de grupos o partículas catalíticas.

Los carbones porosos tienen 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, que permiten que este tipo de material sea de gran utilidad en aplicaciones donde se requiere una extensa superficie de interface. Un ejemplo de ello son los soportes carbonosos para catalizadores heterogéneos, aplicación en la cual se requiere alta superficie específica para el anclaje de sitios activos. Los elevados valores de área superficial específica ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$) se deben en gran medida a la distribución de tamaño y el número de poros que presentan los materiales carbonosos.

En la **Figura 1** se muestra la representación esquemática de las diferentes formas y tamaños de poros que pueden ser producidos en un material.

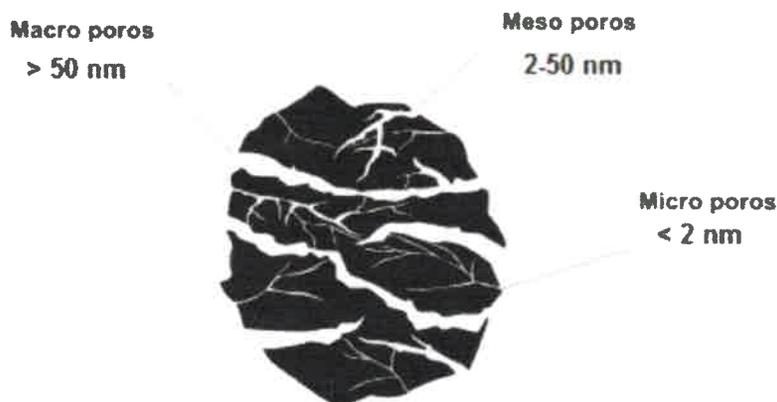


Figura 1: Representación esquemática del sistema poroso de un carbón

El tamaño de los poros y su distribución juegan un rol muy importante en aquellos materiales carbonosos que serán usados como catalizadores, ya que de ellos va a depender la libre difusión de reactivos y productos en el interior del catalizador. Un área superficial relativamente alta implicaría que el área activa de catálisis sería en principio mayor, suponiendo que la difusión de reactivos y productos no está limitada.

Dentro de los materiales de carbono se encuentra el carbón activado, material que presenta un alto grado de porosidad y gran área superficial. Éste es un material carbonizado que se ha sometido a reacción con gases oxidantes (CO_2 o aire) o con vapor de agua, o bien a un tratamiento con adición de compuestos químicos oxidantes como el H_3PO_4 , durante o después del proceso de carbonización, con el objeto de aumentar su porosidad. El área superficial del carbón activado puede superar los $500 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo fácilmente alcanzables valores de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [38]. Algunos carbones activados pueden alcanzar valores superiores a los $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ [39, 40]. Esta propiedad estructural del carbón activado hace que este tipo de material posea una capacidad de adsorción elevada y puedan ser utilizados para la purificación de líquidos y gases. 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.

El área específica de diversos materiales puede ser determinada mediante técnicas analíticas de adsorción de nitrógeno o argón, utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET), la cual modela la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida. Con el fin de relacionar el área superficial con otras propiedades del material más sencillas de medir se han realizado numerosos trabajos. Linares-Solano y col. [41] 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. [42] y Barbieri y col. [43], 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. De estos trabajos se desprende que cuanto mayor sea el área superficial del material, mayor capacitancia presentará el mismo [44]. Teniendo en cuenta lo postulado, se deduce que cuanto más poroso sea un material o menor sea el tamaño de partícula de un material dado, mayor será el valor de capacitancia específica correspondiente.

I.3.1 Química superficial de los materiales de carbono

En la superficie del carbón algunos átomos, especialmente aquellos en los bordes o imperfecciones del material, se encuentran combinados con átomos distintos al carbono, dando lugar a diferentes grupos superficiales. Adicionalmente, los átomos de carbono superficiales poseen orbitales π que contienen electrones deslocalizados que pueden actuar como grupos donores de electrones [45]. 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 con 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. Esto implica que los grupos superficiales pueden influir en el área del material poroso accesible a los reactivos y, por lo tanto, influir favorablemente o no en la

difusión de éstos. La **Figura 2** muestra los principales grupos funcionales que pueden encontrarse en el carbón.

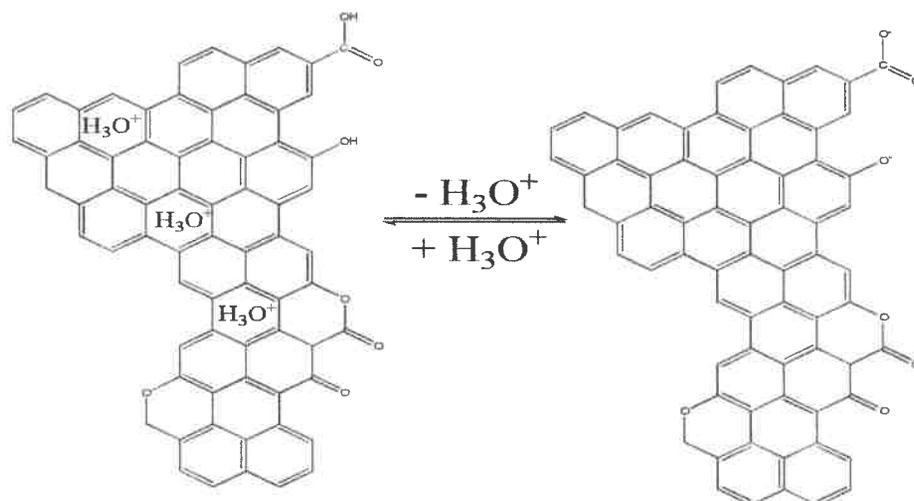


Figura 2: Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de electrones deslocalizados y de grupos oxigenados (tipo pirona, quinona y cromeno)

Como se puede observar en la **Figura 2**, los grupos ácidos presentes en el carbón tienden a liberar protones en medio básico, 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.

Dado que el control del pH de una solución de algún reactivo específico de interés no siempre resulta sencillo, es necesario optimizar la química superficial del carbón poroso para que la adsorción y/o difusión sean máximas. Si se tiene en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas, optimizar ambas propiedades en conjunto puede requerir mucho esfuerzo y será necesaria la caracterización completa de dichas propiedades con el objetivo de llegar a soluciones de compromiso. Ejemplos de esta correlación entre las propiedades son: la modificación de la textura porosa de un carbón por un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados, que pueden bloquear parte de los microporos de la estructura del material; colapso de la textura porosa, con disminución del volumen de poros, debido a tratamientos térmicos para eliminar grupos superficiales.

I.3.2 Aerogeles de carbono

Un aerogel es una sustancia sólida de muy baja densidad y altamente porosa. 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 [46-49] y empleando un método de síntesis análogo al existente para óxidos inorgánicos [50]. Debido a la química usada para formar la resina, reacción de fenoles con aldehídos, la resina será aromática con un alto grado de entrecruzamiento y el carbón producido por pirólisis será del tipo vítreo.

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*, consistente en una red porosa sólida entrecruzada tridimensionalmente. Si la red sólida se construye a partir de partículas soles coloidales se obtiene un gel coloidal. Si, en cambio, la red sólida es realizada a partir de unidades químicas, entonces se obtiene un gel polimérico. Los geles de carbón 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 nanométricas que poseen poros intrapartícula (microporos) y cuya agregación crea poros en los espacios interpartícula (meso y macroporosidad) [51].

Un punto importante es que el gel húmedo presenta una alta porosidad, pero ésta se pierde si se evapora el agua, ya que la alta fuerza superficial en el menisco dentro de cada poro lo hace colapsar. Para mantener la porosidad en el gel seco (que se reflejará en el carbón resultante) se requiere evitar este colapso. Pekala y col. usaron secado supercrítico para mantener la porosidad del material.

Las propiedades del material carbonoso están íntimamente relacionadas con la estructura polimérica del gel precursor, la cual depende fuertemente de las condiciones de síntesis que, modificadas adecuadamente, pueden generar una gran cantidad de materiales con muy diversas propiedades [52, 53]. Para la generación de resinas poliméricas en forma de nanopartículas, por ejemplo, es necesario llevar adelante el proceso de nucleación y crecimiento a bajas concentraciones de precursores orgánicos, para obtener el material en



forma de suspensión coloidal nanoscópica y no microestructuras [54]. Los geles 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 y iii) carbonización.

I.3.3 Polimerización sol-gel

De acuerdo con el mecanismo de reacción de polimerización e hidrólisis, el proceso sol-gel orgánico de resinas de resorcinol-formaldehído es análogo al proceso sol-gel de silicatos [54-56]. Por otra parte, los precursores de RF también presentan estructuras similares a los silanos, y ambos pueden formar redes tridimensionales a través del proceso sol-gel debido a sus cuatro sitios de coordinación y geometría de coordinación tetraédrica. Se han sintetizado resinas RF y sílicas con morfologías y nanoestructuras similares en condiciones análogas; ejemplos de ello son: aerogeles de sílica y resina RF sintetizados mediante la polimerización sol-gel en presencia de un ácido o base [55, 57, 58]; nanoesferas RF [59] y nanoesferas de sílice [60] sintetizadas mediante la polimerización de resorcinol y formaldehído o tetraetilortosilicato (TEOS), respectivamente, utilizando aminoácidos básicos como catalizador; resinas poliméricas mesoporosas RF sintetizadas por Moriguchi y col. [61] utilizando surfactantes catiónicos como molde y condiciones de síntesis similares a las utilizadas para preparar la sílice mesoporosa ordenada MCM-41 [62, 63]; resinas RF mesoporosas ordenadas, obtenidas mediante un método de ensamblaje orgánico-orgánico [64, 65] análogo a la síntesis de sílice mesoporosa SBA-15 [66, 67] que da lugar a varias morfologías y mesoestructuras usando co-polímero tribloque (por ejemplo, Pluronic P123) como molde.

Mediante la síntesis de sol-gel es posible generar una amplia variedad de estructuras, tales como películas, fibras, partículas, membranas o materiales porosos, que pueden ser sintetizados a partir de materiales orgánicos o inorgánicos (**Figura 3**).

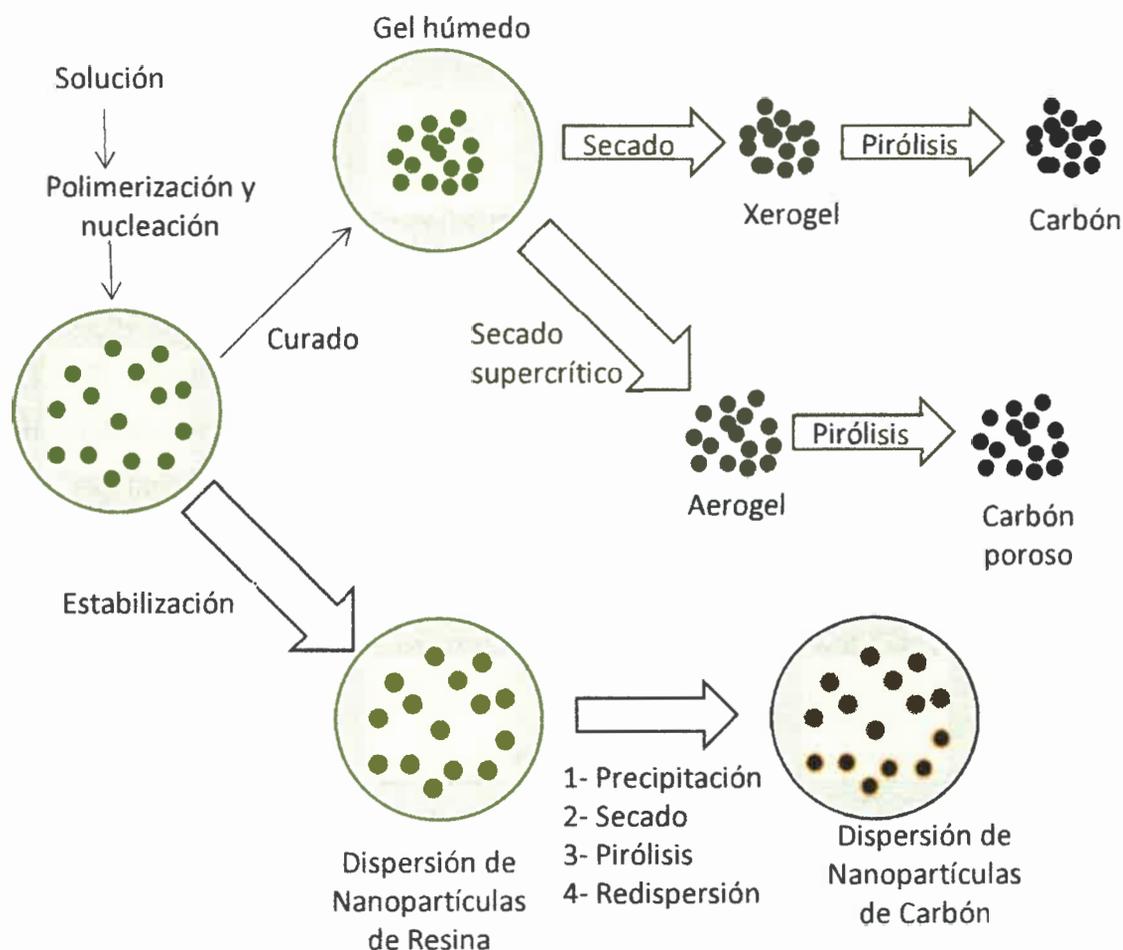
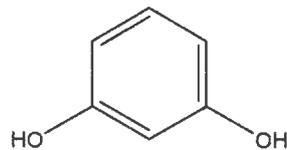


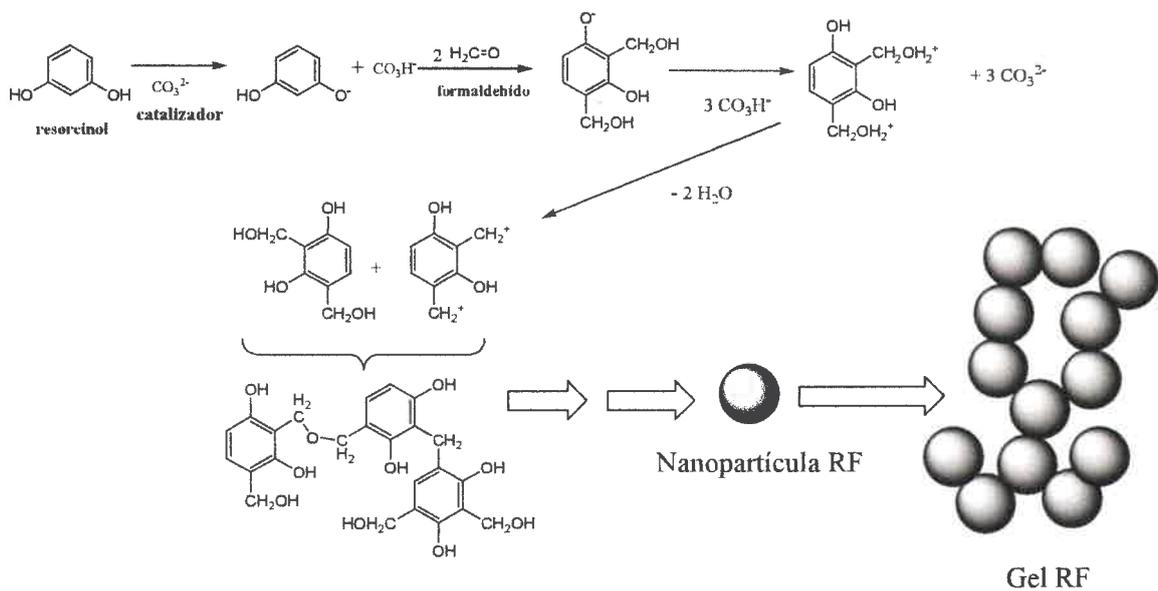
Figura 3: Mecanismo de síntesis sol-gel de resinas RF

1.3.3.1 Polimerización sol-gel a partir de resorcinol y formaldehído

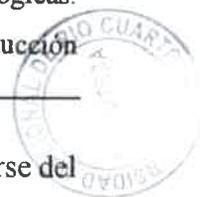
Los reactivos más utilizados en la síntesis de geles precursores de carbón son el resorcinol y el formaldehído, aunque en algunos casos se han utilizado otros precursores, como melanina [68] o furfural [69], para introducir distintos grupos funcionales. La polimerización de R y F ocurre mediante una reacción sol-gel. El resorcinol reacciona con el formaldehído para producir polímeros de RF con alto grado de entrecruzamiento, de manera similar a la química sol-gel de los materiales inorgánicos [70]. La molécula de resorcinol, o 1,3-dihidroxibenceno, al contener dos grupos hidroxilos (OH) (**Figura 4**), tiene tres sitios que son de 10 a 15 veces más reactivos que los correspondientes al fenol, el cual posee sólo un grupo OH; esto contribuye a la factibilidad de formar polímeros RF a relativamente bajas temperaturas.


Figura 4: Estructura molecular del resorcinol

El mecanismo de polimerización sol-gel de RF comienza con la formación de aniones fenolatos debido a la presencia de catalizadores básicos (CB) (por ejemplo: Na_2CO_3 , NH_4OH , NaOH , KOH , etc.). Esta reacción inicial da como resultado la activación del anillo aromático para la reacción de sustitución electrofílica aromática sobre el resorcinol por parte del formaldehído. Las reacciones posteriores de sustitución producen, principalmente, grupos hidroximetil sobre el anillo aromático, los cuales condensan posteriormente para formar grupos metileno y puentes metilén-éter (ver esquema en **Figura 5**).


Figura 5: Mecanismo de polimerización de resorcinol y formaldehído

Este tipo de mecanismo produce partículas primarias con un tamaño del orden de los nanómetros, las cuales posteriormente, si la concentración de precursores en el medio es lo suficientemente alta, comienzan a agregarse en forma de aglomerados generando una estructura de partículas interconectadas (**Figura 6**). Alternativamente, si se parte de una concentración baja de precursores, puede obtenerse una suspensión coloidal de



nanopartículas (ver **Figura 3**), las cuales pueden precipitarse mecánicamente y separarse del medio de reacción, para finalmente obtener resinas poliméricas RF nanoparticuladas.

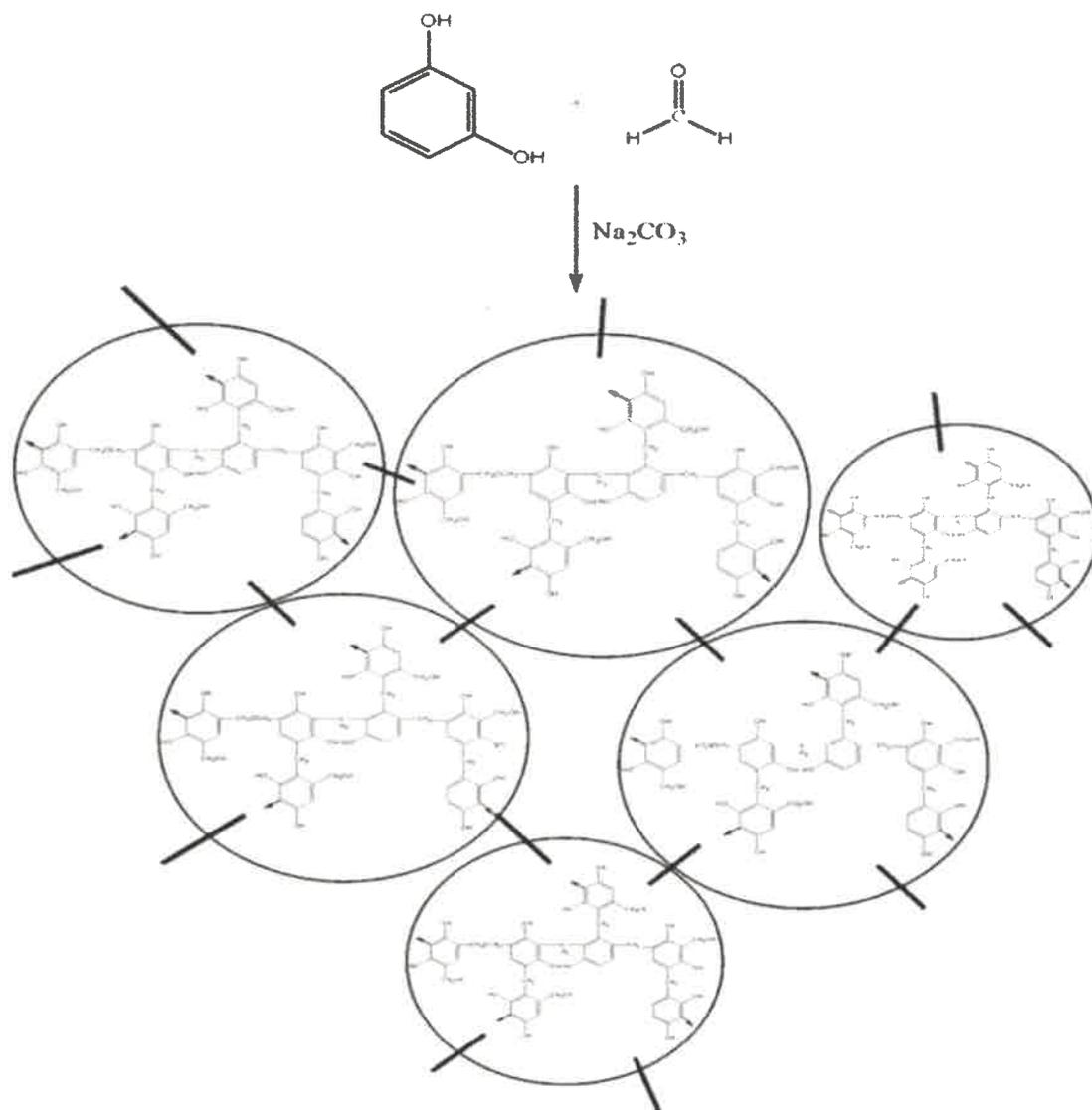


Figura 6: Formación de agregados a partir de partículas primarias en la polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído.

En este tipo de polimerización, el tipo de 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 ellas depende el pH de la solución y éste va a influir en las propiedades texturales finales y química superficial del polímero orgánico obtenido. Tanto R, como F y CB 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.

El método de Stöber es considerado un enfoque particular de los procesos sol-gel, mediante el cual se producen esferas de sílice coloidal por hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio, tales como TEOS, en soluciones acuosas de alcoholes y en presencia de un catalizador básico, generalmente hidróxido de amonio [71]. Utilizando el método Stöber, es posible lograr un preciso control del tamaño de partícula, distribución estrecha de tamaños, morfología esférica lisa de la sílice resultante [72], obteniéndose sílice microporosa [73] y partículas de sílice mesoporosa [74]. El método desarrollado por Stöber puede extenderse para la preparación de partículas esféricas monodispersas de resina RF, con tamaño de partícula uniforme y controlable en la escala submicrométrica [75, 76]. En la **Figura 7** se esquematizan las etapas de formación de partículas RF mediante la extensión del método de Stöber a precursores orgánicos.

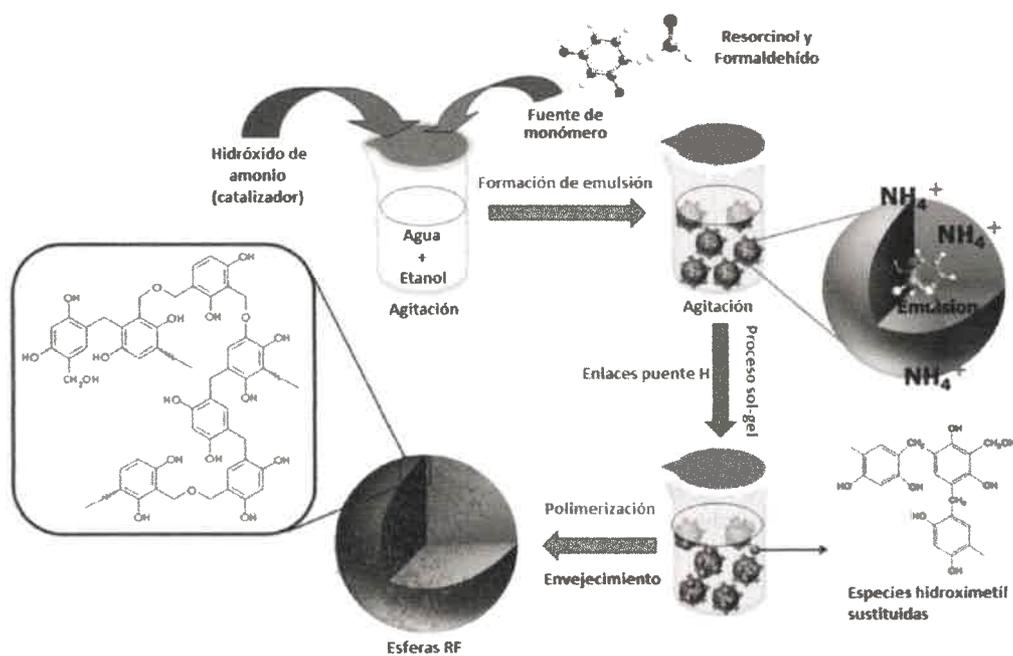


Figura 7: Formación partículas esféricas de resinas RF por extensión del método de Stöber – Figura adaptada de referencia [75]

1.3.3.2 Polimerización sol-gel a partir taninos y formaldehído

En la actualidad existe un interés creciente en la utilización de materias primas sustentables en la fabricación de catalizadores, que permitan una síntesis sencilla y económicamente viable de ser industrializada. En el caso de catalizadores de carbón derivados de la pirólisis de resinas poliméricas, una opción adecuada para seguir esta tendencia sustentable es la sustitución de precursores sintéticos por precursores naturales.

Los taninos vegetales (T) son sustancias complejas de tipo fenólico, de peso molecular relativamente alto, que están ampliamente distribuidas en el reino vegetal. Se encuentran en los tallos, hojas, semillas, frutos, corteza y raíces de muchos vegetales y constituyen uno de los productos naturales con mayor uso industrial, específicamente en curtientes [77]. Los taninos no son iguales en todos los vegetales, son polímeros complejos que difieren en cuanto a su composición y a sus propiedades químicas según el género botánico donde se encuentren. No obstante, presentan la ventaja de estar disponibles en grandes cantidades en la naturaleza, de ser materiales de bajo costo y amigables con el medio ambiente.

Los taninos presentan en su estructura anillos polifenólicos que se asemejan al resorcinol, por lo cual pueden sustituirlo en reacciones sol-gel con formaldehído. Se ha demostrado que es posible preparar geles a base de taninos y que, además, resultan buenos precursores de materiales carbonosos [78]. Más aún, la República Argentina es un productor de taninos naturales, lo cual permite la incorporación de recursos locales a la fabricación de catalizadores de carbón, con disponibilidad inmediata [79].

Los taninos son macromoléculas flavonoides que poseen una estructura polihidroxifenol. Como puede observarse en la **Figura 8**, las unidades de repetición de T presentan dos anillos fenólicos diferentes: el anillo A, denominado resorcinol por su similitud con dicho compuesto, que puede encontrarse sustituido por uno o dos grupos hidroxilo en las posiciones 7 y 5; y el anillo B, denominado catecol por su estructura similar al 1,2-dihidroxibenceno, que puede presentar dos o tres grupos hidroxilo en las posiciones 3', 4' y 5'. Cualquier combinación entre A y B es posible, lo cual da lugar a cuatro estructuras flavonoides de diferente reactividad [80].

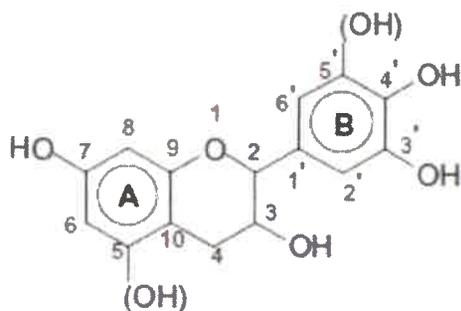


Figura 8: Unidad genérica de repetición en taninos – Figura adaptada de referencia [79]

Las unidades de repetición en los taninos se encuentran unidas entre sí generalmente en posiciones 4-6 y/o 4-8 (**Figura 8**); estas unidades se repiten en los taninos, con un grado de polimerización aproximado de 4 a 5 [81, 82]. Este grado de polimerización sugiere una estructura química aproximada como la que se puede observar en la **Figura 9** y un peso molecular estimado en 860 g/mol. La existencia de moléculas precursoras de mayor grado de condensación puede presentarse como una ventaja a la hora de la reacción, ya que se requieren menos pasos en la polimerización sol-gel. Sin embargo, se debe tener especial cuidado debido a que la solubilidad de los reactivos y movilidad en la mezcla de reacción pueden verse afectados por esta condición.

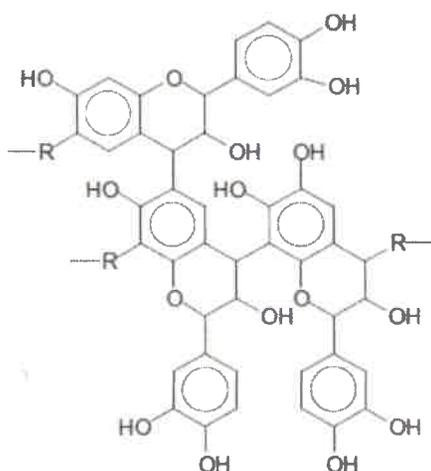


Figura 9: Unidades de repetición en tanino condensado - Figura adaptada de referencia [81]

Los taninos reaccionan con el formaldehído a través de los sitios nucleófilos de sus anillos A, ya que estos son más reactivos que los de tipo B y poseen una reactividad comparable con la del resorcinol sintético. Esto está asociado a la densidad electrónica similar que ambos compuestos presentan, tal como se aprecia en la **Figura 10**.

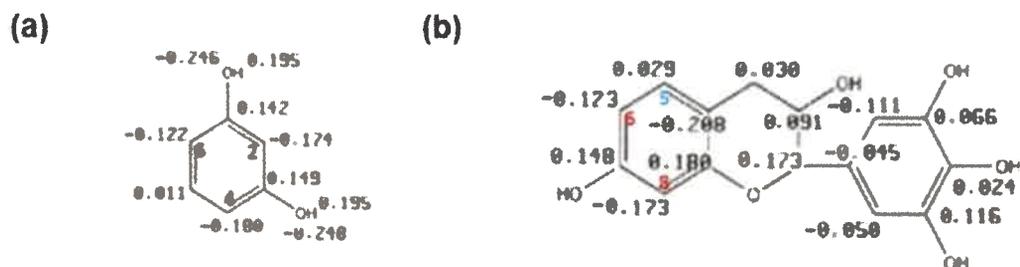


Figura 10: Densidad electrónica de (a) resorcinol y (b) unidad de repetición de T - Figura adaptada de referencia [83]

Como se mencionó en la **Sección I.3.3.1**, el primer paso para la polimerización RF es la formación de derivados de hidroximetileno de resorcinol; para formar estas unidades hidroximetil, el R reacciona en las posiciones 2, 4 y 6 debido a la alta densidad de electrones [83]. Debido a que el anillo A del tanino presenta similares densidades electrónicas en las posiciones 6 y 8, la polimerización del tanino con formaldehído ocurre en dichas posiciones y de manera similar a lo observado para resinas poliméricas RF.

I.3.3.3 Secado del polímero orgánico

Existen distintas vías para realizar el secado del gel polimérico orgánico: secado convencional, secado supercrítico y secado criogénico. Cada uno de éstos métodos de secado da lugar a un gel con características diferentes, y se aplica, por lo tanto, una nomenclatura diferente para su denominación: xerogel [84, 85], aerogel [86, 87] y criogel [88], respectivamente.

Los xerogeles son materiales muy densos, debido a que durante el secado presentan un colapso de la estructura porosa, que afecta fundamentalmente a los poros $> 10 \text{ \AA}$ y ocasiona un cambio importante en la estructura del gel. La causa de este colapso son las fuerzas de capilaridad entre la estructura del gel y el líquido en la interfase líquido/vapor del frente de

evaporación [89]. Si el solvente a remover es agua, las fuerzas de capilaridad son grandes y tienden a provocar el colapso de la estructura del gel. El secado supercrítico 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 CO₂ o con acetona, tratándose, en ambos casos, de un método caro y laborioso. El secado criogénico (llamado también liofilización) se basa 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 de del gel orgánico, ya que su cambio de volumen al ser congelado es mucho menor comparado con el del agua y la presión de vapor del t-butanol es mucho más grande que la del agua, lo cual permite reducir los tiempos de secado [90].

1.3.3.4 Carbonización del polímero orgánico seco

En esta etapa el gel precursor orgánico es transformado íntegramente en carbón. El proceso de carbonización, también denominado pirólisis, se realiza por calentamiento lento del gel en atmósfera inerte (N₂, Ar o He), en un rango de temperatura que varía con la naturaleza del material, que generalmente no supera los 1300 °C. Durante este proceso, los materiales orgánicos se descomponen en carbón residual y compuestos volátiles. La difusión de estos últimos hacia afuera del material debe ser gradual para evitar colapsos en la estructura porosa del carbón. Como consecuencia, la carbonización es usualmente un proceso lento, cuya duración dependerá de la composición y estructura deseadas del producto final, del tipo de precursor, de la porosidad del material y del espesor del mismo.

1.4 Aplicación tecnológica: Síntesis de biodiesel

1.4.1 Biodiesel, estado del arte

El biodiesel es un biocombustible líquido compuesto por una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, presentes en aceites vegetales [91] o grasas de origen animal [92]. La síntesis de este combustible es una transesterificación catalizada por álcalis o ácidos. En esta reacción, un alcohol de cadena corta se combina con los triglicéridos para dar como producto ésteres (biodiesel), y glicerol como subproducto [93].



El alcohol más comúnmente utilizado para su fabricación es el metanol, dando un producto sólo parcialmente biológico (en inglés FAME, “*Fatty Acid Methyl Esters*”). Sin embargo, en los últimos años se ha ampliado la definición de biodiesel incluyendo otros productos como los etilésteres de ácidos grasos (FAEE, “*Fatty Acid Ethyl Esters*”), donde el metanol es reemplazado por bioetanol, obteniéndose un producto totalmente biológico, en cuanto a materias primas.

Los biocombustibles, como sugiere su nombre, derivan de la biomasa, la cual constituye su materia prima. En el caso particular del biodiesel, la biomasa se encuentra representada generalmente por los aceites vegetales de tal manera que se constituye en un combustible renovable y, además, biodegradable. El biodiesel es un sustituto para el gasoil o diésel; presenta mejores propiedades lubricantes y mucho mayor índice de cetano que el diésel, lo cual introduce mejoras en la calidad de combustión y, por lo tanto, una disminución en las emisiones. El agregado de una cierta proporción de biodiesel al gasoil reduce significativamente el desgaste del circuito de combustible y, en baja cantidad y en sistemas de altas presiones, extiende la vida útil de los inyectores.

La progresiva demanda de productos derivados del petróleo, el reciente aumento del valor de los combustibles fósiles y la creciente conciencia en relación con las consecuencias ambientales del exceso de dependencia de combustible obliga a la sociedad científica a pensar en combustibles alternativos renovables, tales como el biodiesel y el bioetanol [14]. La producción de biocombustibles ha sido objeto de gran atención durante los últimos años por su capacidad de contribuir a la generación de energía, a partir de fuentes no convencionales y/o renovables. La sustitución parcial o total de los combustibles fósiles por biocombustibles es la motivación principal para el desarrollo formal de la producción de biocombustibles de primera generación: la declinación, en cuanto a reservas, de los recursos fósiles y la cuestión ambiental son las dos principales fuerzas impulsoras que alientan esta tendencia. En la República Argentina, la Ley 26.093 (Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles – Año 2006) requiere que se añada un 5 % de biodiesel al diésel a partir del 2010 [94].

El desarrollo de la industria del biodiesel constituye un mecanismo para aplazar los riesgos de pérdida inminente de autosuficiencia petrolera; además contribuye a activar el empleo



rural y el desarrollo agroindustrial. Debido al incremento del uso del biodiesel y etanol como combustibles alternativos a la nafta y el gasoil, se han incrementado las necesidades de producción, motivo por el cual se hace necesario diseñar procesos más eficientes desde el punto de vista técnico y económico [95].

Sin embargo, mucho de los procesos de producción de biodiesel diseñados e implementados actualmente en la industria, son limitados por los altos costos de producción debidos no solamente al precio de las materias primas sino también a las restricciones impuestas por el equilibrio químico, las reacciones reversibles y lo complejo de la separación. Debido a esto, la intensificación en la investigación y búsqueda constante de mejoras en el diseño de las configuraciones tecnológicas desde el punto de vista técnico, químico, económico y ambiental se ha convertido en una prioridad. Aunque en muchos laboratorios la producción de biodiesel se realiza por lotes, se espera que los procesos continuos a mayor escala logren una aceptación más amplia en el futuro próximo, teniendo en cuenta sus ventajas adicionales asociados con una mayor capacidad de producción y menores costos de operación para asegurar el suministro a largo plazo de biodiesel [96].

I.4.2 Proceso de producción de biodiesel

La producción de biodiesel por transesterificación, es una reacción catalizada donde, mediante el uso de un alcohol, los triglicéridos son transformados a alquilésteres y glicerol como subproducto [97-99]. La transesterificación básica de triglicéridos (TG) es la ruta más común para la producción de biodiesel y se lleva a cabo a velocidades de reacción altas y a bajas temperaturas. Es un proceso en etapas, donde los triglicéridos son primero convertidos a diglicéridos (DG), luego a monoglicéridos (MG) y posteriormente a ésteres y glicerol.

La esterificación de ácidos grasos libres con alcoholes de bajo peso molecular es otra ruta para la producción de biodiesel. Esta reacción es más rápida que la transesterificación de triglicéridos debido la alta solubilidad de los ácidos grasos en el alcohol. Además, corresponde a una reacción en un solo paso, mientras la reacción de transesterificación de triglicéridos consiste en tres reacciones consecutivas.

Generalmente, la reacción de transesterificación es preferida sobre la esterificación directa de los ácidos grasos ya que esta última requiere una relación molar alcohol:ácido en exceso

para obtener una conversión satisfactoria (mayor a 10:1), mientras que para la óptima conversión de TGs la relación alcohol:aceite recomendada es 6:1 [100-102]. Variables como la relación molar de alcohol a aceite, la temperatura, impurezas y catalizador afectan la conversión y rendimiento de la reacción de transesterificación. Relaciones menores a las recomendadas resultan en bajas conversiones y el exceso de alcohol causa problemas en la separación del glicerol, incrementando los costos.

Algunos procesos de producción de biodiesel combinan ambas rutas de reacción, en especial cuando la materia prima posee un alto porcentaje de ácidos grasos libres. Los modelos de producción de biodiesel se definen dependiendo del nivel de ácidos grasos libres (FFA, "*Free Fatty Acids*") que posea la materia prima a procesar. Si este nivel es inferior al 5 % se les aplica un proceso de transesterificación; si es mayor al 5 %, además del proceso de transesterificación, se requiere de un proceso previo de esterificación para bajar los ácidos grasos libres a un nivel menor al 5 %. En la **Figura 11** se muestra un esquema general para el proceso de producción de biodiesel más comúnmente utilizado.

El primer paso en el proceso de producción es la preparación de la materia prima. En el caso de trabajar con materias primas vegetales, esta etapa consiste en la obtención del aceite primario. Este paso se puede llevar a cabo mediante el prensado mecánico o empleando solventes. La extracción mecánica es menos eficiente, sin embargo, es más económica y versátil, ya que puede realizarse de manera manual o usando equipos sencillos. En contrapartida, la extracción de aceite con solventes es más eficaz, pero el costo del equipamiento requerido es más elevado y los requerimientos de seguridad para este tipo de extracción son extremadamente estrictos y costosos, por lo cual resulta más apropiado para procesos a gran escala. Para la utilización de aceite de cocina usado, la preparación de la materia prima consiste en un filtrado para eliminar las impurezas, y calentamiento para eliminar el agua que pueda contener. Cuando se parte de materias primas de origen animal, la grasa es extraída mediante molienda y cocción de la misma en agua. Una vez obtenida la mezcla acuosa con la grasa, ésta debe separarse por técnicas de filtrado, prensado, centrifugación o extracción con solventes, para obtener finalmente la grasa sin contenido de agua ni partículas.

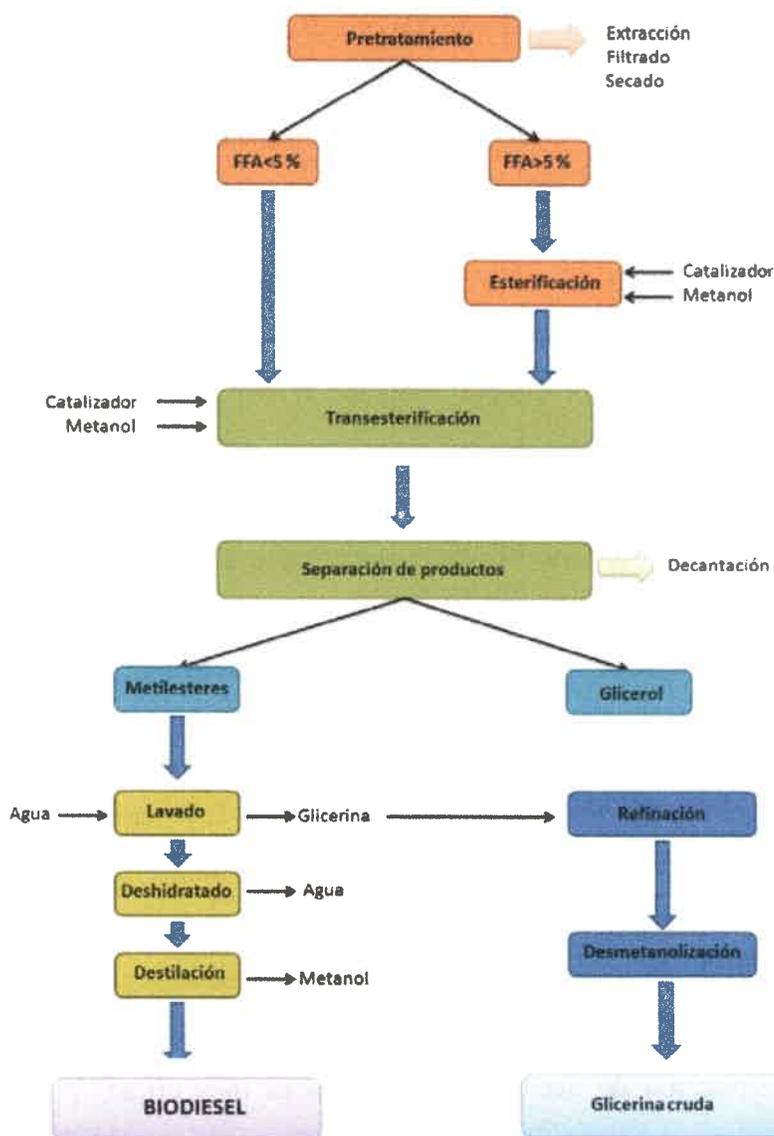


Figura 11: Esquema básico de producción de biodiesel

Una vez preparadas las materias primas, se someten a las reacciones de esterificación y transesterificación. El proceso de esterificación se aplica solamente a las grasas primarias que contienen un alto nivel de ácidos grasos libres, con el fin de dejar al aceite base con una concentración de éstos que sea inferior al 5 %. Estos ácidos son de importancia determinante en la producción de biodiesel porque si su nivel es alto, el biodiesel resultante se hará sólido ante temperaturas bajas. Este proceso es especialmente importante para el caso del biodiesel

proveniente de grasas animales o aceites usados, ya que el nivel de ácidos grasos libres presentes en la materia prima varía de lote en lote. Ante esta situación el control de calidad en la planta de producción es un elemento crítico.

La esterificación es sucedida por la transesterificación, proceso en el que el aceite se convierte en glicerina y biodiesel. Cuando se emplean catalizadores ácidos, como es el caso de esta tesis doctoral, ambas reacciones pueden llevarse a cabo en simultáneo en el mismo medio de reacción.

Una vez alcanzada la conversión requerida para el proceso de esterificación, los productos obtenidos son separados por decantación. El biodiesel es lavado, mientras que la glicerina es sometida a un proceso de refinación y desmetanolización, ya que ésta se queda con la mayor parte del metanol empleado en la transesterificación.

El lavado del biocombustible se realiza con agua, retirando del mismo cualquier sustancia que sea soluble en medios acuosos. En esta fase se retiran, además, trazas de glicerina, que pueden enviarse al proceso de refinación de la misma. Luego del lavado, se somete al combustible a un proceso de deshidratación mediante calentamiento para retirar el agua remanente del proceso de lavado.

Existen tecnologías desarrolladas para modelos de producción de biodiesel alternativos, como por ejemplo procesos supercríticos, métodos de microondas y procesos asistidos por ultrasonido. En los procesos supercríticos, la reacción se lleva a cabo a presiones elevadas y sin presencia de catalizador. En estado supercrítico, el aceite y el metanol forman una única fase y la reacción ocurre espontánea y rápidamente. Este tipo de proceso tiene las ventajas de tolerar que la materia prima contenga agua y carecer del paso de remoción del catalizador; como desventaja presenta un alto consumo energético. El método de microondas utiliza radiación de microondas para proveer la energía requerida para la transesterificación. Si bien la eficiencia energética es muy superior en este método y se alcanzan altas conversiones, el proceso está aún en etapa de desarrollo científico. En los procesos asistidos con ultrasonido, las ondas ultrasónicas causan que la mezcla produzca y colapse burbujas constantemente, proporcionando simultáneamente la mezcla y el calor necesarios para llevar a cabo el proceso de transesterificación. Así, utilizando un reactor ultrasónico para la producción del

biodiesel, se reduce drásticamente el tiempo, la temperatura y la energía necesarias para la reacción lo cual se traduce en un beneficio económico [103, 104].

En este trabajo de tesis se busca realizar una prueba de concepto de catálisis fototérmica de la síntesis de biodiesel usando catalizadores heterogéneos ácidos. Mientras la catálisis homogénea y heterogénea, así como métodos modernos de síntesis orgánica como microondas y ultrasonido, han sido usados para síntesis de biodiesel, la catálisis fototérmica no ha sido hasta el momento explorada. El método se basa en el calentamiento del catalizador sólido por absorción de radiación electromagnética. De esta manera se podrían usar materiales para el reactor de menor resistencia térmica y se evitarían reacciones secundarias. Los catalizadores heterogéneos empleados, nanopartículas de carbón modificadas para otorgarles actividad catalítica, absorben luz en el infrarrojo cercano (NIR) y espectro visible, pero también puede ser calentados usando radiofrecuencia o microondas, debido a su conductividad eléctrica. Aunque el uso de luz es usualmente más costoso que el de calor, puede usarse radiación electromagnética de menor costo o luz solar.

I.4.3 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 [105, 106]. Los aceites y las grasas son definidos químicamente como triglicéridos de glicerol. El glicerol es capaz de enlazar tres radicales de ácidos grasos, carboxilatos, que por lo general son distintos entre sí y pueden ser saturados o insaturados. La longitud y el grado de insaturación de las cadenas carbonadas de carboxilatos afectan las propiedades físicas del aceite, como viscosidad y punto de fusión. Un aceite totalmente saturado o mono insaturado se solidifica a mayor temperatura que uno poli-insaturado. Esto hace que la composición del aceite de partida para la producción de biodiesel sea muy importante a la hora de seleccionar las condiciones de procesamiento. Dicha composición varía dependiendo del origen natural del aceite o grasa.

Varios aceites han sido usados como materia prima, en diferentes países, dependiendo de su disponibilidad en cada región. Entre los aceites más usados en la producción de biodiesel se encuentran aceites de colza, canola, soja, girasol y palma, aunque en la actualidad la

incursión en el uso de otras materias primas vegetales, como semillas de mostaza, girasol y algodón, ha cobrado gran relevancia. 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 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 ésteres metílicos de aceites de microalgas ya ha sido demostrado [107]. A diferencia de algunos cultivos oleaginosos, las microalgas crecen muy rápidamente y muchas son muy ricas en aceite. 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 [108, 109].

Con respecto a los alcoholes empleados como materia prima, pueden ser usados metanol, etanol, propanol o butanol. Debido a las altas velocidades de reacción obtenidas con metanol, con respecto a otros alcoholes de mayor peso molecular, éste resulta normalmente favorecido a la hora de la selección. Sin embargo, en la actualidad, el uso de etanol se ha incrementado debido al incremento en la producción de bioetanol y mejoras en los catalizadores, lográndose velocidades y rendimientos similares y, en algunos casos, superiores a los asequibles mediante el empleo de metanol [110, 111].

I.4.4 Catalizadores usados en la producción de biodiesel

El uso de catalizadores para las reacciones involucradas en la producción de biodiesel (por transesterificación) es necesario ya que la reacción es muy lenta en ausencia de ácidos o bases, mejora las condiciones de proceso y permite superar algunas dificultades en la reacción dadas por las características de las materias primas usadas y el equilibrio químico, optimizando, de esta manera, los tiempos de producción. La selección de catalizador apropiado depende de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite vegetal

empleado. Los catalizadores empleados para generar biodiesel pueden clasificarse en homogéneos o heterogéneos; a su vez pueden ser ácidos o básicos, o enzimáticos, siendo los catalizadores ácidos o básicos los más comúnmente utilizados en la industria [12, 112, 113].

1.4.4.1 Catalizadores alcalinos

La utilización de catalizadores alcalinos, ya sean homogéneos o heterogéneos, requiere de materias primas de baja concentración de ácidos grasos libres ya que catalizan principalmente la reacción de transesterificación. Más aún, el uso de estos catalizadores trae aparejada la producción de jabón durante el proceso. Esta reacción de saponificación (**Figura 12**) no es deseable ya que el jabón formado reduce el rendimiento del biodiesel, produce emulsiones que inhiben la separación de los ésteres y el glicerol y se adsorbe sobre el catalizador, produciendo el envenenamiento del mismo. Además, el agua, originada durante la reacción de saponificación o la proveniente de la materia prima, retarda la reacción de transesterificación a través de una reacción de hidrólisis, por lo cual todo lo mencionado implica un mayor costo de producción [114]. Sin embargo, debido al bajo valor comercial de algunos catalizadores homogéneos alcalinos, normalmente se utilizan hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como catalizadores en la industria [115, 116]. Estos compuestos son altamente higroscópicos, lo cual ralentiza más aun la reacción si no son almacenados de forma correcta.

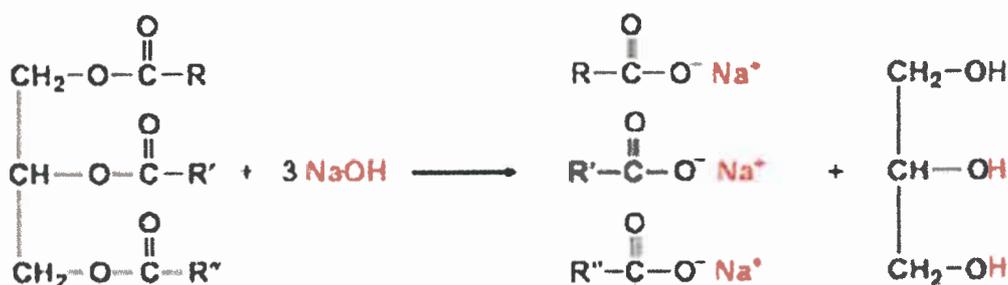


Figura 12: Reacción de saponificación de triglicéridos

1.4.4.2 Catalizadores ácidos

Estos catalizadores tienen como principal ventaja la eliminación de la reacción de saponificación, aunque su actividad catalítica es más débil con respecto a los alcalinos. Sin embargo, pueden catalizar la reacción de esterificación y transesterificación de forma simultánea, razón por la cual son especialmente útiles para aquellas materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres.

El catalizador ácido homogéneo habitual para este tipo de reacciones es el ácido sulfúrico concentrado, lo cual trae como consecuencia grandes esfuerzos para neutralizar desechos y, además, hace necesario que el equipamiento de producción para su utilización esté construido de materiales altamente resistentes a la corrosión, aumentando su costo global.

1.4.4.3 Catalizadores ácidos heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos son sólidos y, a diferencia de los homogéneos, son benignos para el medio ambiente ya que pueden ser rápidamente separados del producto por filtración, regenerados y reutilizados. Poseen una alta actividad, selectividad, alta tolerancia a medios acuosos y además estas propiedades dependen de la cantidad de sitios activos [14]. Pueden ser operados en procesos continuos, lo cual los hace prometedores para la reacción de transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiesel, pese a que para ello se requiera una relación molar alta de alcohol a aceite, gran cantidad de catalizador y altas temperatura y presión cuando se utilizan estos catalizadores a gran escala.

Al igual que los catalizadores ácidos homogéneos, pueden catalizar la reacción de esterificación y transesterificación [117]. Sin embargo, la utilización de un catalizador sólido, puede ocasionar que la reacción se desarrolle a un ritmo más lento debido a que la mezcla de reacción queda constituida por un sistema de tres fases, que, por razones de difusión ralentizan la reacción [118]. En un catalizador sólido, la velocidad de reacción depende del acceso a la superficie activa [119].

La eficiencia del catalizador heterogéneo depende, entonces, de varios factores, tales como: área de superficie específica, tamaño de poro, volumen de poro y concentración de sitio

activo [120]. Los problemas comunes con los catalizadores ácidos sólidos son: baja concentración de sitios activos, la microporosidad, el carácter hidrofílico de la superficie del catalizador, y la lixiviación de los sitios activos. Actualmente, el alto costo también constituye un obstáculo para la comercialización de los actuales catalizadores heterogéneos ácidos, entre los cuales se encuentran: zeolitas [121], MCM-41 [122], zirconio con tungsteno [123], zirconio sulfonado [124] y resinas poliméricas (Amberlyst-15 [125], Nafion [126]). Los materiales de carbono han cobrado gran importancia en los procesos catalíticos, debido a sus singulares características cuando actúan como catalizadores o soportes de catalizadores. La presencia de grupos superficiales oxigenados, la factibilidad de funcionalización, porosidad, inercia química y área superficial influyen en su resistencia a la sinterización, actividad catalítica y selectividad del catalizador.

I.4.5 Reacciones de esterificación y transesterificación

I.4.5.1 Transesterificación de triglicéridos

La reacción de transesterificación es un proceso en etapas donde los triglicéridos son convertidos a diglicéridos, luego a monoglicéridos y posteriormente a ésteres y glicerol, en reacciones sucesivas, como se mencionó en la **Sección I.4.1**. La reacción global consiste en el intercambio del grupo alcoxi del alcohol por el de los ésteres del TG. El esquema de la reacción global se muestra en la **Figura 13**.

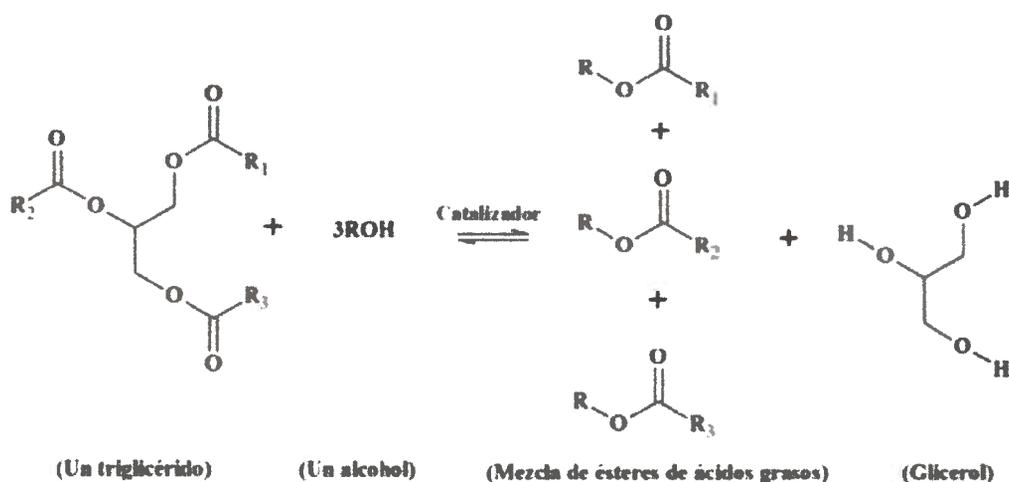


Figura 13: Reacción de transesterificación de triglicéridos – Figura adaptada de referencia [127]

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 alcohol:aceite de 6:1 es recomendada para la óptima conversión de TGs. Relaciones menores resultan en bajas conversiones y el exceso de alcohol causa problemas en la separación del glicerol, incrementando los costos.

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 altas temperaturas resultan en altas velocidades de reacción debido al incremento de la solubilidad del aceite y alcohol, el incremento excesivo de esta variable ocasiona el aumento de la velocidad de reacción de la saponificación y otras reacciones secundarias no deseadas, cuando se utilizan catalizadores básicos, además de descomposición de productos [128].

1.4.5.2 Esterificación de Fischer

La esterificación de ácidos grasos con alcoholes de bajo peso molecular es otra ruta para la producción de biodiesel. La reacción de esterificación de Fischer se encuentra esquematizada en la **Figura 14:**



Figura 14: Reacción de esterificación de Fischer

Esta reacción es más rápida que la transesterificación de triglicéridos debido a la alta solubilidad de los ácidos grasos en el alcohol ya que corresponde a una reacción en un solo paso, mientras que la reacción de transesterificación de triglicéridos consiste en tres reacciones consecutivas. Algunos procesos de producción de biodiesel combinan ambas rutas de reacción, en especial cuando la materia prima posee un alto porcentaje de ácidos grasos libres.



CAPÍTULO II

MÉTODOS, EQUIPOS

Y MATERIALES



Capítulo II: Métodos, Equipos y Materiales

II.1 Síntesis de nanopartículas de carbón por extensión del método de Stöber

La síntesis de las nanopartículas de carbón se realizó mediante un método derivado de la síntesis de Stöber, por medio del cual se sintetizan partículas esféricas de carbón con una distribución estrecha de tamaño [75]. De acuerdo con el mecanismo de reacción de polimerización, el proceso sol-gel orgánico de las resinas de resorcinol/formaldehído es análogo al proceso sol-gel de silicatos [50, 56, 129]. Se sintetizaron, nanoesferas de carbón a partir de resinas de resorcinol/formaldehído y tanino/formaldehído.

II.1.1 Síntesis de resinas precursoras

Para la síntesis de nanopartículas de polímero se emplearon dos tipos de sistemas precursores orgánicos:

- Resorcinol (R) (Fluka) y Formaldehído (F) (Cicarelli, 37 % p/p), para la obtención de nanopartículas de resina RF
- Taninos (T) (Fabriquímica) y Formaldehído (F) (Cicarelli, 37 % p/p), para la obtención de nanopartículas de resina TF

En ambos sistemas se utilizó hidróxido de amonio (A) (Biopack, 25 %) como catalizador y el medio de reacción estuvo constituido por una solución de agua destilada (W) y etanol calidad medicinal (EtOH) (Porta, 96 % v/v).

La relación volumétrica EtOH/W y la concentración de catalizador A se mantuvieron constantes en valores iguales a 0.393 y 0.0529 M, respectivamente. La relación molar F:R se mantuvo constante en un valor de 2:1 para la totalidad de los materiales sintetizados a partir de sistemas RF; la relación masa de tanino a volumen de formaldehído (T:F), por otro lado, se mantuvo en 0.475 g/mL. Fijadas estas condiciones de síntesis, se varió únicamente la relación en masa R:A o T:A, dependiendo del sistema precursor. Se denominaron RF-x a las nanopartículas de resina obtenidas a partir de resorcinol/formaldehído y TF-x a las nanopartículas de resina obtenidas a partir de tanino/formaldehído, siendo x la relación en masa de precursor a catalizador (R:A o T:A, según corresponda).



Para cada una de estas síntesis, la mezcla de reacción se colocó en una platina con agitación magnética durante 24 horas, a una temperatura constante de 30 °C, en un recipiente hermético de vidrio y luego se calentó a 100 °C por 24 horas en autoclave, en condiciones estáticas. Las nanopartículas poliméricas obtenidas se separaron del medio de reacción por centrifugación y lavados sucesivos con agua destilada y se secaron en estufa durante 48 horas a 100 °C.

II.1.2 Obtención de nanopartículas de carbón por pirólisis

Los precursores obtenidos mediante la síntesis de Stöber se sometieron a pirólisis para obtener las nanoesferas de carbón. Se emplearon para ello dos ciclos de carbonización diferentes con el fin de analizar la influencia que el mismo tiene sobre el material carbonoso resultante.

El ciclo principal de carbonización llevado a cabo bajo atmósfera de argón estuvo constituido por dos etapas de calentamiento alternadas con dos periodos isotérmicos: calentamiento a razón de 1 °C/minuto hasta 350 °C, período isotérmico de 2 horas a 350 °C, calentamiento a razón de 1 °C/minuto hasta 600 °C, período isotérmico de 4 horas a 600 °C y finalmente enfriamiento a temperatura ambiente. Se denominaron CRF-x/600 y CTF-x/600 a las nanopartículas de carbón derivadas de las resinas RF-x y TF-x, respectivamente, resultantes de este ciclo de pirólisis.

Por otro lado, las resinas fueron sometidas a un ciclo diferente de pirólisis en el cual la carbonización de las resinas se llevó a cabo en atmósfera inerte de argón, a una velocidad de calentamiento de 40 °C/h hasta alcanzar los 900 °C, temperatura en la cual el material se mantuvo durante 2 horas. Las nanopartículas de carbón derivadas de las resinas RF-x y TF-x, obtenidas mediante este ciclo de calentamiento, se denominaron CRF-x/900 y CTF-x/900, respectivamente.

II.1.3 Sulfonación de nanopartículas de carbón

La sulfonación del carbón consiste en incorporar grupos sulfónicos (-SO₂OH) a la superficie del material por reacción con anillos aromáticos de los planos grafiticos del carbón. En esta tesis se emplearon dos métodos de incorporación de grupos sulfónicos: sulfonación mediada

por ácido sulfúrico activada térmicamente y sulfonación mediante acoplamiento de sales de diazonio. El objetivo de estos tratamientos fue la funcionalización del área superficial de los materiales carbonosos, creándose sitios activos (ácidos) para catálisis de reacciones de esterificación y transesterificación.

II.1.3.1 Sulfonación directa con H_2SO_4 activada térmicamente

Este método de funcionalización consiste en la exposición directa del material a funcionalizar a ácido sulfúrico concentrado [25]. Se realizó tanto para las nanopartículas de resina sintetizadas por el método de Stöber como para los carbones derivados de la pirólisis de las mismas, de ambos sistemas precursores (RF y TF).

Se dispersaron con ultrasonido 2 g de muestra en 100 mL de H_2SO_4 concentrado; luego se calentó la solución bajo reflujo durante 15 minutos a una temperatura constante de 50 °C, para el caso de la resina, y 60 minutos a 80 °C para el caso del carbón. Una vez completado este periodo de tiempo, se vertió el líquido sobre 100 g de hielo y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se separaron las partículas sulfonadas por centrifugación y se secaron en estufa a 100 °C durante 48 horas. La resina y el carbón obtenidos se nombraron como: RF-x/ $H_2SO_4/50$ y CRF-x/ $T_p/H_2SO_4/80$, respectivamente, para el caso de los sistemas resorcinol-formaldehído; TF-x/ $H_2SO_4/50$ y CTF-x/ $T_p/H_2SO_4/80$ para los sistemas tanino-formaldehído, siendo T_p la temperatura de pirólisis del material de partida.

II.1.3.2 Sulfonación con sales de diazonio

Se realizaron experiencias de sulfonación alternativas para la funcionalización de los carbones y resinas sintetizados. La técnica de funcionalización mediante sales de diazonio se llevó a cabo asistida por ultrasonido.

En primer lugar, se produjo la diazotación de ácido sulfanílico con nitrito de sodio y ácido clorhídrico, obteniéndose la sal de 4-bencendiazoniosulfonato. Se colocaron 0.22 g de ácido sulfanílico ($C_6H_7NO_3S$, Cicarelli) en un recipiente de borosilicato; a continuación, se le adicionaron 0.07 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Cicarelli), 0.1 g de nitrito de sodio

(NaNO_2 , Cicarelli) y 2.7 mL de ácido clorhídrico (HCl , Biopack, 37 %). Esta operación se realizó en un baño de hielo, con el fin de mantener la temperatura del medio en un valor inferior a 5°C , y bajo agitación continua durante 10 minutos. En la **Figura 15** se esquematiza la reacción de diazotación del ácido sulfanílico.

Cl

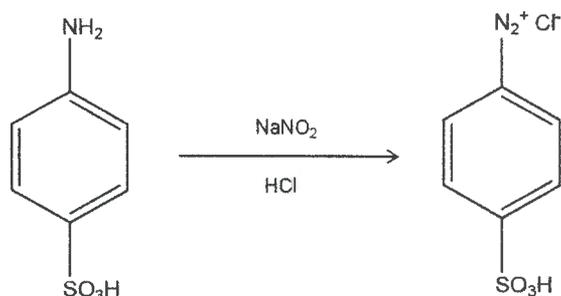


Figura 15: Reacción de diazotación de ácido sulfanílico

Luego se incorporó a la mezcla de reacción el material a funcionalizar y se sonicó la dispersión durante 20 minutos, dando como resultado la incorporación de los anillos aromáticos sulfonados al catalizador mediante sustitución electrofílica aromática de anillos de resorcinol. Finalmente, las nanopartículas funcionalizadas se centrifugaron y lavaron con agua destilada de forma sucesiva; una vez separadas, se secaron en estufa a 100°C durante 48 horas. La resina y el carbón obtenidos mediante esta técnica de sulfonación se nombran como: RF-x/SD y CRF-x/ T_p /SD para el caso de los sistemas resorcinol-formaldehído; TF-x/SD y CTF-x/ T_p /SD para los sistemas tanino-formaldehído.

II.2 Síntesis de micropartículas de sílice interpenetradas con carbono

Para el desarrollo de esta tesis se sintetizaron diferentes estructuras de sílice mesoporosa, las cuales, posteriormente, fueron interpenetradas con resinas poliméricas resorcinol/formaldehído y finalmente sometidas a pirólisis para obtener materiales híbridos sílice-carbón. En estos materiales, la sílice mesoporosa constituyó el soporte para la deposición del carbón en las paredes de sus poros, con el fin de obtener materiales basados en carbón con mayor área superficial.

Para producir soportes diversos en cuanto a morfología y porosidad, se siguieron diferentes rutas de síntesis de silicatos empleando, en todas ellas, tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor inorgánico. Independientemente de la vía de síntesis empleada para la fabricación del soporte de sílica, la obtención de los diversos materiales compuestos sílice-carbón siguió una serie de pasos en común, tendientes a optimizar la infiltración del material carbonoso dentro del poro y evitar que se formen dominios de carbón en la superficie externa de las partículas. Dichas etapas se esquematizan en la **Figura 16**.

Finalmente, estos compuestos particulados se sometieron a sulfonación térmica con el objeto de otorgarles funcionalidad catalítica frente a reacciones de esterificación y transesterificación.

A continuación, en esta sección, se describen detalladamente cada una de las etapas para la obtención de los catalizadores.

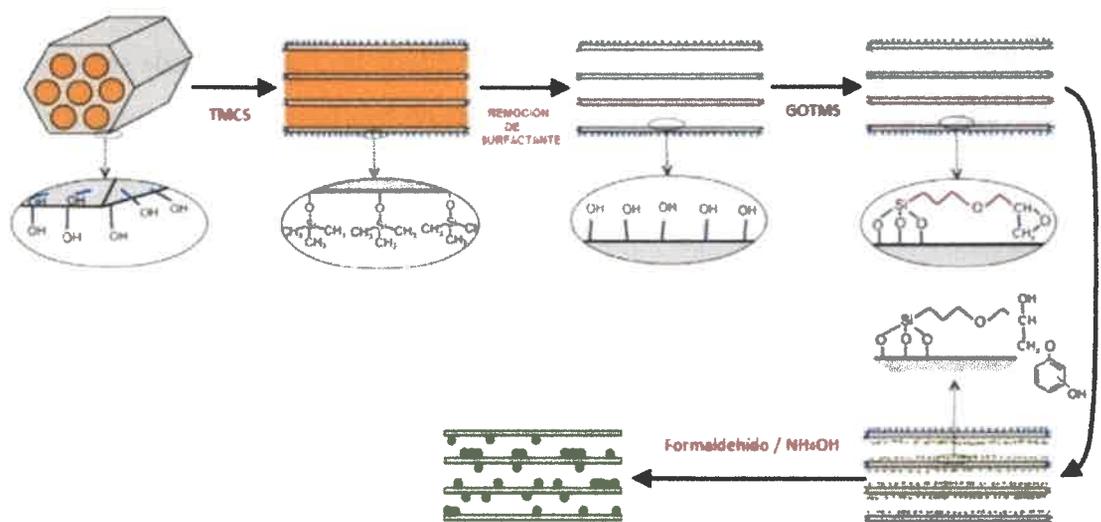


Figura 16: Etapas para la obtención de materiales de sílica mesoporosa interpenetrados con carbono – Figura adaptada de referencia [130]



II.2.1 Síntesis de diferentes morfologías de sílica porosa: SBA-15 y SBA-16

El SBA-15 es un material de silicio que posee una estructura mesoporosa ordenada, con poros de forma cilíndrica en arreglos de forma hexagonal. El diámetro de estos poros puede variar entre 5 y 26 nm [67, 131, 132], dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas; la longitud de poro puede variar entre 200 nm [133, 134] hasta varios micrones [135, 136].

El SBA-16, por otra parte, es un material en el cual los mesoporos presentan morfología esférica, en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo, y están interconectados mediante cuellos de menor tamaño y microporos en las paredes del material.

El método de síntesis de SBA-15 y SBA-16 es del tipo sol-gel. La solución (sol) es un sistema coloidal en el cual los surfactantes forman micelas dispersas en una solución acuosa. Cuando el precursor de sílice es añadido al sol, éste se hidroliza y se forma una red de sílice en la que el líquido está encerrado, es decir, un gel. Durante esta síntesis, entonces, la etapa micelar es la que determina la forma y tamaño de los poros resultantes en el material final. La concentración y naturaleza del surfactante empleado, el uso de co-surfactantes, el agregado de sales y la temperatura de síntesis influyen de forma directa en la forma de las micelas y el arreglo que adoptan. Por otro lado, el tamaño de las mismas puede ser variado de forma controlada mediante el agregado de un agente de hinchamiento, reactivo no polar que penetra en el núcleo hidrófobo de las micelas y las expande, aumentando así el tamaño de poro del producto final. Existe gran variedad de estos agentes, aunque es común la utilización de alcanos de cadena corta, con 6 - 16 carbonos, como agente de hinchamiento en síntesis a baja temperatura [133, 137], lográndose poros que superan los 12 nm.

Para la obtención de micropartículas de sílice interpenetradas con carbono, se sintetizaron diferentes morfologías de SBA-15 y SBA-16 por medio de la variación parámetros tales como: naturaleza y concentración del surfactante y agente de hinchamiento de micela, concentración de sal en la mezcla de reacción, temperaturas de síntesis y de tratamiento hidrotérmico y tiempo en el cual el sistema es sometido a condiciones estáticas/dinámicas. El objetivo principal de estas variaciones fue observar qué efecto tiene la estructura del material sobre la impregnación posterior con carbón, más que el efecto en sí mismo que tienen estos parámetros sobre la porosidad desarrollada por la matriz de sílica.

II.2.1.1 Síntesis de SBA-15 en presencia de heptano y fluoruro de amonio

Se sintetizaron diversas muestras microparticuladas de sílice SBA-15 de estructura mesoporosa con alto grado de ordenamiento, con diámetros de poro variables según las concentraciones de reactivos empleada. Para estas reacciones, se utilizaron n-heptano (99 %, Sigma-Aldrich) como agente expansor de micela, el co-polímero tribloque simétrico P123 (Pluronic P123, polietilenglicol-*bloque* polipropilenglicol-*bloque* polietilenglicol, PEG-PPG-PEG) como surfactante y fluoruro de amonio (≥ 99.99 %, Aldrich) como co-surfactante. El medio de reacción consistió en todos los casos en una solución 1.84 M de HCl (37 %, Sigma-Aldrich). Se utilizó TEOS (98 %, Aldrich) como precursor inorgánico. Las síntesis se desarrollaron a 20 °C, aplicando una agitación inicial de 4 minutos a 750 rpm, seguida de un periodo estático de envejecimiento de 20 horas a la misma temperatura. El tratamiento hidrotérmico posterior se efectuó a 100 °C durante 24 horas en todos los casos. Luego los materiales fueron filtrados y secados a temperatura ambiente por 48 horas.

En primer lugar, se sintetizaron estructuras de SBA-15 manteniendo constante todas las condiciones de síntesis excepto la cantidad de fluoruro de amonio añadida, que varió de 7 a 28 mg para un volumen de solución acuosa de HCl 1.84 M de 84 mL. Por otra parte, estructuras de SBA-15 fueron sintetizadas manteniendo constante todas las condiciones de síntesis excepto la cantidad añadida de n-heptano, que varió de 1 a 17 mL para un volumen de solución acuosa de HCl 1.84 M de 84 mL. Los materiales obtenidos por esta vía de síntesis se denominaron SBA-15/HyFAy', siendo *y* el volumen en mL de heptano e *y'* la masa en mg de fluoruro de amonio empleados para la reacción.

Una síntesis similar fue realizada omitiendo el período estático y aplicando agitación durante 20 horas, con el fin de obtener sílice mesoporosa en forma de fibras [133, 138]. Los materiales obtenidos de esta manera se denominaron SBA-15/HyFAy'-fib, siendo *y* el volumen en mL de heptano e *y'* la masa en mg de fluoruro de amonio empleados para la reacción.

II.2.1.2 Síntesis de SBA-15 en presencia de 1,3,5-triisopropilbenceno

La matriz de sílice se sintetizó, alternativamente, utilizando 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB) como agente expansor de la micela, en lugar de n-heptano. El empleo de TIPB y bajas temperaturas permite obtener estructuras con diámetros de poro superiores a los 15 nm [139].

Para la síntesis de estos materiales se utilizó nuevamente TEOS (98 %, Aldrich) como precursor inorgánico, TIPB (95 %, Aldrich) como agente de hinchamiento de micela y P123 como surfactante. La síntesis se desarrolló a 17 °C, empleando una solución 1.3 M de HCl (37 %, Sigma-Aldrich) como medio de reacción, aplicando una agitación inicial de 10 minutos a 750 rpm, seguida de un periodo estático de 20 horas a la misma temperatura. El tratamiento hidrotérmico posterior se efectuó a 130 °C durante 24 horas. Luego, el material obtenido fue filtrado y secado a temperatura ambiente por 48 horas. El material obtenido por esta vía de síntesis se denominó SBA-15/TIPB.

II.2.1.3 Síntesis de SBA-15 a temperatura ambiente

Micropartículas de sílice mesoporosa fueron fabricadas empleando una síntesis a 35 °C con el fin de cambiar la microporosidad del material resultante. En dicha síntesis no se empleó agente de hinchamiento de micela. La síntesis se desarrolló en una solución 1.59 M de HCl (37 %, Sigma-Aldrich) como medio de reacción, aplicando una agitación inicial de 5 minutos a 750 rpm, seguida de un periodo estático de 20 horas a la misma temperatura. El tratamiento hidrotérmico posterior se efectuó a 100 °C durante 24 horas. Luego, el material obtenido fue filtrado y secado a temperatura ambiente por 48 horas. Dicho material fue denominado SBA-15/Ts35.

II.2.1.4 Síntesis de SBA-16

Sílice mesoporosa del tipo SBA-16 fue sintetizada empleando para su síntesis TEOS como precursor inorgánico, el co-polímero tribloque di-funcional F127 (Pluronic F127, PEG-PPG-PEG) como surfactante, fluoruro de amonio como co-surfactante y n-heptano como agente expansor de poro. La síntesis, similar a la empleada para obtener SBA-15, se

llevó a cabo en HCl 1.84 M a una temperatura de 20 °C. La síntesis se desarrolló aplicando una agitación continua a 750 rpm durante 20 horas. Luego de este periodo, se realizó un tratamiento hidrotérmico a 100 °C durante 24 horas, seguido del filtrado y secado del material a temperatura ambiente por 48 horas. El material obtenido se denominó SBA-16/HyFAy', siendo y el volumen en mL de heptano e y' la masa en mg de fluoruro de amonio empleados para la reacción.

II.2.2 Funcionalización externa de matrices de sílice con TMCS

Se realizó una funcionalización externa de la superficie de los materiales de sílice, previa a la remoción del surfactante, con el fin de “bloquear” la formación de carbón sobre la superficie externa de las partículas soporte. El agente reactivo utilizado en esta etapa fue trimetilclorosilano (TMCS). La reacción se llevó a cabo en tolueno, a 80 °C bajo reflujo durante 8 horas. Se emplearon 100 mL de tolueno (99.8 %, Sigma-Aldrich) y 15 mL de TMCS (97 %, Sigma-Aldrich) por gramo de material de sílica. El producto obtenido fue filtrado y lavado con tolueno, se secó a temperatura ambiente por 24 horas y luego fue calcinado a 300 °C para remover el surfactante. El material resultante (TMCS- '*Nombre de la matriz*') se analizó por FTIR para verificar el anclaje efectivo de los grupos funcionales a la superficie externa de las partículas de sílica, vía grupos silanoles (-OH) presentes en su superficie externa.

La eliminación del surfactante luego de la funcionalización con TMCS se llevó a cabo, alternativamente, mediante oxidación con H₂O₂, con el fin de seleccionar mejores condiciones para experiencias posteriores. Estos materiales se denominaron TMCS- '*Nombre de la matriz*' - H₂O₂. Las muestras resultantes por ambas vías de remoción del surfactante P123 se analizaron por FTIR para cuantificar y comparar la cantidad de grupos silanoles sobre la pared interna de los poros del material. El interés por estos grupos funcionales subyace en la capacidad que tienen los materiales de tipo SBA de alto contenido de OH de ser funcionalizados posteriormente, ya que estos grupos servirán de sitios de anclaje para nuevas funcionalidades.



II.2.3 Funcionalización interna de matrices de sílice con GOTMS

La funcionalización interna de las paredes de poro se realizó empleando como agente reactivo 7-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GOTMS). Este paso en la síntesis es de especial importancia para la unión del resorcinol a la pared del poro en etapas posteriores.

En primer lugar, el material de sílice, pre-tratado con TMCS y luego de la remoción del surfactante, se dispersó en tolueno mediante ultrasonido y se sometió a agitación magnética durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionó GOTMS a la suspensión y ésta se llevó a 120 °C durante 6 horas, bajo reflujo y agitación vigorosa. Se emplearon para la reacción 50 mL de tolueno y 0.5 mL de GOTMS (Sigma-Aldrich, 98 %) por gramo de material TMCS- '*Nombre de la matriz*'. Una vez finalizada la reacción, el sólido fue filtrado con Büchner y lavado sucesivamente con acetona, repitiendo este ciclo 5 veces. El material resultante (GOTMS- '*Nombre de la matriz*') se analizó por FTIR para verificar la unión de GOTMS a la matriz de sílice.

II.2.4 Impregnación de la estructura de sílice con resinas fenólicas

El primer paso en la etapa de impregnación consistió en unir covalentemente el resorcinol al grupo funcional GOTMS. Se dispersó la muestra de GOTMS- '*Nombre de la matriz*' en una solución acuosa saturada de R mediante ultrasonido a 50 °C por 1 hora. A continuación, la suspensión fue transferida a un reactor sellado tipo autoclave y éste se situó en un horno a 200 °C por 12 horas; luego de este ciclo de calentamiento, el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se procedió al filtrado de la mezcla. El material obtenido (R- '*Nombre de la matriz*') fue lavado superficialmente con agua destilada y secado a 100 °C por 24 horas.

Luego de ligar el R a la sílica, se realizó la infiltración del material utilizando vapores de formaldehído e hidróxido de amonio. Para llevar a cabo esta reacción, se colocaron en un recipiente cerrado, tres recipientes de menor tamaño: uno conteniendo la muestra sólida, otro con F y un tercero con NH₄OH. Este montaje se termostató a 40 °C durante 48 horas, período en el cual ocurrió la reacción de polimerización entre los materiales orgánicos R-F. El material obtenido se denominó RF- '*Nombre de la matriz*'. Sobre este material se realizaron medidas por isotermas de adsorción de nitrógeno.

II.2.5 Pirólisis de micropartículas de sílice interpenetradas con resinas fenólicas

Los materiales RF- '*Nombre de la matriz*' fueron pirolisados bajo atmósfera inerte de argón, transformando los dominios de resina polimérica sobre las paredes del poro en carbón. El ciclo de carbonización estuvo constituido por dos etapas: la primera, de 2 horas a 350 °C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y luego la segunda, de 4 horas a 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. El material resultante, CRF- '*Nombre de la matriz*', fue analizado por isotermas de adsorción de nitrógeno.

II.2.6 Sulfonación térmica de micropartículas de sílice interpenetradas con carbono

La técnica de sulfonación química activada térmicamente aplicada sobre las nanopartículas de carbón, descrita en la **Sección II.1.3.1**, fue empleada sobre los materiales de sílice dopados con carbón, con modificaciones asociadas a la estructura porosa de este tipo de materiales. Una de estas modificaciones es el tiempo de reacción, relacionada al tiempo requerido para que el ácido difunda dentro de los poros de las matrices de sílica.

Se dispersaron con ultrasonido 2 g de muestra en 100 mL de H₂SO₄ concentrado; luego se calentó la solución bajo reflujo durante 8 horas a 80 °C. Una vez completado este periodo de tiempo, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente para, posteriormente, separar las partículas sulfonadas por centrifugación. Los materiales se secaron en estufa a 100 °C durante 48 horas. Los catalizadores obtenidos se nombraron como: CRF- '*Nombre de la matriz*'-sulf. El contenido de grupos sulfónicos de estos materiales fue evaluado por titulación potenciométrica ácido-base.

II.3 Técnicas de caracterización

II.3.1 Caracterización por dispersión dinámica de luz (DLS)

Para caracterizar las esferas de resina se utilizó la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, de sus siglas en inglés: *Dynamic Light Scattering*), la cual permite obtener la distribución de tamaños de partícula de las muestras. Esta técnica sencilla para un operador y de corta duración permite obtener el tamaño de partículas del coloide obtenido en la etapa de síntesis.

Cuando la luz incide sobre una dispersión de partículas pequeñas, la luz se dispersa en todas las direcciones (dispersión de Rayleigh). Si la fuente de luz es un láser, y por lo tanto es monocromática y coherente, la intensidad de dispersión fluctúa con el tiempo. Esta fluctuación se debe a que las moléculas en la solución están sufriendo movimiento browniano y, en consecuencia, la distancia entre los dispersores en la solución está cambiando constantemente con el tiempo. Esta luz difusa experimenta interferencia constructiva o destructiva por las partículas circundantes, y dentro de esta fluctuación de intensidad, la información está contenida alrededor de la escala de tiempo de movimiento de los dispersores. La preparación de la muestra por filtración o centrifugación es crítica para eliminar el polvo y los artefactos de la solución.

En la **Figura 17** se muestra un esquema de funcionamiento del equipo empleado para realizar estas mediciones.

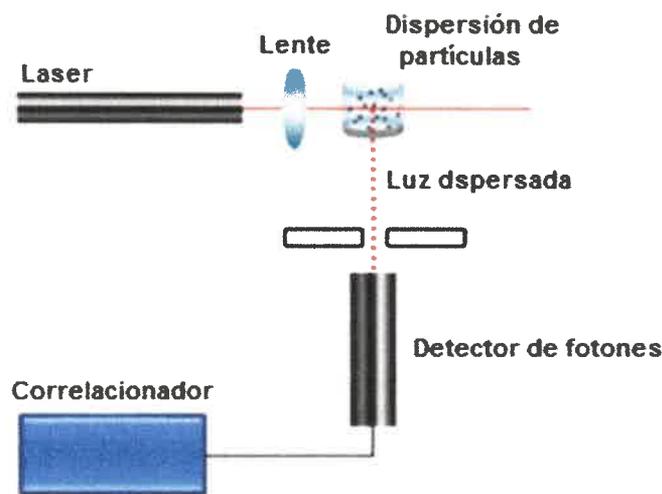


Figura 17: Esquema de Instrumento DLS Malvern

II.3.1.1 Preparación de las muestras y medidas

Las partículas de resina fueron dispersadas, a una concentración muy baja, en alcohol etílico absoluto (Biopack, 99.5 %). Las medidas de dispersión dinámica de luz se llevaron a cabo en un equipo Malvern 4700 con detección a 90° de la excitación, a una temperatura de 22°C ,

utilizando la línea espectral de 488 nm de un láser de iones de argón. Los resultados de dispersión dinámica de luz se analizaron con el software Zetasizer (proveído por el fabricante) para así obtener la distribución de radios hidrodinámicos y los índices de polidispersidad de las muestras analizadas.

II.3.2 Caracterización microscópica

La microscopía electrónica abarca diversas técnicas que resultan muy eficaces para observar la morfología, composición y estructura de una muestra sólida. Esta rama de la microscopía utiliza un haz de electrones que incide sobre la muestra y, mediante un detector apropiado, se registra la interacción resultante, la cual ulteriormente da lugar a una imagen. Debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones empleados en los instrumentos ópticos, con esta técnica se puede alcanzar una magnificación muy superior a la asequible mediante el uso de microscopios ópticos convencionales (magnificación de hasta 1 000 000X, en contraste con los 1 000X de los mejores instrumentos ópticos).

Existen una serie de eventos que tienen lugar en un microscopio electrónico, ya sea de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés: *Transmission Electron Microscopy*) o de barrido (SEM, de sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscopy*). En primer lugar, es necesario formar una corriente de electrones acelerada mediante un potencial eléctrico. Esta corriente es confinada y enfocada, utilizando aperturas metálicas y lentes magnéticas, en un haz fino y monocromático. Cuando un haz de electrones interacciona con la materia, tienen lugar varios fenómenos, tanto de reflexión como de redispersión, los cuales, a su vez, pueden darse de forma elástica o inelástica. El flujo de electrones puede ser detectado con un detector específico y éste dependerá de la técnica utilizada. En el caso del SEM, el haz se barre sobre la muestra y la intensidad del haz es transformada en una imagen en función de la posición del haz incidente. En el caso de TEM, todo el flujo de electrones incide sobre una superficie sensible produciendo una imagen óptica.

El análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) es usado para identificar la composición elemental de diversos materiales. El haz de electrones incidente (TEM o SEM) es absorbido por los átomos de la muestra excitando un electrón de niveles internos (“core”).



El electrón excitado decae a su nivel original, emitiendo radiación (rayos X). Ya que los electrones son de alta energía, penetran algunos micrones en la muestra. Los rayos X emitidos pueden provenir de algunos micrones dentro de la muestra ya que atraviesan la materia sin absorberse. La energía de los rayos X es característica de cada elemento, permitiendo obtener la composición elemental. Cuando estos sistemas EDX son acoplados a los instrumentos de microscopía electrónica, tal como un SEM o TEM, la capacidad de imagen del instrumento se ve potenciada, ya que permite el mapeo elemental de la muestra en simultáneo con la obtención de la imagen. Los datos generados por análisis EDX consisten en espectros que muestra picos correspondientes a los elementos que componen la muestra que se está analizando.

II.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica utilizada principalmente para observar la morfología de una muestra sólida de forma muy eficaz. Con el empleo de esta técnica se puede alcanzar una magnificación de hasta 500 000X.

Para la obtención de la imagen en el microscopio electrónico de barrido, se realiza un barrido de la muestra en las direcciones X e Y, de modo que cada señal obtenida mediante el detector mantiene una correlación con la posición del haz. Las imágenes que se obtienen en estos dispositivos corresponden a electrones secundarios principalmente. Estos electrones, producto de una reflexión inelástica, son de muy baja energía (aproximadamente 5 eV), por lo cual sólo aquellos originados muy cerca de la superficie pueden escapar de la muestra y ser detectados. Esto contribuye a que la técnica sea extremadamente sensible a la topografía.

Para poder obtener la imagen de una muestra con un microscopio electrónico de barrido, ésta debe ser conductora para evitar carga eléctrica y daños por radiación sobre la misma. En el caso de materiales aislantes es necesario aplicar un recubrimiento con una capa delgada de un material conductor, como por ejemplo oro.

El estudio de la morfología de las muestras nanoparticuladas de carbón se realizó utilizando un equipo FE-SEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, Microscopía de emisión de campo), de doble haz (FEI Strata DB 235). Este tipo de dispositivo proporciona haces de

sondeo más estrechos tanto a baja como a alta energía, lo cual da como resultado una mejora en la resolución espacial, minimizando daños y carga sobre la muestra. Para la caracterización en este microscopio, las muestras se suspendieron en etanol para luego ser depositadas en la grilla, evaporando el solvente.

Las muestras de carbón también se caracterizaron en un microscopio equipado con un detector de electrones retrodispersados (BSE) y acoplado a un sistema EDX (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X), para identificar la composición elemental de los materiales y el mapeo elemental de la muestra. El microscopio electrónico de barrido empleado es marca Hitachi modelo S3000N. Este microscopio cuenta con un detector de rayos X marca Bruker modelo XFlash 3001 para microanálisis (EDX) y mapping. Dispone del modo de trabajo en presión variable para observación de muestras no conductoras sin necesidad de recubrirlas con material conductor.

El estudio de la morfología de las muestras de sílice se realizó utilizando un equipo Leo 1550 Gemini Scanning Electron Microscope, operado a 3 kV y a una distancia de trabajo de 3-5 mm.

II.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los equipos para TEM utilizan en su técnica la detección de electrones transmitidos, por lo cual el detector en estos dispositivos se halla por debajo de la muestra a analizar. Funcionan con un voltaje constante, del orden de los 100 keV, y los electrones tienen una longitud de onda de 0.004 nm aproximadamente, lo cual permite alcanzar resoluciones cercanas a 1 nm.

Se utilizó la microscopía electrónica de transmisión para determinar morfología y tamaño de las partículas de carbón obtenidas por el método de Stöber. El estudio de la morfología de las muestras de carbón se realizó utilizando un equipo FEI TECNAI F20. Este microscopio posee un cañón de emisión de campo, que genera un haz de electrones de 200 keV con alto grado de coherencia y permite obtener imágenes de hasta 0.12 nm. Cuenta con dos cámaras digitales para la captura de imágenes y patrones de difracción. Este microscopio presenta, además, la posibilidad de obtener un haz pequeño y brillante para capturar imágenes en modo de barrido mediante un detector anular de alto ángulo. Este modo



permite distinguir la ubicación de átomos de diferente peso y se denomina contraste de número atómico.

Para la caracterización en el microscopio electrónico de transmisión se prepararon las muestras de cuatro formas diferentes:

- Dispersión de 10 mg de CRF-x/600 en 1.5 mL de agua.
- Dispersión de 10 mg de CRF-x/600 en una solución de cloruro de bario (BaCl_2) 0.1 M durante 30 minutos, asistida por ultrasonido. Luego se centrifugan y lava el sobrenadante y se redispersan en 1.5 mL de agua.
- Dispersión de 10 mg de CRF-x/600/ H_2SO_4 /80 en 1.5 mL de agua.
- Dispersión de 10 mg de CRF-x/600/ H_2SO_4 /80 en una solución de cloruro de bario (BaCl_2) 0.1 M durante 30 minutos, asistida por ultrasonido. Luego se centrifugan y lava el sobrenadante y se redispersan en 1.5 mL de agua.

El objetivo del tratamiento con cloruro de bario es poder mapear los grupos sulfónicos anclados a la superficie de las partículas, ya que por EDX se detectan de forma más eficiente átomos de alto número atómico. El bario se combina con el azufre formando sulfonatos de bario, haciendo más sencilla la determinación de la presencia de estos grupos sobre la superficie del carbón.

Las partículas se dispersaron en una grilla de cobre para su análisis por TEM-EDX a 200kV.

II.3.3 Voltametría cíclica (VC)

La voltametría cíclica (VC) es una técnica de caracterización electroquímica que puede aportar información importante acerca de los materiales, utilizando un dispositivo experimental sencillo. Mediante la técnica de VC es posible estudiar las propiedades electroquímicas de los carbones sintetizados, relacionándolas a su vez con el área superficial de los materiales.

La voltametría cíclica se caracteriza por la aplicación de un potencial que presenta una variación lineal con respecto al tiempo: el potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_f y, cuando se ha alcanzado este último 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. El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente (i), en función del potencial aplicado se denomina voltagrama. Se puede modificar tanto la velocidad de barrido como el límite superior y/o inferior del potencial aplicado. Los límites del barrido de potencial varían según el material electrodo y el tipo de solvente utilizado. En la **Figura 18** se esquematiza el ciclo de variación triangular del potencial.

En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido (v_b) 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 subsiguientes 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.

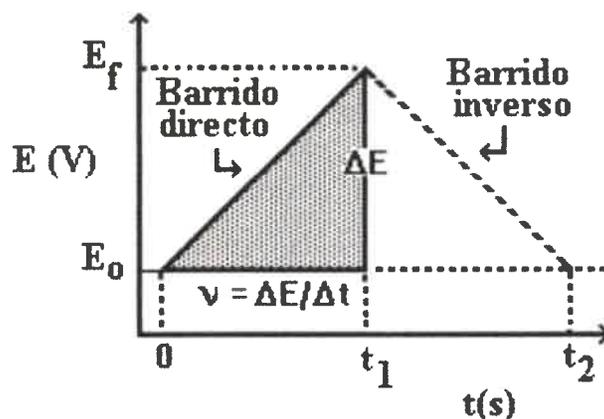


Figura 18: Potencial en función del tiempo en la técnica de voltametría cíclica

Para llevar a cabo la determinación de la capacitancia específica (CE), la cual puede relacionarse comparativamente con las áreas superficiales de los materiales analizados, mediante voltametría cíclica, se prepararon tintas de carbón con la muestra a estudiar. Estas tintas contuvieron 0.02 g de muestra, 0.3 g de Nafion, 0.5 mL de agua destilada y 0.5 mL de alcohol etílico. Luego de sonicar estas suspensiones durante 15 minutos, se realizó una

deposición de 10 μL de tinta sobre un electrodo de carbón vítreo, cantidad suficiente para obtener una buena respuesta electroquímica [140]. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 3 M, previamente desgasada en vacío durante 30 minutos. Se utilizó un electrodo Ag/ClAg como referencia y malla de platino como contraelectrodo.

El estudio de la respuesta en capacitancia correspondiente a las muestras de carbón se realizó a diferentes v_b , variando desde 5 a 50 mV/s. El rango de potencial estuvo entre 0 y 1 V en todas las experiencias realizadas. La CE se obtuvo a partir de la respuesta de corriente i , a una velocidad de barrido v_b según la **Ecuación 1**:

$$CE = \frac{i}{v_b \cdot m_c} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde m_c representa la masa de material depositado sobre el electrodo de trabajo.

Por medio de esta técnica se determinó la capacitancia específica de cada una de las muestras CRF-x/600 y, de esta manera, se estimaron los mejores parámetros de síntesis para obtener el carbón con mayor área superficial.

II.3.4 Medidas de absorción de radiación

La capacidad de aumentar localmente la temperatura de nanopartículas dispersas en un fluido, o en un sólido transparente a la radiación, por absorción de radiación electromagnética permite calentar de forma específica nanopartículas activando termoquímicamente las reacciones en su entorno. Si la superficie activa de las nanopartículas de carbón posee actividad catalítica, será posible catalizar sólo las reacciones en la superficie de las mismas. Debido a que la cantidad de energía aplicada no incrementa la temperatura de la solución en su conjunto, es posible regular reacciones con un ahorro importante en energía invertida para que la reacción ocurra y además la activación solo ocurrirá durante la aplicación de radiación.

Dependiendo del material, es posible usar luz en un rango de longitud de onda específico. El carbón absorbe luz en el infrarrojo cercano y también puede ser calentado usando radiofrecuencia o microondas, debido a su conductividad eléctrica.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se realizaron sobre los materiales de carbón sintetizados diferentes pruebas de absorción de radiación a distintas longitudes de onda y sobre medios diferentes. El objetivo de estas experiencias fue observar el cambio de temperatura global que experimentan dispersiones de partículas de carbón al ser irradiadas y verificar que el calentamiento se da en forma localizada sobre la superficie de las partículas y no sobre el medio que las circunda.

II.3.4.1 Radiación infrarroja

Se realizaron medidas de absorción de radiación sobre materiales de carbón CRF-x/600, utilizando luz de baja energía (infrarrojo cercano, NIR). La irradiación se llevó a cabo mediante el uso de un láser de 100 mW de potencia, el cual emite a una longitud de onda de 780 nm.

Para realizar las mediciones se dispersaron nanopartículas de carbón en agua, por un lado, y por otro en metanol, a diferentes concentraciones (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 % p/v). El volumen total de cada muestra fue de 1 mL. Éstas se colocaron en tubos de material polimérico transparente a la radiación. Las experiencias consistieron en irradiar las muestras con el láser y realizar medidas de temperatura de las suspensiones a intervalos regulares de tiempo. La iluminación de los tubos se realizó por la parte inferior de los mismos y la medición de temperatura se efectuó con un termómetro infrarrojo (TES-1327K).

II.3.4.2 Radiación de microondas

Se realizaron medidas de absorción de radiación de microondas sobre muestras de carbón CRF-x/600. Las experiencias fueron realizadas en un horno de microondas destinado a uso doméstico, marca Tyrell, de 700 Watt de potencia.

Para realizar las mediciones de absorción de radiación de microondas se dispersaron nanopartículas de carbón en agua a diferentes concentraciones (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 % p/v). El volumen total en cada tubo fue de 1 mL. La medición de temperatura de las muestras se realizó con un termómetro infrarrojo (TES-1327K). Se utilizó un soporte de poliestireno expandido para los tubos, ya que este material es transparente a las microondas.



II.3.5 Espectroscopía infrarroja FTIR

La espectroscopía infrarroja (IR) es la rama de la espectroscopía que trata con la región infrarroja del espectro electromagnético y abarca un conjunto de técnicas, siendo la espectroscopía de absorción la más comúnmente empleada. Dicha técnica puede emplearse con distintos propósitos: para identificar grupos funcionales presentes en un compuesto, investigar la composición de una muestra, estudiar las modificaciones químicas debido a la funcionalización de un compuesto, entre otros.

Los espectros IR con transformada de Fourier (FTIR, de sus siglas en inglés: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) fueron obtenidos en un equipo Nicolet Impact 400, con una resolución de 4 cm^{-1} .

En la presente tesis se empleó esta técnica para verificar el anclaje efectivo de los grupos funcionales a la superficie de los diversos materiales sintetizados, especialmente en los pasos de funcionalización de los materiales basados en sílice. La aparición de picos correspondientes a enlaces de grupos sulfónicos, además, son fácilmente identificables por esta técnica, por lo cual la misma se empleó para verificar la presencia de dichos grupos luego de cada sulfonación.

Para realizar las medidas de las muestras en estado sólido se prepararon pastillas de la siguiente forma: las muestras secas se pulverizaron en un mortero de ágata con bromuro de potasio puro y seco en una relación 1:5. Luego, esta mezcla en polvo se comprimió en una prensa mecánica, con una presión de 15 t/cm^2 durante 15 minutos, con el fin de formar una pastilla translúcida que permita el paso del rayo de luz del espectrómetro. Los espectros fueron medidos para números de onda entre 500 y 4000 cm^{-1} .

II.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante un análisis termogravimétrico puede obtenerse de forma cuantitativa el porcentaje en masa de contenidos sulfónicos que poseen los materiales sintetizados y funcionalizados. El catalizador ácido es calentado mediante una rampa de calentamiento hasta alcanzar una determinada temperatura, en atmósfera de nitrógeno con el fin de degradar los grupos ácidos sulfónicos y contabilizar únicamente la pérdida de masa en el material correspondiente a los

mismos. De esta forma pueden obtenerse las curvas de pérdida de masa en función del tiempo y de esta manera determinar el contenido de grupos sulfónicos.

Las medidas de TGA se realizaron en un equipo TG 209 F1 Libra, que posee una resolución de 0.1 μg y puede trabajar en un intervalo de velocidades de calentamiento y enfriamiento entre 0.001 K/min y 200 K/min. La temperatura inicial fue de 25 $^{\circ}\text{C}$ y se elevó a razón de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar los 500 $^{\circ}\text{C}$, temperatura en la cual se mantuvo durante 15 minutos. La masa de grupos sulfónicos se obtuvo a partir de la gráfica, teniendo en cuenta que en primera instancia el material experimenta una pérdida de masa debido al contenido de agua y luego debido a los grupos sulfónicos.

II.3.7 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

La adsorción es un proceso físico en el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del mismo.

Cuando un sólido se encuentra en contacto con moléculas de gas, se producen colisiones entre éstas y la superficie del sólido. Cuando estas colisiones ocurren, las moléculas de gas pueden o bien cambiar su trayectoria o quedar adheridas a la superficie del sólido. A medida que aumentan las colisiones de las moléculas de gas sobre la superficie del sólido, como consecuencia de un aumento de presión, la concentración de moléculas de gas en la superficie de las partículas se hace más elevada que en el seno del gas. A este fenómeno de enriquecimiento de moléculas de gas en las inmediaciones de la partícula sólida se le denomina adsorción. La desorción del gas es el fenómeno opuesto, por el que una molécula de gas adsorbida en la superficie de un sólido, como respuesta a un descenso de la presión del medio, se desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido.

En algunos casos la adsorción es un fenómeno perfectamente reversible y las moléculas sufren una desorción en condiciones exactamente iguales a la adsorción previa. Sin embargo, muchas veces se obtienen diferentes condiciones de equilibrio durante la desorción, lo que provoca una histéresis en el ciclo que brinda información acerca de la porosidad del material estudiado.

La adsorción física de gases (fisisorción) es una forma habitual de caracterizar sólidos porosos [141]. En este proceso las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals, por lo cual se trata de una técnica que implica interacciones débiles. Es un proceso exotérmico que se produce en multicapas, es decir, sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. Al ser un proceso exotérmico, la adsorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión del sistema.

Un análisis de adsorción-desorción de nitrógeno consiste, básicamente, en poner un material sólido, denominado adsorbente, en contacto con el gas o adsorbato e ir incrementando gradualmente y de forma controlada la presión en el sistema, hasta llegar a la presión de saturación del gas. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie del sólido hasta completar una capa monomolecular. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas (**Figura 19**). El proceso de adsorción continúa hasta alcanzar un estado de equilibrio en el cual tanto la presión del vapor (p) como la cantidad de nitrógeno adsorbida permanecen constantes. La presión de saturación del gas (p_0) es el punto en el cual el vapor se condensa sobre la superficie del adsorbente.

La cantidad de gas adsorbido (n_a), por unidad de masa (m_s) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio (p), de la temperatura (T) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Las isothermas de adsorción representan la relación entre la cantidad de nitrógeno adsorbida, expresada en unidades de masa o volumen de gas, y la presión relativa de equilibrio del gas (p/p_0) del sistema de adsorción, a temperatura constante. Habitualmente, las isothermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama X-Y, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio, que varía entre 0 y 1. A partir de las isothermas de adsorción y del estudio de todos los fenómenos involucrados es posible determinar, por un lado, el área superficial específica de las partículas sólidas que componen la muestra y, por otro lado, estudiar la porosidad del material.

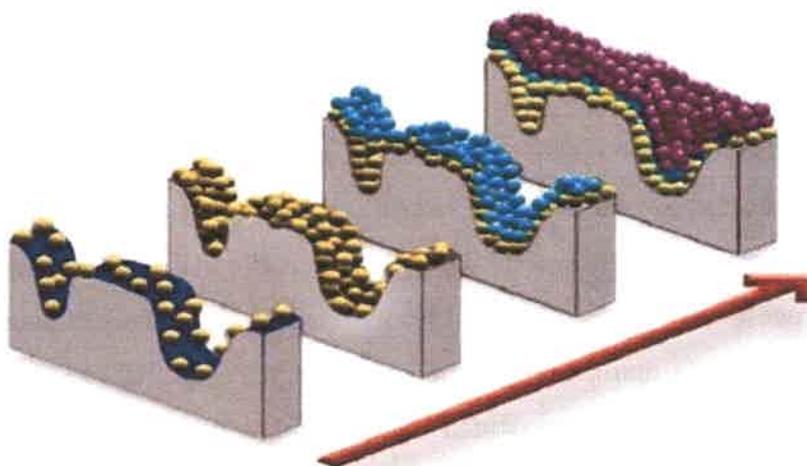


Figura 19: Adsorción de moléculas de gas con el incremento de presión – Figura adaptada de referencia [142]

Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas, se obtiene la **Ecuación 2**, que representa la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante (T).

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad \text{Ecuación 2}$$

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos según IUPAC [143]. Los diferentes tipos de isotermas de adsorción se muestran en la **Figura 20**.

La isoterma tipo I es característica de sólidos microporosos. Presenta un rápido incremento inicial, en la zona de baja presión relativa, debido al llenado de microporos, y una larga zona de meseta en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido. Estos materiales no presentan histéresis en el ciclo de adsorción-desorción.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. Este tipo de isoterma es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido incremento inicial de la cantidad de gas adsorbida corresponde a la formación de la primera capa de adsorbato; a medida que el área superficial va siendo ocupada por las moléculas de gas, el crecimiento de la curva se reduce, formando un hombro o rodilla en la isoterma (punto B, **Figura 20**).

Al continuar el aumento de presión, comienza a formarse la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma se debe a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie externa del sólido, sin presencia de micro o meso porosidad. A partir del punto B es posible determinar el valor de la capacidad de monocapa, de la cual se calcula la superficie específica. En este tipo de sistemas hay una ausencia total de histéresis en el ciclo de adsorción-desorción, es decir que el proceso es totalmente reversible. La teoría mejor conocida para interpretar la isoterma de tipo II es la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [144], que permite obtener de forma cuantitativa la capacidad de monocapa y a partir de ella calcular el área superficial específica del material.

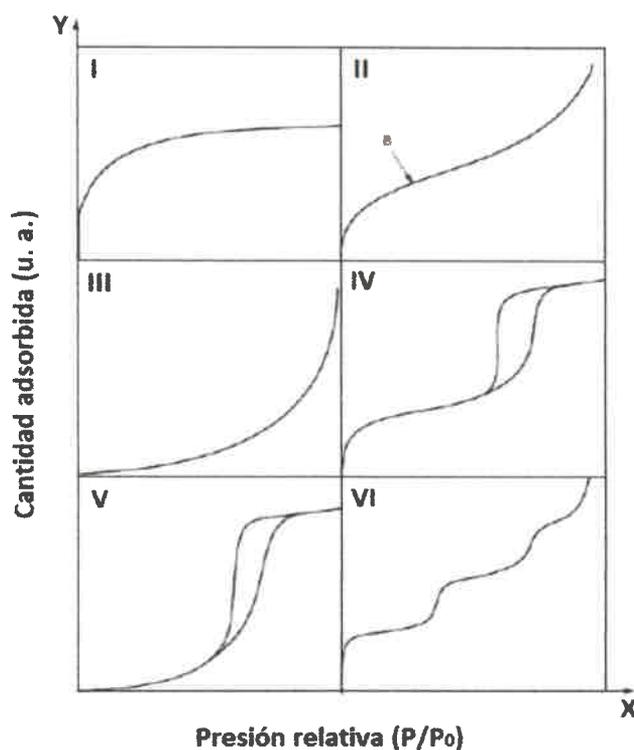


Figura 20: Tipos de isothermas de adsorción acorde a IUPAC

Las isothermas de tipo III, al igual que las de tipo V, son características de interacciones muy débiles entre las partículas sólidas y el gas. Sin embargo, corresponden a diferentes tipos de materiales: la isoterma de tipo III corresponde a sólidos no porosos o macroporosos, mientras que la de tipo V es característica de sólidos microporosos o mesoporosos.

La isoterma de tipo IV está asociada a sólidos mesoporosos, en los cuales se produce adsorción en multicapas. Esto se manifiesta en una zona central de la isoterma ascendente, a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido. Estas isotermas, además, presentan ciclos de histéresis debido, fundamentalmente, a la condensación en capilares de forma irregular, ya que, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta.

La isoterma tipo VI, que presenta forma escalonada, es muy poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme y cuando la adsorción se realiza con adsorbatos como argón o criptón, que son de simetría esférica y no polares. Debido a la gran diferencia de energía de interacción entre las sucesivas capas moleculares, cada capa se completa a una determinada presión relativa (p/p_0). Cada capa, por lo tanto, da lugar a un escalón.

II.3.7.1 Teoría BET

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller está basada en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir [145], en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. La teoría 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. Dicho de otra forma, sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.

La teoría BET es aplicable a isotermas de tipo II o de tipo IV, en un intervalo de presiones relativas entre 0.05 y 0.35. La limitación del intervalo se debe a que, a presiones relativas menores de 0.05 la suposición de superficie energéticamente homogénea no es correcta, mientras que a presiones relativas mayores de 0.35 es necesario tener en cuenta el efecto de las interacciones entre las moléculas de adsorbato.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. La ecuación BET se puede expresar entonces mediante la **Ecuación 3**:

$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C_a} \cdot p/p_0 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde p/p_0 es la presión relativa de equilibrio, n_a es el número de moles de gas adsorbido en un gramo de adsorbente (mol/g), n_m es el número de moles adsorbidos en la monocapa (mol/g), C_a es un parámetro relacionado con el calor de adsorción, y C es una constante que depende del sistema sólido-gas considerado.

La **Ecuación 3** puede representarse gráficamente en un sistema de ejes coordenados: si se representa el término de la izquierda en función de p/p_0 , a partir de la ordenada del origen y la pendiente de la recta se obtiene un sistema de ecuaciones, en base al cual se pueden determinar los valores de C y n_m . Una vez obtenido n_m , el área superficial específica BET (A_{BET}) puede calcularse de forma sencilla mediante la **Ecuación 4**:

$$A_{BET} = n_m \cdot A_m \cdot L \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde: A_{BET} es el área superficial específica (m^2/g), n_m es la capacidad específica de monocapa de adsorbato (mol/g), A_m es el área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa (nm^2) y L es el número de Avogadro, cuyo valor es de $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Para el caso de nitrógeno a 77 K (equivalente a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$) el área transversal puede considerarse igual a 0.162 nm^2 .

Las propiedades texturales de los catalizadores de carbón sintetizados por el método de Stöber fueron evaluadas mediante mediciones de adsorción de nitrógeno a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ usando un equipo manométrico automático diseñado y construido por el Laboratorio de Materiales Avanzados (LMA) de la Universidad de Alicante, ahora comercializado como N2G-sorb-G (Gas to Materials Technologies). Las muestras se desgasificaron previamente durante 8 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Se analizó el A_{BET} de muestras de carbón obtenidos a partir de resinas RF



y TF, tanto antes como luego de la funcionalización con grupos sulfónicos. Estas áreas fueron medidas a partir de la obtención de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La distribución de tamaño de microporo fue calculada por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT, de sus siglas en inglés: *Density Functional Theory*) considerando poros con forma de rendija [146].

Se empleó esta técnica, además, para caracterizar los materiales basados en sílice mesoporosa. Para dichos materiales, las isothermas de adsorción se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, con muestras desgasadas durante 12 horas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. El área superficial específica fue determinada utilizando la teoría BET a $p/p_0 = 0.1 - 0.2$. El tamaño de poro fue estimado empleando el método de Kruk, Jaroniec y Safari (KJS), para poros cilíndricos ordenados.

II.3.8 Titulación potenciométrica ácido-base

La titulación ácido-base es un método de análisis cuantitativo basado en una reacción ácido-base, que permite conocer la concentración de una solución ácida neutralizándola con una base de concentración conocida, o bien conocer la concentración de una solución básica, valorándola con una solución ácida de título conocido. Para obtener las curvas de titulación, se representa el pH medido por un electrodo en función del volumen añadido de sustancia valorante. Cerca del punto de equivalencia, la curva presenta un punto de inflexión, el cual indica el volumen de sustancia valorante necesario para reaccionar completamente con el analito. A partir de este volumen y con el dato de concentración del titulante, puede calcularse el título del analito.

La técnica de titulación potenciométrica fue empleada para el desarrollo de esta tesis con el fin de determinar el número total de sitios ácidos tanto para las nanopartículas de resinas obtenidas por el método de Stöber como para los carbones correspondientes, luego de la sulfonación. La técnica fue utilizada, además, para la determinación del contenido de sitios ácidos presentes en los catalizadores de sílice-carbón sulfonados. Adicionalmente, la titulación potenciométrica se aplicó con el fin de determinar la cantidad de ácido remanente luego de las reacciones de esterificación y, con ello, la conversión alcanzada en las pruebas de performance de los diferentes materiales.

II.3.8.1 Determinación del contenido de grupos sulfónicos

El contenido de grupos sulfónicos del catalizador se determinó por titulación potenciométrica ácido-base. Una solución acuosa de Na₂SO₄ (0.1 M, 20 mL) se añadió a 0.1 g del catalizador sintetizado y la mezcla se sonicó durante 60 minutos a temperatura ambiente; el objetivo de este proceso es que se produzca la reacción entre la sal y los grupos sulfónicos presentes en el catalizador sólido, formando bisulfato. Otros grupos ácidos (carboxílicos, fenólicos, lactónicos), presentes en la superficie del catalizador, son menos ácidos que el sulfato y no dan bisulfato por exposición a los iones sulfato de la sal empleada. Una vez realizada esta operación, la suspensión se centrifugó y la solución sobrenadante se valoró con NaOH (0.2 M) utilizando un electrodo de vidrio para medir el pH y agitando de manera continua durante la titulación. Los grupos bisulfato en solución reaccionan con el NaOH dando la cantidad total de grupos ácido sulfónico. La estandarización de la solución de NaOH se realizó usando ftalato de potasio monoácido como estándar primario.

A partir del volumen gastado durante la valoración V_{NaOH} se puede calcular el número de grupos sulfónicos n_{GS} mediante la **Ecuación 5**.

$$n_{\text{GS}} = V_{\text{NaOH}} \cdot [\text{NaOH}] / m \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde el valor n_{GS} está dado en unidades de mmol/g, cuando el volumen de la base V_{NaOH} está dado en mL, $[\text{NaOH}]$ es la concentración molar de la base y la masa de catalizador m está expresada en g.

II.3.8.2 Determinación del contenido de grupos ácidos totales, fenólicos, lactónicos y carboxílicos

El contenido de grupos ácidos fenólicos, lactónicos y carboxílicos en el catalizador se determinó por titulación potenciométrica ácido-base utilizando el método de Boehm estandarizado [147]. Tradicionalmente, la llamada titulación de Boehm se ha utilizado como un método químico para identificar grupos superficiales oxigenados en materiales de carbono [148].

La titulación Boehm se basa en el principio de que los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón poseen diferente acidez y pueden ser neutralizados por bases de distinto nivel de alcalinidad. La base más fuerte que normalmente se utiliza para llevar adelante esta técnica es el hidróxido de sodio (NaOH) ya que se asume que es capaz de neutralizar todos los ácidos de Brønsted (incluyendo grupos ácidos sulfónicos, fenólicos, lactónicos y carboxílicos), mientras que el carbonato de sodio (Na_2CO_3) neutraliza ácido carboxílico, sulfónico y grupos lactónicos y el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) neutraliza los ácidos carboxílicos y sulfónicos únicamente. La diferencia entre la afinidad de las bases se puede utilizar para identificar y cuantificar los tipos de grupos superficiales de oxígeno presentes en una muestra de carbón [149].

La valoración de Boehm debe estar estandarizada no sólo para mantener la coherencia entre resultados obtenidos sino también para asegurar que la metodología proporciona los resultados más precisos posibles. Un punto clave para ello es fijar un tiempo y forma de remoción del dióxido de carbono (CO_2) disuelto en las soluciones a titular; otra cuestión importante es la forma de determinación del punto final de la titulación. El CO_2 disuelto en la solución tiene un efecto significativo en la cantidad de grupos funcionales determinados por este método y por lo tanto debe ser eliminado completamente con el fin de garantizar exactitud y precisión. Dado que es muy complejo eliminar suficientemente el CO_2 de las soluciones utilizadas en una titulación directa, es conveniente realizar las valoraciones por retroceso para cada una de las bases de reacción; resulta beneficioso además burbujear con un gas inerte las soluciones acidificadas para eliminar el CO_2 .

En base a esto se estandariza la titulación de Boehm de la siguiente forma: Una masa de 1.5 g de muestra de catalizador fue añadida a 50 mL de cada una de las tres bases de reacción de concentración 0.05 M: NaHCO_3 (Cicarelli), Na_2CO_3 (Cicarelli) y NaOH (Cicarelli). Las muestras se agitaron en platina magnética durante 24 horas. Se tomaron alícuotas de 10 mL de cada una, las cuales posteriormente fueron acidificadas. Las alícuotas de las bases de reacción NaHCO_3 y NaOH se acidificaron mediante la adición de 20 mL de ácido clorhídrico (HCl, Biopack, 37 %) 0.05 M, mientras que las alícuotas de la base de reacción Na_2CO_3 se acidificaron mediante la adición de 30 mL de HCl 0.05 M, para asegurar la neutralización completa de la base remanente, que requiere dos protones por molécula, frente al requerimiento de un protón por parte de las otras dos bases utilizadas. Las soluciones

acidificadas se burbujearon con N_2 durante dos horas y a continuación se titularon por retroceso empleando NaOH 0.25 M como base valoradora.

Para la detección del punto final se realizaron las titulaciones potenciométricas completas y se obtuvieron los valores de punto final a partir de la primera derivada de la gráfica pH vs. volumen.

Para obtener el número de grupos ácidos N_{GA} en cada titulación se emplea la **Ecuación 6**.

$$N_{GA} = \frac{n_{HCl}}{n_B} \cdot [B] \cdot V_B - ([HCl] \cdot V_{HCl} - [NaOH] \cdot V_{NaOH}) \cdot \frac{V_B}{V_a} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde N_{GA} está dado en mmol, $[B]$ es la concentración molar de la base adicionada inicialmente y V_B es el volumen de base agregado, $[HCl]$ y V_{HCl} son la concentración molar y volumen de ácido clorhídrico adicionado, $[NaOH]$ y V_{NaOH} son la concentración molar y volumen de hidróxido de sodio adicionado y V_a es el volumen de la alícuota tomada. El término $\frac{n_{HCl}}{n_B}$ se relaciona con la reacción ácido base entre el ácido y la base inicialmente añadida (intercambio monoprótico versus diprótico), por lo cual toma valores iguales a 1 cuando se trata de $NaHCO_3$ y NaOH, y un valor igual a 2 cuando se trata de Na_2CO_3 .

Para las tres titulaciones, la **Ecuación 6** adopta la forma de la **Ecuación 7** al reemplazar los valores de concentración y volúmenes utilizados y referirlos a la masa de muestra pesada (m_c):

$$n_{GA} = (1.25 \cdot V_{NaOH} - 2.5)/m_c \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde m_c está dada en gramos, V_{NaOH} en mL y n_{GA} en mmol/g.

Así, cuando la muestra es tratada con NaOH, la **Ecuación 7** da el número de grupos totales n_{GT} por unidad de masa. Por otra parte, cuando la muestra es tratada con $NaHCO_3$, la **Ecuación 7** da el número de grupos carboxílicos y sulfónicos presentes en el catalizador por unidad de masa n_{GC+S} , pudiéndose calcular el número de grupos carboxílicos n_{GC} por medio de la **Ecuación 8**, que representa una simple diferencia entre el valor n_{GC} calculado por este método y el valor n_{GS} obtenido mediante la **Ecuación 5**.



$$n_{GC} = n_{GC+S} - n_{GS} \quad \text{Ecuación 8}$$

Si se emplea Na_2CO_3 para tratar la muestra de catalizador, por medio de la **Ecuación 7** se obtiene el número de grupos lactónicos, carboxílicos y sulfónicos n_{GL+C+S} , pudiéndose calcular el número de grupos láctónicos n_{GL} , por diferencia también, según la **Ecuación 9**.

$$n_{GL} = n_{GL+C+S} - n_{GC+S} \quad \text{Ecuación 9}$$

Por último, puede calcularse el número de grupos fenólicos n_{GF} mediante el empleo de la **Ecuación 10**.

$$n_{GF} = n_{GT} - n_{GL+C+S} \quad \text{Ecuación 10}$$

II.4 Actividad catalítica: Catálisis térmica

Para evaluar la performance de los catalizadores sintetizados se emplearon reacciones de esterificación de ácido acético con metanol, para producir acetato de metilo. Se evaluó el desempeño de todos los materiales sintetizados y funcionalizados y también de catalizadores comerciales a fines comparativos. Se realizaron, además, medidas de la cinética de reacción de esterificación para obtener las energías de activación de la reacción: por un lado, en presencia del catalizador heterogéneo y, por otro, en presencia de ácido sulfúrico.

La actividad catalítica de los distintos catalizadores fue evaluada, adicionalmente, mediante la reacción de transesterificación de aceite de girasol con dos alcoholes de cadena corta: etanol y con metanol.

II.4.1 Esterificación de Fischer

Se colocaron en un balón de dos bocas de 100 mL, 50 mL de metanol (Me) (Cicarelli) y 20 mL de ácido acético (Ac) (Fluka), con 0.07 gr de catalizador (0.1 % p/v). Esta mezcla se sonicó durante 15 minutos para que el catalizador resulte bien dispersado en el líquido y luego se calentó a reflujo, manteniendo la temperatura constante en 80 °C y tomando muestras en periodos regulares de tiempo. Inmediatamente después de tomar las muestras, a cada una de ellas se le añadieron 15 mL de agua destilada para frenar la reacción. Luego las

muestras fueron tituladas para determinar el grado de conversión de la reacción a diferentes tiempos y así construir la curva conversión vs. tiempo.

El tiempo de reacción varió de acuerdo al tipo de catalizador, debido a la porosidad característica que poseen cada uno. Para el caso de resinas y carbones sulfonados obtenidas mediante la síntesis de Stöber, la cinética de reacción fue seguida durante un periodo de dos horas, tomando muestras de 2 mL cada 10 minutos, mientras que para las experiencias que involucraron catalizadores sílice-carbón, la cinética tuvo una duración de 5 horas, con extracción de muestras cada 1 hora.

El contenido de ácido acético remanente en las muestras se determinó por titulación potenciométrica ácido-base con KOH (0.25 N). Las soluciones se valoraron utilizando un electrodo de vidrio para medir el pH y agitando de manera continua durante la titulación. Mediante la **Ecuación 11** se determinaron las concentraciones de ácido en cada una de las muestras.

$$C_i = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N_{\text{KOH}}}{V_{\text{alícuota}}} \quad \text{Ecuación 11}$$

El grado de conversión a diferentes tiempos fue calculado utilizando la **Ecuación 12**.

$$\% \text{ Conversión} = \left(\frac{C_{\text{inicial}} - C_i}{C_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

II.4.1.1 Determinación de la energía de activación

Con el objetivo de determinar parámetros cinéticos como es la energía de activación E_a , se realizaron experiencias como las descritas en el apartado II.4.1, empleando diferentes temperaturas de reacción.

Las reacciones se llevaron a cabo en presencia de un exceso de metanol, para asegurar que en las etapas iniciales de reacción la cinética de la misma dependerá únicamente de la concentración de ácido acético. La función de velocidad que describe la desaparición del reactivo limitante del medio es la expresada en la **Ecuación 13**.



$$-\frac{\partial C_i}{\partial t} = k \cdot C_i^\alpha \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde C_i es la concentración de reactivo limitante, k es la constante de velocidad, que depende de la temperatura, y α es el orden de reacción.

A partir de diversas experiencias a diferente temperatura puede obtenerse k para cada una de ellas, además del orden de reacción. Como este tipo de reacción ha sido ampliamente estudiada, es sabido que sigue una cinética de orden dos [150], por lo cual la obtención de k es el principal interés. Con los valores de k obtenidos y la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 14**) es posible obtener la energía de activación de la reacción cuando se emplean diferentes catalizadores.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde k es la constante de velocidad, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases ($R=8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta del sistema.

Para realizar un gráfico de Arrhenius, en el cual se representa el logaritmo de las constantes cinéticas $\ln(k)$ versus el inverso de la temperatura ($1/T$), la **Ecuación 14** puede reescribirse como:

$$\ln(k) = \ln(A) + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 15}$$

Cuando se grafica la función anterior en un sistema de coordenadas cartesianas, el valor de la intersección de la recta con el eje de las ordenadas corresponde a $\ln(A)$, y a partir de la pendiente puede obtenerse el valor de E_a .

II.4.2 Transesterificación de aceite de girasol

Se realizaron reacciones de transesterificación de aceite de girasol con dos alcoholes de cadena corta diferentes: metanol y etanol. Éstas se realizaron en un balón de 250 mL, sumergido parcialmente en un baño calefactor de glicerina, a reflujo y con agitación

magnética. La relación molar de aceite a alcohol utilizada para cada reacción, la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad porcentual de catalizador se variaron entre experiencias con el objeto de analizar la influencia de estas variables en la conversión obtenida y de encontrar condiciones óptimas de reacción, para luego aplicarlas en estudios de catálisis fototérmica.

Luego de finalizado el tiempo de reacción en cada una de las experiencias, la mezcla reactiva fue transferida a tubos para separar el catalizador del medio de reacción por centrifugación. Posteriormente, el líquido sobrenadante, consistente en dos fases inmiscibles, fue transferido a una ampolla de decantación de 250 mL para facilitar la recuperación de la fase rica en alquilésteres una vez que la mezcla alcanza la temperatura ambiente. Normalmente, la fase en la parte superior de la ampolla es la fase de interés, rica en alquilésteres y de menor densidad, mientras que la fase inferior es rica en glicerol y alcohol. Sin embargo, la posición de las fases puede variar de acuerdo a la conversión alcanzada, que ocasiona variaciones en la densidad de la fase producto de interés: cuando la conversión es muy baja, la fase inferior consiste principalmente en aceite de girasol sin reaccionar y alquilésteres mientras que la fase superior está compuesta básicamente de alcohol.

El catalizador recuperado mediante centrifugación es lavado con etanol y hexano de manera sucesiva y luego es secado para la valoración de grupos ácidos remanentes, para de esta forma evaluar su posible reutilización.

La fase rica en alquilésteres fue analizada por medio de cromatografía gaseosa (GC). Previamente se midió su densidad y volumen, datos necesarios para calcular la masa de la fase recuperada y finalmente el rendimiento de la reacción.

II.4.2.1 Análisis por cromatografía gaseosa (GC)

El equipamiento utilizado fue un cromatógrafo gaseoso serie II 5890 Hewlett Packard, acoplado a un detector de masa serie 5972 de la misma marca comercial. 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 0,1 μL y se aplicó un reparto de 50:1. La temperatura del horno se programó de la



siguiente manera: la temperatura inicial a 60 °C, temperatura final 260 °C, calentamiento a razón de 4 °C/min. Se empleó un tiempo total de análisis de 40 minutos. Como gas portador se usó helio, a razón de 0.8 mL/min. La temperatura del inyector fue de 200 °C y la presión en cabeza de columna fue de 5 psia.

Construcción de la curva de calibración

Para el análisis de los productos obtenidos en las reacciones de transesterificación se utilizó el método del estándar interno o patrón interno. En dicho método, se adiciona a cada patrón a inyectar una masa conocida de estándar de modo que se conoce de forma precisa la relación de masas entre el estándar y el patrón, para luego determinar las relaciones de área de pico arrojadas por el equipo. Estas relaciones de área son graficadas en función de las relaciones de masas para construir una curva de calibración. Con esta técnica se minimizan entonces errores posibles ocasionados por diferencias en los volúmenes de inyección entre medidas. El estándar utilizado fue dodecano.

La curva de calibración entonces tiene la forma de una recta (**Figura 21**), de la cual mediante regresión lineal se obtiene su ecuación (**Ecuación 16**).

$$\frac{A_{AE}}{A_{DD}} = a + m \frac{W_{AE}}{W_{DD}} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde A_{AE} es el área de pico de los alquilésteres, A_{DD} es el área de pico de dodecano, a es la ordenada al origen, m es la pendiente de la recta, W_{AE} es la masa de alquilésteres inyectada y W_{DD} es la masa de dodecano inyectada.

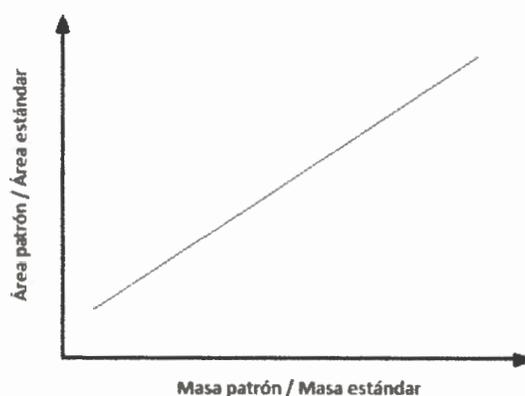


Figura 21: Esquema de la curva de calibración para cromatografía gaseosa utilizando el método del estándar interno

Se obtuvieron curvas de calibración con patrones de metilésteres y etilésteres, respectivamente.

Los patrones de etilésteres de ácidos grasos individuales 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 [151]. Para ello se pesaron 5 g de aceite de girasol y se agregaron 10 mL de mezcla de alcohol: ácido sulfúrico concentrado (1.7:0.3 v/v); la reacción se llevó a cabo a 80 °C y 1300 rpm durante 90 minutos. La mezcla obtenida se neutralizó, se evaporó con flujo de nitrógeno y se centrifugó para separar el glicerol del patrón de alquilésteres de ácidos grasos. Luego, cinco soluciones fueron preparadas, conteniendo 60, 80, 100, 120 y 150 μL de la mezcla patrón de alquilésteres, respectivamente, y 10 μL de dodecano y se aforaron a 5 mL con hexano. Cada muestra se analizó por cromatografía gaseosa con el fin de construir las curvas de calibración.

Medición de muestras problema

A partir de la ecuación de la curva de calibración, puede conocerse la masa de alquilésteres presentes en una muestra problema (W_{analito}) luego de analizarla por GC y obtener la relación de áreas entre ellos y el dodecano (**Ecuación 17**).



$$W_{analito} = \frac{(A_{AE}/A_{DD} - a)}{m} \cdot W_{DD} \quad \text{Ecuación 17}$$

A partir de esta masa puede calcularse la fracción de ésteres en la muestra (X_{AE}) de acuerdo a la **Ecuación 18**.

$$X_{AE} = \frac{W_{analito}}{W_{muestra}} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde $W_{muestra}$ es la masa de muestra adicionada a la mezcla de inyección.

Para conocer finalmente el rendimiento de la reacción, se calculó el rendimiento en masa de alquilésteres ($\%AE_{masa}$) mediante la **Ecuación 19**.

$$\%AE_{masa} = \frac{X_{AE} \cdot W_f}{W_{aceite}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde W_f es la masa de la fase producto recuperada luego de la reacción y W_{aceite} es la masa de aceite adicionada al comienzo de la reacción en cuestión.

La conversión en moles puede estimarse teniendo en cuenta los pesos moleculares promedio tanto del producto como de los reactivos (aceite de girasol). Estos se calculan de acuerdo a su composición aproximada: en el caso del aceite, la composición de ácidos grasos informada por el fabricante, mientras que, en el caso de productos, esta composición se obtiene de la relación de áreas de pico del cromatograma para cada reacción. La **Ecuación 20** fue empleada para obtener rendimientos en moles ($\%AE_{mol}$) de las diferentes reacciones.

$$\%AE_{mol} = \%AE_{mol} \cdot \frac{PM_{aceite}}{PM_{AE}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Los pesos moleculares promedio de aceite y mezcla de alquilésteres se calcularon de acuerdo a la **Ecuación 21**.

$$PM_{promedio} = \left(\sum \frac{x_i}{PM_i} \right)^{-1} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde x_i es la fracción másica del componente i en la mezcla y PM_i su peso molecular correspondiente.

II.4.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador

Se llevaron a cabo diversas reacciones de transesterificación de aceite vegetal utilizando 10 g de aceite de girasol y variando la cantidad de catalizador con respecto a la masa de aceite entre un 3 y 10 % p/p. La temperatura de reacción fue de 90 °C en todos los casos, la relación molar de aceite:alcohol utilizada fue de 1:20, la velocidad de agitación fue de 1300 rpm y el tiempo de reacción fue de 5 horas. Las mezclas se prepararon según lo descrito previamente y se analizaron mediante cromatografía gaseosa.

II.4.2.3 Efecto de la temperatura de reacción

Las reacciones se llevaron adelante usando 10 g de aceite de girasol y una cantidad de catalizador con respecto a la masa de aceite de un 10 % p/p. En todos los casos la relación molar de aceite:alcohol utilizada fue de 1:20, la velocidad de agitación fue de 1300 rpm y el tiempo de reacción fue de 5 horas. La temperatura de reacción se varió entre 60 °C y 90 °C. Las mezclas se prepararon para su análisis mediante cromatografía gaseosa.

II.4.2.4 Efecto del tiempo de reacción

La cantidad de aceite de girasol utilizado en las reacciones fue de 10 g, se empleó un 10 % p/p de catalizador y la temperatura de reacción fue de 90 °C. La relación molar de aceite:alcohol fue de 1:20 y la agitación se mantuvo en 1300 rpm en tiempos que variaron entre 5 y 10 horas. Las mezclas obtenidas se prepararon y analizaron mediante cromatografía gaseosa.

II.4.2.5 Efecto de la relación aceite:alcohol

En esta serie de reacciones la cantidad de aceite de girasol empleado fue de 10 g, la cantidad de catalizador adicionada fue de un 10 % p/p, la temperatura de reacción fue de 90 °C, la agitación se mantuvo en 1300 rpm y la relación molar aceite:alcohol empleada varió entre



1:5 y 1:20. El tiempo de reacción fue de 5 horas en todos los casos. Los productos obtenidos se prepararon y analizaron mediante cromatografía gaseosa.

II.5 Actividad catalítica: Catálisis fototérmica

Los catalizadores sintetizados, tanto los constituidos de forma exclusiva por carbón como aquellos soportados en sílica, fueron sometidos a pruebas de catálisis fototérmicas con el fin de evaluar su performance en las mismas y determinar si es factible su utilización en reacciones termoactivadas utilizando como fuente de energía radiación en el espectro visible. La confirmación de esta hipótesis convierte a estos materiales en potenciales catalizadores pasibles de utilizarse en reacciones cuya fuente de energía sea la luz solar.

II.5.1 Esterificación de Fischer

Las reacciones se llevaron a cabo en celdas de cuarzo, en un volumen total de 2 mL. Se emplearon como reactivos etanol (EtOH) (Cicarelli) y ácido acético (Ac) (Fluka), en una relación volumétrica AcH:EtOH igual a 2:5. El porcentaje de catalizador empleado fue de 0.1 % p/v. Esta mezcla se sonicó durante 15 minutos para que el catalizador resulte bien dispersado en el líquido y luego se iluminó con una lámpara de vapor de sodio (589 nm, potencia 525 W/m², a una distancia de la fuente de 40 cm), por diferentes tiempos dependiendo del tipo de catalizador empleado: para nanopartículas de carbón, las cuales no presentan porosidad desarrollada, este tiempo fue de 25 minutos mientras que para catalizadores basados en sílice mesoporosa se emplearon tiempos de 80 minutos. Al finalizar las experiencias, los productos de reacción fueron valorados mediante titulación potenciométrica ácido-base para determinar el grado de conversión de la reacción.

De forma paralela a cada una de estas pruebas y durante un periodo de tiempo igual al del sistema principal, se realizaron 3 pruebas control para evaluar el efecto que la iluminación y el catalizador tienen sobre la conversión alcanzada. El primer control estuvo constituido únicamente por los reactivos y se mantuvo en la oscuridad, el segundo control contuvo únicamente reactivos y se sometió a iluminación y el tercer control estuvo formado por reactivos y catalizador, pero no fue sometido a irradiación. El producto de reacción de los controles fue evaluado mediante titulación potenciométrica ácido-base para determinar el

grado de conversión de la reacción y, de esta forma, los efectos que la iluminación y la presencia de catalizador tienen, por separado, sobre el sistema de reacción.

II.5.2 Transesterificación de aceite de girasol

Se realizaron reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol empleando como fuente de energía luz en el espectro visible. Las reacciones se llevaron a cabo en celdas de cuarzo, en un volumen total de 2.2 mL. Se emplearon como reactivos aceite de girasol y etanol (EtOH) (Cicarelli) con una relación molar de aceite a alcohol 1:20. Se realizaron experiencias variando el tiempo de iluminación de la muestra, entre 60 y 120 minutos. El porcentaje de catalizador empleado para realizar las experiencias fue del 10 %, con respecto a la masa de aceite.

Paralelamente a cada experiencia, se realizaron 3 pruebas de control para evaluar el efecto que la iluminación y el catalizador tienen sobre la conversión alcanzada. El primer control contuvo únicamente los reactivos y se mantuvo en la oscuridad, el segundo control estuvo constituido únicamente por reactivos y se sometió a iluminación y el tercer control, compuesto por reactivos y catalizador, permaneció en ausencia de irradiación.

Finalizadas las reacciones, la fase rica en alquilésteres fue purificada mediante evaporación del etanol y el rendimiento de la reacción fue calculado por pesado del producto, de acuerdo a un método descrito por otros autores [152] (**Ecuación 22**).

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{aceite}}} \cdot 100 \qquad \text{Ecuación 22}$$



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



CAPÍTULO III: Resultados y discusión

Para esta tesis se fabricaron y caracterizaron catalizadores heterogéneos ácidos para la síntesis de biodiesel y aplicaciones fototérmicas, utilizando diferentes precursores. Las etapas involucradas en el proceso se citan a continuación:

- Síntesis del material precursor
- Estudio de sus propiedades superficiales y morfológicas
- Funcionalización mediante sulfonación
- Determinación de grupos ácidos presentes en los materiales
- Estudio de la actividad catalítica en reacciones termoactivadas
- Estudio de la actividad catalítica en reacciones activadas fototérmicamente

III.1 Síntesis de nanopartículas de carbón por método de Stöber

Diferentes muestras de nanopartículas sintetizadas por medio del método de Stöber se obtuvieron manteniendo constantes ciertas condiciones de reacción, tales como: la relación molar F:R (2:1), una relación volumétrica EtOH/W de 0.3725 y una concentración de catalizador A de 0.0529 M; fijados estos parámetros, se varió únicamente la relación en masa R:A. Se denominaron RF-x a las nanopartículas de resina y CRF-x/T_p a las nanopartículas de carbón correspondientes, siendo x=R:A y T_p la temperatura de pirólisis.

En la **Tabla 1** se muestran las diferentes condiciones de síntesis de las muestras CRF-x/T_p sintetizadas a una temperatura de 30 °C.

Tabla 1: Condiciones de síntesis de nanopartículas de carbón CRF-x/T_p

Muestra	W [mL]	EtOH [mL]	A [mL]	R [g]	F [mL]	R:A
CRF-6/600	20.4	7.6	0.1	0.15	0.21	6
CRF-6/900	20.4	7.6	0.1	0.15	0.21	6
CRF-4/600	20.4	7.6	0.1	0.10	0.14	4
CRF-4/900	20.4	7.6	0.1	0.10	0.14	4
CRF-2/600	20.4	7.6	0.1	0.05	0.07	2
CRF-2/900	20.4	7.6	0.1	0.05	0.07	2

Además, se sintetizaron nanopartículas a partir de tanino-formaldehído con el objetivo de someterlas a idénticos tratamientos con fines comparativos y en búsqueda de un catalizador con mejor actividad catalítica. Como se mencionó en la **Sección II.1.1**, la relación masa de tanino a volumen de formaldehído (T:F) se mantuvo en 0.475 g/mL y las nanopartículas de resina obtenidas a partir de tanino/formaldehído y al carbón correspondiente se las denominó TF-x y CTF-x/T_p respectivamente, siendo x la relación en masa de precursor T a volumen de hidróxido de amonio y T_p la temperatura de pirólisis.

En la **Tabla 2** se resumen las diferentes condiciones de síntesis de las muestras CTF-x/T_p sintetizadas a una temperatura de 30 °C.

Tabla 2: Condiciones de síntesis de nanopartículas de carbón CTF-x/T_p

Muestra	W [mL]	EtOH [mL]	A [mL]	T [g]	F [mL]	T:A
CTF-6/600	20.4	7.6	0.1	0.60	1.68	6
CTF-6/900	20.4	7.6	0.1	0.60	1.68	6
CTF-1.5/600	20.4	7.6	0.1	0.15	0.84	1.5
CTF-1.5/900	20.4	7.6	0.1	0.15	0.84	1.5
CTF-1/600	20.4	7.6	0.1	0.10	0.21	1
CTF-1/900	20.4	7.6	0.1	0.10	0.21	1

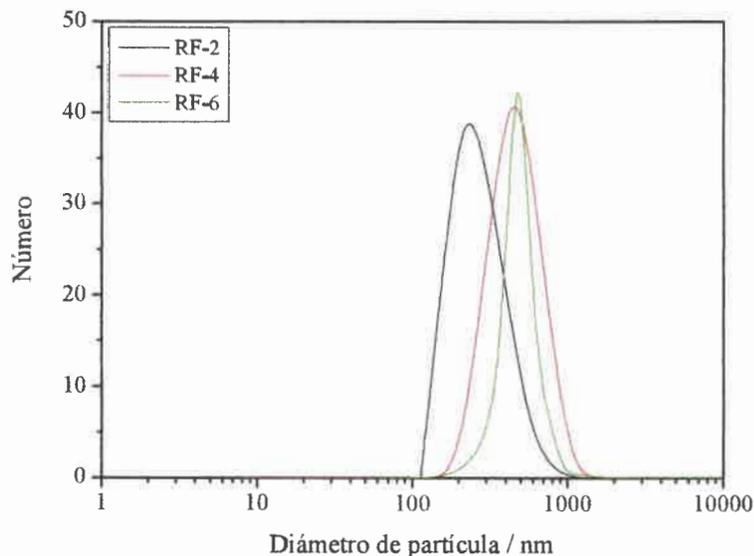
III.1.1 Caracterización por dispersión dinámica de luz de resinas RF-x y TF-x

Las resinas nanoparticuladas sintetizadas por la vía de Stöber fueron analizadas por dispersión dinámica de luz con el fin de caracterizar su distribución de tamaños. En la **Tabla 3** se exponen los diámetros de partícula, derivados del radio hidrodinámico, e índices de polidispersidad (PI) de las resinas poliméricas derivadas de ambos sistemas, RF y TF. Las medidas de dispersión dinámica de luz se realizaron sólo sobre las resinas precursoras de los carbones debido a que, en la zona de emisión del láser del equipo DLS, el carbón absorbe la radiación y, por lo tanto, no resulta confiable la medida sobre el material pirolisado.

Tabla 3: Diámetro de partícula (d_p) e índice de polidispersidad (PI) determinados por DLS para resinas poliméricas RF-x y TF-x

Muestra	RF-2	RF-4	RF-6	TF-1	TF-1.5	TF-6
d_p	270	490	520	20	35	65
PI	0.6	0.3	0.1	0.5	0.5	0.5

De este tipo de materiales RF-x, las resinas RF-6 son las que presentan menor índice de polidispersidad, mientras que dicho parámetro aumenta a menores tamaños, es decir, cuando la relación R:A disminuye. Se presume que esto se debe a que, para menores concentraciones de precursores, la nucleación de especies se da en un periodo de tiempo más largo, lo cual no favorece la nucleación homogénea y la consecuente monodispersión de tamaños. Para el caso de las resinas TF-x, cuyos tamaños son inferiores a los 100 nm, cabe apreciar que éstas poseen PI de 0.5 en todos los casos, sin presentar una correlación clara entre el valor de PI y d_p .

**Figura 22:** Distribución de tamaños obtenida por la técnica DLS para resinas RF-x

En la **Figura 22** se muestra la distribución de tamaño de partícula para los materiales sintetizados a partir de resorcinol y formaldehído. En ella es clara la diferencia en el ancho de la campana de distribución de d_p que existe entre los materiales RF-x, siendo la resina

polimérica RF-6 la cual presenta la distribución más estrecha, en concordancia con el valor de PI obtenido.

La **Figura 23**, por otra parte, muestra la distribución de tamaños para resinas de sistemas precursores tanino-formaldehído, dejando en clara evidencia el alto índice de polidispersidad que este tipo de materiales exhibe. Sin embargo, todas las resinas TF-x sintetizadas poseen un tamaño de partícula inferior a 100 nm, lo cual las convierte en potenciales materiales soporte para catalizadores en la nanoescala.

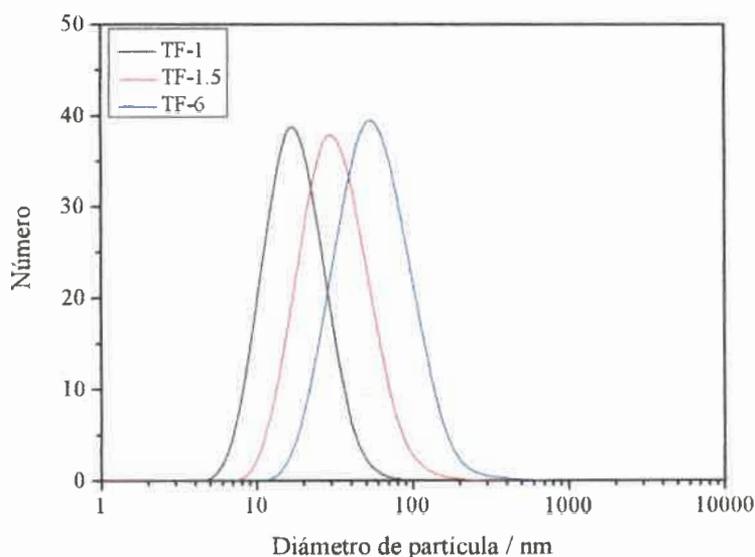


Figura 23: Distribución de tamaños obtenida por la técnica DLS para resinas TF-x

III.1.2 Caracterización microscópica por FE-SEM de CRF-x/T_p y CTF-x/T_p

Materiales de carbón derivados de sistemas precursores RF y TF fueron analizados por FE-SEM. En la **Figura 24** se exponen las micrografías obtenidas mediante esta técnica. Como puede observarse en las micrografías (a) y (b) correspondientes a CRF-6/600, el material presenta morfología esférica, con un rango de tamaños de partícula estrecho alrededor de los 550 nm. Estas propiedades determinadas por microscopía electrónica de barrido sustentan la información aportada por las mediciones de dispersión dinámica de luz, realizadas sobre las resinas de las cuales se derivan estos materiales de carbón. De igual forma, pueden observarse en la micrografía (c) estas propiedades para el material CRF-4,

que difiere del anterior en la concentración de precursores orgánicos, R y F, en el medio de reacción. Es por ello que el tamaño de partícula de este material es menor, ya que proviene de una mezcla de reacción de menor concentración. El tamaño promedio de partícula, en este último caso, oscila en los 450 nm. Resulta de mayor interés la micrografía (d), correspondiente a CTF-1. En dicha imagen puede observarse que las partículas son de mayor tamaño, superior a 1 μm , y que además parecen encontrarse aglomeradas. Si bien presentan morfología esférica, la superficie presenta una rugosidad que no se visualiza en materiales provenientes de sistemas RF. Por otra parte, es considerablemente mayor el tamaño al obtenido por DLS, cuyo valor informado previamente fue de 60 nm aproximadamente. La diferencia radica en que para realizar las medidas de dispersión dinámica de luz se centrifuga el producto de reacción y se analiza un sobrenadante, que en este caso resulta no ser representativo de la amplia dispersión de tamaños obtenida.

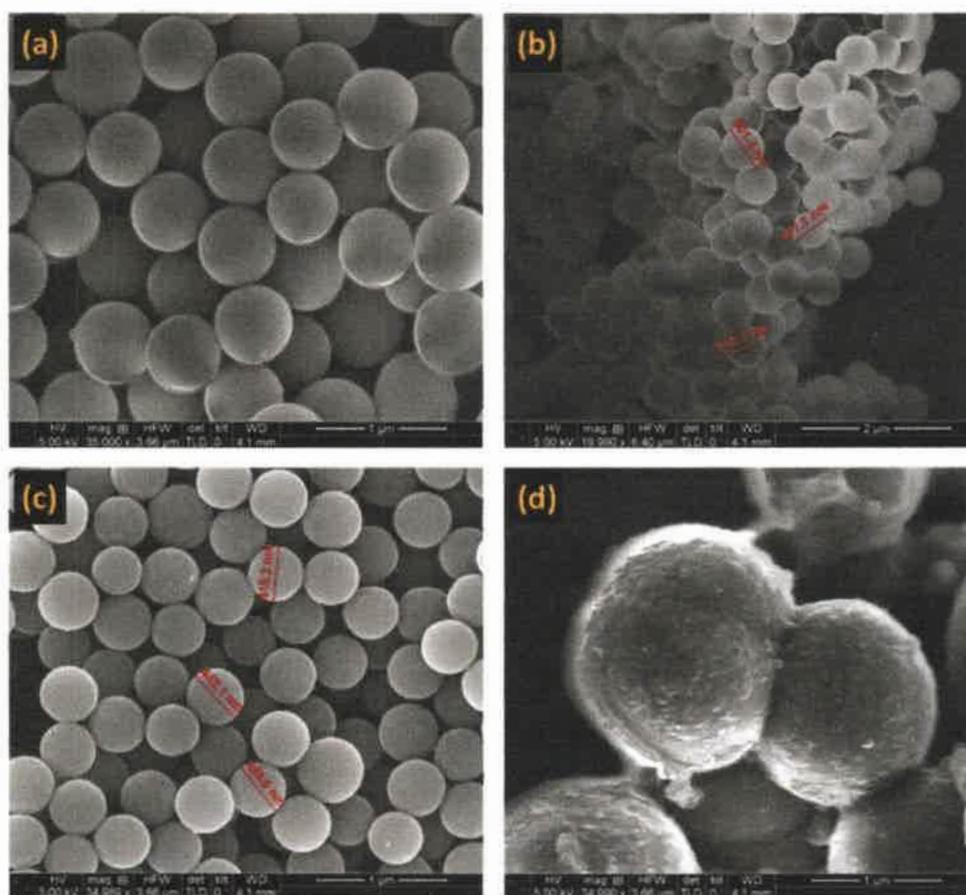


Figura 24: Micrografías FE-SEM de (a) y (b) CRF-6/600; (c) CRF-4/600; y (d) CTF-1/600

En base a lo expuesto, puede pensarse también en que las propiedades texturales de la superficie de las partículas tengan relación con la tendencia del material a continuar polimerizando hasta alcanzar la gelación. Se ha observado que las partículas RF-x pueden almacenarse en suspensión coloidal, aun sin ser separadas del medio de reacción, durante semanas, mientras que las resinas TF-x, al cabo de pocos días, comienzan a aglomerarse hasta gelificar.

III.1.3 Caracterización microscópica por TEM de CRF-x/T_p y CTF-x/T_p

Se realizaron, sobre los materiales de carbón sintetizados, medidas de microscopía electrónica de transmisión con el objeto de obtener información adicional acerca de su morfología. Los estudios por TEM confirman, en primer lugar, la morfología esférica de las nanopartículas sintetizadas por Stöber, mostrando las características superficiales y topológicas que ellas presentan. Se comprueba, entonces, que el proceso de pirólisis no ocasiona aglomeración o sinterización entre partículas del material polimérico. Por otro lado, las micrografías sirven para estimar un rango de valores de diámetro de partícula d_p para los materiales de carbón ya que, como fue mencionado en la **Sección III.1.1** del presente libro, estos valores no pueden ser determinados por la técnica DLS, empleada sólo para las resinas precursoras.

En la **Figura 25** se muestra una micrografía del material CRF-6/600 obtenida en un equipo TEM-EDX a 200 keV; en ella puede observarse claramente que la morfología de las nanopartículas es del tipo esférica, característica que le confiere a las medidas de tamaño por DLS una mayor confiabilidad debido a que el software acoplado a dicho equipamiento realiza el cálculo de d_p presuponiendo una morfología esférica del material objeto de estudio. Además, puede a simple vista notarse que existe una cierta distribución de tamaños de partícula, ya que no todas presentan igual diámetro: el rango se encuentra comprendido entre 400 y 800 nm, siendo el tamaño representativo de la distribución 450 nm. Teniendo en cuenta que la resina de la cual este carbón proviene presenta un d_p alrededor de 520 nm, determinado por DLS, la reducción en esta dimensión durante la pirólisis puede considerarse aproximada al 14 %, con una consecuente disminución tanto del área superficial externa como del volumen de las nanoesferas de aproximadamente un 25 y 35 %, respectivamente.

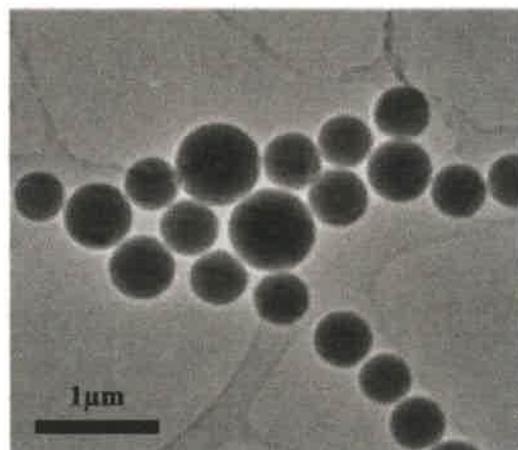


Figura 25: Micrografía TEM de CRF-6/600 - TEM-EDX a 200 keV

Otro dato importante obtenido a partir de estas medidas se refiere a las características superficiales: las nanoesferas de CRF-6 presentan porosidad prácticamente nula, como se puede observar en la **Figura 26**.

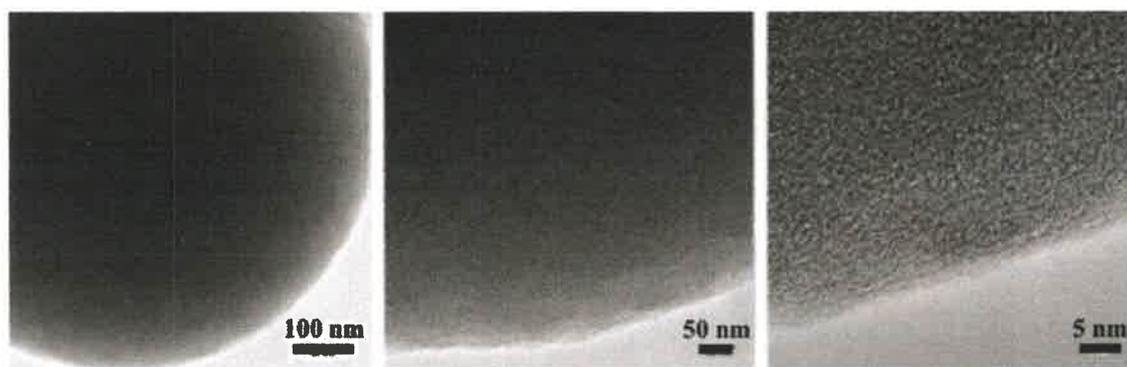


Figura 26: Micrografías TEM de una partícula de CRF-6/600 - TEM-EDX a 200 keV

De este estudio por TEM se desprende también que las partículas sintetizadas podrían ser huecas o bien presentar una densidad muy inferior en el centro en comparación con la corteza de las mismas, como lo sugiere un perfil de densidad hacia el centro mostrado en la **Figura 27**. Esto podría estar arrojando luz al análisis del mecanismo de síntesis que siguen los reactivos durante la síntesis de Stöber: una nucleación y crecimiento versus un mecanismo micelar, como sugieren algunos autores que han estudiado esta síntesis [75].

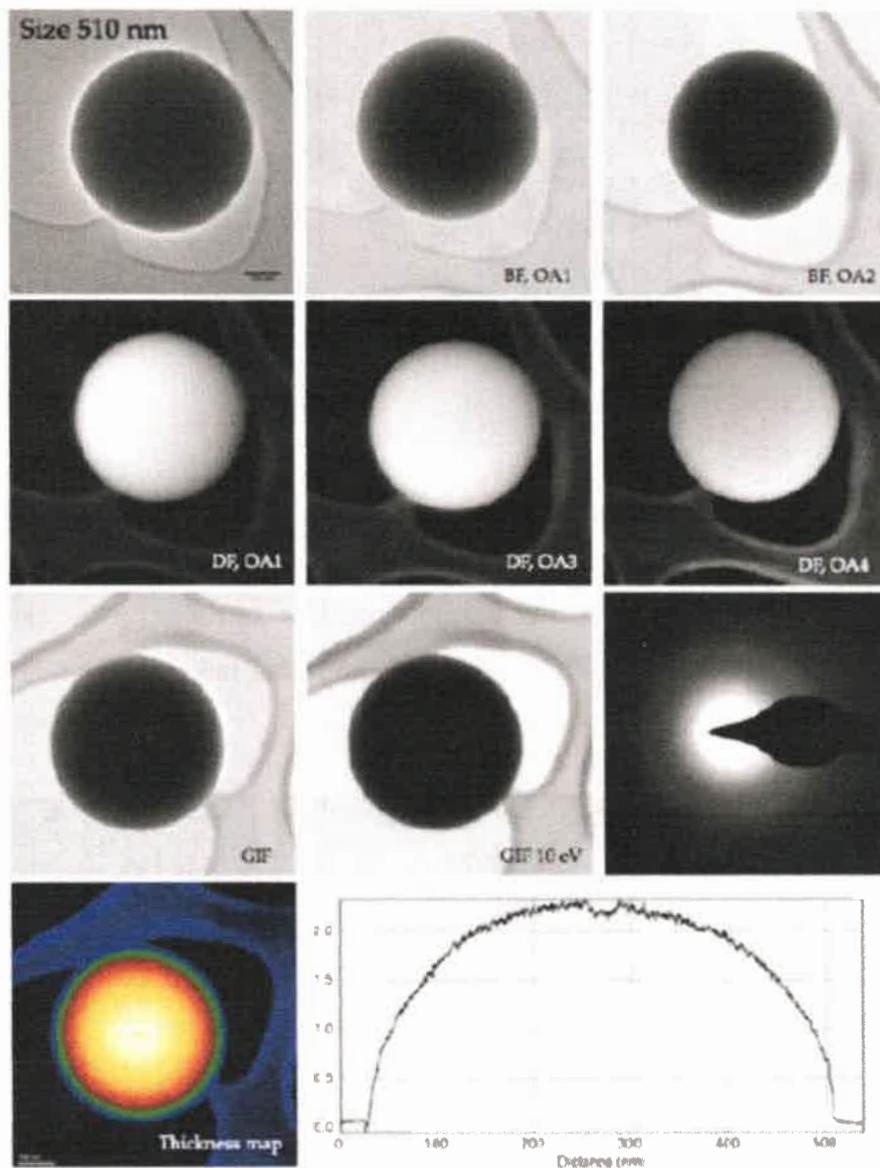


Figura 27: Micrografías TEM de una partícula de CRF-6/600 - Mapa de densidad radial

Una muestra de CRF-4/600 fue analizada por TEM con corrección de aberración, con una potencia del haz de electrones de 300 keV. Las micrografías obtenidas en este estudio se muestran en la **Figura 28**. En dichas micrografías, puede observarse nuevamente una morfología esférica y una superficie lisa de porosidad inexistente. También puede deducirse a simple vista que la distribución de tamaños para este material es algo más ancha que la correspondiente a CRF-6/600; esto se encuentra en perfecta concordancia con la diferencia

de PI obtenida por DLS para RF-4/600 y RF-6/600: 0.3 vs 0.1, aun teniendo ambos materiales valores cercanos de d_p (480 y 520 nm, respectivamente).

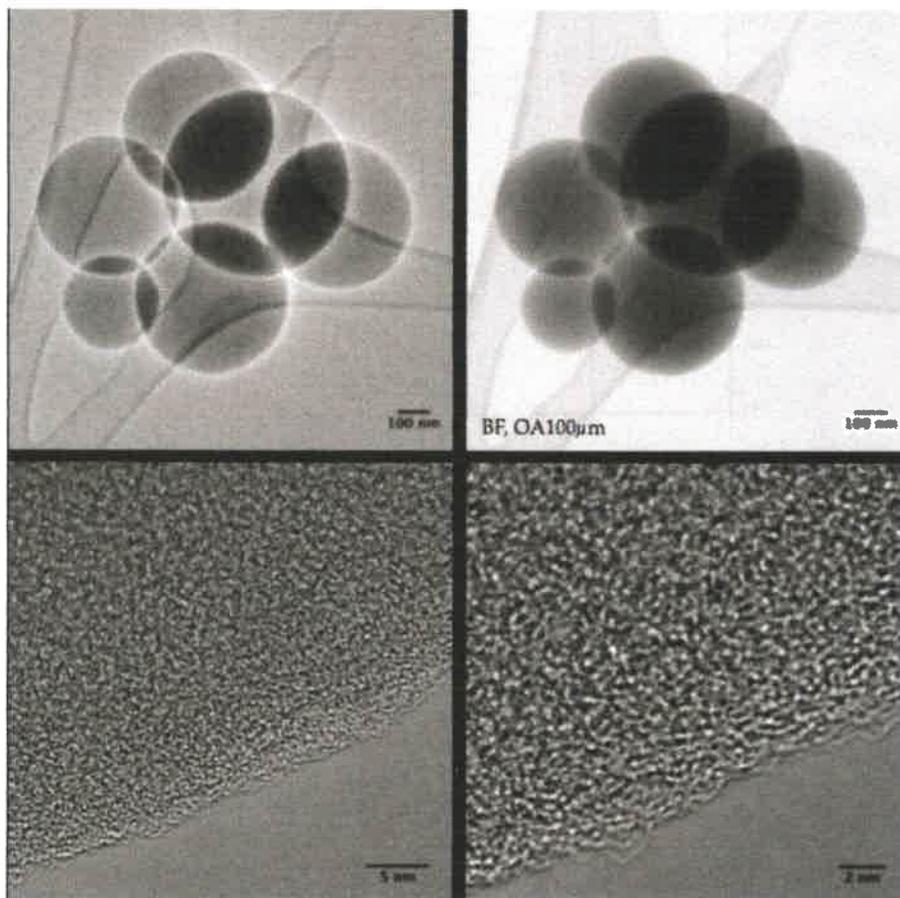


Figura 28: Micrografías TEM de CRF-4/600 - TEM con corrección de aberración - 300 keV

III.1.4 Voltametría cíclica de CRF-x/T_p y CTF-x/T_p

Para determinar la capacitancia específica de los materiales CRF-x/600 sintetizados se usó la voltametría cíclica como técnica de caracterización. Las velocidades de barrido empleadas durante las mediciones fueron: 2, 5, 10, 20 y 50 mV/s, para cada una de las muestras analizadas. Para los análisis, se realizó una deposición de 10 μ l de tinta de carbón sobre el electrodo de carbón vítreo. Las respuestas electroquímicas obtenidas para la tinta de CRF-6/600 a diferentes velocidades de barrido se muestran en la **Figura 29**. Se realizaron medidas de voltametría cíclica, además, para materiales CTF-x/600, de idéntica forma que para las muestras anteriores; las respuestas obtenidas para CTF-1/600, CTF-1.5/600 y CTF-6/600 se muestran en las gráficas de las **Figuras 30, 31 y 32**, respectivamente.

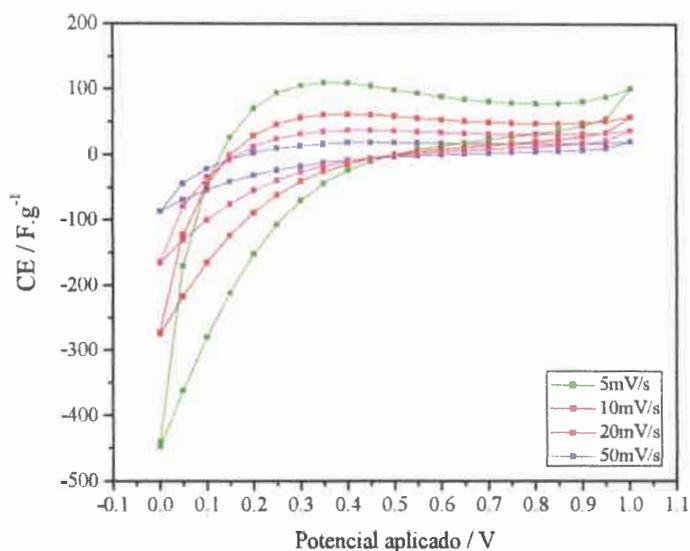


Figura 29: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CRF-6/600 Electrodo de trabajo: tinta de carbón CRF-6/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino

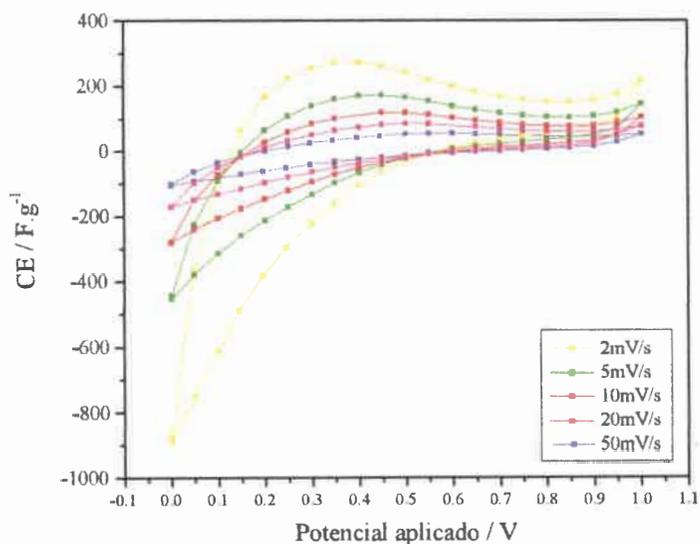


Figura 30: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CTF-1/600 Electrodo de trabajo: tinta de carbón CTF-1/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino

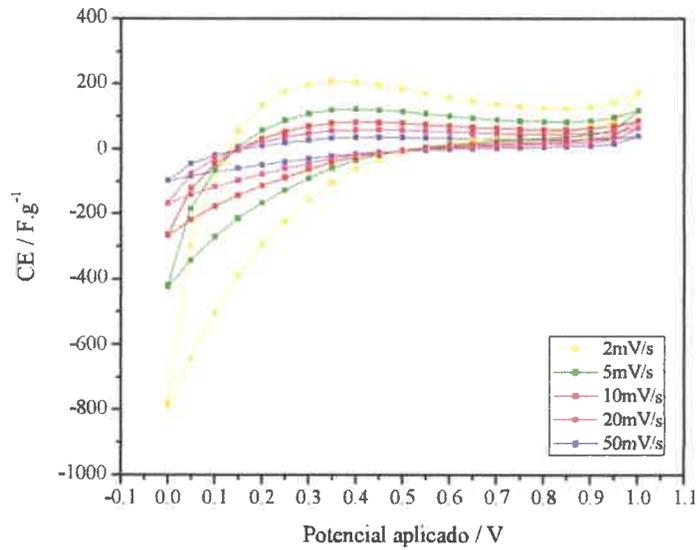


Figura 31: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CTF-1.5/600 - Electrodo de trabajo: tinta de carbón CTF-1.5/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino

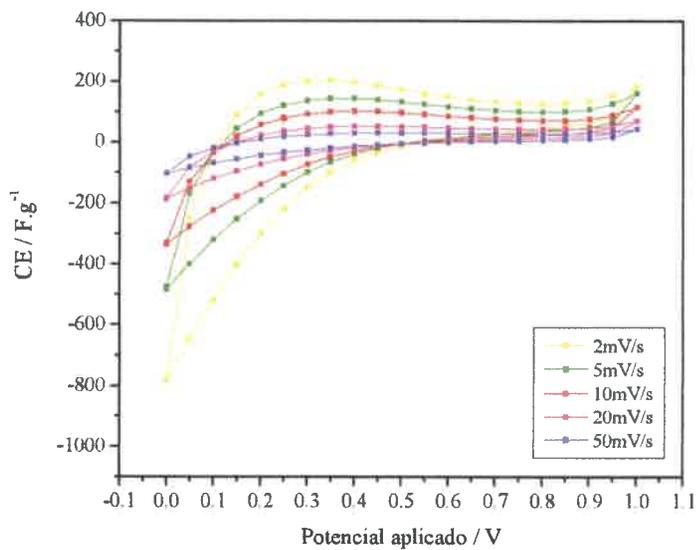


Figura 32: Capacitancia específica por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de CTF-6/600 Electrodo de trabajo: tinta de carbón CTF-6/600 sobre carbón vítreo - Electrodo de referencia: Ag/ClAg - Contraelectrodo: malla de platino

A partir de los voltagramas, es posible calcular la capacitancia específica empleando la **Ecuación 1**, tal como se describió en la **Sección II.3.3** de este libro. Los valores de CE para cada uno de los materiales analizados, obtenidos a una velocidad de barrido de 2 mV/s, se encuentran representados de manera gráfica en la **Figura 33** con el fin de visualizar mejor las diferencias en CE que existen entre los materiales.

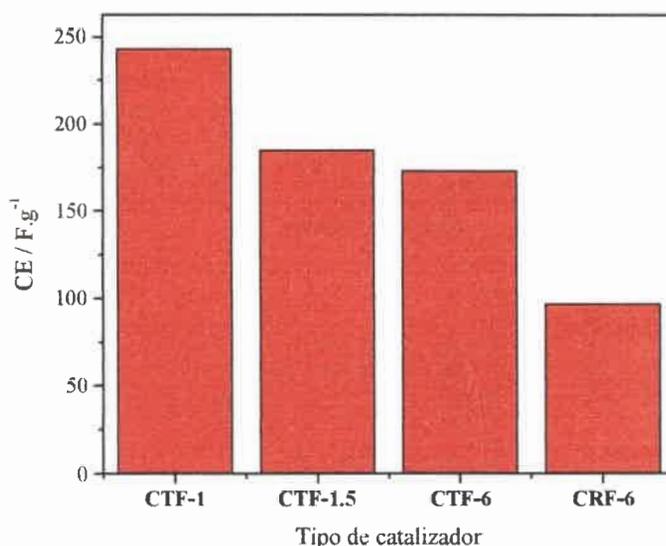


Figura 33: Capacitancias específicas (CE) de diferentes carbones: CRF-6/600, CTF-1/600, CTF-1.5/600 y CTF-6/600, obtenidas a una velocidad de barrido $v_b = 2$ mV/s

Se puede concluir que todos los voltagramas presentan un comportamiento capacitivo. No se observa en ellos ningún pico relacionado con reacciones redox y los ciclos son simétricos y reversibles. El comportamiento es similar en todos las nanopartículas sintetizadas, a mayor velocidad de barrido se produce una disminución de la capacidad específica. Los valores de CE y el hecho que disminuyan con la velocidad de barrido podrían indicar que las nanopartículas presentan cierta porosidad, porque el área externa de las nanopartículas implicaría una capacidad específica menor y esta sería menos impedida a altas velocidades de barrido porque el área externa está expuesta. De los estudios derivados de microscopía SEM y TEM se ha comprobado que esa suposición no es cierta, ya que se observa una superficie lisa sin alta porosidad desarrollada por el material. El hecho de que CE disminuya con el aumento de v_b , y de manera más marcadas en materiales CTF-x, puede estar

relacionado a la formación de aglomerados con espacio interpartícula que hace las veces de macroporo, ocasionando impedimentos en la capacidad específica a velocidades de barrido altas.

III.1.5 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Se realizaron mediciones de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para poder caracterizar las propiedades texturales de carbones y resinas, tanto de sistemas precursores RF como TF. De esta forma se pudo conocer, además, qué efectos tiene el ciclo de pirólisis sobre la estructura de la resina.

III.1.5.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de RF-x y CRF-x/T_p

En la **Figura 34** se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de RF-6 y CRF-6/600.

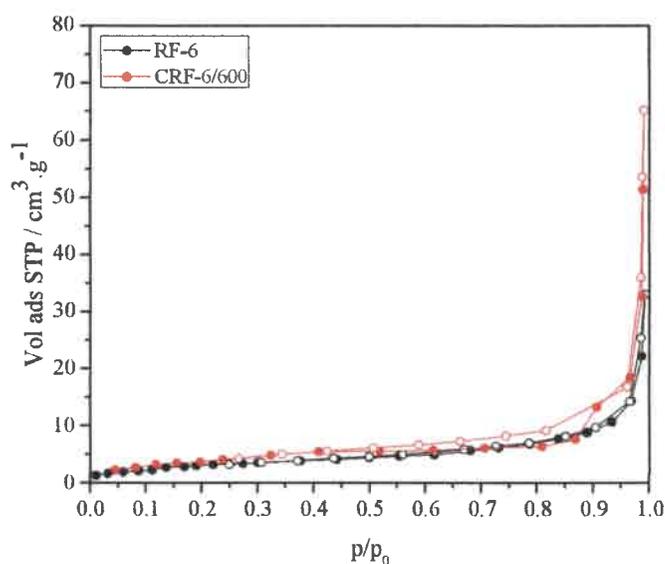


Figura 34: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de RF-6 y CRF-6/600

De la observación de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la **Figura 34** es posible asegurar que las isotermas son del tipo II y, por lo tanto, estamos en presencia de materiales no porosos. Existe en el análisis una adsorción física en multicapa y una ausencia total de histéresis en el ciclo de adsorción-desorción, por lo que el proceso es totalmente

reversible. Esto se da para ambos materiales analizados, resina y carbón, por lo cual se puede concluir que el proceso de pirólisis no modifica la estructura porosa del material.

Los resultados obtenidos del análisis por adsorción-desorción de nitrógeno de RF-6 y CRF-6/600, aplicando la teoría BET y teoría del funcional de la densidad DFT para los cálculos, se resumen en la **Tabla 4**.

Tabla 4: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para RF-6 y CRF-6/600

Muestra	A_{BET}^a (m^2/g)	V_{micro}^b (cm^3/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	V_{total}^b (cm^3/g)	D_{poro}^c (nm)
RF-6	11.70	0.004	0.047	0.051	1.5
CRF-6/600	15.13	0.007	0.094	0.101	2.7

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b determinado por medio del software ASiQwin, ^c determinado por DFT.

Como se puede observar en la **Tabla 4**, las muestras analizadas exhiben muy baja área superficial, lo cual concuerda con la observación, a partir de sus isothermas, que se trata de materiales no porosos con una baja microporosidad. Comparando los materiales RF-6 y CRF-6/600, puede verse que la pirólisis ocasiona un aumento del área superficial asociado a una disminución del tamaño de partícula y disminución de la densidad del material. Si bien el software usado arroja valores de diámetro de poro (D_{poro}), éstos se encuentran por debajo del límite de confiabilidad del equipo utilizado, por lo cual no son representativos de las propiedades texturales de los materiales analizados.

III.1.5.2 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de TF-x y CTF-x/ T_p

En la **Figura 35** se exponen las isothermas de adsorción de nitrógeno de TF-1 y CTF-1/600. Al igual que en el caso de materiales RF, de las gráficas se deduce que las isothermas son del tipo II y, por lo tanto, estamos en presencia de materiales no porosos. No existe en ninguno de los análisis un ciclo de histéresis en la adsorción-desorción, lo cual indica que el proceso es reversible. Consiguientemente se puede concluir que los procesos de pirólisis no modifican la estructura porosa del material.

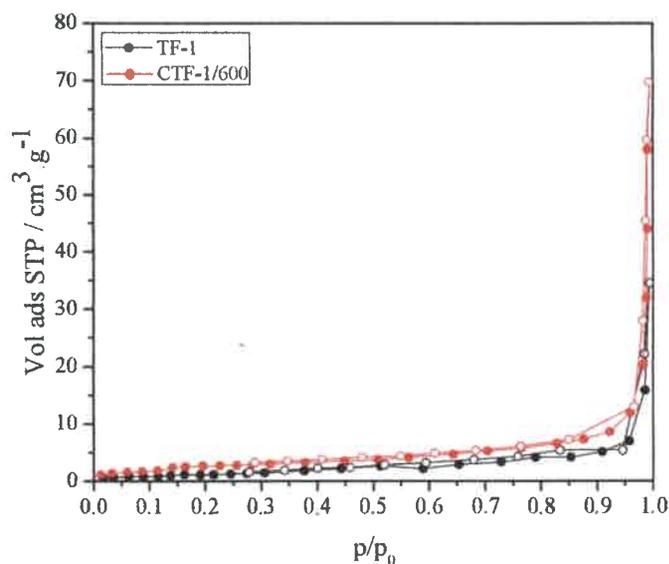


Figura 35: Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de TF-1 y CTF-1/600

Los resultados obtenidos del análisis por adsorción-desorción de nitrógeno, aplicando la teoría BET y teoría del funcional de la densidad DFT para los cálculos, para los materiales TF-1 y CTF-1/600 se resumen en la **Tabla 5**.

Tabla 5: Resultados obtenidos del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para TF-1 y CTF-1/600

Muestra	A_{BET}^a (m^2/g)	V_{micro}^b (cm^3/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	V_{total}^b (cm^3/g)	D_{poro}^c (nm)
TF-1	3.38	0.002	0.051	0.053	2.8
CTF-1/600	9.43	0.003	0.105	0.108	2.8

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b determinado por medio del software ASiQwin, ^c determinado por DFT.

En la **Tabla 5** puede verse que las muestras TF analizadas, al igual que las provenientes de sistemas RF, exhiben muy baja área superficial en concordancia con lo observado a partir de sus isotermas de adsorción-desorción, ya que se trata de materiales no porosos. Haciendo una comparación de los materiales TF-1 y CTF-1/600, se ve claramente que la pirólisis provoca un aumento en el valor de A_{BET} , asociado a una disminución del tamaño de partícula



y disminución de la densidad del material. En el caso de resinas TF-x, sin embargo, el aumento de A_{BET} es de aproximadamente un 200 %, frente a un 30 % en el caso de RF-6. Se presume que esta mayor diferencia puede estar relacionada con la separación de partículas aglomeradas durante el ciclo de pirólisis.

Se concluye de estos análisis que las partículas sintetizadas por el método de Stöber constituyen materiales no porosos o de muy baja porosidad, cuya área superficial accesible está dada, básicamente, por el tamaño de partícula.

III.1.6 Conclusiones

Se demostró que es posible la síntesis de nanopartículas de resinas poliméricas por extensión del método de Stöber, desarrollado para silicatos, a partir de dos sistemas precursores orgánicos: resorcinol-formaldehído y taninos-formaldehído. Las técnicas microscópicas SEM y TEM permitieron conocer la morfología esférica del material y mediante la técnica DLS fue posible conocer el diámetro y dispersión de tamaños para los materiales sintetizados. La utilización de VC e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno confirmaron que los materiales sintetizados no presentan mesoporosidad y que el área superficial, calculada por la teoría BET, está dada básicamente por el área expuesta, es decir, determinada por el d_p . Por medio de las isothermas y de los análisis por TEM se puede afirmar que el ciclo de pirólisis no ocasiona cambios en la porosidad y morfología del material.

III.2 Sulfonación de nanopartículas

Las partículas de resina poliméricas y los carbones derivados de su pirólisis, caracterizados en la **Sección II.1**, fueron funcionalizados mediante dos vías de sulfonación según lo descrito en el **Capítulo II, Sección II.1.3**.

Luego de realizar la sulfonación de los materiales enumerados previamente, se verificó el anclaje de los grupos sulfónicos a la superficie del carbón mediante espectroscopía FTIR. El contenido de grupos sulfónicos en los catalizadores sintetizados se determinó por titulación potenciométrica. Por otro lado, la técnica fue validada mediante análisis termogravimétrico TGA y análisis composicional por EDX.

III.2.1 Espectroscopía FTIR de CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80

Mediante espectroscopía FTIR fue verificada la unión covalente de los grupos sulfónicos a la superficie de los materiales funcionalizados. Se escogieron a los materiales CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80 como representativos del conjunto de carbones sintetizados para ejemplificar los resultados obtenidos. Los espectros obtenidos para los materiales mencionados se muestran en la **Figura 36**. Si bien los espectros FTIR fueron tomados entre 4000 y 500 cm⁻¹, en la figura se muestra sólo la región correspondiente a la huella digital de los materiales y se señalan las principales bandas de absorción presentes.

En las gráficas de la **Figura 36** puede observarse que el espectro infrarrojo del carbón sulfonado presenta bandas que no se encuentran en el espectro del carbón sin sulfonar. A 1068 cm⁻¹, el material CRF-6/600/H₂SO₄/80 presenta una banda atribuida al estiramiento -SO₃H del grupo sulfónico. Además, se ven de forma clara bandas atribuibles al estiramiento S=O en 1015 y estiramientos simétricos y asimétricos de O=S=O a 1176 cm⁻¹ y 1287 cm⁻¹, respectivamente. En 615 cm⁻¹ y 675 cm⁻¹ pueden distinguirse bandas de flexión correspondientes a -S-O- y -S-OH. También, se observa una banda a 580 cm⁻¹ que es asignada al estiramiento C-S [153].

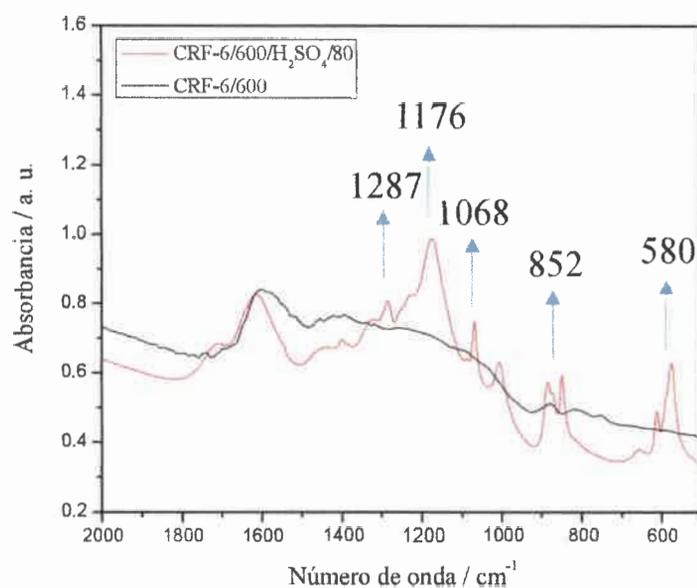


Figura 36: Espectros FTIR de CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80 en la región 2000 a 500 cm⁻¹

Las bandas observadas que evidencian el anclaje de los grupos sulfónicos se resumen en la **Tabla 6**.

Tabla 6: Bandas de absorción presentes en el espectro infrarrojo de carbón sulfonado CRF-6/600/H₂SO₄/80

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Vibración	Grupo Funcional	
1322	Media	Estiramiento	R – SO ₂ – R	Asimétrico
1287	Media	Estiramiento	O = S = O	Asimétrico
1176	Fuerte	Estiramiento	O = S = O	Simétrico
1070	Media	Estiramiento	– SO ₃ H	
1015	Media	Estiramiento	S = O	
852	Media	Estiramiento	– C – S –	Aromático
675	Débil	Flexión	– S – O –	Sulfónico
615	Media	Flexión	– S – OH	Sulfónico
580	Media	Estiramiento	C – S	Sulfónico

La totalidad de los materiales CRF-x/T_p/H₂SO₄/80, CTF-x/T_p/H₂SO₄/80, CRF-x/T_p/SD y CRF-x/T_p/SD mostraron espectros IR similares al exhibido por CRF-6/600/H₂SO₄/80 (**Figura 36**). De los espectros obtenidos y las bandas enumeradas en la **Tabla 6** se puede afirmar que los grupos sulfónicos se encuentran anclados covalentemente a la estructura del carbón.

III.2.2 Determinación de n_{GS} mediante titulación potenciométrica

Una vez comprobada la funcionalización efectiva de los materiales se procedió a la determinación del contenido de grupos sulfónicos mediante titulación potenciométrica ácido-base. La aplicación de esta técnica se efectuó tanto sobre las resinas como sobre los carbones derivados de las mismas, luego de la sulfonación ya sea directa, con ácido sulfúrico como agente sulfonante, o mediada por sales de diazonio.

Una vez determinado el contenido de grupos sulfónicos en cada material, se analizó la influencia que diferentes variables tienen sobre el valor de n_{GS}; dichas variables fueron el método de sulfonación empleado y la T_p aplicada en el ciclo de carbonización de las resinas.

III.2.2.1 Influencia del sistema precursor y método de sulfonación en n_{GS}

Se efectuaron medidas de n_{GS} para carbones y resinas RF y TF sulfonadas por los métodos descritos en la **Sección II.3.8**.

En la **Figura 37** se presentan las curvas de titulación obtenidas para resinas sulfonadas provenientes de sistemas RF y TF, funcionalizadas mediante las técnicas de sulfonación directa con H₂SO₄ (materiales RF-6/H₂SO₄/50 y TF-1/H₂SO₄/50) y por sales de diazonio (materiales RF-6/SD y TF-1/SD), empleando como titulante para la determinación de grupos ácidos una solución básica de hidróxido de sodio con una concentración igual 0.05 M.

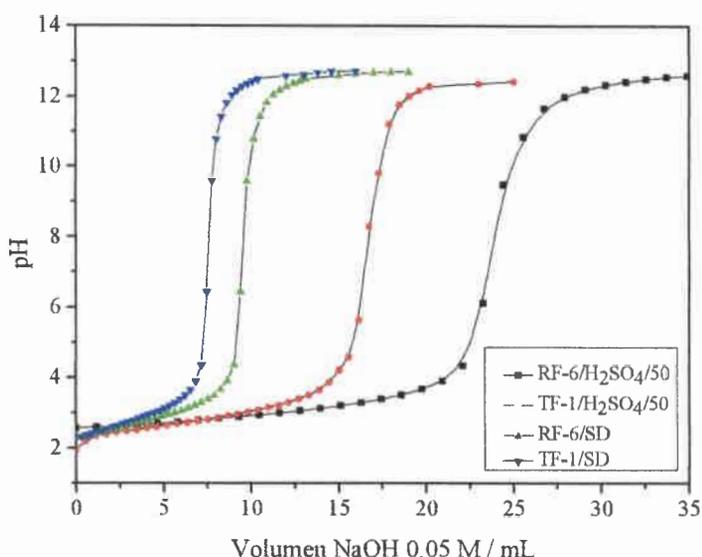


Figura 37: Curvas de titulación potenciométrica con NaOH 0.05 M para resinas sulfonadas RF-6/H₂SO₄/50, TF-1/H₂SO₄/50, RF-6/SD y TF-1/SD - Determinación de n_{GS}

Como se puede apreciar en la **Figura 37**, el volumen de titulante necesario para alcanzar el punto equivalente y, por lo tanto, el grado de sulfonación es menor cuando las resinas se sulfonan mediante sales de diazonio. Esto ocurre tanto para sistemas precursores que incluyen resorcinol, como para aquellos en los que el tanino forma parte del mismo. Por otra parte, el nivel de sulfonación también varía de un sistema precursor a otro: es mayor para el caso de resinas provenientes de sistemas de reacción RF. Si bien los resultados expresados en la gráfica representan únicamente a valores de TF-1 y RF-6, esto es así porque estos catalizadores resultaron los de mayor cantidad de grupos funcionales activos en su superficie en comparación con otros catalizadores TF-x y RF-x, respectivamente. Sin embargo, la tendencia se observó para todas las resinas funcionalizadas por ambos métodos, tal como se puede ver en la **Tabla 7**, donde se encuentran expresados los valores de n_{GS} para todas las resinas sulfonadas.

Tabla 7: Contenido de grupos sulfónicos por titulación potenciométrica ácido-base con NaOH 0.05 M para resinas sulfonadas RF-x/H₂SO₄/50, RF-x/SD, TF-x/H₂SO₄/50 y TF-x/SD

Catalizador	n _{GS} [mmol/g]
RF-6/H ₂ SO ₄ /50	11.83
RF-6/SD	4.75
RF-4/H ₂ SO ₄ /50	11.77
RF-4/SD	4.81
TF-1/H ₂ SO ₄ /50	8.33
TF-1/SD	3.75
TF-1.5/H ₂ SO ₄ /50	7.92
TF-1.5/SD	3.66
TF-6/H ₂ SO ₄ /50	7.90
TF-6/SD	3.67

En la **Figura 38** se presentan las curvas de titulación obtenidas para carbones sulfonados vía ácido sulfúrico (CRF-6/600/H₂SO₄/80 y CTF-1/600/H₂SO₄/80) y mediante sales de diazonio (CRF-6/600/SD y CTF-1/600/SD). De forma similar a lo que ocurre con las resinas, para los materiales de carbón se observa que el volumen de titulante usado y, por ende, el grado de sulfonación es menor cuando se utilizan sales de diazonio como agentes sulfonantes. El efecto del precursor, observado para los materiales pirolisados previo a la sulfonación, es el mismo que el determinado para las resinas: el nivel de sulfonación resulta mayor cuando el material proviene de sistemas de reacción RF; esto posiblemente está relacionado con la estructura del material, a diferencias en porosidad y textura superficial, grupos expuestos en los materiales de partida, etc. Como se observó en la **Sección III.1.4**, los materiales TF-x tienden a aglomerarse, por lo cual es posible que el área expuesta en el momento de la funcionalización se encuentre parcialmente obstruida por otras partículas circundantes. Por otro lado, los taninos poseen en su estructura grupos -COR en abundancia, los cuales constituyen grupos desactivantes en la sustitución electrofílica aromática, mecanismo seguido por la sulfonación con ácido sulfúrico; esto puede traer aparejada, entonces, una disminución en el grado de sulfonación que estos materiales TF-x y CTF-x presentan en relación con los RF-x y CRF-x, respectivamente.

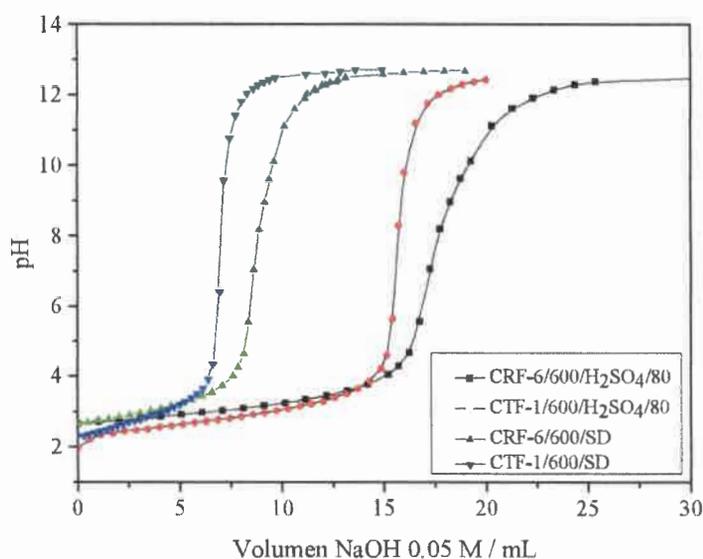


Figura 38: Curvas de titulación potenciométrica con NaOH 0.05 M para carbonos sulfonados CRF-6/600/SD, CTF-1/600/SD, CRF-6/600/H₂SO₄/80 y CTF-1/600/H₂SO₄/80 - Determinación de n_{GS}

En la **Tabla 8** se encuentran tabulados los valores de n_{GS} obtenidos para las nanopartículas de carbón CRF-x/600/SD y CTF-x/600/SD; en ella se corrobora que en todos los casos el contenido de grupos sulfónicos resulta menor cuando la vía de sulfonación involucra sales de diazonio, para un precursor dado. Por otra parte, los materiales CRF-x alcanzan valores de n_{GS} que, en la mayoría de los casos, son superiores a los asequibles por los catalizadores CTF-x, por ambas vías de sulfonación.

Una observación importante se desprende de la comparación entre las **Tablas 7 y 8**: el contenido de grupos sulfónicos es considerablemente mayor para las muestras de resina en referencia a los carbonos derivados de las mismas. Esto resulta razonable teniendo en cuenta que la efectividad de la sulfonación electrofílica debería ser mayor en anillos fenólicos (resina) que en anillos bencénicos de grafeno (carbón). Los resultados además indican que los catalizadores RF-6/H₂SO₄/50 y CRF-6/600/H₂SO₄/80 tienen el mayor contenido de grupos sulfónicos, por lo cual los precursores RF resultan, potencialmente, mejores para la obtención de materiales de carbón funcionalizados con grupos sulfónicos. Por otro lado, la técnica de sulfonación más adecuada y que produce mayor grado de sulfonación es la que se realiza con ácido sulfúrico concentrado y calentamiento a reflujo.

Tabla 8: Contenido de grupos sulfónicos por titulación potenciométrica ácido-base con NaOH 0.05 M para carbones sulfonados CRF-x/600/H₂SO₄/80, CRF-x/600/SD, CTF-x/600/H₂SO₄/80 y CTF-x/600/SD

Catalizador	n _{GS} [mmol/g]
CRF-6/600/H₂SO₄/80	8.99
CRF-6/600/SD	4.28
CRF-4/600/H₂SO₄/80	7.03
CRF-4/600/SD	4.10
CTF-1/600/H₂SO₄/80	7.62
CTF-1/600/SD	3.51
CTF-1.5/600/H₂SO₄/80	7.11
CTF-1.5/600/SD	3.48
CTF-6/600/H₂SO₄/80	6.95
CTF-6/600/SD	3.39

Es importante destacar que, en todos los casos, el contenido grupos ácidos encontrado para los materiales sintetizados durante esta tesis resulta mayor que el que presentan materiales comúnmente empleados como catalizadores para esterificación, incluyendo catalizadores comerciales como resinas de intercambio: Amberlite IR-120 (4.6 mmol/g), Nafion 117 (0.9 mmol/g), o carbón sulfonado (Starbons-300-H₂SO₄-15, 1.1 mmol/g) [154]. Los valores de n_{GS} son mayores para el caso de los catalizadores RF-6/H₂SO₄/50 y CRF-6/600/H₂SO₄/80. El hecho de exhibir un mayor contenido de grupos sulfónicos, convierte a los materiales con una relación R:A de 6 en los mejores candidatos a catalizadores para la esterificación de Fischer.

III.2.2.2 Influencia de la temperatura de pirólisis de resinas sobre n_{GS}

El contenido de grupos sulfónicos n_{GS} de materiales carbón obtenidos por dos ciclos de pirólisis diferentes fue evaluado mediante titulación potenciométrica, con el fin de determinar si esta variable tiene efecto sobre el grado de funcionalización final alcanzado. La motivación de este análisis subyace en el hecho de que el ciclo de calentamiento y temperatura final en la pirólisis tiene efectos directos sobre la estructura grafitica del carbón obtenido y el número de grupos oxigenados remanentes en la superficie del mismo. Las

diferencias estructurales pueden ocasionar, entonces, diferencias en los grados de anclaje de grupos sulfónicos y estabilización de los mismos. En la **Figura 39** se encuentran graficados dos ciclos de pirólisis empleados para realizar este análisis.

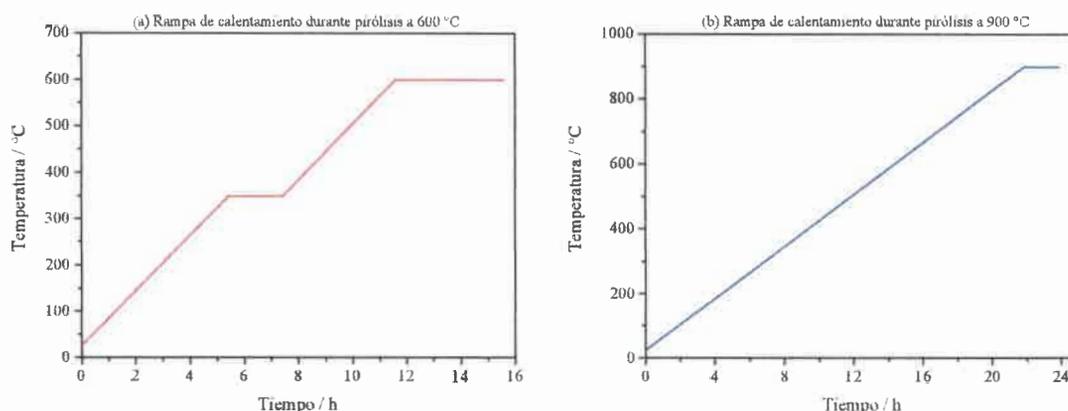


Figura 39: Rampas de calentamiento empleadas para carbonizar resinas obtenidas por el método de Stöber (a) Ciclo de pirólisis a 600 °C; (b) Ciclo de pirólisis a 900 °C

En la **Tabla 9** se exponen los contenidos de grupos sulfónicos obtenidos por titulación potenciométrica ácido-base para materiales de carbón sulfonados, obtenidos por ambos ciclos de pirólisis y sulfonados a reflujo con H_2SO_4 ; se incluyen en dicha tabla, además, los valores de n_{GS} correspondientes a las resinas precursoras, también funcionalizadas por la misma vía. En base a los resultados allí tabulados, puede decirse que la temperatura de calcinación no tiene una influencia significativa en el posterior rendimiento de la sulfonación. Los valores obtenidos de n_{GS} en carbones derivados de una pirólisis a 900 °C son muy próximos a aquellos que se obtienen para carbones pirolizados a 600 °C, aunque, en la mayoría de los casos, resultan algo menor. La mayor diferencia es de un 13 % y se da entre los materiales CRF-6/600/ H_2SO_4 /80 y CRF-6/900/ H_2SO_4 /80. Este aumento resulta bajo si se tiene en cuenta el aumento energético y el tiempo invertido al pasar de un ciclo de pirólisis a otro.

El contraste observado puede deberse a la desigual estructura del carbón que se alcanza a diferentes temperaturas de calcinación del material. Cuando el tratamiento térmico se realiza a mayor temperatura, la carbonización del material es más completa, por lo cual el material posee menos anillos fenólicos, característicos de la resina, y más anillos bencénicos de

grafeno. La efectividad de la sulfonación electrofílica es mayor en anillos fenólicos, por lo cual los materiales con menor grado de carbonización presentan mayor grado de sulfonación.

Tabla 9: Contenido de grupos sulfónicos obtenidos por titulación potenciométrica para resinas sulfonadas del tipo RF-x/H₂SO₄/50 y TF-x/H₂SO₄/50, y carbones sulfonados del tipo CRF-x/600/H₂SO₄/80 y CRF-x/900/H₂SO₄/80

Catalizador	Temperatura de calcinación [°C]	n _{GS} [mmol/g]
RF-6/H ₂ SO ₄ /50	-	11.83
CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	600	8.99
CRF-6/900/H ₂ SO ₄ /80	900	7.83
RF-4/H ₂ SO ₄ /50	-	11.77
CRF-4/600/H ₂ SO ₄ /80	600	7.03
CRF-4/900/H ₂ SO ₄ /80	900	7.11
TF-1/H ₂ SO ₄ /50	-	8.33
CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80	600	7.62
CTF-1/900/H ₂ SO ₄ /80	900	7.20
TF-1.5/H ₂ SO ₄ /50	-	7.92
CTF-1.5/600/H ₂ SO ₄ /80	600	7.11
CTF-1.5/900/H ₂ SO ₄ /80	900	7.24
TF-6/H ₂ SO ₄ /50	-	7.90
CTF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	600	6.95
CTF-6/900/H ₂ SO ₄ /80	900	6.72

II.2.3 Determinación de n_{GS} mediante TGA

Los resultados obtenidos por titulación potenciométrica de grupos sulfónicos para los materiales CRF-6/600/H₂SO₄/80 y CRF-6/900/H₂SO₄/80 fueron cotejados con medidas termogravimétricas.

Para el análisis termogravimétrico se empleó una rampa de calentamiento como la que se muestra en la **Figura 40**.

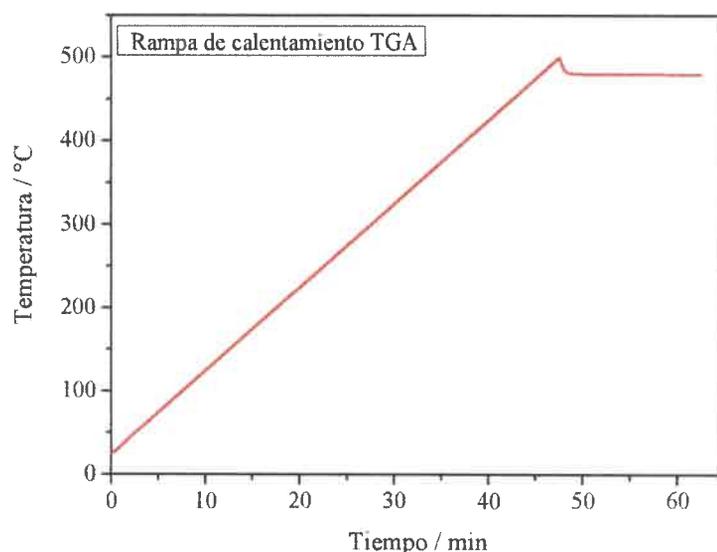


Figura 40: Rampa de calentamiento para medidas de TGA

Las curvas derivadas del análisis termogravimétrico que se obtienen para los distintos materiales se muestran en la **Figura 41**. En ambas curvas mostradas en la gráfica puede observarse que existen dos escalones de pérdida de masa: un primer escalón que comienza cerca de los 100 °C y otro posterior entre los 200 y 350 °C. El primer decaimiento es atribuible a una pérdida de agua presente en la muestra debido a la hidrofiliencia que posee el material, dada por los grupos funcionales sobre la superficie del carbón. El segundo decrecimiento en el porcentaje de masa se debe a la degradación de los grupos sulfónicos que posee cada uno de los materiales analizados.

En el caso de CRF-6/600/H₂SO₄/80, la pérdida de masa por degradación de los grupos sulfónicos alcanza un valor del 50 % aproximadamente, mientras que la pérdida de humedad es de un 12 %. Para el material CRF-6/900/H₂SO₄/80, la pérdida de masa por degradación de los grupos funcionales alcanza un valor del 36 %, mientras que la pérdida de humedad es de un 18 %. Con estos datos es posible calcular el contenido de grupos sulfónicos por gramo de material seco que contienen las muestras.

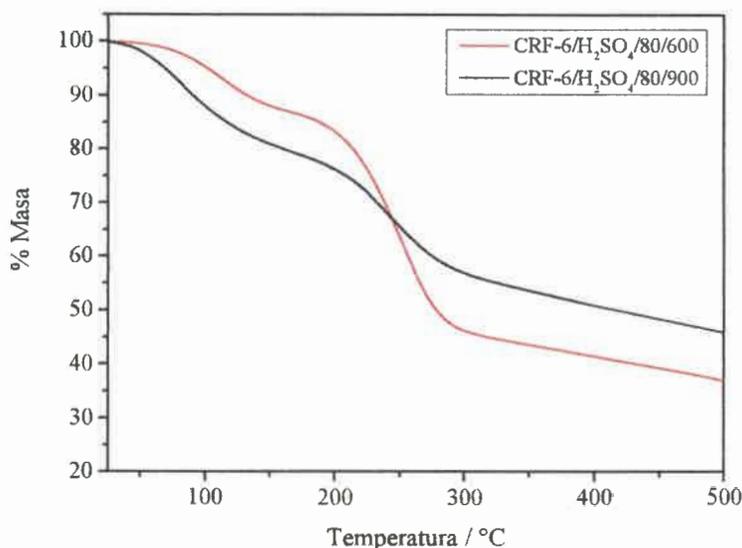


Figura 41: Curvas obtenidas por TGA en atmósfera de nitrógeno para determinación del contenido de grupos sulfónicos en CRF-6/600/H₂SO₄/80 y CRF-6/900/H₂SO₄/80

En la **Tabla 10** se listan los resultados obtenidos para ambas muestras analizadas. Como puede ser observado en las últimas celdas de la misma, el contenido de grupos sulfónicos calculado a partir de los datos aportados por esta técnica difiere de los valores obtenidos por titulación potenciométrica en aproximadamente un 20 %. Sin embargo, con este método de análisis también se verifica el menor grado de sulfonación del material calcinado a mayor temperatura. La discrepancia entre valores de n_{GS} obtenidos por ambos métodos puede deberse a que en el análisis termogravimétrico la rampa de calentamiento alcanzó una temperatura insuficiente para la degradación de todo el contenido de grupos sulfónicos. Existen diversos trabajos[155, 156] en los cuales las temperaturas en análisis similares superan los 700 °C, pero posiblemente a temperaturas más altas pueden perderse otro tipo de estructuras cuando se trata de materiales de carbono, ocasionando errores adicionales en la medida.

Tabla 10: Contenido de grupos sulfónicos en CRF 6/600/H₂SO₄/80 y CRF-6/900/H₂SO₄/80 obtenidos por análisis termogravimétrico

Material	CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	CRF-6/900/H ₂ SO ₄ /80
Masa Inicial (mg)	35	35
% W _{pérdida} agua	12	18
% W _{pérdida} -SO ₃ H	51	36
Masa de agua perdida (mg)	4.20	6.30
Masa de -SO ₃ H perdida (mg)	17.85	12.6
Moles -SO ₃ H perdidos (mmol)	0.220	0.156
Masa material seco (mg)	30.8	28.7
n _{GS} (mmol/g)	7.14	5.45

III.2.4 Caracterización composicional por SEM-EDX

Se realizaron medidas SEM-EDX para muestras de CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80 y para muestras CTF-1/600 y CTF-1/600/H₂SO₄/80. Con esta técnica pudo realizarse el mapeo elemental de los materiales y hacer un análisis composicional superficial de los mismos.

III.2.4.1 Medidas SEM-EDX de CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80

La técnica combinada de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X se empleó sobre muestras de carbón obtenidos a partir de resorcinol y formaldehído, antes y luego de la sulfonación, con el fin de obtener información adicional acerca de la composición de estos materiales.

Las micrografías obtenidas para la muestra CRF-6/600 se muestran en la **Figura 42**; en la micrografía superior izquierda (a) puede observarse la imagen de la muestra obtenida por electrones retrodispersados únicamente, mientras que en las siguientes se superponen el mapeo elemental total (b), de carbono (c) y oxígeno (d).

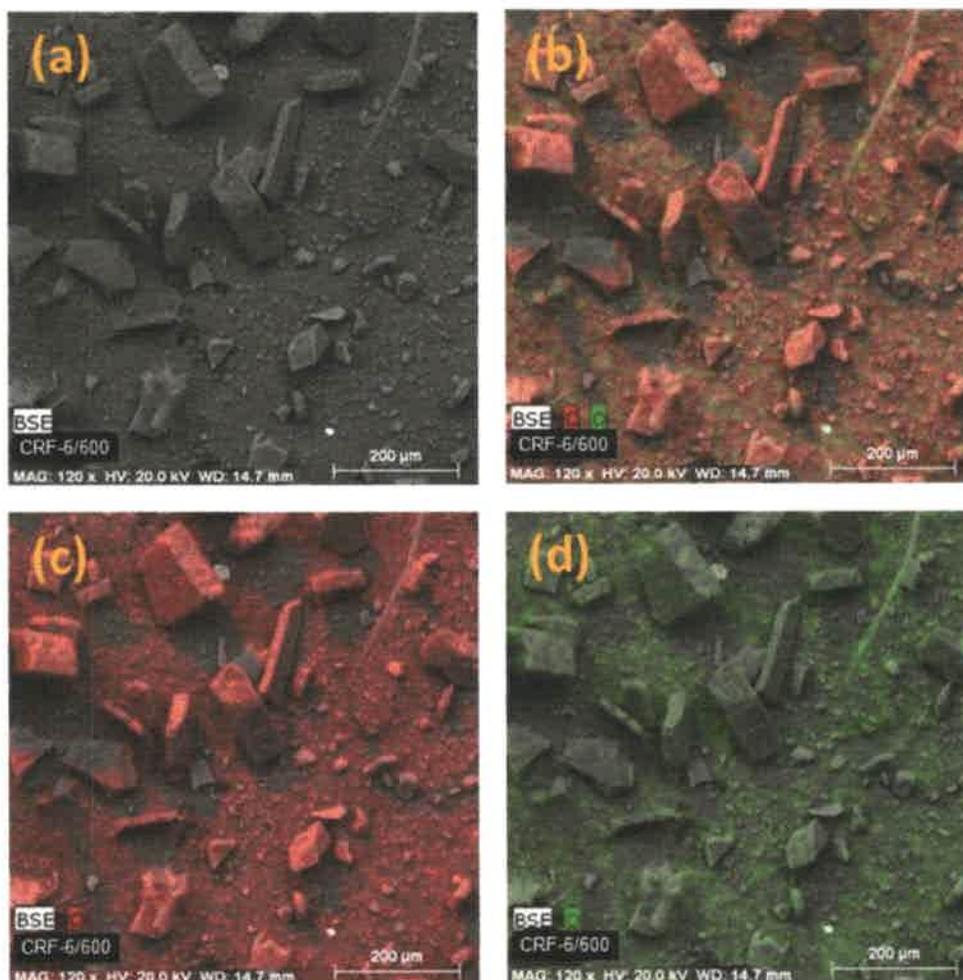


Figura 42: Micrografía SEM de CRF-6/600 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono y (d) de oxígeno

El espectro EDX correspondiente a este material se expone en la **Figura 43**; además de las señales correspondientes a oxígeno y carbono, en el espectro se observan picos relacionados a cromo y hierro, debidos a una impureza externa a la muestra, por lo cual estos últimos no fueron tenidos en cuenta en el análisis composicional. La presencia de Fe y Cr puede estar relacionada con la interacción de los electrones con el soporte metálico.

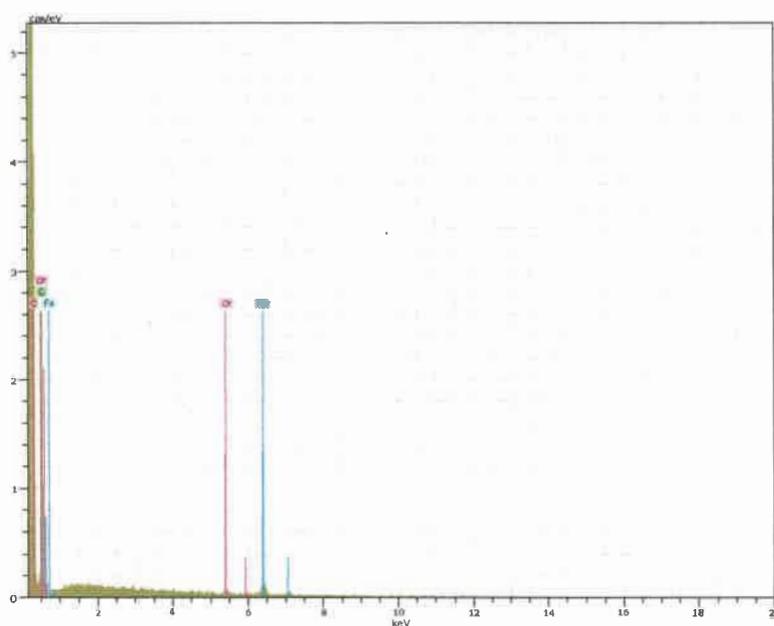


Figura 43: Espectro EDX de CRF-6/600 - HV:20 kV - Puls th.:1.26kcps

Las micrografías obtenidas para la muestra CRF-6/600/H₂SO₄/80 se exponen en la **Figura 44**; en la micrografía superior izquierda (a) puede observarse la imagen de la muestra obtenida por electrones retrodispersados, mientras que en las siguientes se superponen el mapeo elemental total (b), de carbono (c), oxígeno (d) y azufre (e). El espectro EDX correspondiente a este material se expone en la **Figura 45**.

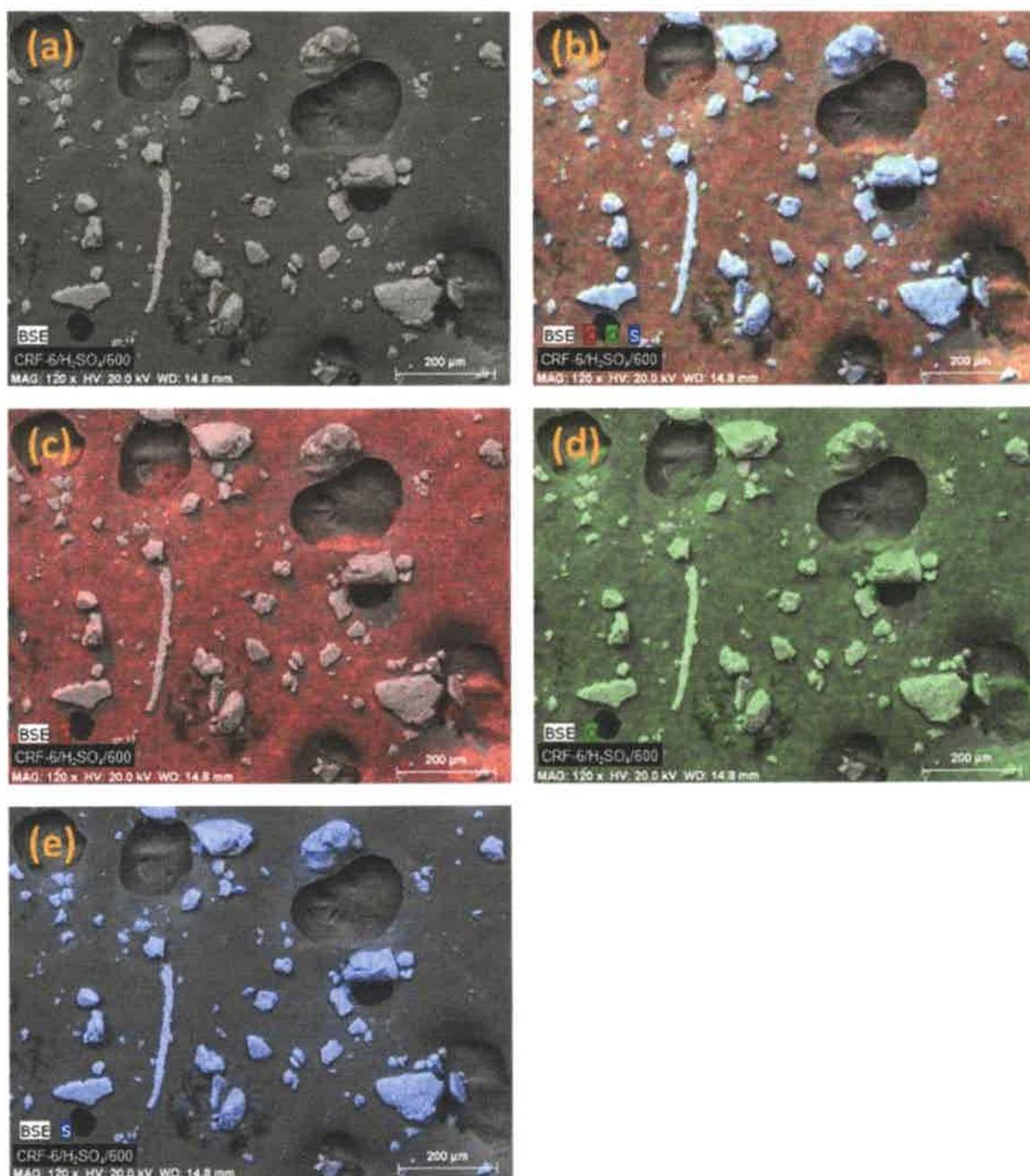


Figura 44: Micrografía SEM de CRF-6/600/H₂SO₄/80 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono, (d) de oxígeno y (e) de azufre

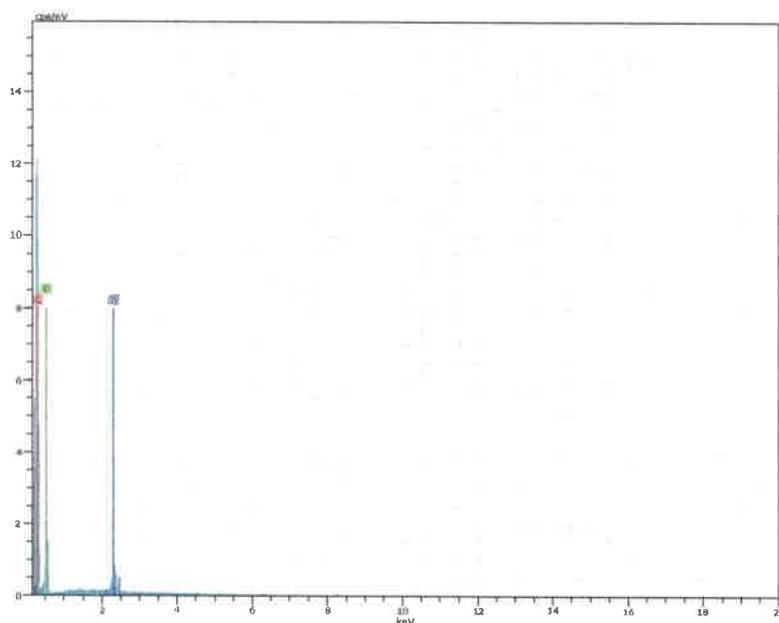


Figura 45: Espectro EDX de CRF-6/600/H₂SO₄/80 - HV:20 kV - Puls th.:1.52kcps

Los datos obtenidos por espectroscopía para ambos materiales se resumen en la **Tabla 11**, donde se detalla la composición obtenida para cada material.

Tabla 11: Composición elemental obtenida por EDX para CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80

CRF-6/600			CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80		
Elemento	% Peso	% Átomos	Elemento	% Peso	% Átomos
C	84.24	87.64	C	76.11	81.27
O	15.76	12.36	O	22.85	18.32
S	-	-	S	1.04	0.42
Total	100	100	Total	100	100

Sería intuitivo pensar que a partir de los datos aportados por la **Tabla 11** se podría calcular el contenido de grupos sulfónicos en el material CRF-6/600/H₂SO₄/80; sin embargo, esto no resulta correcto si se observan con cuidado las micrografías obtenidas para dicho material (**Figura 44**). En ellas resulta evidente en el mapeo elemental la presencia de carbono y oxígeno en regiones donde no hay muestra (micrografías (c) para C y (d) para O), mientras que, donde existe muestra, la micrografía (e) de la **Figura 44** evidencia gran abundancia de azufre distribuido uniformemente sobre la superficie del material. Es por ello que el

resultado cuantitativo obtenido por esta técnica no resulta representativo de la composición real del material. Sin embargo, la técnica resulta de gran utilidad para demostrar que la sulfonación se realiza de manera uniforme sobre la totalidad de la superficie del material carbonoso.

III.2.4.2 Medidas SEM-EDX de CTF-1/600 y CTF-1/600/H₂SO₄/80

La técnica combinada de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X se empleó también sobre muestras de carbón obtenidos a partir de taninos y formaldehído, antes y luego de la sulfonación, con el fin de hacer sobre éstos materiales un análisis composicional análogo al realizado sobre CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80. Las muestras analizadas fueron CTF-1/600 y CTF-1/600/H₂SO₄/80.

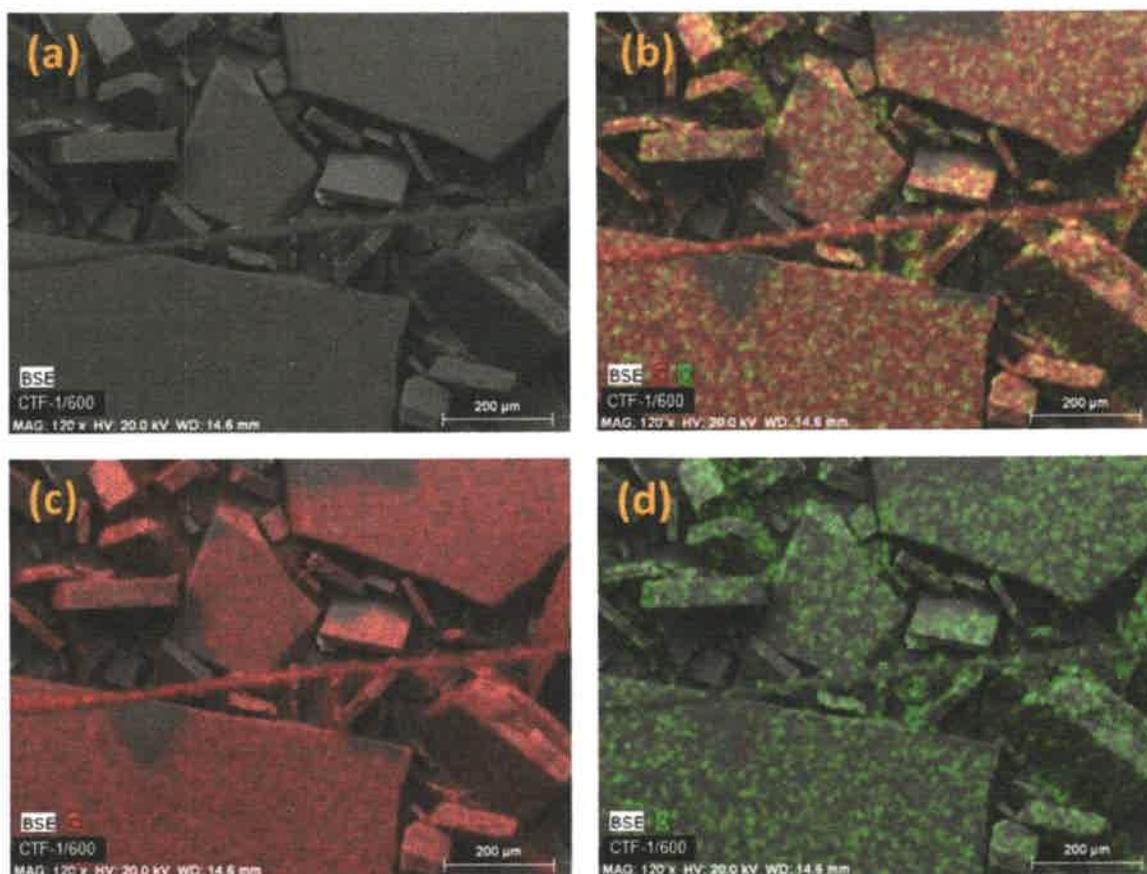


Figura 46: Micrografía SEM de CTF-1/600 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono y (d) de oxígeno

Las micrografías obtenidas para el material CTF-1/600 se muestran en la **Figura 46**; en la micrografía superior izquierda (a) puede observarse la imagen de la muestra obtenida por electrones retrodispersados únicamente, mientras que en las siguientes se superponen el mapeo elemental total (b), de carbono (c) y oxígeno (d).

Del análisis de las micrografías de la **Figura 46** se concluye que el oxígeno se encuentra bien distribuido sobre la superficie del material, posiblemente indicando distribución uniforme de grupos funcionales oxigenados, como ácidos carboxílicos, fenoles o lactonas. El espectro EDX correspondiente a este material se expone en la **Figura 47**.

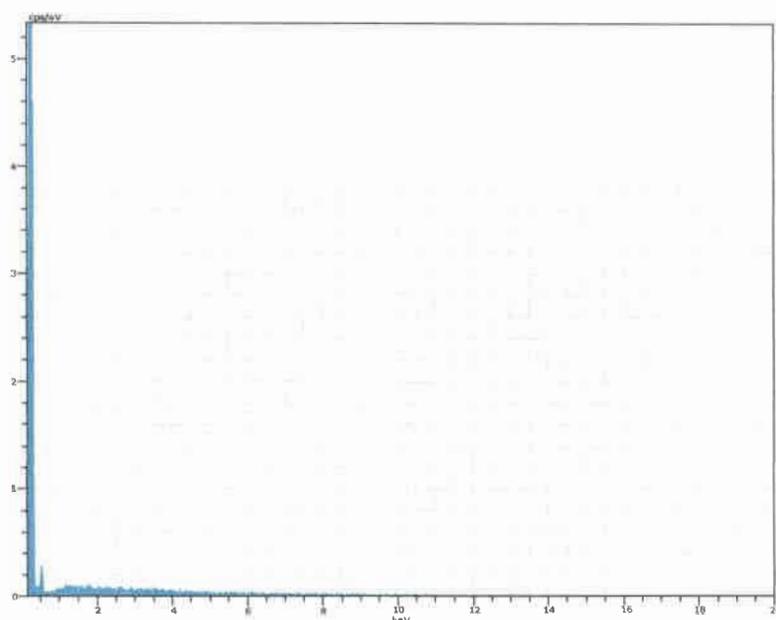


Figura 47: Espectro EDX de CTF-1/600 - HV:20 kV - Puls th.:1.11kcps

Las micrografías obtenidas para la muestra CTF-1/600H₂SO₄/80 se exponen en la **Figura 48**; en la micrografía superior izquierda (a) puede observarse la imagen de la muestra obtenida por electrones retrodispersados, mientras que en las siguientes se superponen el mapeo elemental total (b), de carbono (c), oxígeno (d) y azufre (e). El espectro EDX correspondiente a este material se expone en la **Figura 49**.

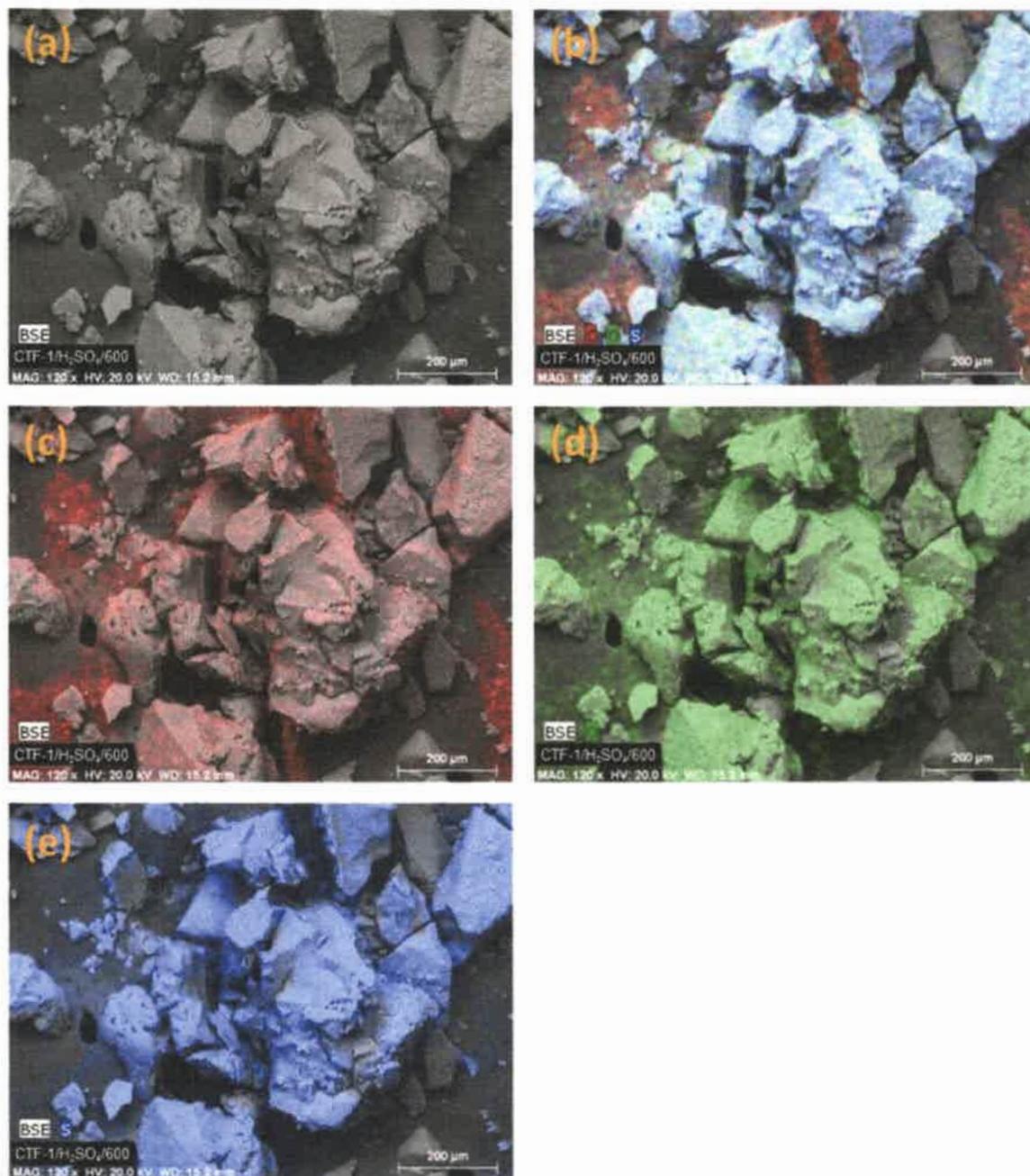


Figura 48: Micrografía SEM de CTF-1/600/H₂SO₄/80 (a) por BSE. Mapeo elemental por EDX: (b) total, (c) de carbono, (d) de oxígeno y (e) de azufre

Al igual que en el caso de CRF-6/600/H₂SO₄/80, las micrografías del material CTF-1/600/H₂SO₄/80 evidencian en el mapeo elemental la presencia de carbono y oxígeno en regiones donde no existe muestra mientras que, en donde se halla muestra, puede visualizarse la abundancia de azufre distribuido uniformemente sobre la superficie del material (micrografía (e) de la **Figura 48**). Es por ello que un resultado cuantitativo de ngs

obtenido a partir de este análisis tampoco resultaría representativo de la composición real del material para este caso, pero cualitativamente la técnica revela que la sulfonación incorpora de manera uniforme grupos sulfónicos sobre la totalidad de la superficie del material carbonoso.

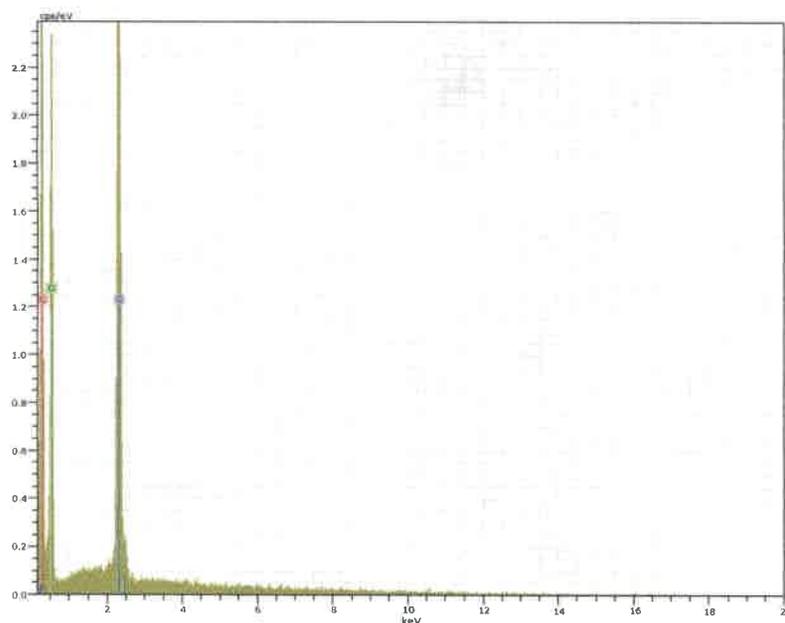


Figura 49: Espectro EDX de CTF-1/600/H₂SO₄/80 - HV:20.0kV - Puls th.:1.11kcps

Los datos obtenidos por espectroscopía para ambos materiales se resumen en la **Tabla 12**, donde se detalla la composición obtenida para cada uno de ellos.

Tabla 12: Composición elemental obtenida por EDX para CTF-1/600 y CTF-1/600/H₂SO₄/80

CTF-1/600			CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80		
Elemento	% Peso	% Átomos	Elemento	% Peso	% Átomos
C	93.99	95.42	C	56.82	65.51
O	6.01	4.58	O	36.56	31.64
S	-	-	S	6.62	2.86
Total	100	100	Total	100	100

III.2.5 Titulación de Boehm: contenido de grupos ácidos totales, fenólicos, lactónicos y carboxílicos

El método de Boehm comprende una serie de retrotitulaciones, en las cuales se emplean bases de diferente fuerza básica, que permiten determinar el contenido individual de diferentes grupos ácidos presentes en la superficie de materiales de carbón. Dicho método fue aplicado sobre muestras RF-6/H₂SO₄/50, CRF-6/600/H₂SO₄/80, TF-1/H₂SO₄/50 y CTF-1/600/H₂SO₄/80, las cuales exhiben un mayor contenido de grupos sulfónicos entre las muestras sintetizadas para cada uno de los sistemas precursores.

En la **Figura 50** se muestran las curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para carbones sulfonados, tratados con NaOH 0.05 M y HCl 0.05 M; a partir de la gráfica de estas valoraciones y la derivada de las mismas, se determinó cuantitativamente el número de grupos ácidos totales (n_{GT}) de cada uno de los sólidos nanoparticulados.

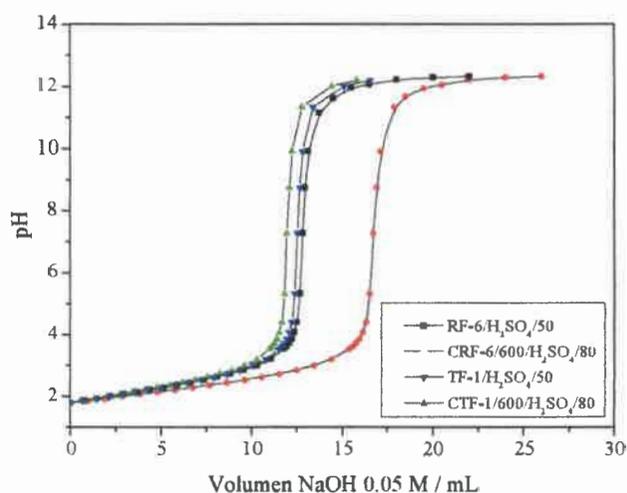


Figura 50: Curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para RF-6/H₂SO₄/50, CRF-6/600/H₂SO₄/80, TF-1/H₂SO₄/50 y CTF-1/600/H₂SO₄/80, tratados con NaOH 0.05 M y HCl 0.05 M – Determinación de n_{GT}

En la gráfica de la **Figura 51** se muestran las curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para los materiales sulfonados tratados con Na₂CO₃ 0.05 M y HCl 0.05 M, mientras que en la correspondiente a la **Figura 52** pueden observarse las curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para los materiales mencionados, tratados

con NaHCO_3 0.05 M y HCl 0.05 M; a partir de estas titulaciones y la derivada de las curvas obtenidas, junto con los valores previamente determinados de n_{GT} y n_{GS} , se determinó cuantitativamente el número de grupos ácidos carboxílicos (n_{GC}), lactónicos (n_{GL}) y fenólicos (n_{GF}).

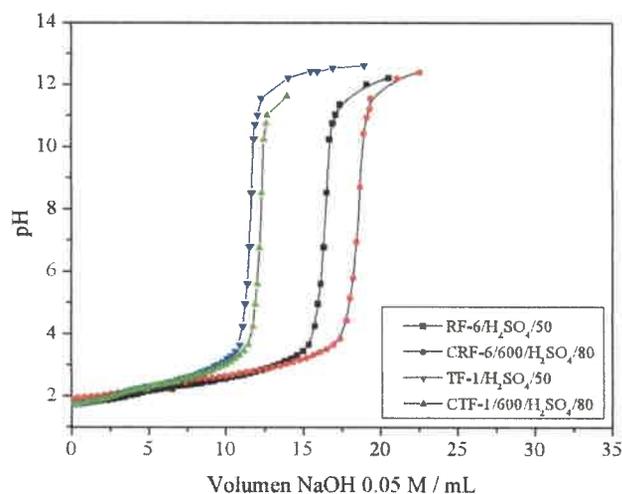


Figura 51: Curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para RF-6/ H_2SO_4 /50, CRF-6/600/ H_2SO_4 /80, TF-1/ H_2SO_4 /50 y CTF-1/600/ H_2SO_4 /80, tratados con Na_2CO_3 0.05 M y HCl 0.05 M

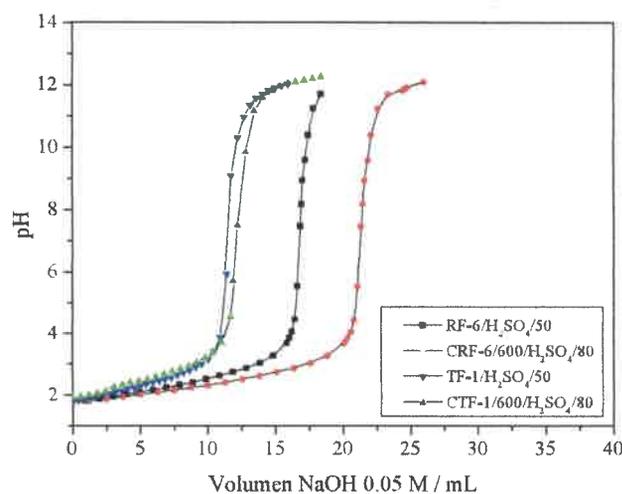


Figura 52: Curvas de retrotitulación potenciométrica con NaOH 0.25 M para RF-6/ H_2SO_4 /50, CRF-6/600/ H_2SO_4 /80, TF-1/ H_2SO_4 /50 y CTF-1/600/ H_2SO_4 /80, tratados con NaHCO_3 0.05 M y HCl 0.05 M

Los resultados obtenidos a partir de las titulaciones potenciométricas empleando el método de Boehm, en conjunto con los obtenidos en la **Sección III.2.2.1** para n_{GS} , se extractan en la **Tabla 13**.

Tabla 13: Contenido de grupos ácidos totales (n_{GT}), sulfónicos (n_{GS}), carboxílicos (n_{GC}), lactónicos (n_{GL}) y fenólicos (n_{GF}) de resinas y carbones sulfonados, determinados por el Método de Boehm [mmol/g]

Catalizador	n_{GT}	n_{GS}	n_{GC}	n_{GL}	n_{GF}
RF-6/H ₂ SO ₄ /50	12.24	11.83	0.09	0.15	0.17
CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	11.97	8.99	1.17	0.96	0.85
TF-1/H ₂ SO ₄ /50	8.77	8.33	0.12	0.13	0.19
CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80	8.29	7.62	0.25	0.20	0.22
TF-1.5/H ₂ SO ₄ /50	8.49	7.92	0.10	0.12	0.35
CTF-1.5/600/H ₂ SO ₄ /80	7.78	7.11	0.21	0.18	0.28
TF-6/600/H ₂ SO ₄ /50	8.32	7.90	0.09	0.12	0.21
CTF-6/H ₂ SO ₄ /80	7.51	6.95	0.16	0.16	0.24

Mediante estas valoraciones ácido-base basadas en el método de Boehm se caracterizaron por completo los sitios ácidos presentes en los catalizadores de interés, aquellos que presentan mayor contenido de grupos sulfónicos en cada uno de los sistemas precursores. Si bien el contenido de grupos ácidos del carbón de tanino-formaldehído presenta menor cantidad de sitios ácidos que el proveniente de resorcinol-formaldehído, esta cantidad es importante y comparable a la que poseen catalizadores comerciales. En la mayoría de los materiales funcionalizados, además, los grupos sulfónicos constituyen más del 90 % del contenido total de grupos ácidos.

Valores de n_{GT} y n_{GS} para CRF-x/600/H₂SO₄/80 y CTF-x/600/H₂SO₄/80 se encuentran tabulados en la **Tabla 14**, junto a valores obtenidos para materiales de carbón mesoporoso Starbon® sulfonado, publicados por Aldana-Pérez y col. [157], con el fin de comparar el contenido de grupos ácidos.

Tabla 14: Contenido de grupos ácidos totales (n_{GT}) y sulfónicos (n_{GS}) de carbones CRF-x/600/H₂SO₄/80, CTF-x/600/H₂SO₄/80 y carbón comercial Starbon® 300 sulfonado con ácido sulfúrico y con mezclas de sulfúrico y ácido clorosulfónico [mmol/g]

Catalizador	n_{GT}	n_{GS}
Starbon-300-H ₂ SO ₄ -15	8.0	1.1
Starbon-300-2-ClSO ₃ H-H ₂ SO ₄ -5	8.2	1.8
Starbon-300-3-ClSO ₃ H-H ₂ SO ₄ -5	10.0	2.3
CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	11.9	9.0
CRF-4/600/H ₂ SO ₄ /80	11.7	7.0
CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80	8.3	7.6
CTF-1.5/600/H ₂ SO ₄ /80	7.8	7.1
CTF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	7.5	7.0

Comparando los resultados obtenidos de los carbones sulfonados sintetizados en esta tesis con los reportados para carbón comercial Starbon® 300, sulfonado con ácido sulfúrico y con mezclas de sulfúrico y ácido clorosulfónico, se observa que el grado de sulfonación resulta entre 3 y 9 veces mayor para los carbones sintetizados vía Stöber. Cabe destacar que, a diferencia de los carbones comerciales utilizados en la comparación, los carbones CRF-x y CTF-x no presentan mesoporosidad desarrollada lo cual implica que el número de grupos sulfónicos por unidad de área expuesta del material resultará cientos de veces mayor, de acuerdo a los estudios morfológicos y texturales realizados por TEM e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

III.2.6 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de nanopartículas sulfonadas

Se realizaron mediciones de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para poder caracterizar las propiedades superficiales de carbones y resinas, antes y después de la sulfonación. De esta forma se pudo terminar de conocer la estructura de los catalizadores sintetizados y, además, visualizar qué efecto tiene la sulfonación sobre la estructura de la resina.

III.2.6.1 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de materiales RF

En la **Figura 53** se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno de: (a) RF-6 y RF-6/H₂SO₄/50; y (b) CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80. A partir del análisis de estas

gráficas se puede afirmar que las isothermas son del tipo II y no presentan, en ninguno de los casos, ciclo de histéresis en la adsorción-desorción, por lo que el proceso es totalmente reversible. Esto se da para los cuatro materiales analizados, por lo tanto, se puede concluir que los procesos de pirólisis y sulfonación no confieren al material cambios apreciables en sus propiedades texturales.

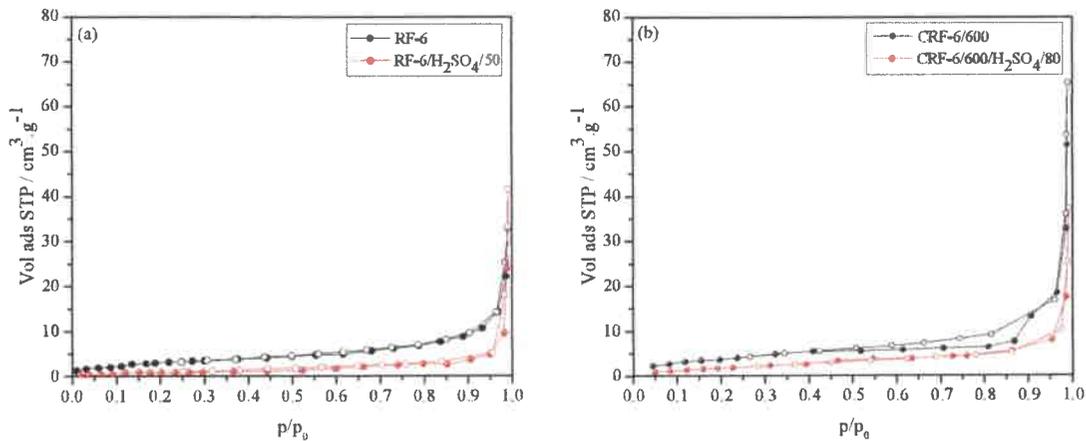


Figura 53: Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de (a) RF-6 y RF-6/H₂SO₄/50; y (b) CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80

Los resultados obtenidos del análisis por adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales RF-6, RF-6/H₂SO₄/50, CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80, aplicando la teoría BET y DFT para los cálculos, se resumen en la **Tabla 15**.

Tabla 15: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para RF-6, RF-6/H₂SO₄/50, CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80

Muestra	A_{BET}^a (m ² /g)	V_{micro}^b (cm ³ /g)	V_{meso}^b (cm ³ /g)	V_{total}^b (cm ³ /g)	D_{poro}^c (nm)
RF-6	11.70	0.004	0.047	0.051	1.5
RF-6/H ₂ SO ₄ /50	3.11	0.001	0.063	0.064	1.5
CRF-6/600	15.13	0.007	0.094	0.101	2.7
CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	8.27	0.004	0.054	0.058	2.6

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b determinado por medio del software ASiQwin, ^c determinado por DFT.

Como se puede observar en la **Tabla 15**, todas las muestras analizadas exhiben muy baja área superficial, lo cual concuerda con la observación, a partir de sus isothermas, que se trata de materiales con una muy baja o nula porosidad. Comparando los materiales RF-6 y CRF-6/600/H₂SO₄/80, los resultados indican que la sulfonación induce una disminución del A_{BET}, tanto de la resina como del carbón, debido a un aumento del peso por unidad de volumen del material, pero no afecta de forma aparente el diámetro promedio de poro calculado por DFT.

III.2.6.2 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de materiales TF

En la **Figura 54** se exponen las isothermas de adsorción de nitrógeno de: (a) TF-1 y TF-1/H₂SO₄/50; y (b) CTF-1/600 y CTF-1/600/H₂SO₄/80. Al igual que en el caso de materiales RF, no existe en ninguno de los casos de análisis un ciclo de histéresis en la adsorción-desorción. Por lo tanto, se puede concluir que el proceso de sulfonación no modifica la estructura porosa del material.

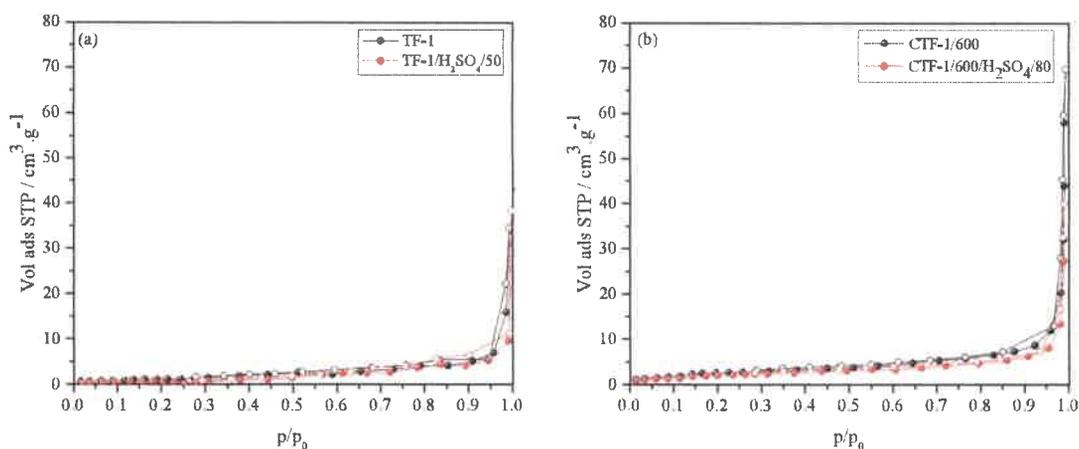


Figura 54: Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de (a) TF-1 y TF-1/H₂SO₄/50; y (b) CTF-1/600 y CTF-1/600/H₂SO₄/80

Los resultados obtenidos del análisis por adsorción-desorción de nitrógeno para estos materiales se resumen en la **Tabla 16**; en ella puede verse que las muestras analizadas, al igual que las provenientes de sistemas RF, exhiben muy baja área superficial en concordancia con lo observado a partir de sus isothermas de adsorción-desorción, ya que se

trata de materiales sin porosidad desarrollada. En este tipo de materiales se observa una disminución del A_{BET} causada por la sulfonación, tanto de la resina como del carbón, debido a un aumento en la densidad del material por introducción de grupos sulfónicos. El diámetro promedio de poro calculado por DFT no se ve afectado de manera notoria en ninguno de los dos procesos de sulfonación.

Tabla 16: Resultados obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para TF-1, TF-1/H₂SO₄/50, CTF-1/600 y CTF-1/600/H₂SO₄/80

Muestra	A_{BET}^a (m ² /g)	V_{micro}^b (cm ³ /g)	V_{meso}^b (cm ³ /g)	V_{total}^b (cm ³ /g)	D_{poro}^c (nm)
TF-1	3.38	0.002	0.051	0.053	2.8
TF-1/H ₂ SO ₄ /50	2.12	0.001	0.058	0.059	5.2
CTF-1/600	9.43	0.003	0.105	0.108	2.8
CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80	7.77	0.003	0.059	0.062	2.8

^a Determinado a partir de la teoría BET, ^b determinado por medio del software ASiQwin, ^c determinado por DFT.

III.2.7 Conclusiones

Se logró funcionalizar de forma efectiva una amplia gama de materiales por distintas vías. La efectividad de la funcionalización se verificó por espectroscopía FTIR y el contenido de grupos sulfónicos se determinó mediante titulación potenciométrica ácido-base.

Debido a diferencias estructurales, las resinas poliméricas resultan en materiales con mayor contenido de grupos sulfónicos, en comparación con el carbón derivado de las mismas. Los materiales sintetizados a partir de resorcinol-formaldehído exhiben un mayor nivel de sulfonación que aquellos sintetizados a partir de tanino-formaldehído, ya sea por sulfonación directa con H₂SO₄ activada térmicamente o mediante la intervención de sales de diazonio. En el caso de carbones sulfonados, se comprobó que la temperatura de pirólisis ejerce una baja influencia en la capacidad del carbón de ser funcionalizado, aunque a menor T_p el valor de n_{GS} resulta mayor. La técnica de sulfonación por calentamiento a reflujo en presencia de ácido sulfúrico resultó un 300 % más eficaz que la que involucra sales de diazonio, teniendo en cuenta el contenido de grupos sulfónicos resultante en un mismo material por cada una de estas técnicas



Estudios complementarios por SEM-EDX revelaron que la sulfonación se da en forma uniforme sobre la superficie de los materiales estudiados. Mediante el estudio de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, además, se puede concluir que la sulfonación no introduce cambios estructurales en los materiales; sólo es observable una disminución del A_{BET} debido al cambio composicional del material.

Adicionalmente, por medio del método de Boehm se caracterizó por completo el contenido de grupos ácidos presentes en la superficie de las muestras.

III.3 Actividad catalítica de nanopartículas

La eficiencia de los catalizadores sintetizados durante esta tesis fue evaluada en reacciones de esterificación de Fischer y transesterificación de aceites vegetales, reacciones de interés para la producción de biodiesel. En esta sección se aborda el estudio de la actividad catalítica de los materiales en reacciones activadas térmicamente.

III.3.1 Catálisis térmica de la esterificación de Fischer de ácido acético con metanol

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se estudió mediante cinéticas de reacciones de esterificación de Fischer; uno de los sistemas de reactivos seleccionado para ello estuvo constituido por ácido acético y metanol. Se realizaron las medidas según lo expuesto en la **Sección II.4.1** de este libro.

En primer lugar, se hizo un análisis acerca de la importancia que la sulfonación tiene sobre la actividad catalítica del carbón; para ello se evaluó la performance de los materiales sintetizados antes y después de la funcionalización. En la **Figura 41** se muestran los resultados obtenidos para las muestras CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80.

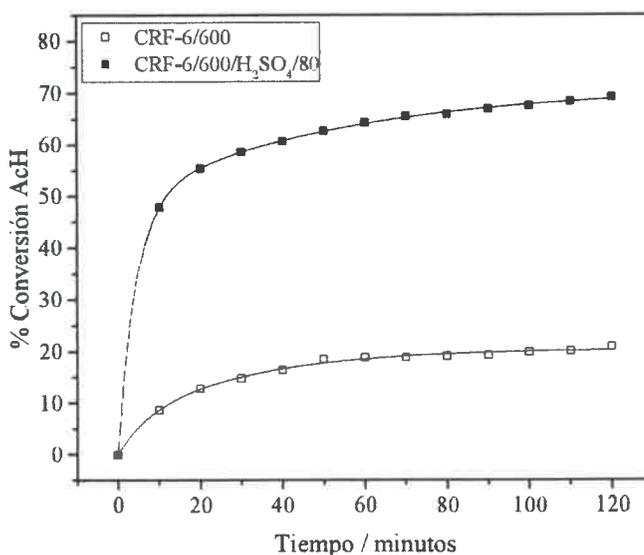


Figura 55: Curva de conversión de ácido acético en función del tiempo para carbones CRF-6/600 y CRF-6/600/H₂SO₄/80. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizador

Los resultados expuestos en la gráfica de la **Figura 55** demuestran que apenas un 15 % de conversión es alcanzado al cabo de 2 horas de reacción cuando el catalizador empleado es carbón sin funcionalizar; esto estaría indicando que, si bien el material presenta actividad catalítica, los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, presentes en su superficie, resultan poco eficaces para catalizar esta reacción. Por otro lado, el empleo de carbón sulfonado CRF-6/600/H₂SO₄/80, en las mismas condiciones de reacción, permite alcanzar conversiones cercanas al 70 % en un periodo de 2 horas, siguiendo una tendencia que, extrapolada a 8 horas de reacción, permitiría alcanzar conversiones que superan el 90 %.

Resulta de interés la comparación entre las conversiones alcanzadas por parte de resinas sulfonadas y el carbón derivado correspondiente sulfonado también, ya que, tal como se reportó en las **Secciones III.1** y **III.2**, los materiales presentan diferencias en las propiedades superficiales y en el contenido de grupos sulfónicos que se ligan a la superficie de los mismos. En la **Figura 56** se presentan las curvas de conversión en función del tiempo, empleando nanocatalizadores sintetizados a partir de sistemas precursores RF y TF: (a) para materiales RF-6/H₂SO₄/50 y CRF-6/600/H₂SO₄/80; y (b) para materiales TF-1/H₂SO₄/50 y CTF-1/600/H₂SO₄/80.

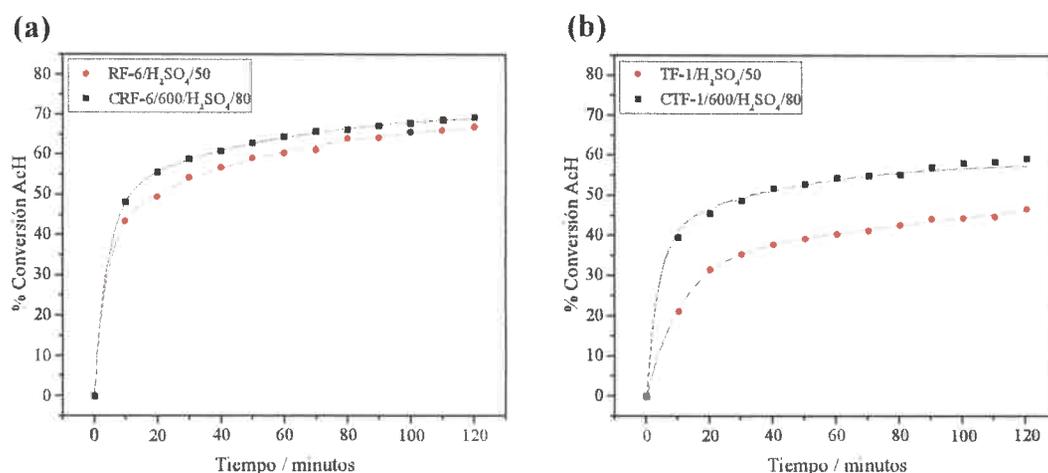


Figura 56: Curva de conversión de ácido acético en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizador para (a) RF-6/H₂SO₄/50 y CRF-6/600/H₂SO₄/80; y (b) TF-1/H₂SO₄/50 y CTF-1/600/H₂SO₄/80

En la gráfica (a) de la **Figura 56** se puede observar que las conversiones alcanzadas, tanto por parte de la resina sulfonada RF-6/H₂SO₄/50 como por parte del carbón sulfonado

CRF-6/600/H₂SO₄/80, al cabo de dos horas de reacción, fueron de aproximadamente un 70 %, aunque exista una gran diferencia en el contenido de grupos sulfónicos entre las mismas. La misma observación puede hacerse para los catalizadores derivados de tanino-formaldehído TF-1/H₂SO₄/50 y CTF-1/600/H₂SO₄/80, cuyas curvas de conversión de AcH en función del tiempo se muestran en la **Figura 56** (b). Para dichos catalizadores TF, las conversiones alcanzadas son de un 45 y 60 %, respectivamente. Si bien las conversiones alcanzadas por materiales basados en tanino-formaldehído presentan conversiones más bajas que aquellos basados en resorcinol-formaldehído, relacionadas con su menor grado de sulfonación, los porcentajes de conversión alcanzados para estos materiales son aceptables para el tiempo de reacción y pueden proyectarse a un 80 % aproximadamente para un periodo de 8 horas. De este análisis se concluye que, para ambos sistemas precursores, el carbón es más activo que la resina, aunque el número de grupos sulfónicos en ésta es mayor, es decir que, aunque el material de carbón posea menor cantidad de grupos ácidos, éstos son más efectivos al momento de catalizar la reacción. Es probable que la porosidad de los materiales, al ser mayor en el carbón (aunque baja en ambos casos), permita un mejor acceso a los sitios activos del catalizador.

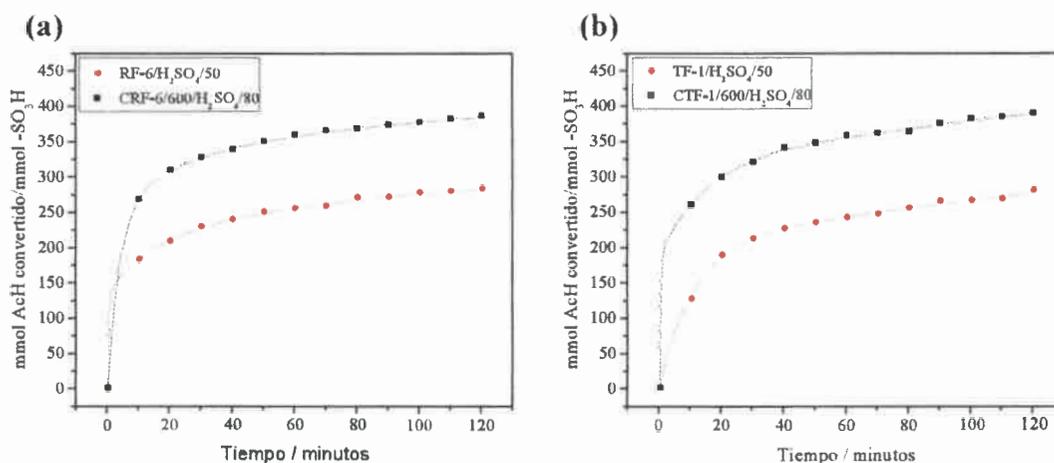


Figura 57: TON en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizador (a) para RF-6/H₂SO₄/50 y CRF-6/600/H₂SO₄/80; (b) para TF-1/H₂SO₄/50 y CTF-1/600/H₂SO₄/80

Si se normaliza la conversión alcanzada por el número de grupos sulfónicos, se obtiene la gráfica de número de recambio (TON, de sus siglas en inglés *Turnover Number*) en función

del tiempo, tal como se muestra en la **Figura 57**. Este tipo de gráficas resulta más representativo de la efectividad que los grupos sulfónicos de cada material poseen para catalizar la reacción de esterificación de Fischer.

En la **Figura 57** queda en relevancia la mayor efectividad de los grupos ácidos del material carbonizado para catalizar la reacción de esterificación. Se observa además que, si bien el contenido de grupos sulfónicos en CTF-1/600/H₂SO₄/80 es menor que para CRF-6/600/H₂SO₄/80 (8.99 y 7.62 mmol/g, respectivamente), ambos materiales alcanzan niveles de TON similares al cabo de 2 horas de reacción.

Las conversiones alcanzadas en la reacción de esterificación, en presencia de los diferentes catalizadores sintetizados, así como de dos catalizadores comerciales (Nafion 117 y Amberlite IR-120, cuyo contenido de grupos sulfónicos es 0.9 mmol/g y 4.6 mmol/g respectivamente) y de ácido sulfúrico (en una relación molar ácido:alcohol igual a 1:10) al cabo de dos horas de reacción, se muestran en la **Figura 58**. En dicha gráfica puede observarse que las conversiones a las que se llega cuando se emplean catalizadores comerciales son inferiores a las alcanzadas por los carbones sulfonados. Sin embargo, éstos exhiben de manera más temprana una meseta en la curva de conversión en función del tiempo, relacionado a reactivos disponibles para el grado de conversión alcanzado. En comparación con el ácido sulfúrico, donde la catálisis es homogénea, la conversión alcanzada por CRF-6/600/H₂SO₄/80 es un 12 % por ciento menor con respecto al ácido (68 % para el catalizador sólido frente a un 80 % por parte del H₂SO₄). Esta diferencia, si bien no es despreciable, resulta baja si se tiene en cuenta que la introducción de un catalizador heterogéneo a un sistema de reacción trae aparejados problemas de difusión de reactivos y productos hacia y desde la superficie del sólido catalítico.

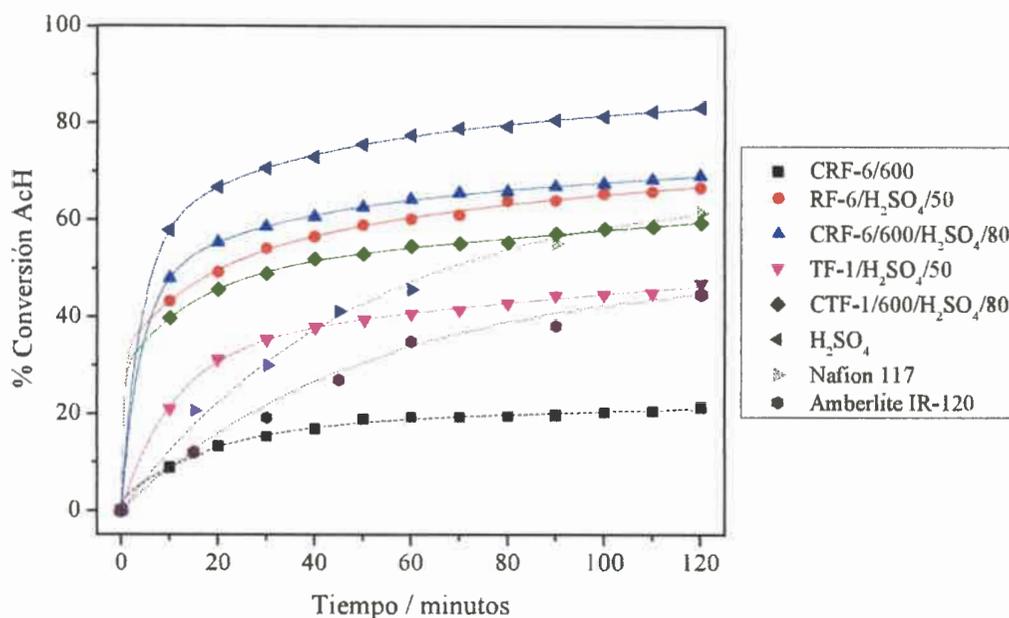


Figura 58: Curva de conversión de ácido acético en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, 0.1 % p/v de catalizadores sólidos CRF-6/600, RF-6/H₂SO₄/50, CRF-6/600/H₂SO₄/80, TF-1/H₂SO₄/50, CTF-1/600/H₂SO₄/80; relación molar ácido sulfúrico:alcohol igual a 1:10; 0.2 g de Nafion 117 y Amberlite IR-120

La efectividad de los grupos sulfónicos de los catalizadores sintetizados en esta tesis se evaluó frente a los catalizadores comerciales mencionados, construyendo para ello las curvas de TON versus tiempo. Estas curvas se muestran en la gráfica de la **Figura 59**.

Como puede observarse en la **Figura 59**, la efectividad de los grupos ácidos presentes tanto en resinas como carbones sulfonados sintetizados durante el transcurso de la tesis resulta superior a la que presenta la resina de intercambio catiónico Amberlite IR-120. Por otra parte, los catalizadores de carbón CRF-6/600/H₂SO₄/80 y CTF-1/600/H₂SO₄/80 exhiben, además, una eficacia superior en catálisis comparados con el co-polímero fluorado Nafion 117. Estas características les confieren a estas muestras gran potencial en su uso como catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación de Fischer, en sustitución de catalizadores comerciales actualmente en el mercado.

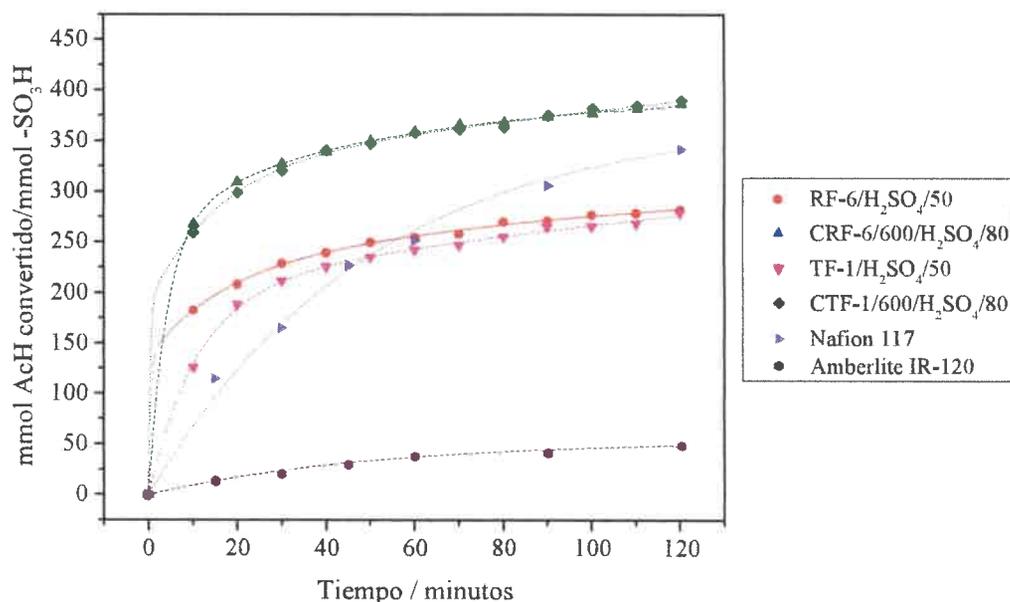


Figura 59: TON en función del tiempo. Esterificación de ácido acético con metanol a 80 °C, usando catalizadores sólidos RF-6/H₂SO₄/50, CRF-6/600/H₂SO₄/80, TF-1/H₂SO₄/50, CTF-1/600/H₂SO₄/80, Nafion 117 y Amberlite IR-120

III.3.1.1 Determinación de la energía de activación

Se determinó la energía de activación para la reacción de esterificación de ácido acético con metanol en presencia del catalizador CRF-6/600/H₂SO₄/80. Para ello se realizaron medidas de cinética a cuatro temperaturas diferentes: 40, 60, 80 y 90 °C, en concentraciones de alcohol tales que se consideró la reacción como de pseudo-primer orden [158]. Las cinéticas se realizaron por triplicado, obteniéndose 12 puntos durante los primeros 10 minutos de reacción en cada una de ellas. Así se determinaron las k a diferentes temperaturas y se representaron en una curva de $\ln(k)$ vs. $1/T$, como se muestra en la **Figura 60**. A partir del valor de la pendiente del ajuste lineal de los puntos graficados se obtuvo el valor de energía de activación E_a para el sistema: $E_a = 55$ KJ/mol.

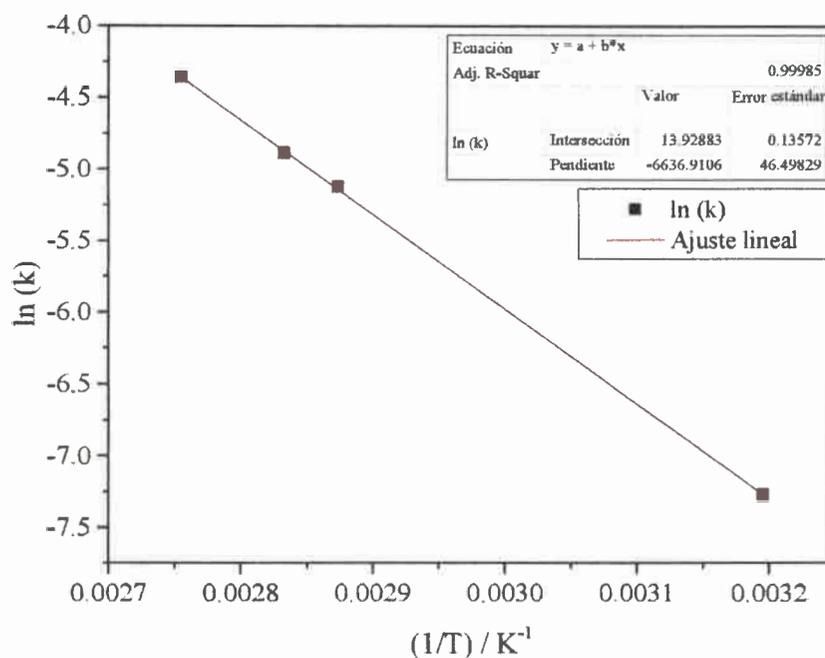


Figura 60: $\ln(k)$ vs $1/T$ y ajuste lineal para cinética de esterificación de ácido acético con metanol utilizando CRF-6/600/H₂SO₄/80 como catalizador

El mismo procedimiento se realizó empleando ácido sulfúrico en lugar de CRF-6/600/H₂SO₄/80, empleando una relación molar ácido:alcohol igual a 1:10. El valor de energía de activación E_a en este caso fue de 41.9 KJ/mol.

Los parámetros cinéticos obtenidos fueron similares a los reportados por otros autores para la reacción de esterificación de ácido acético con metanol [158, 159]. Por otra parte, se obtuvieron buenas correlaciones ($R^2 > 0,99$ para ambos catalizadores); además, los valores de energía de activación obtenidos son muy similares comparando ambos catalizadores. Esto estaría señalando la alta efectividad de los materiales de carbón sulfonado sintetizados en la catálisis de reacciones de esterificación de Fischer, comparable a la asequible mediante el uso de catalizadores homogéneos ácidos tal como el ácido sulfúrico.

III.3.2 Catálisis térmica de la transesterificación de aceite de girasol

En esta sección se aborda el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con dos alcoholes diferentes: etanol y metanol. Las condiciones de reacción empleadas para evaluar los materiales son las mencionadas en la **Sección II.4.2**. Se hicieron, además, pruebas con dos catalizadores comerciales: Nafion 117 y Amberlite IR-120, en las mismas condiciones. Se realizaron diversas reacciones en las cuales fueron variando parámetros tales como temperatura, relación aceite:alcohol, tiempo de reacción y porcentaje de catalizador adicionado. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa.

III.3.2.1 Curvas de calibración de metilésteres y etilésteres

Las curvas de calibración se construyeron de acuerdo a lo explicado en el **capítulo II**, por el método del estándar interno. Los alquilésteres de ácidos grasos presentes en cada patrón preparado son separados e identificados mediante cromatografía gaseosa tal como se esquematizan en la **Figura 61**.

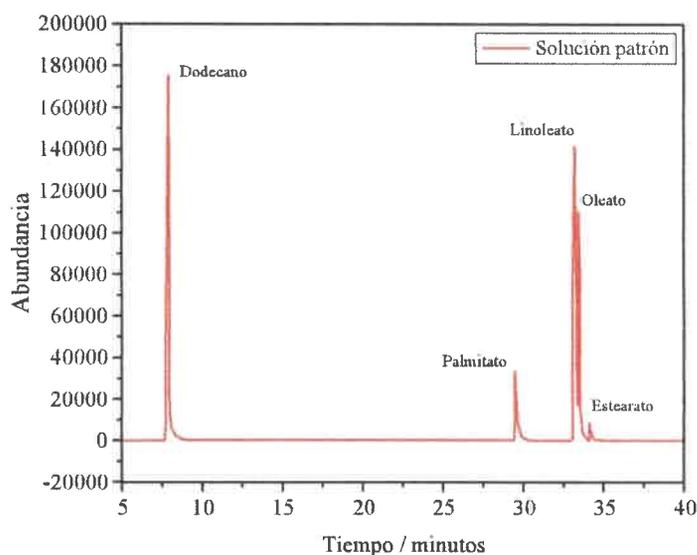


Figura 61: Cromatograma de una solución patrón de etilésteres en cromatografía gaseosa

En la **Tabla 17** se listan los tiempos de retención de los picos visualizados en los cromatogramas para patrones de metilésteres y en la **Tabla 18** los correspondientes para patrones de etilésteres.

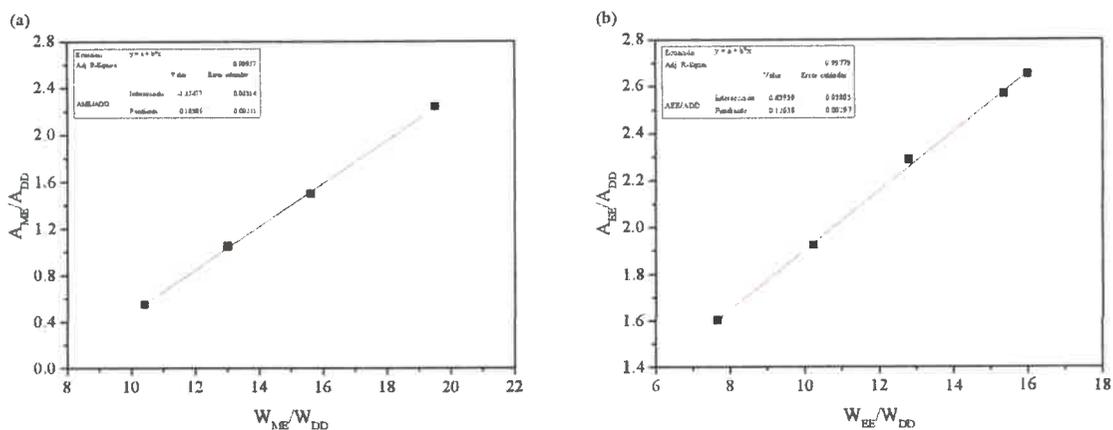
Tabla 17: Tiempos de retención de metilésteres en cromatografía gaseosa

Pico	t_R (minutos)	Nombre compuesto	Masa
1	7.9	Dodecano	170
2	27.8	Palmitato de metilo	270
3	31.7	Linoleato de metilo	294
4	31.9	Oleato de metilo	296
5	32.5	Estearato de metilo	298

Tabla 18: Tiempos de retención de etilésteres en cromatografía gaseosa

Pico	t_R (minutos)	Nombre compuesto	Masa
1	7.9	Dodecano	170
2	29.6	Palmitato de etilo	284
3	33.3	Linoleato de etilo	308
4	33.5	Oleato de etilo	310
5	34.1	Estearato de etilo	312

Las gráficas obtenidas para ambos grupos de alquilésteres se muestran en la **Figura 62**.


Figura 62: Curvas de calibración por GC de (a) Metilésteres y (b) Etilésteres

Las ecuaciones resultantes del ajuste lineal de los datos graficados son: **Ecuación 23** para metilésteres y **Ecuación 24** para etilésteres.

$$\text{Curva Metilésteres:} \quad \frac{A_{ME}}{A_{DD}} = 0.1838 \cdot \frac{W_{ME}}{W_{DD}} - 1.3547 \quad \text{Ecuación 23}$$

$$\text{Curva Etilésteres:} \quad \frac{A_{EE}}{A_{DD}} = 0.1264 \cdot \frac{W_{EE}}{W_{DD}} + 0.6394 \quad \text{Ecuación 24}$$

En base a las ecuaciones obtenidas, se calcularon las concentraciones de alquilésteres en los productos de reacción de las experiencias realizadas y, con ello, las conversiones alcanzadas en cada una de ellas.

III.3.2.2 Transesterificación de aceite de girasol con metanol

El empleo de los catalizadores sintetizados en este trabajo arrojó datos positivos de actividad catalítica por parte de los mismos en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol. A continuación, se analizan los efectos de diversos parámetros de síntesis sobre la conversión alcanzada, calculada según lo expuesto en la **Sección II.4.2.1** de este libro.

Efecto de la cantidad de catalizador adicionada

Para analizar el efecto que tiene la cantidad de catalizador adicionada sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con MeOH, se mantuvieron constantes la temperatura (90 °C), la relación molar aceite:alcohol (1:20), la velocidad de agitación (1300 rpm) y el tiempo de reacción (5 horas). La cantidad de aceite de girasol inicial se fijó en 10 g, el volumen de metanol fue de 9.15 mL y se varió el porcentaje de catalizador adicionado: se realizaron cuatro reacciones con 3, 5, 7.5 y 10 % p/p de catalizador con respecto a la masa de aceite. El catalizador empleado para analizar este efecto fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 19**.

Tabla 19: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol a diferentes porcentajes de catalizador - Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas

% Catalizador	t (h)	T (°C)	Masa aceite (g)	Masa Metilésteres (g)	% ME _{masa}	% ME _{mol}
3	5	90	10	1.362	13.62	13.11
5	5	90	10	3.257	32.57	31.03
7.5	5	90	10	3.535	35.25	33.94
10	5	90	10	5.204	52.00	50.17

Los componentes de las mezclas de ésteres metílicos fueron identificados y cuantificados por cromatografía gaseosa; el rendimiento individual de cada éster pudo calcularse conociendo la composición del aceite de girasol empleado; los porcentajes en peso de ácidos grasos presentes en el aceite se encuentran tabulados en la **Tabla 20**.

Tabla 20: Composición de ácidos grasos en aceite de girasol

Ácido graso	% en peso
Palmitico	7
Linoleico	68
Oleico	19
Estearico	5
Linolénico	1

Los valores de composición de producto y el rendimiento individual obtenidos para estas experiencias se muestran en la **Tabla 21**.



Tabla 21: Efecto del porcentaje de catalizador sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol - Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas

% Catalizador	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
3	Palmítico	6.81	12.58
	Linoleico	43.34	8.28
	Oleico	46.17	31.58
	Esteárico	3.68	9.57
	Total:		100

% Catalizador	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
5	Palmítico	7.57	33.46
	Linoleico	45.82	20.93
	Oleico	43.13	70.55
	Esteárico	3.74	21.60
	Total:		100

% Catalizador	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
7.5	Palmítico	5.6	26.78
	Linoleico	60.75	30.04
	Oleico	30.06	53.22
	Esteárico	3.59	24.18
	Total:		100

% Catalizador	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
10	Palmítico	9.05	63.88
	Linoleico	44.47	32.44
	Oleico	41.95	109.57
	Esteárico	4.53	44.95
	Total:		100

De las **Tablas 19 y 21** puede concluirse que la conversión aumenta con el aumento del porcentaje de catalizador. Si bien el catalizador resulta efectivo, las conversiones alcanzadas para la reacción de transesterificación de aceite vegetal con MeOH no resultan tan elevadas como para las reacciones de esterificación: 50 % en 5 horas para transesterificación, frente

a un 70 % en 2 horas para la esterificación. Los resultados serán comparados en párrafos siguientes con los obtenidos para la transesterificación de aceite con EtOH. A partir de la **Tabla 21** puede decirse que en todos los casos la conversión de ácido oleico a oleato de metilo es la mayor y escapa del promedio de conversión de la reacción. Incluso, para un porcentaje de catalizador del 10 %, el rendimiento calculado supera el 100 %, indicando que oleato de metilo estaría siendo producido por desaparición de otro ácido graso distinto del oleico. Se presume que esto se debe a que parte del ácido linoleico se convierte a oleato y no da como producto linoleato de metilo; estos dos ésteres difieren apenas en un doble enlace en su cadena carbonada, que por acción térmica durante la reacción puede adicionarse fácilmente.

Efecto de la temperatura de reacción

Para analizar el efecto que la temperatura tiene sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con MeOH, se fijaron los valores de relación molar aceite:alcohol (1:20), velocidad de agitación (1300 rpm), tiempo de reacción (5 horas) y cantidad de catalizador adicionada (10 % p/p con respecto a la masa de aceite). La cantidad de aceite de girasol inicial se mantuvo en 10 g, el volumen de metanol fue de 9.15 mL y se varió la temperatura de reacción: se realizaron tres reacciones a 60, 75 y 90 °C. El catalizador empleado para analizar este efecto nuevamente fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 22**.

Tabla 22: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol a diferentes temperaturas. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 – Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas

<i>T</i> (°C)	% Catalizador	<i>t</i> (h)	Masa aceite (g)	Masa Metilésteres (g)	% ME _{masa}	% ME _{mol}
60	10	5	10	1.617	16.17	15,57
75	10	5	10	2.350	23.50	22.62
90	10	5	10	5.204	52.00	50,17

Los componentes de las mezclas de ésteres metílicos fueron cuantificados por cromatografía gaseosa. Los valores obtenidos se encuentran tabulados en la **Tabla 23**.

Tabla 23: Efecto la temperatura de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas

Temperatura (°C)	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
60	Palmítico	6.26	13.73
	Linoleico	49.98	11.34
	Oleico	41.67	33.85
	Esteárico	2.09	6.44
	Total:	100	
Temperatura (°C)	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
75	Palmítico	6.64	21.17
	Linoleico	42.87	14.13
	Oleico	46.29	54.63
	Esteárico	4.20	18.84
	Total:	100	
Temperatura (°C)	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
90	Palmítico	9.05	63.88
	Linoleico	44.47	32.44
	Oleico	41.95	109.57
	Esteárico	4.53	44.95
	Total:	100	

A partir de las Tablas 22 y 23 puede concluirse que el rendimiento, individual de cada componente y global, aumenta con el incremento de la temperatura de forma exponencial (ver Figura 63). En la Tabla 23 puede observarse el rendimiento de oleato de metilo es el más elevado, aún a bajas temperaturas, fruto de la conversión adicional de ácido linoleico a oleato de metilo.

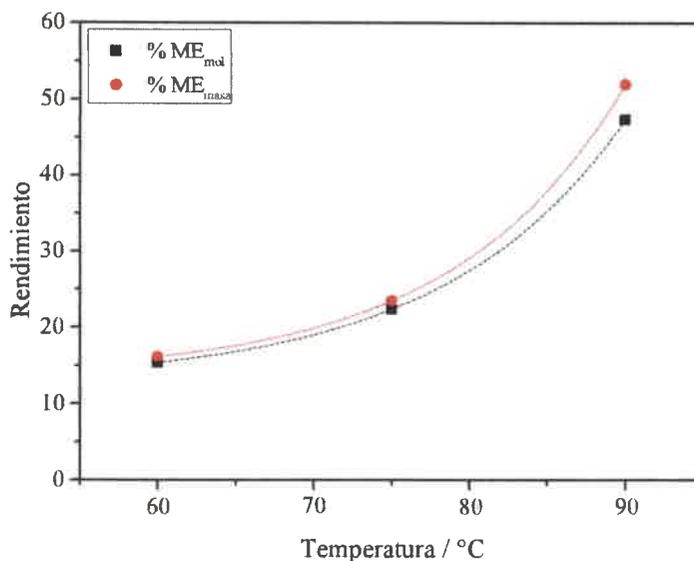


Figura 63: Dependencia del rendimiento de metilésteres con la temperatura de reacción en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas

Efecto del tiempo de reacción

Para el análisis del efecto que tiene el tiempo de reacción sobre el rendimiento de la transesterificación de aceite de girasol con MeOH, se fijaron los valores de relación molar aceite:alcohol (1:20), velocidad de agitación (1300 rpm), temperatura de reacción (90 °C) y cantidad de catalizador adicionada (10 % p/p con respecto a la masa de aceite). La cantidad de aceite inicial se mantuvo en 10 g, el volumen de metanol adicionado fue de 9.15 mL y se varió el tiempo de reacción entre 2.5 y 10 horas. El catalizador utilizado fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados obtenidos para estas experiencias se muestran en la **Tabla 24**.

Tabla 24: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol a diferentes tiempos de reacción. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20

t (h)	% Catalizador	T (°C)	Masa aceite (g)	Masa Metilésteres (g)	% ME _{masa}	% ME _{mol}
2.5	10	90	10	0.547	5.47	5.26
5	10	90	10	5.204	52.00	50.17
7.5	10	90	10	3.390	33.90	32.42
10	10	90	10	3.186	31.86	30.65

A partir del análisis de los valores tabulados en la **Tabla 24** puede decirse que la conversión global de la reacción alcanza un máximo en un tiempo de 5 horas; se presume que a mayores tiempos de reacción los productos se volatilizan o descomponen por efecto de la exposición térmica. Las composiciones de las mezclas de ésteres metílicos obtenidas durante estas experiencias se muestran en la **Tabla 25**. En ella puede observarse que las conversiones a palmitato y linoleato de metilo alcanzan un máximo al cabo de 5 horas, sin embargo, la conversión a oleato y estearato de metilo continúan aumentando nuevamente. Esto se debe, probablemente, a la conversión de un éster a otro simplemente por la adición a doble enlaces. Finalmente, luego de diez horas de reacción se puede ver que el rendimiento de la reacción decae considerablemente hasta un 30 %, aproximadamente; como se mencionó previamente, esto puede estar ocasionado por la degradación o volatilización de los productos por exposición a alta temperatura por períodos prolongados de tiempo.

Tabla 25: Efecto del tiempo de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20

Tiempo (h)	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
2.5	Palmítico	6.48	4.81
	Linoleico	43.92	3.37
	Oleico	44.77	12.30
	Esteárico	3.83	5.04
	Total:	100	
Tiempo (h)	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
5	Palmítico	9.05	63.88
	Linoleico	44.47	32.44
	Oleico	41.95	109.57
	Esteárico	4.53	44.95
	Total:	100	
Tiempo (h)	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
7.5	Palmítico	1.79	8.22
	Linoleico	19.67	9.35
	Oleico	70.69	120.36
	Esteárico	7.85	50.84
	Total:	100	
Tiempo (h)	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
10	Palmítico	6.72	29.05
	Linoleico	32.85	14.68
	Oleico	58.25	93.21
	Esteárico	2.18	13.26
	Total:	100	

Efecto de la relación aceite:alcohol

Para el análisis del efecto que tiene la relación molar aceite:alcohol sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con MeOH, se fijaron los valores de



velocidad de agitación (1300 rpm), temperatura de reacción (90 °C), cantidad de catalizador adicionada (10 % p/p con respecto a la masa de aceite) y tiempo de reacción (5 horas). La cantidad de aceite de girasol adicionada al inicio se mantuvo en 10 g y se varió la relación molar aceite:alcohol, realizándose experiencias en las cuales se emplearon tres valores para esta relación: 1:5, 1:12 y 1:20. El catalizador utilizado para este estudio fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados obtenidos por medio del análisis por GC de los productos de reacción se muestran en la **Tabla 26**.

Tabla 26: Rendimientos de metilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con metanol, empleando diferentes relaciones aceite:alcohol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas

Aceite:Alcohol ^a	T (°C)	t (h)	Masa aceite (g)	Masa Metilésteres (g)	% ME _{masa}	% ME _{mol}
1:5	90	5	10	2.876	28.76	27.64
1:12	90	5	10	3.942	39.42	38.01
1:20	90	5	10	5.204	52.00	50.17

Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80, 10 % p/p con respecto a la masa de aceite. ^a Relación molar

Observando la **Tabla 26** puede afirmarse que la conversión alcanza un máximo cuando la relación molar aceite:alcohol metílico es la menor de las empleadas (1:20), por lo cual se determinó realizar futuras experiencias con esa relación de reactivos. Además, se puede observar que el rendimiento de la reacción aumenta con el incremento de la cantidad de alcohol en la mezcla de reacción. Debido a que la reacción es reversible, generalmente se utiliza alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos [160]. Por otro lado, si se considera que el metanol, además de reactivo, puede actuar como catalizador de la reacción transesterificación debido a las características ácidas del protón del grupo hidroxilo, resulta lógica una mayor conversión alcanzada cuando se adiciona mayor cantidad de este compuesto en la mezcla de reacción [111]. Si se grafican estos datos en un sistema de ejes coordenados, se observa una clara dependencia lineal en el rango estudiado (ver **Figura 64**).

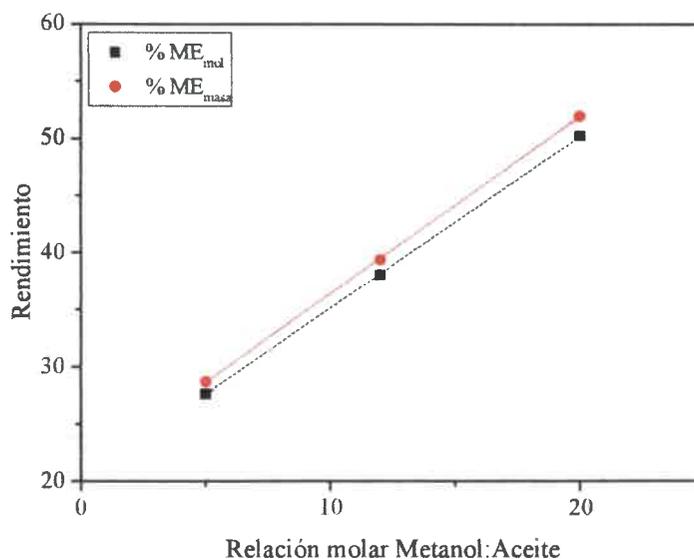


Figura 64: Dependencia del rendimiento de metilésteres con la relación molar de reactivos metanol:aceite en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas

Las composiciones de las mezclas de ésteres metílicos se muestran en la **Tabla 27**. Al igual que lo observado en los análisis previos, la conversión de ácido oleico a oleato metilo es la de mayor valor, aún a bajas concentraciones de metanol, como resultado de la conversión parcial de ácido linoleico a oleato de metilo.

Para finalizar el estudio del efecto que tienen las variables analizadas, se establecieron las condiciones óptimas de reacción encontradas, las cuales se emplearon para evaluar la actividad catalítica de otros catalizadores sintetizados en esta tesis. Dichas condiciones para la reacción de transesterificación aceite de girasol con MeOH se encuentran expresadas en la **Tabla 28**.



Tabla 27: Efecto la relación aceite:alcohol sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres metílicos en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas

Accite:Alcohol	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
1:5	Palmítico	4.87	19.00
	Linoleico	48.92	19.74
	Oleico	42.71	61.69
	Esteárico	3.50	19.22
	Total:	100	
Accite:Alcohol	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
1:12	Palmítico	7.47	39.95
	Linoleico	59.02	32.64
	Oleico	31.32	62.01
	Esteárico	2.19	16.48
	Total:	100	
Accite:Alcohol	Metiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
1:20	Palmítico	9.05	63.88
	Linoleico	44.47	32.44
	Oleico	41.95	109.57
	Esteárico	4.53	44.95
	Total:	100	

Tabla 28: Condiciones óptimas de reacción para transesterificación de aceite de girasol con metanol

Condiciones óptimas de reacción para transesterificación de aceite de girasol con MeOH ^a	
Temperatura (°C)	90
Tiempo de reacción (h)	5
Porcentaje de catalizador (% p/p)	10
Relación aceite:metanol	1:20

^a Catalizador empleado para la determinación: CRF-6/600/H₂SO₄/80

III.3.2.4 Transesterificación de aceite de girasol con etanol

Los catalizadores sintetizados en este trabajo mostraron actividad catalítica en transesterificación de aceite de girasol con etanol, con rendimientos superiores a los obtenidos en la misma reacción empleando metanol en lugar de etanol. El menor grado de rendimiento de metilésteres en la reacción de transesterificación de TG podría estar relacionado con la descomposición de los ácidos grasos y ésteres derivados de los mismos. Teniendo en cuenta que en ambos sistemas investigados la fracción lipídica tuvo la misma composición y que, durante gran parte del tiempo de reacción una importante fracción está en la forma de alquilésteres, el menor rendimiento de metilésteres frente a productos de etanólisis podría ser el resultado de la menor estabilidad oxidativa que éstos presentan [111]. Esto está en concordancia con lo publicado por Knothe y Dunn [161], quienes demostraron que la estabilidad oxidativa de alquilésteres aumenta con el peso molecular de la cadena carbonada del alcohol.

A continuación, se analizan los efectos de diversas condiciones de síntesis sobre la conversión alcanzada, según la metodología descrita en **Sección II.4.2**.

Efecto de la cantidad de catalizador adicionada

Para el estudio del efecto que la cantidad de catalizador adicionada tiene sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con EtOH, el catalizador empleado fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados obtenidos mediante estas experiencias se muestran en la **Tabla 29**.

Tabla 29: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol a diferentes porcentajes de catalizador - Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas

% Catalizador	t (h)	T (°C)	Masa aceite (g)	Masa Etilésteres (g)	% EE _{masa}	% EE _{mol}
3	5	90	10	0	0	0
5	5	90	10	6.186	61.86	57.01
7.5	5	90	10	7.825	78.25	72.01
10	5	90	10	8.224	82.24	75.79

Tal como se ve en la **Tabla 29**, la experiencia en la cual se adicionó 3 % de catalizador no presenta conversión apreciable, ya que los picos característicos de cada etiléster no aparecen en el cromatograma de ninguna de las dos fases producto. Los componentes del resto de las mezclas de ésteres etílicos fueron identificados y cuantificados por cromatografía gaseosa; el rendimiento individual de cada éster pudo calcularse conociendo la composición del aceite de girasol comercial empleado, informada por el fabricante (ver **Tabla 20**). Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 30**.

La conversión de ácidos grasos a etilésteres aumenta con el incremento del porcentaje de catalizador, según lo observado en las **Tablas 29 y 30**. Los resultados indican que, al agregar menos cantidad de catalizador, hay disponibles menor cantidad de sitios activos disponibles, lo cual ocasiona un bajo rendimiento de biodiesel. Los rendimientos alcanzados para la reacción de transesterificación de aceite vegetal con EtOH resultan mayores que los análogos obtenidos con el empleo de MeOH (% EE_{mol} = 75.79 frente a % ME_{mol} = 50.17, al cabo de 5 horas de reacción empleando 10 % p/p de catalizador) debido, posiblemente, al mencionado efecto de degradación oxidativa de los productos de metanólisis, y de similares valores a los que se obtuvieron previamente en reacciones de esterificación cuando se adiciona un 0.1 % de catalizador.

Tabla 30: Efecto del porcentaje de catalizador sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol - Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Temperatura: 90 °C - Tiempo de reacción: 5 horas

% Catalizador	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
5	Palmítico	9.52	75.96
	Linoleico	52.29	43.32
	Oleico	34.12	101.24
	Estearico	4.06	45.81
	Total:	100	

% Catalizador	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
7.5	Palmítico	9.61	96.99
	Linoleico	30.85	32.33
	Oleico	53.59	201.10
	Estearico	5.95	84.86
	Total:	100	

% Catalizador	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
10	Palmítico	9.73	100
	Linoleico	50.00	55.06
	Oleico	36.47	143.83
	Estearico	3.81	57.12
	Total:	100	

A partir de la **Tabla 30** puede afirmarse que, en todos los casos estudiados, las conversiones de ácidos oleico y palmítico a oleato y palmitato, respectivamente, son las más elevadas. En el caso del palmitato esto estaría relacionado con el menor peso molecular del ácido, que posee una cadena carbonada más corta que el resto de los ácidos que componen el aceite (16 carbonos frente a 18 carbonos por parte de ácidos oleico, linoleico y estearico). Con un 10 % de catalizador se logra convertir el 100 % del ácido palmítico presente en el aceite a palmitato de etilo. El alto rendimiento de oleato, comparado con linoleato y estearato, estaría relacionado con la adición de hidrógeno a dobles enlaces presentes en las cadenas carbonadas de los ácidos linoleico y estearico, dando de esta forma como producto de reacción etiloleato, en lugar de linoleato y estearato de etilo. Es por ello que nuevamente,



para estos porcentajes de catalizador el rendimiento calculado para oleato de etilo supera el 100 %.

Efecto de la temperatura de reacción

Con el fin de analizar el efecto que la temperatura tiene sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con EtOH, se fijaron los valores de relación molar aceite:alcohol (1:20), velocidad de agitación (1300 rpm), tiempo de reacción (5 horas) y cantidad de catalizador adicionada (10 % p/p con respecto a la masa de aceite). Se mantuvieron fijos la cantidad de aceite de girasol inicial en 10 g, el volumen de etanol en 13.2 mL y se varió la temperatura: se realizaron experiencias a 60, 75 y 90 °C. El catalizador empleado para las experiencias fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 31**.

Tabla 31: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol a diferentes temperaturas. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 – Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas

<i>T</i> (°C)	% Catalizador	<i>t</i> (h)	Masa aceite (g)	Masa Etilésteres (g)	% EE _{masa}	% EE _{mol}
60	10	5	10	0.150	1.5	1.38
75	10	5	10	0.774	7.74	7.13
90	10	5	10	8.224	82.24	75.79

La composición de las mezclas de ésteres etílicos, producto de las reacciones de transesterificación con EtOH, fue analizada y cuantificada por cromatografía gaseosa y los resultados obtenidos se encuentran expresados en la **Tabla 32**.

Tabla 32: Efecto la temperatura de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas

Temperatura (°C)	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
60	Palmítico	6.69	1.30
	Linoleico	34.31	0.69
	Oleico	56.39	4.07
	Esteárico	2.61	0.71
	Total:	100	

Temperatura (°C)	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
75	Palmítico	8,32	8.31
	Linoleico	49,01	5.08
	Oleico	39,19	14.55
	Esteárico	3,47	4.90
	Total:	100	

Temperatura (°C)	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
90	Palmítico	9.73	100
	Linoleico	50.00	55.06
	Oleico	36.47	143.83
	Esteárico	3.81	57.12
	Total:	100	

A partir de las **Tablas 31 y 32** puede concluirse que los rendimientos individuales de cada etiléster aumentan con el incremento de la temperatura; la conversión global exhibe un crecimiento exponencial con el aumento de la temperatura, de forma similar al observado en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con MeOH (ver **Figura 65**); esto se encuentra en concordancia con la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 14**). Se deduce, entonces, que el catalizador no presenta problemas difusionales y que, mediante el aumento de la temperatura, puede ser incrementada la velocidad de reacción, lo que también indicaría que los grupos funcionales responsables de la catálisis se encuentran mayoritariamente en la superficie. Sin embargo, se debe tener especial cuidado en no superar valores de temperatura que ocasionen pérdida de productos por volatilización o descomposición térmica.

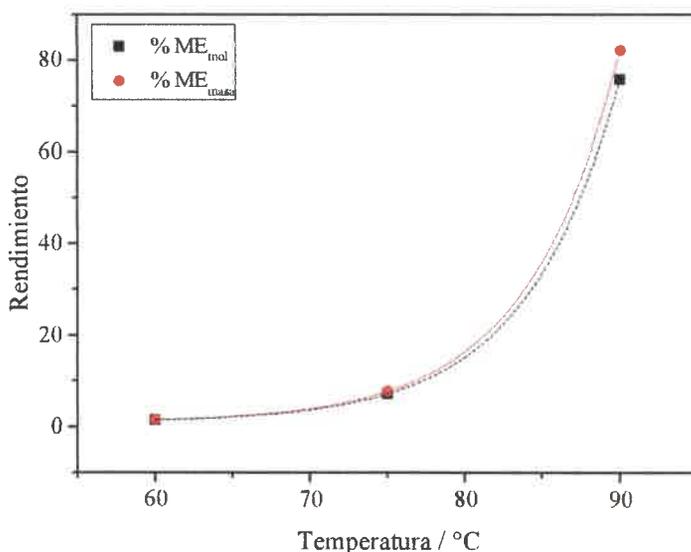


Figura 65: Dependencia del rendimiento de etilésteres con la temperatura de reacción en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20 - Tiempo de reacción: 5 horas

En la **Tabla 32** se ve claramente que el rendimiento de oleato de etilo es el mayor en todas las experiencias, aún a bajas temperaturas, fruto de la conversión tanto de ácido linoleico como de oleico a oleato de etilo.

Efecto del tiempo de reacción

Para el análisis del efecto que tiene el tiempo de reacción sobre el rendimiento de la transesterificación de aceite de girasol con EtOH, se realizaron una serie de experiencias, entre las cuales se mantuvieron fijos los valores de relación molar aceite:alcohol (1:20), velocidad de agitación (1300 rpm), temperatura de reacción (90 °C) y cantidad de catalizador adicionada (10 % p/p con respecto a la masa de aceite). La cantidad de aceite añadida al inicio de la reacción fue de 10 g en todos los casos, el volumen de etanol fue igual a 13.2 mL y se varió el tiempo de reacción entre 2.5 y 7.5 horas. El catalizador utilizado para analizar este efecto fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los rendimientos obtenidos a partir de estas experiencias se muestran en la **Tabla 33**, mientras que la composición de las mezclas de

ésteres etílicos producidos durante las experiencias y el rendimiento porcentual individual de ácidos grasos, determinados por cromatografía gaseosa, se exponen en la **Tabla 34**.

Tabla 33: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol a diferentes tiempos de reacción. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20

t (h)	% Catalizador	T (°C)	Masa aceite (g)	Masa Etilésteres (g)	% EE _{masa}	% EE _{mol}
2.5	10	90	10	1.681	16.81	15.47
5	10	90	10	8.224	82.24	75.79
7.5	10	90	10	8.321	83.21	76.53

En la **Tabla 33** se observa que el rendimiento de la reacción es creciente en todo el rango de tiempo evaluado. Sin embargo, luego de las 5 horas de reacción y hasta las 7.5 horas, la diferencia en el rendimiento es tan sólo de un 1 %; más allá de este tiempo, el gasto energético invertido en la reacción no se ve compensado por el beneficio obtenido como resultado de un aumento en el rendimiento. Por otro lado, tal como se constató para la reacción de transesterificación de aceite con MeOH, los ésteres producidos pueden ser degradados o perdidos por evaporación cuando se somete a la mezcla de reacción a altas temperaturas por un tiempo prolongado. Es por ello que se estimó que un tiempo de 5 horas es un tiempo óptimo para evaluar esta reacción en experiencias posteriores.

Tabla 34: Efecto del tiempo de reacción sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol 1:20

Tiempo (h)	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
2.5	Palmítico	8.43	18.28
	Linoleico	48.70	10.96
	Oleico	38.59	31.11
	Esteárico	4.28	13.12
	Total:	100	
Tiempo (h)	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
5	Palmítico	9.73	100
	Linoleico	50.00	55.06
	Oleico	36.47	143.83
	Esteárico	3.81	57.12
	Total:	100	
Tiempo (h)	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
7.5	Palmítico	7.93	85.10
	Linoleico	45.16	50.32
	Oleico	43.26	172.63
	Esteárico	3.64	55.30
	Total:	100	

Efecto de la relación aceite:alcohol

Para el análisis de la influencia que tiene la relación molar aceite:alcohol sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con EtOH, se realizaron diversas experiencias, entre las cuales permanecieron fijos los valores de velocidad de agitación (1300 rpm), temperatura (90 °C), cantidad de catalizador (10 % p/p respecto a la masa de aceite) y tiempo de reacción (5 horas). La masa de aceite vegetal en cada experiencia fue de 10 g. Se varió la proporción aceite:alcohol, empleando tres relaciones molares: 1:5, 1:12 y 1:20. El catalizador utilizado para el estudio de esta variable fue

CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados obtenidos del análisis de los productos por GC se muestran en la **Tabla 35**.

Tabla 35: Rendimientos de etilésteres obtenidos para reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol, empleando diferentes relaciones aceite:alcohol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas

Aceite:Alcohol ^a	T (°C)	t (h)	Masa aceite (g)	Masa Etilésteres (g)	% EE _{masa}	% EE _{mol}
1:5	90	5	10	4.601	46.01	42.22
1:12	90	5	10	6.299	62.99	58.12
1:20	90	5	10	8.224	82.24	75.79

Catalizador empleado: CRF-6/H₂SO₄/80/600, 10 % con respecto a la masa de aceite. ^a Relación molar

A partir del análisis de los valores tabulados en la **Tabla 35** se halló que la conversión alcanza un máximo, en el rango evaluado, cuando la cantidad de alcohol adicionada es mayor (relación molar aceite:alcohol igual a 1:20); este es el efecto lógico esperado cuando se adiciona un reactivo en exceso indicando que ese reactivo está involucrado en cinética de la reacción. En base a esta observación, se determinó realizar experiencias posteriores con esa relación de reactivos, para tener un rendimiento aceptable, sin desperdiciar grandes volúmenes de etanol, condición necesaria para una potencial aplicación a escala industrial. La dependencia que existe entre las variables, relación molar y rendimiento, es prácticamente lineal, tal como se muestra en la gráfica de la **Figura 66**.

Las composiciones de las mezclas de ésteres etílicos, obtenida por cromatografía gaseosa, se muestran en la **Tabla 36**.

Tabla 36: Efecto la relación aceite:alcohol sobre la composición del producto y el rendimiento individual de ácidos grasos en ésteres etílicos en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas

Aceite:Alcohol	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
1:5	Palmítico	9.92	80.57
	Linoleico	57.15	48.20
	Oleico	28.98	87.54
	Esteárico	3.95	45.37
	Total:	100	
Aceite:Alcohol	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
1:12	Palmítico	5.09	30.21
	Linoleico	48.16	29.67
	Oleico	43.48	95.93
	Esteárico	3.27	27.42
	Total:	100	
Aceite:Alcohol	Etiléster de ácido	% Éster en la mezcla	% Rendimiento
1:20	Palmítico	9.73	100
	Linoleico	50.00	55.06
	Oleico	36.47	143.83
	Esteárico	3.81	57.12
	Total:	100	

Para concluir el estudio del efecto que tienen las variables estudiadas, se establecieron las condiciones óptimas de reacción encontradas. Dichas condiciones para la reacción de transesterificación aceite de girasol tanto con EtOH son las mismas que las encontradas para la misma reacción con MeOH y se encuentran detalladas en la **Tabla 37**. Estas son las condiciones empleadas para realizar la comparación de actividades catalíticas de los diferentes catalizadores.

Tabla 37: Condiciones óptimas de reacción para transesterificación de aceite de girasol con etanol**Condiciones óptimas de reacción para transesterificación de aceite de girasol con EtOH^a**

Temperatura (°C)	90
Tiempo de reacción (h)	5
Porcentaje de catalizador (% p/p)	10
Relación aceite:etanol	1:20

^a Catalizador empleado para la determinación: CRF-6/600/H₂SO₄/80

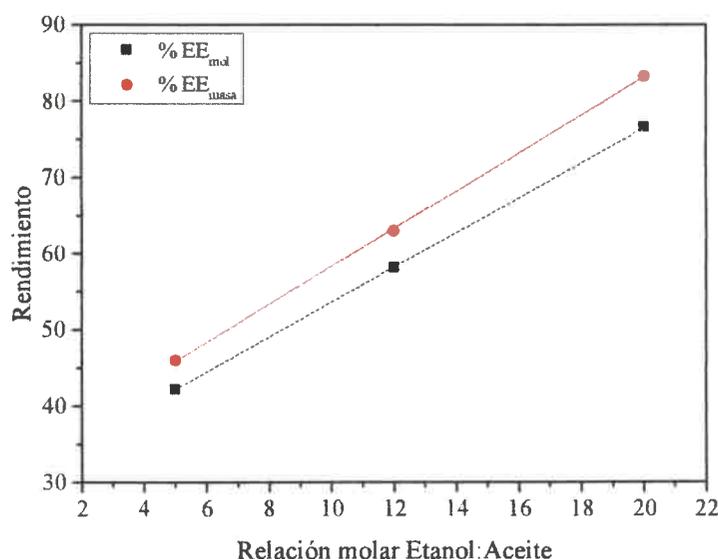


Figura 66: Dependencia del rendimiento de etilésteres con la relación molar de reactivos etanol:aceite en la transesterificación de aceite de girasol con etanol. Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Temperatura: 90 °C - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Tiempo de reacción: 5 horas

III.3.2.4 Comparación de actividades catalíticas

Para finalizar con las pruebas de concepto de los materiales en catálisis térmica, se llevaron adelante diversas reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol, utilizando como catalizador carbonos sulfonados, sintetizados para este trabajo, así como también los catalizadores comerciales Nafion 117 y Amberlite IR-120. Se compararon además estos resultados con los obtenidos al utilizar como catalizador dos materiales basados en sílica, reportados en otras publicaciones: SBA-15 sulfonado y SBA-15/RFsulf, material de sílica impregnado con carbón sulfonado [162]. Las condiciones de síntesis empleadas son las



determinadas como óptimas en la **Sección III.3.2.3** de este escrito. Los resultados obtenidos para los distintos materiales catalíticos se muestran en la **Tabla 38**.

Tabla 38: Rendimiento en masa (% EE_{masa}) y en moles (% EE_{mol}) de etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol con diferentes catalizadores

Material	% EE_{masa}	% EE_{mol}
CRF-6/H ₂ SO ₄ /80/600	82.24	75.79
CRF-4/H ₂ SO ₄ /80/600	79.43	73.22
CRF-2/H ₂ SO ₄ /80/600	81.67	75.21
CTF-1/H ₂ SO ₄ /80/600	68.85	63.44
CTF-1.5/H ₂ SO ₄ /80/600	59.78	55.02
CTF-6/H ₂ SO ₄ /80/600	62.33	57.42
Amberlite IR-120	No presenta conversión	
Nafion 117	No presenta conversión	
SBA-15 sulfonada	No presenta conversión	
SBA-15/RFsulf ^(a)	85.44	78.59

* Condiciones de reacción: Temperatura: 90 °C, Tiempo de reacción: 5 horas, Porcentaje de catalizador (p/p respecto a aceite): 10 %, Relación molar Aceite:Alcohol = 1:20, Agitación magnética: 1300 rpm, Reflujo.

^(a) Tiempo de reacción igual a 8 horas.

De acuerdo a lo observado en la **Tabla 38**, los catalizadores derivados de sistemas de reacción que involucran resorcinol-formaldehído son los que poseen mayor actividad catalítica para la transesterificación, al igual que ocurre en esterificación. Estas diferencias entre sistemas RF y TF no están asociadas a la estructura porosa, ya que su estudio muestra que no difieren considerablemente. Como se analizó en secciones previas de esta tesis, los materiales de tanino-formaldehído son menos pasibles de sulfonación: para similares condiciones en la funcionalización, el anclaje efectivo de grupos sulfónicos es menor para estos materiales y por lo tanto se obtienen materiales con menor densidad de sitios ácidos superficiales.

Los resultados muestran que los catalizadores comerciales Nafion 117 y Amberlite IR-120 no exhiben actividad catalítica frente a este tipo de reacciones. Esto se debe a que son compuestos hidrofílicos, polielectrolitos, por lo cual el acceso a los sitios ácidos por parte de los triglicéridos resulta impedido. El mismo efecto se observa con SBA-15 sulfonada,

material muy hidrofílico debido a los grupos sulfónicos en sí mismos y a grupos silanoles que posee la matriz de sílica en su estructura. La hidrofobicidad parcial del carbón sulfonado impregnando las paredes de la sílica mesoporosa contribuye a que el material SBA-15/RFsulf muestre una alta conversión de triglicéridos a etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol.

III.3.3 Conclusiones

Las nanopartículas sulfonadas son eficientes como catalizadores térmicos de la esterificación de Fischer y la transesterificación de triglicéridos (síntesis de biodiesel), con rendimientos que superan a catalizadores comerciales.

La efectividad de los grupos sulfónicos en los distintos materiales fue evaluada en reacciones de esterificación y comparada con la actividad catalítica que exhiben carbones RF no funcionalizados, cuyos sitios activos están constituidos principalmente por ácidos carboxílicos. Los resultados obtenidos indican que la conversión alcanzada por estos materiales es muy inferior a la asequible con materiales sulfonados, indicando que los grupos carboxílicos resultan poco eficaces para catalizar este tipo de reacciones. Por otra parte, el empleo de carbón sulfonado permite alcanzar conversiones cercanas al 70 % en un periodo de 2 horas. En los dos sistemas precursores de la resina fenólica analizados (RF y TF), los grupos sulfónicos del carbón resultan más efectivos al momento de catalizar la reacción que aquellos correspondientes a la resina, debido a diferencias en las propiedades superficiales. Si bien las conversiones alcanzadas por materiales TF presentan conversiones más bajas que aquellos basados en resorcinol-formaldehído, relacionadas con su menor grado de sulfonación, ambos tipos de material alcanzan niveles de TON similares al cabo de 2 horas de reacción. Cuando los materiales sintetizados se comparan con catalizadores heterogéneos comerciales, las conversiones alcanzadas resultan superiores. La evaluación de la efectividad de grupos sulfónicos por medio del TON indica que esta característica resulta superior en carbones sulfonados, en relación a la que presentan la resina de intercambio catiónico Amberlite IR-120 y el co-polímero fluorado Nafion 117. En comparación con el ácido sulfúrico, la conversión alcanzada por CRF-6/600/H₂SO₄/80 es un 15 % por ciento menor con respecto al ácido. La diferencia en conversión que los catalizadores heterogéneos sintetizados presentan con respecto a ácido sulfúrico resulta baja si se tienen en cuenta los



problemas difusionales de reactivos y productos hacia y desde la superficie del sólido catalítico. Los parámetros cinéticos y los valores de energía de activación obtenidos son comparables a los logrados mediante el uso de catalizadores homogéneos ácidos como el ácido sulfúrico.

Las condiciones óptimas para las pruebas de performance de catalizadores en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con alcoholes de cadena corta fueron determinadas mediante la variación de diferentes parámetros de reacción. Los catalizadores sintetizados a partir de resinas poliméricas RF y TF presentan alta conversión de triglicéridos a alquilésteres, en especial cuando el alcohol empleado durante la reacción es EtOH. El menor rendimiento de metilésteres estaría relacionado con la degradación oxidativa de los productos de reacción cuando el alcohol empleado es MeOH. Los catalizadores derivados de sistemas de reacción que involucran resorcinol-formaldehído son los que poseen mayor actividad catalítica para la transesterificación, debido a que los materiales de tanino-formaldehído poseen una menor densidad de sitios ácidos superficiales.

La hidrofiliidad del catalizador es muy relevante para la conversión de triglicéridos a etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol. Mientras los materiales con superficie porosa de carbón (tanto carbones porosos como sílice mesoporosa cuyos poros son recubiertos con carbón) presentan altas conversiones, los materiales sulfonados hidrofílicos (polímeros fluorados (Nafion 117), resinas de intercambio catiónico (Amberlite IR-120), sílica sulfonada (SBA-15-Sulf)) presentan bajas conversiones.

III.4 Fototérmica de nanopartículas

En esta sección se abordan los resultados obtenidos en experiencias de absorción de radiación por parte de los materiales de carbón sintetizados y posteriormente aquellos derivados de su uso en catálisis de reacciones de esterificación y transesterificación, activadas fototérmicamente.

III.4.1 Absorción de radiación en el infrarrojo cercano NIR

Se realizaron ensayos de absorción de radiación NIR sobre los materiales de carbón sintetizados, dispersos en diferentes medios. El objetivo de estas experiencias fue evaluar la factibilidad de elevar localmente la temperatura sobre la superficie de las partículas por medio de la irradiación, sin ocasionar calentamiento del medio que las circunda.

Las medidas se realizaron con dispersiones de partículas de carbón no funcionalizado CRF-6/600 en dos solventes: agua y metanol. Las concentraciones c_i empleadas, expresadas en % p/v, tomaron valores de 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 (**Figura 67**).



Figura 67: Dispersiones de CRF-6 en agua. Volumen = 1 mL

La metodología empleada fue la descrita en el **Capítulo II, Sección II.3.4.1**. Los datos recabados durante las experiencias fueron valores de temperatura del medio en el cual las partículas están suspendidas, en función del tiempo y la concentración. Éstos se tomaron por triplicado y se calcularon valores promedio. Los resultados obtenidos para las suspensiones en agua se grafican en la **Figura 68**, mientras que los correspondientes a dispersiones en metanol se muestran en la **Figura 69**.

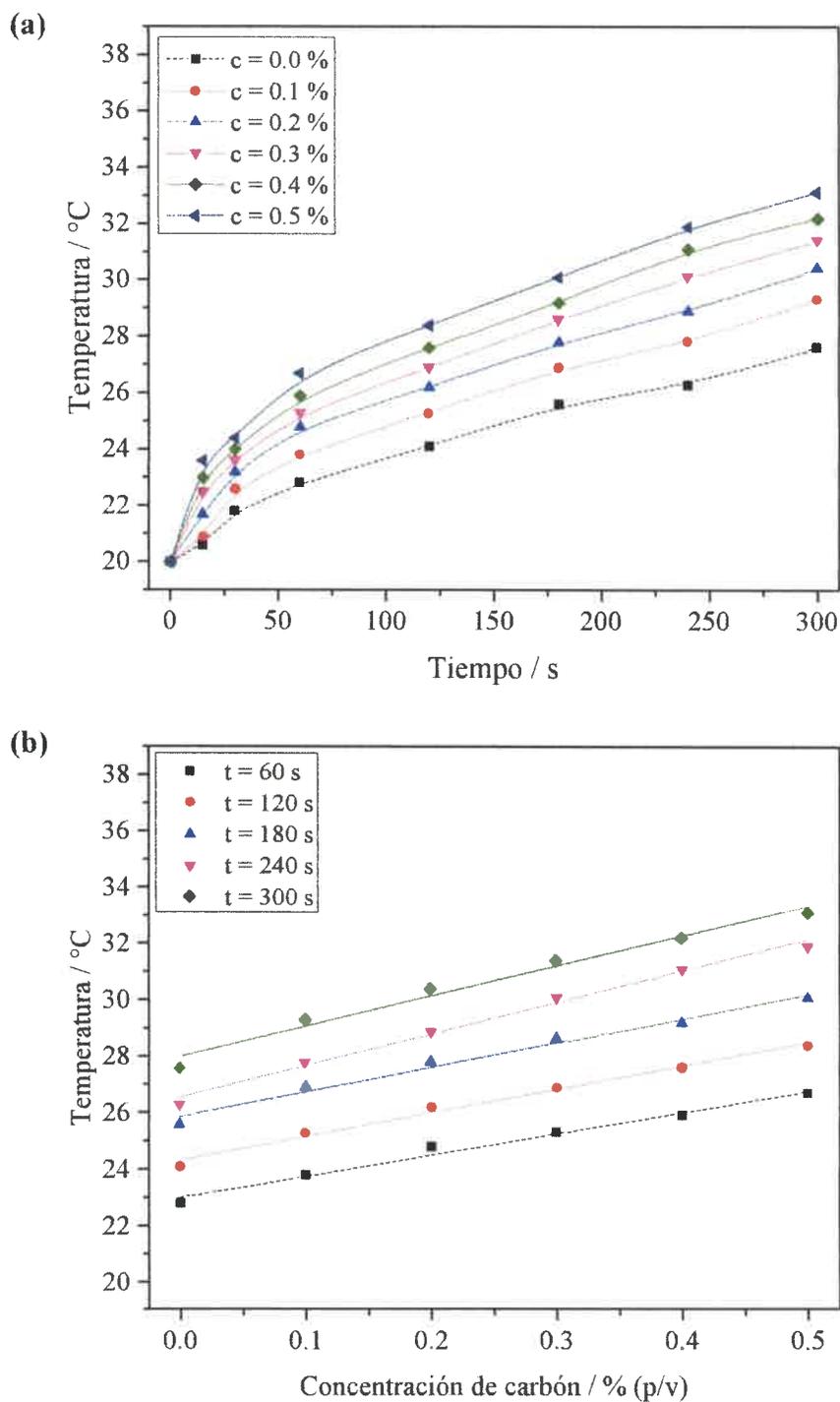


Figura 68: Dependencia de temperatura con el tiempo (a) y la concentración (b) de CRF- 6/600 en dispersiones en agua irradiadas con láser NIR - Potencia láser: 100 mW - $\lambda = 780 \text{ nm}$ - Volumen de dispersiones = 1 mL

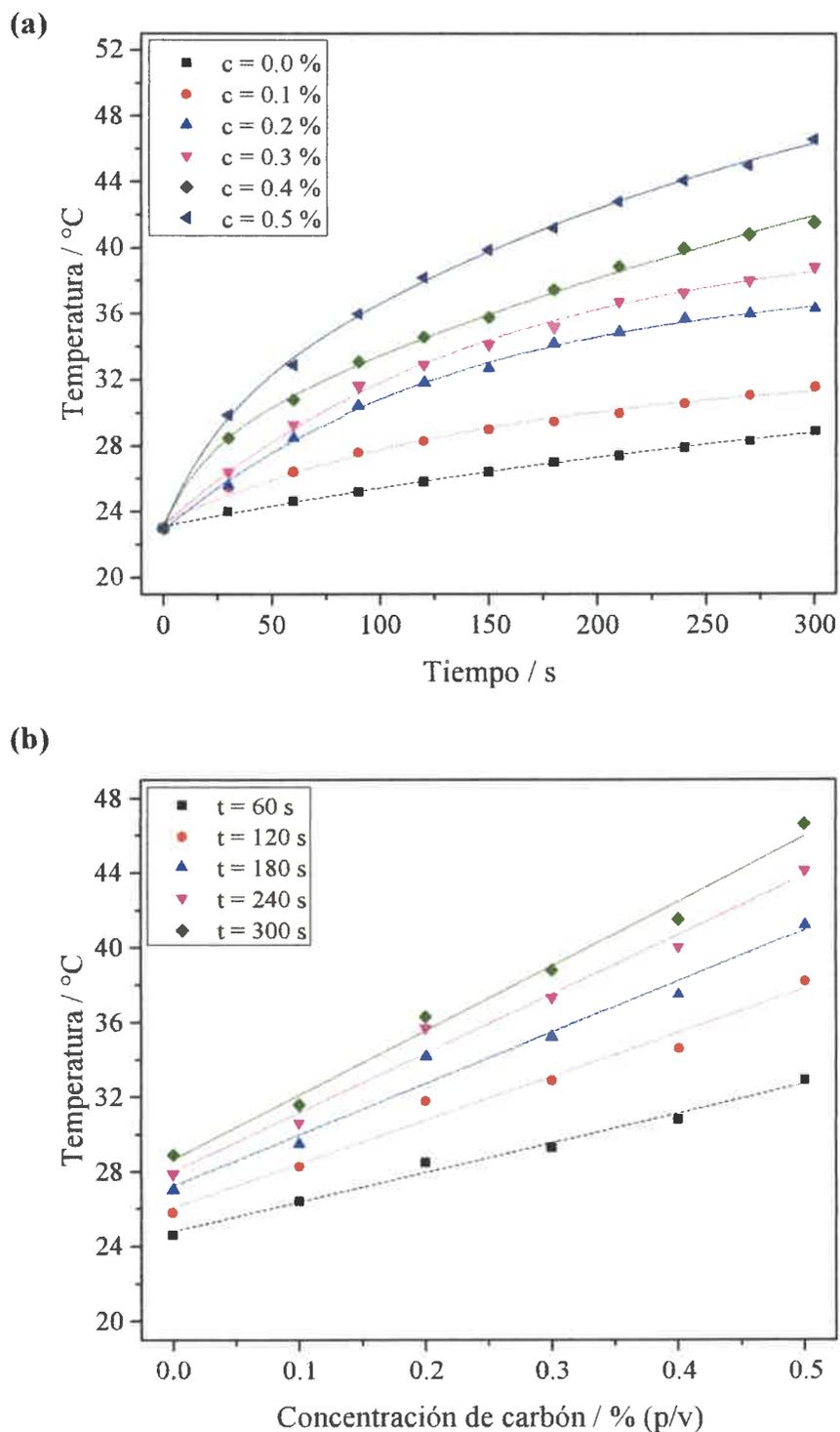


Figura 69: Dependencia de temperatura con el tiempo (a) y la concentración de (b) CRF-6/600 en dispersiones en metanol irradiadas con láser NIR - Potencia láser: 100 mW - $\lambda = 780 \text{ nm}$ - Volumen de dispersiones = 1 mL. Volumen de dispersiones = 1 mL

Existe una dependencia aproximadamente lineal de la temperatura con respecto a la concentración de carbón en las dispersiones, para un tiempo de irradiación dado, tal como se observa en las **Figura 68 (a)** y **Figura 69 (a)**. En ambos casos, si bien el aumento de temperatura global es bajo, existe una cierta transferencia de calor desde las partículas al medio que las rodea. En el caso de dispersiones en metanol el aumento es más pronunciado debido a que su capacidad calorífica es inferior a la del agua y exhibe una conductividad térmica menor (ver **Figura 70**). El incremento de temperatura experimentado por una dispersión en metanol cuya concentración de carbón es de un 0.5 % p/v es 4 veces el incremento experimentado por el solvente puro, según puede apreciarse en la **Figura 69 (b)**; en el caso de una dispersión al 0.5 % p/v en agua, el aumento de temperatura resulta 2 veces mayor que el que se aprecia en el solvente puro (ver **Figura 68 (b)**). De esta forma queda de manifiesto la capacidad que poseen las partículas de carbón de absorber la radiación en el infrarrojo cercano. La localidad del calentamiento, sin embargo, requirió de experiencias de catálisis para corroborar que la temperatura de la superficie de las partículas es superior a la alcanzada por el medio de reacción.

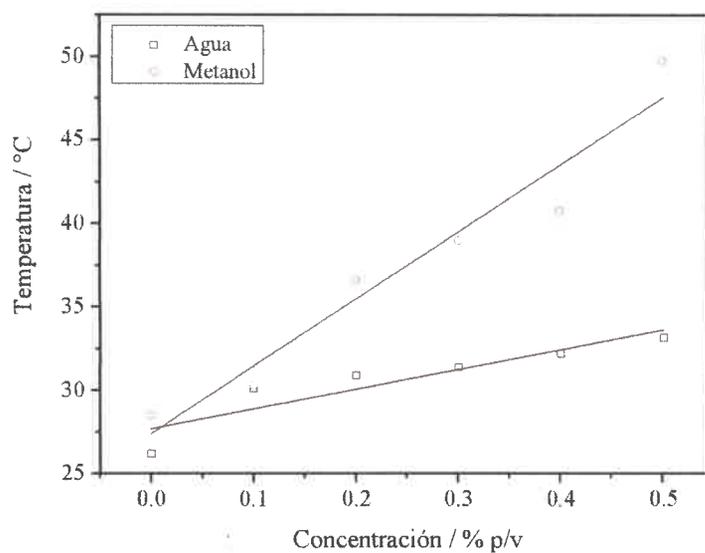


Figura 70: Dependencia de temperatura con la concentración de CRF-6/600, disperso en metanol y en agua - Volumen = 1 mL - Tiempo irradiación = 30 s

III.4.2 Catálisis fototérmica de la esterificación de Fischer de ácido acético con etanol

La factibilidad de catalizar la reacción de esterificación de Fischer, utilizando radiación en el espectro visible como fuente de energía, se analizó empleando un sistema de reactivos constituido por ácido acético y etanol. Si bien los ensayos de absorción de radiación de realizaron con un láser infrarrojo, por factibilidad técnica y con el objetivo de proyectar los estudios de catálisis al empleo de luz solar como fuente de energía, se empleó una lámpara con radiación en el espectro visible en el estudio de catálisis fototérmica. Se realizaron las medidas según lo expuesto en la **Sección II.5.1** de este libro.

Los resultados obtenidos para el material CRF-6/600/H₂SO₄/80 se encuentran representados en la **Figura 71**. A partir de estos resultados puede observarse que el efecto de la irradiación, en ausencia de catalizador, sobre el avance de la reacción es de apenas un 1.3 %. Esto surge de comparar la conversión alcanzada en ausencia de catalizador para un sistema iluminado (+ hv, - Cat, 8.36 % de conversión) y otro en oscuridad (- hv, - Cat, 7.05 % de conversión) en las mismas condiciones restantes de reacción. Así, el efecto térmico de calentamiento del medio por la sola presencia de la lámpara resulta bajo. Por otro lado, si se analiza el efecto que tiene la presencia del catalizador en sistemas no iluminados, se observa que éste ocasiona un incremento de apenas un 5.7 % en la conversión (- hv, + Cat, 12.79 % de conversión). Esto es razonable ya que la temperatura de trabajo del sistema es baja, haciendo lenta la reacción.

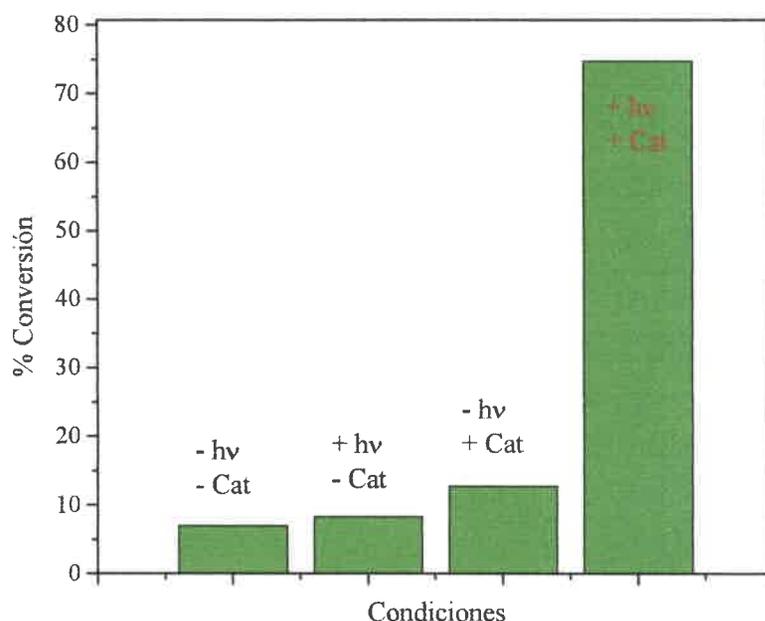


Figura 71: Demostración del efecto de catálisis fototérmica en esterificación. 0.1 % p/v de CRF 6/600/H₂SO₄/80 como catalizador - Relación volumétrica AcH:EtOH = 2:5 - Fuente: lámpara de vapor de sodio ($\lambda = 589 \text{ nm}$, Potencia = 525 W/m², distancia de la fuente = 40 cm) - Tiempo de irradiación = 25 minutos

Finalmente, ambas condiciones aplicadas sobre el sistema de reacción (luz + catalizador) provocan un efecto combinado, es decir, el calentamiento fototérmico de la superficie activa del catalizador y el consecuente aumento de ca. 6 veces en la conversión, con respecto a la catálisis térmica pura (a esa temperatura) y de ca. 10 veces sobre la reacción sin efectos.

Cabe destacar que, en las experiencias en las cuales los sistemas fueron iluminados, la solución nunca superó los 45 °C, temperatura a la cual la reacción de esterificación aún presenta una cinética muy baja. Este dato sugiere que la temperatura superficial de las partículas de carbón alcanza niveles muy superiores a la de la solución y que el calentamiento por efecto de la luz se halla localizado sobre la superficie de las mismas.

Con los resultados hallados se verifica la factibilidad de emplear estos catalizadores en reacciones activadas por luz, corroborando el efecto que el material posee sobre el sistema de reacción.

III.4.3 Catálisis fototérmica de la transesterificación de aceite de girasol con etanol

Empleando la metodología descrita en la Sección II.5.2 de este escrito, se analizó la posibilidad de catalizar la reacción de transesterificación de aceite de girasol utilizando como fuente de energía radiación en el espectro visible. El catalizador empleado para realizar los ensayos fue CRF-6/600/H₂SO₄/80. Los resultados de las experiencias, realizadas para diferentes tiempos de reacción, se resumen en la **Tabla 39**.

Tabla 39: Conversiones porcentuales en reacciones de transesterificación de aceite de girasol y etanol activadas fototérmicamente a diferentes tiempos de reacción para CRF-6/600/H₂SO₄/80

Tiempo (minutos)	Sin luz ni catalizador	Sin luz con catalizador	Luz sin catalizador	Luz con catalizador
	(- hv, - Cat)	(- hv, + Cat)	(+hv, - Cat)	(+ hv, + Cat)
60	5.1	5.8	5.4	32.2
90	5.1	6.1	5.5	38.4
120	5.3	6.3	5.9	41.6

*Catalizador empleado: CRF-6/600/H₂SO₄/80 - Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % Relación molar aceite:alcohol = 1:20 - Volumen de reacción = 2.2 mL - Fuente: lámpara de vapor de sodio ($\lambda = 589$ nm, Potencia = 525 W/m², distancia de la fuente = 40 cm)

En este tipo de reacción, al igual que en la esterificación de Fischer, se observa un cierto efecto de calentamiento por la propia iluminación/absorción por parte del medio de reacción, pero éste ocasiona apenas un incremento de 0.6 % en la conversión. El carbón sulfonado, por su parte, en ausencia de luz sólo provoca un incremento de la conversión alcanzada cercano al 1 %, en comparación con el control que no posee catalizador. Por otra parte, la catálisis fototérmica (**Figura 72**) muestra un claro efecto: la aplicación de ambas condiciones, irradiación y presencia de catalizador, sobre el sistema de reacción inducen el calentamiento fototérmico de la superficie activa del catalizador y, en consecuencia, un aumento de ca. 7 veces en la conversión, con respecto a la catálisis térmica pura (a esa temperatura) y de ca. 8 veces sobre la reacción sin efectos. Es así como la presencia del carbón en el sistema iluminado permite catalizar efectivamente la reacción por absorción de la radiación y calentamiento superficial del área activa del catalizador.

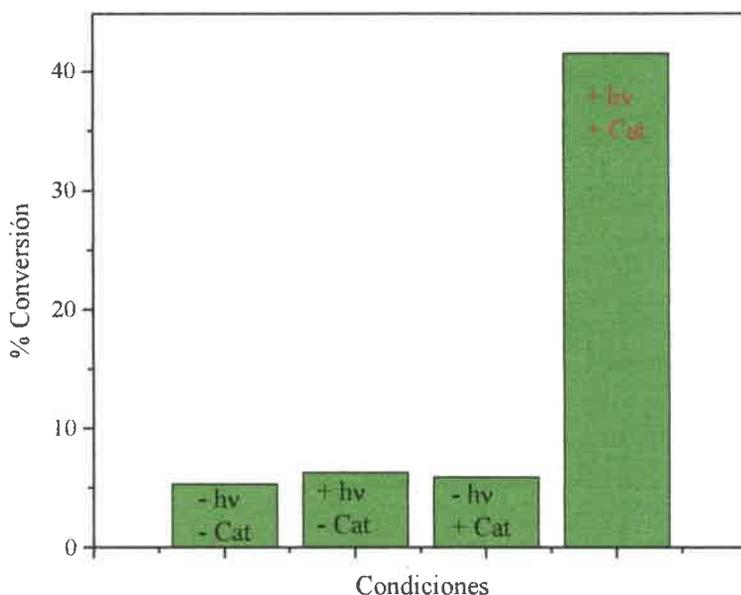


Figura 72: Demostración del efecto de catálisis fototérmica en transesterificación. 10 % p/p respecto a aceite de girasol de CRF-6/600/H₂SO₄/80 como catalizador - Relación molar Aceite:EtOH = 1:20 - Fuente: lámpara de vapor de sodio ($\lambda = 589 \text{ nm}$, Potencia = 525 W/m², distancia de la fuente = 40 cm) - Tiempo de irradiación = 25 minutos

III.4.3 Conclusiones

Mediante las experiencias de absorción de radiación NIR se demostró que es posible calentar localmente las nanopartículas de carbón en dispersiones en diferentes solventes, sin producir cambios significativos en la temperatura global del medio.

Teniendo conocimiento de que las nanopartículas funcionalizadas son catalíticas y que pueden ser calentadas con luz infrarroja, se realizaron pruebas de concepto de la catálisis fototérmica usando nanopartículas de carbones sulfonados como catalizadores. Los materiales nanoparticulados de carbón, derivados de la pirólisis de resinas resorcinol formaldehído y posterior sulfonación, son eficientes como catalizadores fototérmicos de la esterificación de ácido acético con etanol y la transesterificación de triglicéridos (síntesis de biodiesel).



Las conversiones alcanzadas en la reacción de esterificación de Fischer, al cabo de 25 minutos de irradiación, superan a las asequibles mediante calentamiento convencional del medio de reacción en un período de tiempo idéntico: 75 % en fototérmica frente a 55 % en calentamiento convencional.

En cuanto a la transesterificación de aceite de girasol con etanol, la conversión de un 40 % de los TGs cuando la reacción se activa fototérmicamente resulta superior a la alcanzada al cabo de 2.5 horas, en idénticas condiciones, por calentamiento convencional.

Estas observaciones convierten a los materiales de carbón sintetizados en una excelente alternativa para ser aplicados en reactores solares para la producción de biodiesel.

III.5 Micropartículas de sílice con mesoporos ordenados infiltradas con carbón

Las nanopartículas de carbón sulfonadas demostraron ser eficaces para catálisis fototérmica. En estos materiales la superficie catalítica es externa y el uso de una suspensión de nanopartículas puede ser complejo a nivel industrial. Por otra parte, no puede usarse la superficie interna de carbón poroso masivo ya que no sería accesible a la luz. Por ello, se consideró recubrir la superficie interna de un material poroso transparente (sílice) con carbón y estudiar la catálisis fototérmica. En una colaboración con la Universidad de Linköping (Suecia) dentro de la red SUMA2 se pudo conocer los métodos de fabricación de sílice ordenada por moldeado blando (tipo SBA-15). Posteriormente, se implementó un método propio de recubrimiento de la superficie interna con carbón, sulfonación y ensayo de catálisis térmica y fototérmica.

III.5.1 Síntesis de materiales de sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16

Los materiales sintetizados, según las metodologías descritas en la **Sección II.2.1**, así como las condiciones de síntesis empleadas en cada caso, se encuentran tabulados en la **Tabla 40**.

Para la síntesis de los distintos materiales de sílice fueron variándose parámetros, con el fin de obtener diferentes estructuras y porosidades. Las áreas superficiales de los materiales porosos obtenidos se evaluaron mediante isothermas de adsorción de nitrógeno, utilizando la teoría BET. Los resultados obtenidos de A_{BET} , así como los de volumen total de poro, microporo y diámetro de poro promedio, para los materiales calcinados a 550 °C, se resumen en la **Tabla 41**. En la tabla mencionada se observa que, para casi la totalidad de los materiales sintetizados, el volumen de microporos (V_{micro}) constituye menos de un 5 % del volumen total de poros (V_{total}), por lo cual este último parámetro expresa, mayormente, el volumen de mesoporos (V_{meso}) de la estructura de sílice. Este valor resulta de gran importancia ya que, materiales con mayor mesoporosidad presentan mayor potencial para ser impregnados con resinas fenólicas: los mesoporos exhiben diámetros adecuados, entre los 8 y 16 nm en los materiales sintetizados, que no presentarían problemas de exclusión de reactivos hacia y desde su interior, facilitando tanto su impregnación con resinas fenólicas como así el acceso de especies reactivas cuando el material compuesto sílice-carbón es empleado como catalizador.

Tabla 40: Condiciones de síntesis de materiales de sílice mesoporosa

Nombre	T _{Síntesis} (°C)	T _{Trat. Hidrotérmico}	t _{Agitación} (minutos)	t _{estático} (h)	t _{Trat. Hidrotérmico} (h)	HCl (M)	P123 (g)	Heptano (mL)	NH ₄ F (mg)	TEOS (mL)	TIPB (mL)	F127 (g)
SBA-15/H1FA7	20	100	4	20	24	1.84	2.4	1	7	5.5	0	0
SBA-15/H1FA17	20	100	4	20	24	1.84	2.4	1	14	5.5	0	0
SBA-15/H1FA20	20	100	4	20	24	1.84	2.4	1	20	5.5	0	0
SBA-15/H1FA28	20	100	4	20	24	1.84	2.4	1	28	5.5	0	0
SBA-15/H5FA20	20	100	4	20	24	1.84	2.4	5	20	5.5	0	0
SBA-15/H10FA20	20	100	4	20	24	1.84	2.4	10	20	5.5	0	0
SBA-15/H17FA20	20	100	4	20	24	1.84	2.4	17	20	5.5	0	0
SBA-15/H1FA20-fib	20	100	20	0	24	1.84	2.4	1	20	5.5	0	0
SBA-15/TIPB	17	130	10	20	24	1.30	2.4	0	0	5.5	1,2	0
SBA-15/Ts35	35	100	5	20	24	1.59	2.4	0	0	9.3	0	0
SBA-16/H10FA5	20	100	20	0	24	1.84	0	10	5	5.5	0	1

Tabla 41: Propiedades texturales de materiales de sílice mesoporosa determinadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

Muestra	A _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
SBA-15/H1FA7	611.6	0.736	0.053	9.7
SBA-15/H1FA17	743.4	1.025	0.029	10.4
SBA-15/H1FA20	747.3	1.058	0.024	10.8
SBA-15/H1FA28	593.3	1.021	0.005	10.7
SBA-15/H5FA20	694.2	1.158	0.014	12.1
SBA-15/H10FA20	491.0	0.841	0.009	12.2
SBA-15/H17FA20	668.2	1.231	0.007	12.8
SBA-15/H1FA20-fib	652.7	1.016	0.015	11.0
SBA-15/TIPB-a	654.7	1.063	0.021	15.6
SBA-15/TIPB-b	655.0	1.189	0.049	16.2
SBA-15/Ts35	798.6	0.944	0.022	8.1
SBA-16/H10FA5	607.9	0.955	0.055	8.6

III.5.1.1 Caracterización de materiales de sílica SBA-15/HyFAy'

Se sintetizaron diversas muestras de sílice SBA-15/HyFAy' de estructura mesoporosa con alto grado de ordenamiento, con diámetros de poro variables según las concentraciones de reactivos empleada. En primer lugar, se sintetizaron estructuras de SBA-15 manteniendo constante todas las condiciones de síntesis excepto la cantidad de fluoruro de amonio añadida, que varió de 7 a 28 mg para un volumen de solución acuosa de HCl 1.84 M de 84 mL y una cantidad de precursor inorgánico (TEOS) de 5.5 mL. Las estructuras obtenidas fueron analizadas por SEM y BET. Las imágenes SEM fueron tomadas a diferentes magnificaciones; en la **Figura 73** se muestran las micrografías SEM para los materiales (a) SBA-15/H1FA7, (b) SBA-15/H1FA14, (c) SBA-15/H1FA20 y (d) SBA-15/H1FA28, con una magnificación de 30kX.

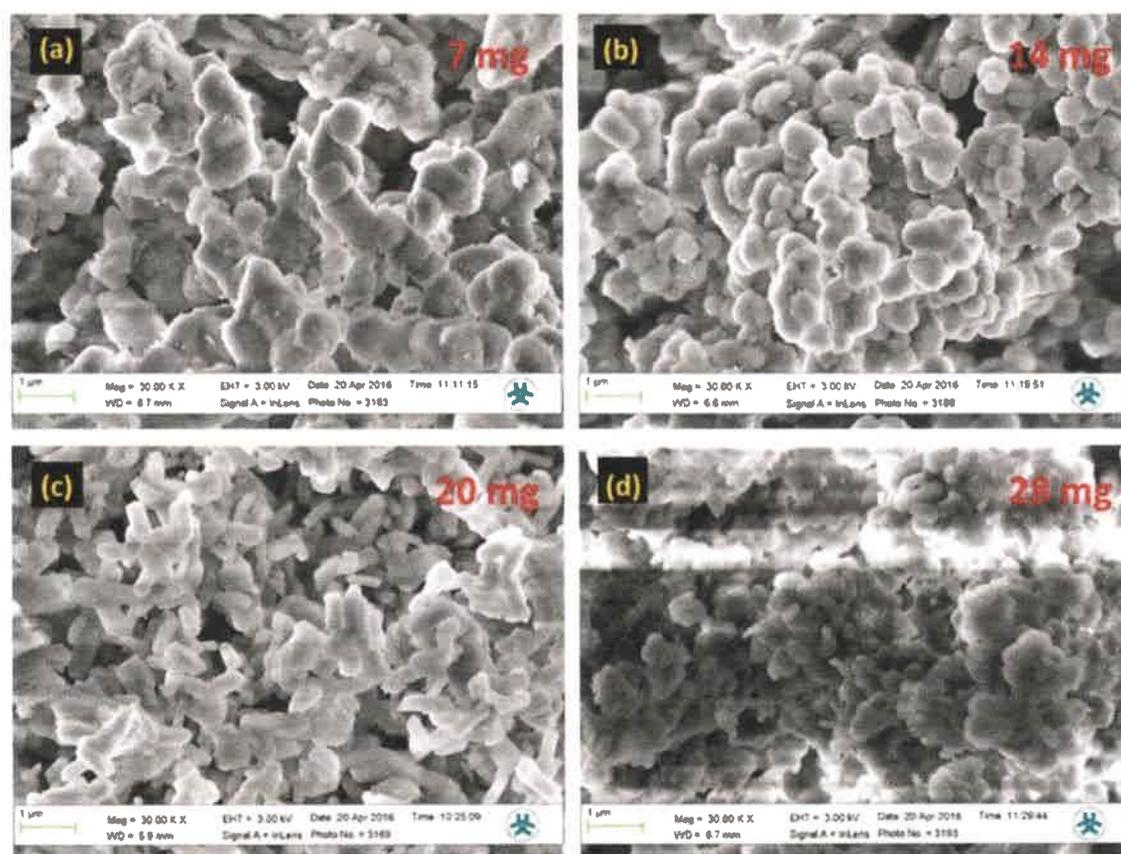


Figura 73: Efecto de la cantidad de fluoruro de amonio añadido en la síntesis de sílica mesoporosa del tipo SBA-15/HyFAy' - Micrografías SEM con una magnificación de 30kX de muestras calcinadas a 550 °C: (a) SBA-15/H1FA7, (b) SBA-15/H1FA14, (c) SBA-15/H1FA20 y (d) SBA-15/H1FA28

En todos los casos las partículas presentan un tamaño promedio de 500 nm, aunque difieren notablemente en la morfología, tal como se observa en las micrografías de la **Figura 73**. Las partículas de material SBA-15/H1FA7, obtenido a baja concentración de fluoruro de amonio, presentan una morfología muy irregular y parecen estar sinterizadas o aglomeradas unas con otras. A concentraciones más altas del co-surfactante, como es el caso del material SBA-15/H1FA20, las partículas son del tipo barra (comúnmente denominados *rod*, por su denominación en inglés), con una morfología altamente definida cuya dimensión mayor ronda el micrón (**Figura 73 (c)**). Para concentraciones mayores de la sal de amonio (**Figura 73 (d)**), la dispersión de tamaños comienza a aumentar.

Del estudio de las propiedades texturales por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron los valores tabulados en la **Tabla 42**. Se observa en ella que con el agregado de 20 mg de NH_4F se optimizan tanto el valor de área superficial, alcanzando un máximo de $747 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, como el volumen total de poro, con un valor de $1.058 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. El diámetro de poro para dicho material también es máximo (10.8 nm) y no se ve modificado de forma apreciable por el agregado de mayor cantidad de co-surfactante.

Tabla 42: Cambio en las características de la estructura porosa de SBA-15/HyFAy' en función de la cantidad de fluoruro de amonio añadida durante la síntesis

Muestra	Masa NH_4F (mg)	A_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{poro} (nm)
SBA-15/H1FA7	7	611.6	0.736	0.053	9.7
SBA-15/H1FA14	14	743.4	1.025	0.029	10.4
SBA-15/H1FA20	20	747.3	1.058	0.024	10.8
SBA-15/H1FA28	28	593.3	1.021	0.005	10.7

Por otra parte, estructuras de SBA-15 fueron sintetizadas manteniendo constante todas las condiciones de síntesis excepto la cantidad de heptano añadida, que varió entre 1 y 17 mL, para un volumen de solución acuosa de HCl 1.84 M de 84 mL y un volumen de TEOS igual a 5.5 mL; las estructuras obtenidas fueron también analizadas por SEM y BET.

En la **Figura 74** se muestran las micrografías SEM para los materiales: (a) SBA-15/H1FA20, (b) SBA-15/H5FA20, (c) SBA-15/H10FA20 y (d) SBA-15/H17FA20, calcinados a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ para la remoción del surfactante, tomadas con una magnificación de 30kX.

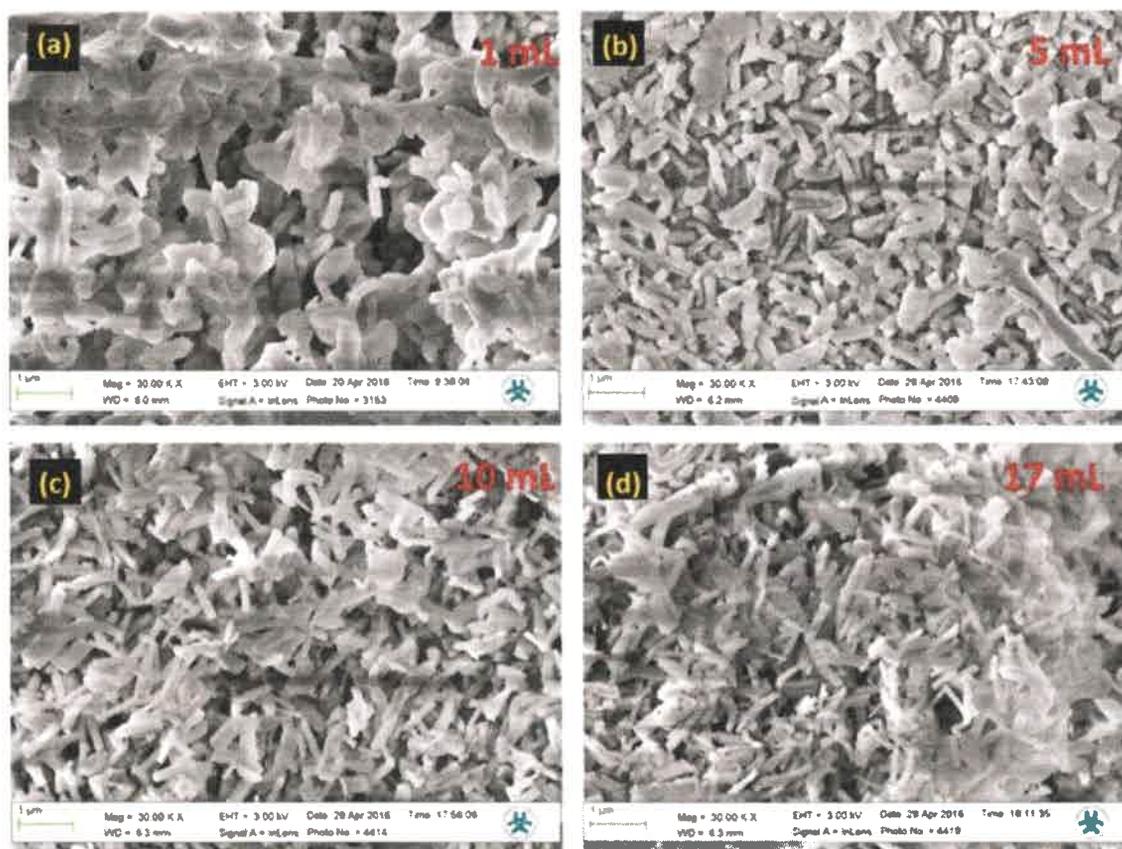


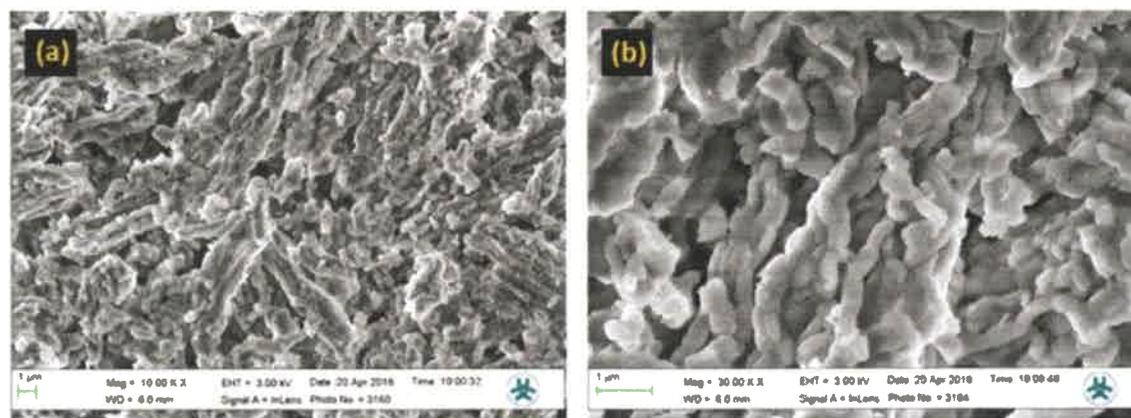
Figura 74: Efecto de volumen de heptano añadido en la síntesis de sílica mesoporosa del tipo SBA-15/HyFAy' - Micrografías SEM con una magnificación de 30kX de muestras calcinadas a 550 °C: (a) SBA-15/H1FA20, (b) SBA-15/H5FA20, (c) SBA-15/H10FA20 y (d) SBA-15/H17FA20

En todos los casos estudiados, las partículas presentan una morfología tipo barra, de longitud aproximada a 1 μm , diferenciándose principalmente en el diámetro de la microbarra. Las partículas de material SBA-15/H17FA20 (**Figura 74 (d)**), obtenido a alta concentración de heptano, presentan mayor diferencia en las dimensiones principales, diámetro y longitud. Sin embargo, resultó necesario estudiar estas muestras por adsorción física de gases para encontrar diferencias significativas en su estructura, que no pueden ser vistas por la técnica de microscopía electrónica de barrido. En la **Tabla 43** se resumen los resultados obtenidos por medio de la técnica mencionada; nuevamente el material SBA-15/H1FA20 es el que presenta maximizado los valores de área superficial y volumen total de poro. El diámetro de poro, por otro lado, aumenta con el crecimiento del volumen de heptano añadido, ya que dicho compuesto actúa, durante la síntesis, expandiendo las micelas de P123 que finalmente dan lugar a los mesoporos de la estructura final [163].

Tabla 43: Cambio en las características de la estructura porosa de SBA-15/HyFAy' en función de la cantidad de n-heptano añadida durante la síntesis

Muestra	V _{Heptano} (mL)	A _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
SBA-15/H1FA20	1	747.3	1.058	0.024	10.8
SBA-15/H5FA20	5	694.2	1.158	0.014	12.1
SBA-15/H10FA20	10	491.0	0.841	0.009	12.2
SBA-15/H17FA20	17	668.2	1.231	0.007	12.8

En base a lo observado en estos análisis, se determinó que el material SBA-15/H1FA20 es potencialmente el más adecuado para la impregnación con carbón y uso como catalizador en reacciones de interés para la producción de biodiesel. Sin embargo, el V_{total} y el D_{poro} presentados por los materiales SBA-15/HyFAy' sintetizados fueron, en la totalidad de los casos, aceptables por lo cual todos resultan un material de interés para actuar como matrices soporte en materiales compuestos sílice-carbón.


Figura 75: Micrografías SEM de sílica mesoporosa SBA-15/H1FA20-fib calcinada a 550 °C, con una magnificación de (a) 10 kX y (b) 30kX

Para concluir con la caracterización de los materiales de sílica SBA-15/HyFAy', se estudió mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y SEM el material SBA-15/H1FA20-fib, obtenido mediante el empleo de iguales condiciones de síntesis que SBA-15/H1FA20, pero omitiendo el período estático y aplicando agitación durante 20 horas. El material, obtenido de esta forma, presenta una morfología en forma de fibras, formadas básicamente por microbarras unidas en sus extremos que actúan como bloques de construcción de la estructura final del material (ver **Figura 75**).

El estudio de las propiedades de la estructura porosa mediante isothermas de adsorción de nitrógeno demuestra que el área superficial de las fibras, calculada por la teoría BET, es menor que aquella correspondiente al material SBA-15/H1FA20, sin embargo, el diámetro de poro y el volumen total de poros no se ve afectado considerablemente (ver **Tabla 44**); esto hace que este material también sea adecuado para la impregnación con carbón.

Tabla 44: Comparación de propiedades texturales de SBA-15/H1FA20 y SBA-15/H1FA20-fib mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno

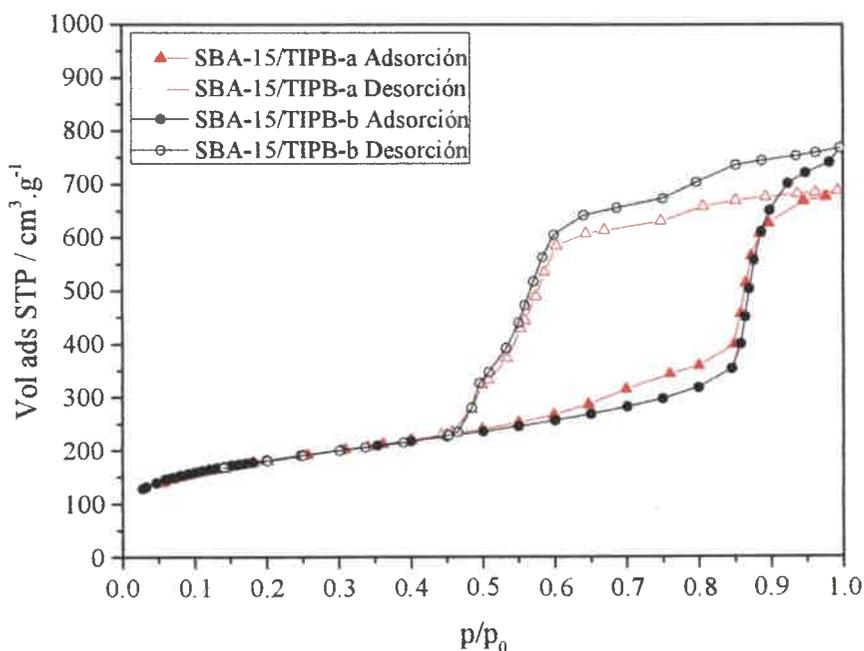
Muestra	$t_{\text{estático}}$ (h)	A_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{poro} (nm)
SBA-15/H1FA20	20	747.3	1.058	0.024	10.8
SBA-15/H5FA20-fib	0	652.7	1.016	0.015	11.0

III.5.1.2 Caracterización de materiales de sílica SBA-15/TIPB

Se sintetizó sílice mesoporosa SBA-15 altamente ordenada, de gran diámetro de poro (diámetro nominal de poro BJH de 15-16 nm) usando como expansor de micela TIPB en ausencia de fluoruro de amonio. La síntesis se desarrolló según la forma descrita en la **Sección II.2.1.2**. El tratamiento hidrotérmico posterior se efectuó de dos formas diferentes: para obtener el material SBA-15/TIPB-a, la suspensión de partículas de sílica se transfirió a un recipiente de teflón tapado que permite un calentamiento isobárico, mientras que para obtener el material SBA-15/TIPB-b, la suspensión fue transferida a un reactor sellado del tipo autoclave. De esta forma se obtuvieron materiales con diferente diámetro de poro, tal como se muestra en la **Tabla 45**. El tamaño de poro obtenido para el material SBA-15/TIPB-b fue ligeramente mayor que para SBA-15/TIPB-a: 16.2 nm frente a 15.6 nm, una diferencia de un 5 %, aproximadamente. A pesar de la diferencia observada en el D_{poro} , el A_{BET} observada no difiere apreciablemente entre ambos materiales: el estudio por isothermas de adsorción de nitrógeno arrojó valores de alta área superficial ($650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$); el V_{total} , sin embargo, sufre un aumento debido al incremento en la microporosidad del material SBA-15/TIPB-b como resultado del tratamiento hidrotérmico aplicado.

Tabla 45: Comparación de propiedades texturales de SBA-15/TIPB-a y SBA-15/TIPB-b mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{poro} (nm)
SBA-15/TIPB-a	654.7	1.063	0.021	15.6
SBA-15/TIPB-b	655.0	1.189	0.049	16.2


Figura 76: Comparación de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de SBA-15/TIPB-a y SBA-15/TIPB-b

En la **Figura 76** pueden observarse las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de ambos materiales; en ellas es clara la similitud de la estructura porosa y A_{BET} entre sendos materiales, ya que el ciclo de histéresis exhibido por cada una de las curvas es coincidente. Sin embargo, la cantidad de gas adsorbida por el material SBA-15/TIPB-b es mayor, en concordancia con el mayor volumen total de poro calculado.

El análisis por SEM, por otra parte, reveló que en ambos casos el material resultante está compuesto por partículas tipo plaquetas o láminas (comúnmente denominadas *platelets*, por su vocablo inglés), aunque su morfología no se encuentra muy bien definida (ver **Figura 77**).

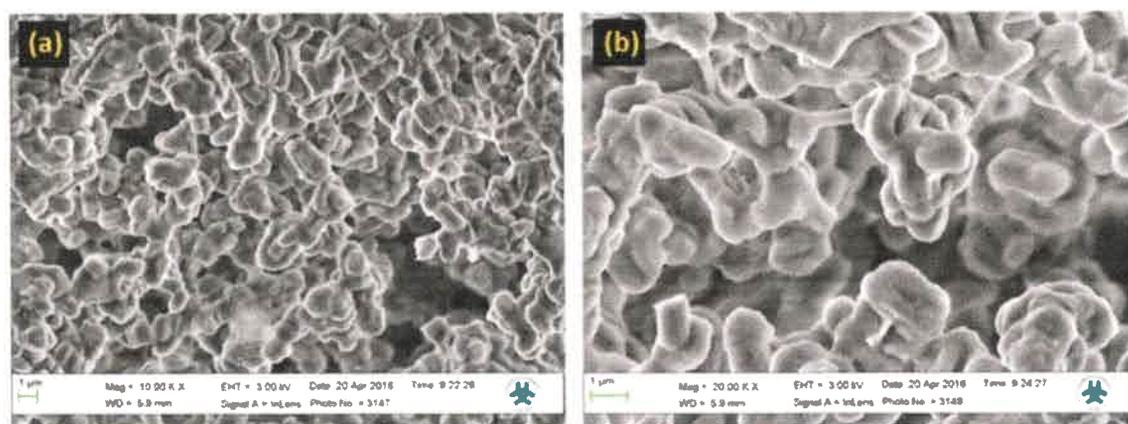


Figura 77: Imágenes SEM de SBA-15/TIPB-a, con magnificación (a) 10 kX y (b) 20 kX

III.5.1.3 Caracterización de materiales de sílica monodispersa SBA-15/Ts35

Se sintetizó sílica mesoporosa del tipo SBA-15 en medio ácido acuoso (HCl 1.59 M), utilizando TEOS como precursor y P123 como surfactante, según la metodología descrita en la Sección II.2.1.3. La temperatura de síntesis fue de 35 °C, mientras que el tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo a 100 °C.

En la Figura 78 pueden observarse las micrografías SEM de micropartículas de sílica del material SBA-15/Ts35 obtenido, que presentan un tamaño aproximado de 800 nm. Se observa en ellas, además, que la dispersión de tamaños para este material es muy baja.

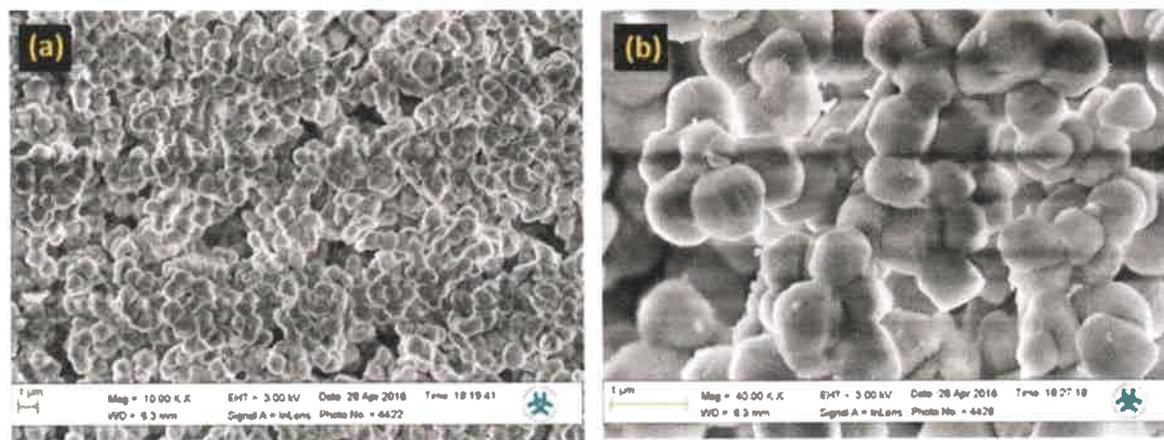


Figura 78: Imágenes SEM de sílica monodispersa SBA-15/Ts35 sintetizada a temperatura ambiente, con magnificaciones de (a) 10 kX y (b) 40 kX

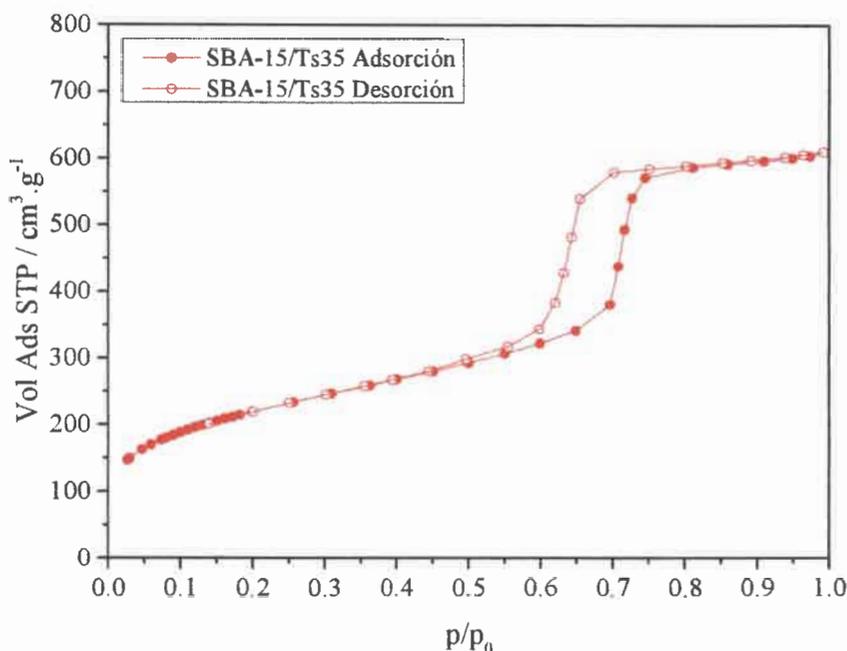


Figura 79: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de SBA-15/Ts35

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de SBA-15/Ts35 son de tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H1 característico de poros cilíndricos en arreglo hexagonal de materiales de sílice tipo SBA-15, tal como se muestra en la **Figura 79** [143, 164]. El área superficial de este material resultó igual a $798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, con un tamaño de poro de 8.2 nm, aproximadamente, 3 nm por debajo de los obtenidos al utilizar heptano como agente expander de micela. Sin embargo, su alta área superficial y volumen total de poro ($0.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) resultaron adecuados para continuar con su funcionalización y estudio de la actividad catalítica.

III.5.1.4 Caracterización de materiales de sílica SBA-16/HyFAy'

Se sintetizó un material de sílica mesoporosa del tipo SBA-16, mediante la metodología descrita en la **Sección II.2.1.4**, empleando 10 mL de heptano como agente de hinchamiento de micela, 5 mL de fluoruro de amonio como co-surfactante y 5.5 mL de TEOS como precursor; este material se denominó SBA-16/H10FA5. Una muestra de dicho material fue

calcinada a 550 °C y analizada por microscopía SEM e isothermas de adsorción de nitrógeno con el fin de conocer su morfología y propiedades texturales.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostradas en la **Figura 80G** evidencian una gran diferencia en morfología con la sílica del tipo SBA-15. En las micrografías no se distinguen claramente partículas individuales bien separadas, pero sí una estructura mayor de partículas ensambladas, coincidente con el mecanismo de ensamble planteado para las micelas formadas por el surfactante F127, el heptano y el silicato precursor [165, 166].

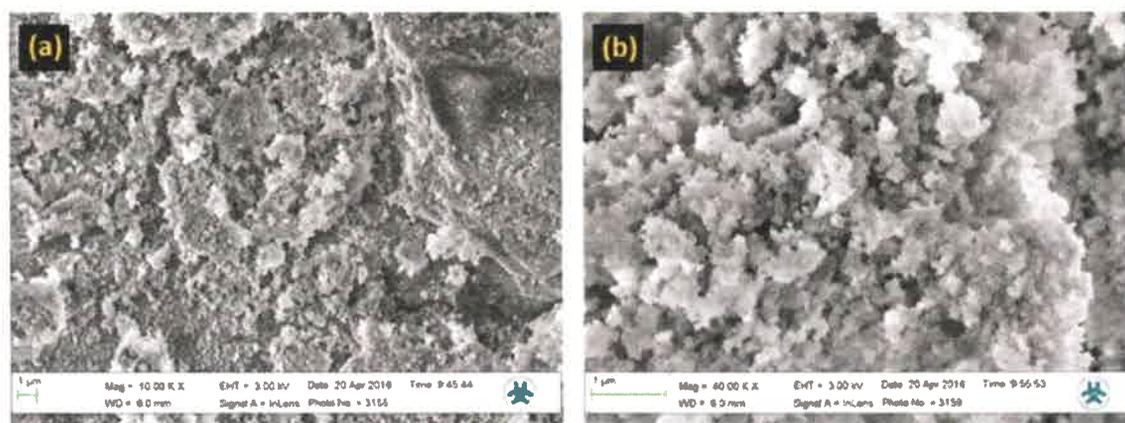
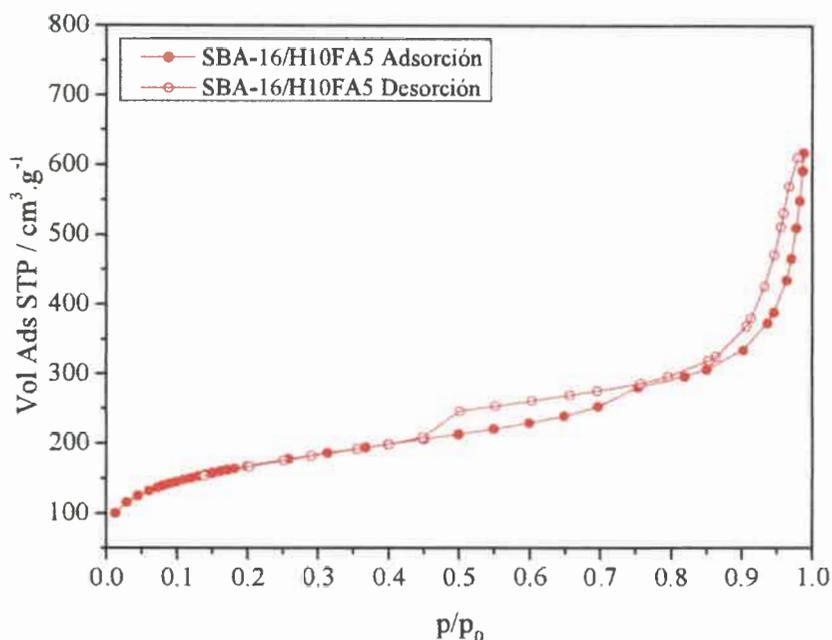


Figura 80: Imágenes SEM de sílica mesoporosa SBA-16/H10FA5, con magnificaciones de (a) 10 kX y (b) 20 kX.

En la **Figura 81 (a)** se puede observar que el material exhibe una isoterma de adsorción de nitrógeno de tipo IV, de acuerdo a IUPAC [143], con ciclo histéresis de tipo H2. Este comportamiento es típico de estructuras de poro complejas, en las cuales los efectos de red son importantes. La gran pendiente de la rama de desorción puede atribuirse al bloqueo de poros debido a la presencia de una amplia distribución de cuellos de poro estrechos [165]. El ciclo H2 es común en geles de sílice y algunos materiales mesoporosos ordenados, como SBA-16.

(a)



(b)

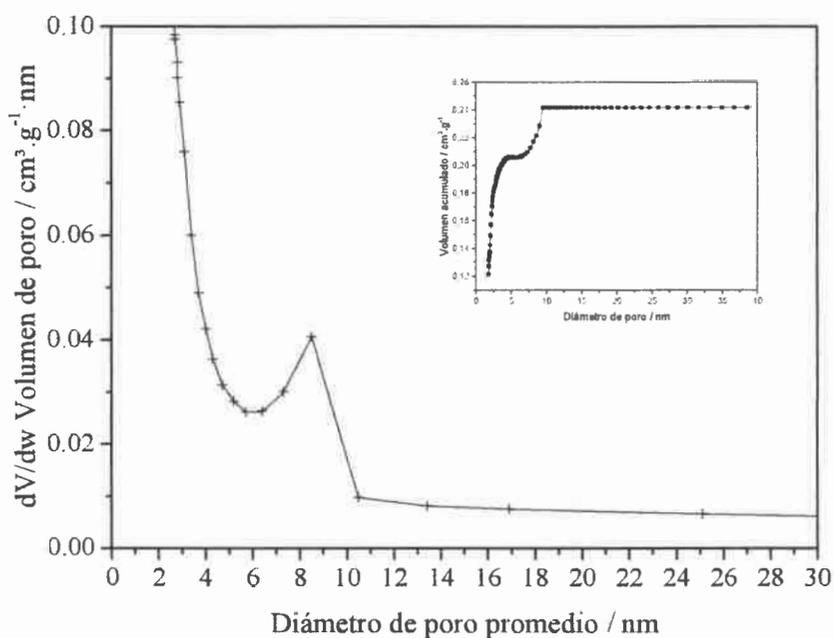


Figura 81: (a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del material SBA-16/H10/FA5 sintetizado luego de la calcinación a 550 °C, (b) distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado (*inset*)

Sobre la base de estas mediciones, el área superficial calculada por teoría BET para el material SBA-16/H10FA5 fue de $607 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, el diámetro de poro promedio 8.5 nm (ver

Figura 81 (b)) y el volumen total de poros en $p/p_0 = 0.9877$ fue de $0.955 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. El tamaño de poro es grande en comparación con lo que se informa generalmente para SBA-16 [167], a pesar de que el material presenta una alta área superficial. El material además exhibe doble ciclo de histéresis, lo cual indicaría una múltiple distribución de tamaños de poro; esta suposición es reafirmada por la gráfica de volumen de poro acumulado versus tamaño de poro (**Figura 81 (b) inset**). Esto puede explicarse también por la formación de aglomerados de partículas, como se ve en las imágenes SEM.

III.5.2 Funcionalización externa e interna. Impregnación con resinas poliméricas

Con el objetivo de verificar la funcionalización tanto externa, con TMCS, como interna, con GOTMS, de los materiales, se realizaron medidas FTIR y BET luego de cada una de las etapas descriptas en la **Sección II.2** de este escrito. Idénticas medidas se llevaron a cabo luego de las etapas de impregnación con R y F y de pirólisis del material compuesto. Se exponen a continuación los resultados obtenidos para el material de partida SBA-15/H1FA20, sílice mesoporosa del tipo SBA-15, con el fin de representar lo que ocurre sobre la gama de materiales sintetizados para este trabajo. Se escogió este material debido a que exhibe parámetros en su estructura mesoporosa que lo posicionan como excelente matriz de anclaje de carbón sobre las paredes de sus mesoporos: elevados volumen y diámetro de poro y un A_{BET} cercana a los 750 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el material calcinado a 550 °C.

En la **Tabla 46** se resumen los resultados obtenidos mediante el análisis de las isothermas de adsorción, utilizando las teorías BET y BJH para los cálculos. Del análisis de los mismos podría sugerirse que la funcionalización en cada una de las etapas fue efectiva, ya que gradualmente se observa una disminución del área superficial al mismo tiempo que disminuye el volumen total de poro observado. Esto es cierto para todos los procesos a los que el material se sometió excepto la pirólisis: el material CRF-SBA-15/H1FA20 presenta valores de A_{BET} , V_{total} y D_{poro} ligeramente mayores a los correspondientes a RF-SBA-15/H1FA20. El motivo de este incremento en los parámetros es la pérdida de masa que experimenta la muestra, algo natural que se da en este proceso.

Tabla 46: Seguimiento de las etapas de funcionalización externa e interna, impregnación con resinas poliméricas y pirólisis de SBA-15/H1FA20 por medio de parámetros determinados por medidas de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K: A_{BET} , volúmenes de poro total y microporo y diámetro de poro calculado por BJH.

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{poro} (nm)
SBA-15/H1FA20	747.3	1.058	0.024	10.8
TMCS-SBA-15/H1FA20 ⁽¹⁾	589.1	0.932	0.035	10.8
GOTMS-SBA-15/H1FA20 ⁽²⁾	550.8	0.897	0.053	10.7
R-SBA-15/H1FA20 ⁽³⁾	222.9	0.699	0.023	11.2
RF-SBA-15/H1FA20 ⁽⁴⁾	212.9	0.693	0.025	11.1
CRF-SBA-15/H1FA20 ⁽⁵⁾	284.4	0.760	0.000	11.4

(1) Material SBA-15/H1FA20 funcionalizado con TMCS y calcinado a 300 °C para remover el surfactante. (2) Material TMCS-SBA-15/H1FA20 funcionalizado con GOTMS. (3) Material GOTMS-SBA-15/H1FA20 funcionalizado con R. (4) Material R-SBA-15/H1FA20 infiltrado con F. (5) Material RF-SBA-15/H1FA20 pirolizado a 600 °C.

Para corroborar que la funcionalización en cada una de las etapas fue efectiva y no sólo se obstruyeron parcialmente los poros de la sílica por deposición de los compuestos empleados para su funcionalización, se realizaron medidas de FTIR sobre los materiales obtenidos.

La incorporación de los grupos derivados del TMCS fue confirmada de forma cualitativa por espectroscopía FTIR. Como se puede observar en la **Figura 82**, el espectro de la muestra de SBA-15/H1FA20, calcinada a 550 °C, muestra una banda característica de absorción de los grupos Si-O-Si en el rango entre 1150 y 1062 cm^{-1} y un pico de vibración de tensión del enlace Si-OH en 3496 cm^{-1} [153]. Se puede distinguir, además, un pequeño pico debido a la vibración de tensión asimétrica (stretching asimétrico) alrededor de los 3092-2900 cm^{-1} , correspondiente a C-H del surfactante P123, probablemente debido a una remoción incompleta del mismo durante la calcinación [130].

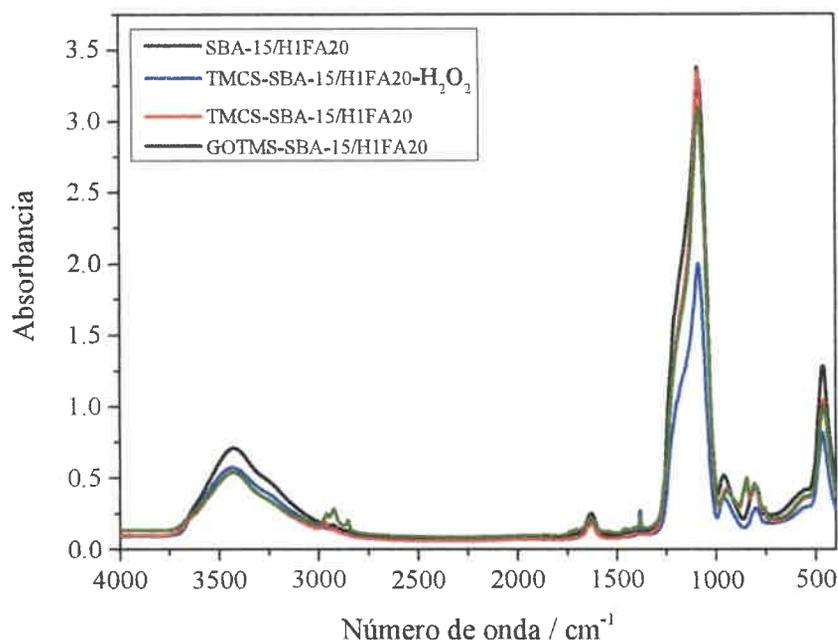


Figura 82: Seguimiento de las etapas de funcionalización externa e interna de SBA-15/H1FA20 por medio de espectroscopía FTIR

La intensidad de absorción de los grupos silanoles decrece cuando ocurre la funcionalización con TMCS, debido a que se reemplazan con grupos trialcoxisilanos. Esto se da especialmente cuando la remoción del surfactante se realiza mediante calcinación a 300 °C; cuando la remoción se realiza por oxidación con peróxido de hidrógeno, puede observarse, a partir de la relación de áreas de pico de absorción de Si-O-Si y Si-OH, que el porcentaje de silanoles en la muestra aumenta. Sin embargo, el proceso de remoción de surfactante con peróxido demanda tiempos muy prolongados y procesos de lavado adicionales en la muestra, sin representar finalmente una gran ventaja para la funcionalización del poro con GOTMS, por lo cual el resto de los materiales siguieron la vía de remoción del P123 por calcinación a 300 °C.

Analizando los espectros correspondientes a los materiales TMCS-SBA-15/H1FA20 y GOTMS-SBA-15/H1FA20, se observa que en la curva de este último aparecen una serie de picos a 2960 y 2850 cm^{-1} , correspondientes a stretching de vibración simétrico y asimétrico de C-H en $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, respectivamente [168]. Esto está asociado a la incorporación de

GOTMS a la superficie del material. De esta manera, se corroboraron las funcionalizaciones externa e interna por medio del seguimiento de los productos de reacción por FTIR.

A partir del análisis termogravimétrico de las muestras pudo determinarse la carga de carbón que los materiales del tipo SBA-15 y SBA-16 pudieron incorporar durante la infiltración con resinas fenólicas, tal como se muestra en la **Tabla 47**; en ella se tabula también el contenido de grupos sulfónicos en las muestras, luego de ser sometidas a sulfonación térmica con ácido sulfúrico y ser valoradas con una solución 0.25 M de hidróxido de sodio, según la descripción del método experimental descrito en la **Sección II.2.6**. Los materiales analizados en la tabla corresponden a diferentes morfologías y condiciones de síntesis de sílica mesoporosa, seleccionados en base a la mayor área superficial y volumen total de poro exhibido por cada tipo de materiales; todas las muestras que allí se detallan corresponden a estructuras SBA-15, excepto SBA-16/H10FA5, que es del tipo SBA-16.

Tabla 47: Masa de carbón incorporada y número de sitios ácidos para muestras compuestas de sílice-carbón sulfonadas

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	D_{poro} (nm)	V_{total} (cm^3/g)	Masa de carbón (% p/p)	n_{GS} (mmol/g)
SBA-15/H1FA20	747.3	10.8	1.058	6.34	0.82
SBA-15/H1FA20-fib	652.7	11.0	1.016	5.91	0.77
SBA-15/TIPB-b	655.0	15.6	1.063	6.42	0.81
SBA-15/Ts35	798.6	8.1	0.944	4.78	0.56
SBA-16/H10FA5	607.9	8.6	0.955	7.65	0.96

Como puede observarse en la **Tabla 47**, para los catalizadores basados en SBA-15 la incorporación de carbón a la estructura del poro está dada no sólo por el área superficial, sino también por el diámetro de poro que éstos poseen, así como el volumen total de los mismos. Es por ello que el material CRF-SBA-15/H1FA20 presenta la mayor carga de carbón en su superficie a pesar de no poseer el mayor volumen de poro. Por otro lado, la estructura SBA-16, cuyos valores de D_{poro} y V_{total} resultan inferiores a los que presenta SBA-15, presenta la mayor incorporación de carbón y finalmente el mayor contenido de grupos sulfónicos en el material. Esto puede deberse a la diferente forma de poro y



tortuosidad de los mismos, ya que son del tipo esféricos, con canales de camino más corto que los poros cilíndricos de SBA-15. Sin embargo, y a pesar de la mejora en el área de los catalizadores con respecto a las nanoesferas de carbón sulfonado, el contenido de grupos sulfónicos resulta un orden de magnitud menor que el exhibido por CRF-6/H₂SO₄/80, debido a la baja incorporación de carbón dentro del poro de material carbonoso. Aun así, cabe destacar que el contenido de grupos ácidos por unidad de masa de carbón resulta en todos los casos analizados cercano a 12 mmol/g, valor mayor al obtenido para carbón libre, es decir, sin matriz de sílice como soporte.

III.5.3 Actividad catalítica de catalizadores basados en sílice infiltrada con carbón

La eficiencia de los catalizadores basados en sílice-carbón fue evaluada en reacciones de esterificación de Fischer y transesterificación de aceites vegetales, ya que resultan reacciones de interés para la producción de biodiesel. En esta sección se aborda el estudio de la actividad catalítica de los materiales en reacciones activadas térmica y fototérmicamente.

III.5.3.1 Catálisis térmica de la esterificación de Fischer de ácido acético con etanol

La actividad catalítica de los materiales sintetizados, basados en sílice mesoporosa interpenetrada con carbón RF, se probó realizando cinéticas de reacciones de esterificación de Fischer de ácido acético con etanol. Se realizaron las medidas según lo expuesto en la **Sección II.4.1**, empleando un porcentaje de catalizador igual a 1 % p/v, seleccionado en base a la carga de carbón en las muestras y contenido de grupos sulfónicos. Las cinéticas de reacción de esterificación, en presencia de dos de los diferentes catalizadores basados en sílice sintetizados, se muestran en la **Figura 83**, contrastados con la curva correspondiente a CRF-6/600/H₂SO₄/80, catalizador basado en carbón sulfonado. Puede observarse que las conversiones a las que se llegan al cabo de 5 horas son de aproximadamente un 75 %, tanto para CRF-SBA-15/H1FA20-sulf como para CRF-SBA-16/H10FA5-sulf. Ambos catalizadores sílice-carbón sulfonados exhiben en la cinética una velocidad inicial inferior a la correspondiente a nanopartículas de carbón sulfonado; esta diferencia es el resultado de los problemas difusionales que la introducción de un catalizador heterogéneo mesoporoso trae aparejados: dificultad de difusión de reactivos y productos a través de los mesoporos hacia la superficie del sólido catalítico desde el medio de reacción, y viceversa. Si bien la

difusión de productos no se encuentra impedida por problemas estéricos, la longitud de los poros no resulta despreciable. No obstante, se alcanzan conversiones comparables a las presentadas por el sistema catalizado por CRF-6/600/H₂SO₄/80, sólido de escasa porosidad cuya área superficial es, básicamente, el área exterior de la partícula esférica.

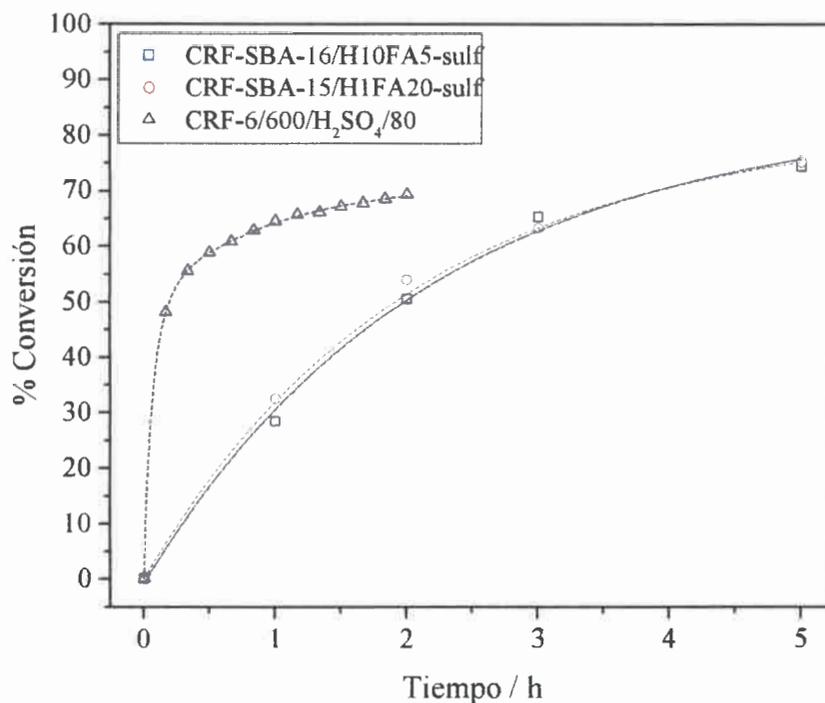


Figura 83: Curvas de conversión en función del tiempo en cinética de esterificación de Fischer de ácido acético con etanol para diferentes catalizadores de silice-carbón sulfonados - Catalizadores empleados: CRF-SBA-15/H1FA20-sulf (1 % p/v), CRF-SBA-16/H10FA5-sulf (1 % p/v) y CRF-6/600/H₂SO₄/80 (0.1 % p/v)

Sin embargo, la actividad catalítica resulta alta si se tiene en cuenta el menor contenido de sitios activos ácidos que estos materiales basados en sílica poseen, aunque ello fue tenido en cuenta al seleccionar el porcentaje de catalizador empleado en la reacción (éste fue ca. 10 veces mayor que el empleado para nanopartículas de carbón sulfonado). Es por ello que la gráfica de TON, expresada en mmol de ácido acético convertido por mmol de grupo sulfónico presente en el catalizador, resulta más representativa en este caso (**Figura 84**).

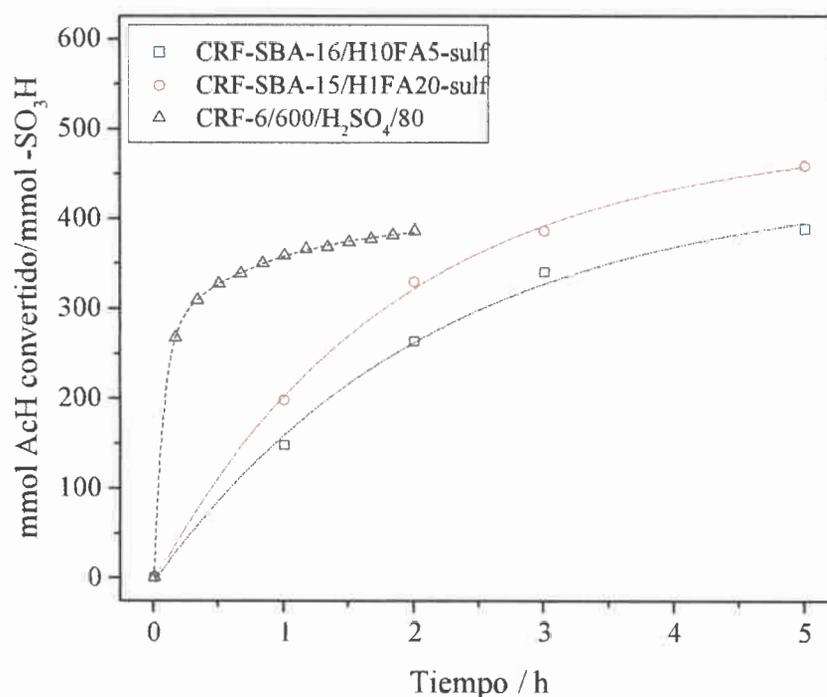


Figura 84: TON en función del tiempo en cinética de esterificación de Fischer de ácido acético con etanol para diferentes catalizadores de sílice-carbón sulfonados - Catalizadores empleados: CRF-SBA-15/H1FA20-sulf, CRF-SBA-16/H10FA5-sulf y CRF-6/600/H₂SO₄/80

Si bien en la **Figura 84** aún se observa que las curvas de TON, para materiales del tipo SBA-15 y SBA-16 impregnados con carbón, se encuentran por debajo de aquella correspondiente a CRF-6/600/H₂SO₄/80 durante las primeras horas de reacción, la tendencia exhibida por las gráficas indica que luego de superadas las 3 horas de reacción estos materiales aún muestran una buena actividad catalítica sin presentar una meseta en la curva.

III.5.3.2 Catálisis térmica de la transesterificación de aceite de girasol con etanol

Los resultados de las experiencias, realizadas para un tiempo de reacción de 5 horas y en base a la metodología descrita en el **Capítulo II**, se resumen en la **Tabla 48**, en conjunto con los obtenidos en etapas previas para nanopartículas de carbón sulfonadas, catalizadores comerciales, SBA-15 sulfonada y SBA-15/RFsulf. Este último material, similar a los materiales de sílica-carbón sintetizados para esta tesis, consiste en SBA-15 impregnada con

resorcinol y vapores de formaldehído en condiciones similares a las utilizadas en esta tesis, pero difieren en los pasos de funcionalización interna y externa para lograr que el carbón esté dentro del poro de la sílica mesoporosa [162].

Tabla 48: Rendimiento en masa (% EE_{masa}) de etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol

Material	% EE_{masa}
CRF-6/600/H ₂ SO ₄ /80	82.24
CTF-1/600/H ₂ SO ₄ /80	68.85
CRF-SBA-15/H1FA20-sulf	61.30
CRF-SBA-16/H10FA5-sulf	65.40
Amberlite IR-120	No presenta conversión
Nafion 117	No presenta conversión
SBA-15 sulfonada	No presenta conversión
SBA-15/RFsulf	85.44 ^(a)

* Condiciones de reacción: Temperatura: 90 °C, Tiempo de reacción: 5 horas, Porcentaje de catalizador (p/p respecto a aceite): 10 %, Relación molar Aceite:Alcohol = 1:20, Agitación magnética: 1300 rpm, Reflujo.

^(a) Tiempo de reacción empleado igual a 8 horas.

Los resultados que se extractan en la **Tabla 48** muestran que los catalizadores comerciales Nafion 117 y Amberlite IR-120 no exhiben actividad catalítica frente a este tipo de reacciones. Esto se debe a que son compuestos hidrofílicos, polielectrolitos, por lo que el acceso a los sitios ácidos por parte de los triglicéridos resulta impedido. El mismo efecto se observa con SBA-15sulf, material muy hidrofílico debido a los grupos sulfónicos en sí mismos y a grupos silanoles que posee la matriz de sílica en su estructura. La hidrofobicidad parcial del carbón sulfonado impregnando las paredes de la sílica mesoporosa hace que los materiales basados en sílice-carbón muestren una alta conversión de triglicéridos a etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol. La menor conversión alcanzada por estos materiales frente a carbón sulfonado está directamente relacionada con la accesibilidad a los sitios activos del catalizador.



III.5.3.3 Catálisis fototérmica de la esterificación de Fischer de ácido acético con etanol

La reacción de esterificación de Fischer, utilizando radiación visible como fuente de energía, se estudió empleando un sistema de reactivos constituido por ácido acético y etanol. Se realizaron las medidas de forma análoga a las correspondientes a carbones sulfonados, para las muestras CRF-SBA-15/H1FA20-sulf y CRF-SBA-16/H10FA5-sulf. Los resultados derivados de las experiencias se encuentran tabulados en la **Tabla 49**.

Tabla 49: Conversiones porcentuales en reacciones de transesterificación de aceite de girasol con etanol activadas fototérmicamente para catalizadores de sílica-carbón sulfonados CRF-SBA-15/H1FA20-sulf y CRF-SBA-16/H10FA5-sulf

Muestra	Sin luz ni catalizador	Sin luz con catalizador	Luz sin catalizador	Luz con catalizador
	(- hv, - Cat)	(- hv, + Cat)	(+hv, - Cat)	(+ hv, + Cat)
CRF-SBA-15/H1FA20-sulf	6.62	8.57	8.01	24.8
CRF-SBA-16/H10FA5-sulf	6.24	7.97	8.23	30.4

* Porcentaje en masa de catalizador respecto a aceite: 10 % - Relación molar aceite:alcohol = 1:20 - Volumen de reacción = 2.2 mL - Fuente: lámpara de vapor de sodio ($\lambda = 589$ nm, Potencia = 525 W/m², distancia de la fuente = 40 cm)

A partir de los resultados obtenidos puede observarse que el efecto de la iluminación sobre el grado de conversión es de un 1.4 % para CRF-SBA-15/H1FA20-sulf y un 2 % para CRF-SBA-16/H10FA5-sulf, por lo cual se concluye que el efecto térmico de calentamiento del medio por la iluminación resulta bajo. Por otro lado, la presencia del catalizador en sistemas no iluminados ocasiona incrementos entre un 1.6 y 1.9 % en la conversión. La combinación de ambas condiciones, iluminación y catalizador, aplicadas sobre el sistema de reacción provocan el calentamiento fototérmico de la superficie activa del catalizador y el consecuente aumento de la conversión con un aumento de aproximadamente 5 veces (sobre la reacción no catalizada) y de alrededor de 4 veces (sobre la reacción catalizada térmicamente). El efecto combinado de la irradiación y el catalizador quedan de manifiesto en la **Figura 85**.

Durante el transcurso de las experiencias en las cuales los sistemas fueron iluminados, el medio de reacción no superó los 45 °C, temperatura a la cual la esterificación aún presenta una cinética muy baja. Por lo tanto, se infiere que la temperatura superficial de la superficie

catalítica alcanza valores muy superiores y, al igual que cuando se emplean nanopartículas de carbón sulfonado, el calentamiento por efecto de la luz se halla localizado sobre la superficie del sólido y no en la solución. Con los resultados hallados se verifica la factibilidad de emplear estos catalizadores en reacciones activadas por luz, corroborando el efecto que el material posee en el sistema de reacción.

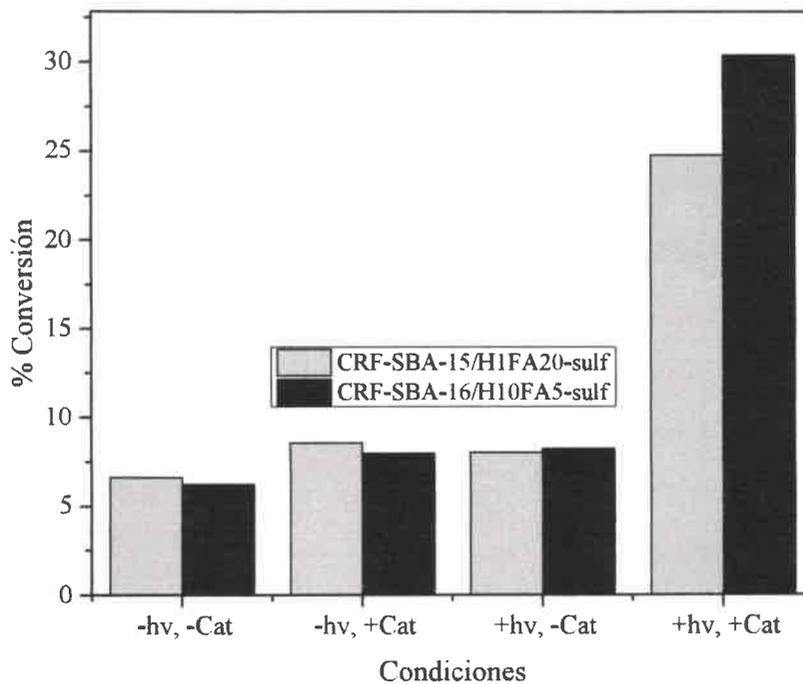


Figura 85: Demostración del efecto de catálisis fototérmica en esterificación empleando catalizadores de sílica mesoporosa infiltrada con carbón sulfonados

III.5.4 Conclusiones

Se demostró la factibilidad de sintetizar materiales compuestos por sílica mesoporosa impregnada con carbón en el interior de sus poros, mediante la funcionalización en etapas de los grupos silanoles presentes en la superficie del material inorgánico.

Mediante la utilización de medidas de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron determinadas las propiedades texturales de los materiales en las diferentes etapas de síntesis; la funcionalización efectiva fue confirmada por espectroscopía FTIR.



Se demostró que los catalizadores basados en sílice-carbón presentan actividad catalítica frente a reacciones de esterificación y transesterificación.

Los resultados de las experiencias realizadas en reacciones de esterificación de Fischer, empleando radiación en el espectro visible como fuente de energía, señalan que es posible utilizar estos catalizadores en reacciones activadas por luz.



CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES



Capítulo IV: Conclusiones

IV.1 Conclusiones generales

Durante el transcurso de la tesis doctoral se mostró que es posible sintetizar catalizadores basados en carbón a partir de la pirólisis y posterior modificación química de resinas poliméricas resorcinol-formaldehído y tanino-formaldehído, obtenidas por extensión del método de Stöber. Fue factible, además, la síntesis de catalizadores heterogéneos compuestos por matrices de sílice mesoporosa, con carbón incorporado dentro de sus poros, funcionalizado con grupos sulfónicos.

Las técnicas de obtención de resinas poliméricas nanoparticuladas posibilitaron el control de tamaño y reproducibilidad de los catalizadores obtenidos. La aplicación de diversas técnicas de sulfonación permitió otorgarles funcionalidades a los materiales frente a reacciones de interés para la síntesis de biodiesel. Si bien los materiales sintetizados por esta vía no presentaron mesoporosidad desarrollada y su área superficial está dada básicamente por el área expuesta, los catalizadores presentaron alta actividad en reacciones de esterificación de Fischer y transesterificación de aceites vegetales.

La aplicación de diversas técnicas espectroscópicas y microscopías reveló que la sulfonación se da en forma uniforme sobre la superficie de los materiales estudiados, sin introducir cambios estructurales en los mismos. Materiales sintetizados a partir de resorcinol-formaldehído exhiben un mayor nivel de sulfonación que aquellos sintetizados a partir de tanino-formaldehído, ya sea por sulfonación directa con H_2SO_4 activada térmicamente o mediante la intervención de sales de diazonio. En el caso de carbones sulfonados, se comprobó que la temperatura de pirólisis (T_p) ejerce una baja influencia en la capacidad del carbón de ser funcionalizado, aunque a menor T_p la cantidad de grupos sulfónicos incorporados resulta mayor. La técnica de sulfonación por calentamiento a reflujo en presencia de ácido sulfúrico resultó un 300 % más eficaz que la que involucra sales de diazonio, teniendo en cuenta el contenido de grupos sulfónicos resultante en un mismo material por cada una de estas técnicas.



Las nanopartículas sulfonadas son eficientes como catalizadores térmicos de la esterificación de Fischer y la transesterificación de triglicéridos (síntesis de biodiesel), con rendimientos que superan a catalizadores comerciales.

En los dos sistemas precursores de la resina fenólica analizados (RF y TF), los grupos sulfónicos unidos a las resinas pirolisadas resultan más efectivos para catalizar la reacción que aquellos unidos a la resina, probablemente debido a diferencias en las propiedades superficiales del sustrato relacionadas con la hidrofiliidad. La evaluación de la efectividad de grupos sulfónicos por medio del TON (*“turnover number”*) indica que este parámetro resulta mayor en carbones sulfonados, en relación a catalizadores comerciales como la resina de intercambio catiónico Amberlite IR-120 y el co-polímero fluorado Nafion 117. Los parámetros cinéticos para la reacción de esterificación de ácido acético con metanol y los valores de energía de activación, obtenidos con el empleo de carbones sulfonados como catalizadores de la reacción, son comparables a los logrados mediante el uso de catalizadores homogéneos ácidos como el ácido sulfúrico.

La incorporación de carbón en los poros de matrices de sílice resultó eficaz y permitió el anclaje de grupos sulfónicos sobre la superficie del material. Los materiales resultantes mostraron eficiencia en catálisis de reacciones de esterificación y transesterificación de Fischer. Se logró concluir, en base a estos resultados, que la hidrofiliidad del catalizador resulta de gran importancia para la conversión de triglicéridos a etilésteres en reacciones de transesterificación de aceite de girasol, presentando los materiales de carbón sulfonado y materiales consistentes en matrices de sílice interpenetradas con carbono sulfonado, conversiones mayores que aquellos materiales sulfonados hidrofílicos.

Mediante las experiencias de absorción de radiación NIR se demostró que es posible calentar localmente las nanopartículas de carbón en dispersiones en diferentes solventes, sin producir cambios significativos en la temperatura global del medio.

Los catalizadores basados en nanopartículas de carbón sulfonado y los basados en sílica mesoporosa con la superficie porosa recubierta de carbón sulfonado, resultaron eficientes como catalizadores fototérmicos de la esterificación de ácido acético con etanol y la transesterificación de triglicéridos (síntesis de biodiesel).



De esta manera se ha comprobado la hipótesis original según la cual nanomateriales carbonosos sulfonados pueden ser usados para la catálisis fototérmica de la síntesis de biodiesel y reacciones relacionadas. Estos resultados convierten a los materiales sintetizados en esta tesis en catalizadores aptos para su utilización en la producción de biodiesel en reactores solares.





REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS



Referencias bibliográficas

- [1] Robertson A. The early history of catalysis. *Platinum Metals Rev.* 1975;19(2):64-9.
- [2] Andújar JM, Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and sustainable energy reviews.* 2009;13(9):2309-22.
- [3] Moulijn JJ, van Leeuwen PP, van Santen RR. *History of catalysis.* 1993.
- [4] Roberts M. Birth of the catalytic concept (1800-1900). *Catalysis Letters.* 2000;67(1):1-4.
- [5] Noorduin WL, Vlieg E, Kellogg RM, Kaptein B. From Ostwald ripening to single chirality. *Angewandte Chemie International Edition.* 2009;48(51):9600-6.
- [6] Holt NR. A note on Wilhelm Ostwald's energism. *Isis.* 1970;61(3):386-9.
- [7] Travis T. The Haber-Bosch process: exemplar of Twentieth century chemical industry. *Chemistry and Industry.* 1993(15):581-5.
- [8] Lindström B, Pettersson LJ. A brief history of catalysis. *CatTech.* 2003;7(4):130-8.
- [9] Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study. *Catalysis Communications.* 2008;9(1):82-4.
- [10] Armor JN. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today.* 2011;163(1):3-9.
- [11] Smith JK. *History of Catalysis.* Encyclopedia of Catalysis: John Wiley & Sons, Inc. 2002.
- [12] Leung DY, Wu X, Leung M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy.* 2010;87(4):1083-95.
- [13] Avhad M, Marchetti J. Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: a review. *Catalysis Reviews.* 2016;58(2):157-208.
- [14] Chouhan APS, Sarma AK. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2011;15(9):4378-99.
- [15] Regalbuto J. *Catalyst preparation: science and engineering.* CRC Press; 2016.
- [16] Bell AT. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science.* 2003;299(5613):1688-91.
- [17] Kennedy JC, Datye AK. Photothermal heterogeneous oxidation of ethanol over Pt/TiO₂. *Journal of Catalysis.* 1998;179(2):375-89.
- [18] Meng X, Wang T, Liu L, Ouyang S, Li P, Hu H, et al. Photothermal conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over Group VIII nanocatalysts: An alternative approach for solar fuel production. *Angewandte Chemie.* 2014;126(43):11662-6.
-



- [19] Stampleskoskie KG, Scaiano JC. Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(6):1825-7.
- [20] Fasciani C, Alejo CJB, Grenier M, Netto-Ferreira JC, Scaiano J. High-temperature organic reactions at room temperature using plasmon excitation: decomposition of dicumyl peroxide. *Organic letters*. 2010;13(2):204-7.
- [21] Hallett-Tapley GL, Silvero MJ, González-Béjar M, Grenier M, Netto-Ferreira JC, Scaiano JC. Plasmon-mediated catalytic oxidation of sec-phenethyl and benzyl alcohols. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(21):10784-90.
- [22] Neumann O, Urban AS, Day J, Lal S, Nordlander P, Halas NJ. Solar vapor generation enabled by nanoparticles. *Acs Nano*. 2012;7(1):42-9.
- [23] Rodríguez-reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998;36(3):159-75.
- [24] Bandosz TJ. Surface chemistry of carbon materials. *Carbon materials for catalysis*. 2009:45-92.
- [25] Mo X, Lotero E, Lu C, Liu Y, Goodwin JG. A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catalysis Letters*. 2008;123(1-2):1-6.
- [26] Tamborini L, Militello M, Balach J, Moyano J, Barbero C, Acevedo D. Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015.
- [27] Tamborini L, Casco M, Militello M, Silvestre-Albero J, Barbero C, Acevedo D. Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: Clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties. *Fuel Processing Technology*. 2016;149:209-17.
- [28] Ngaosuwan K, Goodwin JG, Prasertdham P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. *Renewable Energy*. 2016;86:262-9.
- [29] Konwar LJ, Wärnå J, Mäki-Arvela P, Kumar N, Mikkola J-P. Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. *Fuel*. 2016;166:1-11.
- [30] Gui MM, Lee K, Bhatia S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*. 2008;33(11):1646-53.
- [31] Li F, Ohnishi R, Yamada Y, Kubota J, Domen K, Yamada A, et al. Carbon supported TiN nanoparticles: an efficient bifunctional catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries. *Chemical Communications*. 2013;49(12):1175-7.
- [32] Nishimura S, Ikeda N, Ebitani K. Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2, 5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst. *Catalysis Today*. 2014;232:89-98.

- [33] Baydaroglu F, Özdemir E, Hasimoglu A. An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co–B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄. *international journal of hydrogen energy*. 2014;39(3):1516-22.
- [34] Huang P. Synthesis of Carbon-Supported Molybdenum Oxide from Different Carbon Sources as a Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction (HER). Kalamazoo College, 2016.
- [35] Sevilla M, Salinas Martinez-de Lecea C, Valdes-Solis T, Morallon E, Fuertes AB. Solid-phase synthesis of graphitic carbon nanostructures from iron and cobalt gluconates and their utilization as electrocatalyst supports. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008;10(10):1433-42.
- [36] 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(1):86-91.
- [37] Yamada H, Moriguchi I, Kudo T. Electric double layer capacitance on hierarchical porous carbons in an organic electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2008;175(1):651-6.
- [38] Suhas V, Carrott P, Singh R, Chaudhary M, Kushwaha S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent: biomass, bioenergy, biowastes, conversion technologies, biotransformations, production technologies. *Bioresource technology*. 2016;216:1066-76.
- [39] Hasegawa G. Monolithic electrode for electric double-layer capacitors based on macro/meso/microporous S-containing activated carbon with high surface area. *Studies on Porous Monolithic Materials Prepared via Sol–Gel Processes*: Springer 2013, p. 79-89.
- [40] Zhang S, Zheng M, Lin Z, Li N, Liu Y, Zhao B, et al. Activated carbon with ultrahigh specific surface area synthesized from natural plant material for lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(38):15889-96.
- [41] Lozano-Castello D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Shiraishi S, Kurihara H, Oya A. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon*. 2003;41(9):1765-75.
- [42] Yoon S-H, Lim S, Song Y, Ota Y, Qiao W, Tanaka A, et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*. 2004;42(8):1723-9.
- [43] Barbieri O, Hahn M, Herzog A, Kötz R. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*. 2005;43(6):1303-10.
- [44] Okajima K, Ohta K, Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. *Electrochimica Acta*. 2005;50(11):2227-31.
- [45] Ting E-Y, Porter MD. 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):180-5.
- [46] Attia YA. Sol-gel processing and applications: Plenum Publishing Corporation; 1994.



- [47] Pekala R, Kong FM. Resorcinol-formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives. ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036; p. 113-POLY.
- [48] Pekala RW. Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels. Google Patents 1989.
- [49] Pekala RW, Mayer ST, Kaschmitter JL, Kong FM. Carbon Aerogels: An Update on Structure, Properties, and Applications. In: Attia Y, ed. Sol-Gel Processing and Applications: Springer US 1994, p. 369-77.
- [50] Brinker CJ, Scherer GW. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing: Gulf Professional Publishing; 1990.
- [51] Shen J, Wang J, Zhai J, Guo Y, Wu G, Zhou B, et al. Carbon aerogel films synthesized at ambient conditions. Journal of sol-gel science and technology. 2004;31(1-3):209-13.
- [52] Job N, Pirard R, Marien J, Pirard J-P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. Carbon. 2004;42(3):619-28.
- [53] Scherdel C, Scherb T, Reichenauer G. Spherical porous carbon particles derived from suspensions and sediments of resorcinol-formaldehyde particles. Carbon. 2009;47(9):2244-52.
- [54] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. Advanced Materials. 2003;15(2):101-14.
- [55] Brinker CJ, Scherer GW. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing: Academic press; 2013.
- [56] Pierre AC, Pajonk GM. Chemistry of aerogels and their applications. Chemical Reviews. 2002;102(11):4243-66.
- [57] Pekala R. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. Journal of Materials Science. 1989;24(9):3221-7.
- [58] Balach J, Tamborini L, Sapag K, Acevedo DF, Barbero CA. Facile preparation of hierarchical porous carbons with tailored pore size obtained using a cationic polyelectrolyte as a soft template. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2012;415:343-8.
- [59] Dong Y-R, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K. Basic Amid Acid-Assisted Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Polymer and Carbon Nanospheres. Industrial & engineering chemistry research. 2008;47(14):4712-6.
- [60] Yokoi T, Sakamoto Y, Terasaki O, Kubota Y, Okubo T, Tatsumi T. Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids. Journal of the American Chemical Society. 2006;128(42):13664-5.
- [61] Moriguchi I, Ozono A, Mikuriya K, Teraoka Y, Kagawa S, Kodama M. Micelle-templated mesophases of phenol-formaldehyde polymer. Chemistry Letters. 1999;28(11):1171-2.

- [62] Kresge C, Leonowicz M, Roth W, Vartuli J, Beck J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*. 1992;359(6397):710-2.
- [63] Lu A-H, Spliethoff B, Schüth F. Aqueous synthesis of ordered mesoporous carbon via self-assembly catalyzed by amino acid. *Chemistry of Materials*. 2008;20(16):5314-9.
- [64] Zhang F, Meng Y, Gu D, Yan Y, Yu C, Tu B, et al. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia $\overline{3}d$ bicontinuous cubic structure. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(39):13508-9.
- [65] Meng Y, Gu D, Zhang F, Shi Y, Yang H, Li Z, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angewandte Chemie*. 2005;117(43):7215-21.
- [66] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science*. 1998;279(5350):548-52.
- [67] Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120(24):6024-36.
- [68] Brandt R, Fricke J. Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range. *Journal of non-crystalline solids*. 2004;350:131-5.
- [69] Pekala RW. Melamine-formaldehyde aerogels. Google Patents 1992.
- [70] Pekala RW. Organic carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenolic-furfural mixtures. Google Patents 1998.
- [71] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*. 1968;26(1):62-9.
- [72] Green D, Lin J, Lam Y-F, Hu M-C, Schaefer DW, Harris M. Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*. 2003;266(2):346-58.
- [73] Vacassy R, Flatt R, Hofmann H, Choi K, Singh R. Synthesis of microporous silica spheres. *Journal of colloid and interface science*. 2000;227(2):302-15.
- [74] Grün M, Lauer I, Unger KK. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Advanced Materials*. 1997;9(3):254-7.
- [75] Liu J, Qiao SZ, Liu H, Chen J, Orpe A, Zhao D, et al. Extension of The Stöber Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(26):5947-51.
- [76] Lu AH, Hao GP, Sun Q. Can Carbon Spheres Be Created through the Stöber Method? *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(39):9023-5.
-



- [77] Castro Mandujano N, Yépez AM, Pastor de Abram A. Comparación de tres métodos para determinar el porcentaje de taninos con el método de la norma ASTM D6401 aplicado para la " tara", " quíñual", " mimosa" y " pino". *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2013;79(4):381-7.
- [78] Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based carbon foams. *Carbon*. 2009;47(6):1480-92.
- [79] Zarrilli AG. El oro rojo: La industria del tanino en la Argentina (1890-1950). *Silva Lusitana*. 2008;16(2):239-59.
- [80] Porter LJ. Flavans and proanthocyanidins. *The flavonoids*: Springer 1988, p. 21-62.
- [81] Pizzi A, Tondi G, Pasch H, Celzard A. Maldi-ToF structure determination of complex thermostet network–Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. *J Appl Polym Sci*. 2008;110(3):1451-6.
- [82] Szczurek A, de Yuso AM, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based monoliths from emulsion-templating. *Materials & Design*. 2015;79:115-26.
- [83] Kraiwattanawong K, Mukai S, Tamon H, Lothongkum A. Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural. *Microporous and mesoporous materials*. 2007;98(1):258-66.
- [84] Pekala RW, Alviso CT. Carbon aerogels and xerogels. *MRS Proceedings*: Cambridge Univ Press; p. 3.
- [85] 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. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352(1):24-34.
- [86] Fricke J. Aerogels: Proceedings of the First International Symposium, Würzburg, Fed. Rep. of Germany September 23–25, 1985: Springer Science & Business Media; 2012.
- [87] Fricke J. Aerogels—A fascinating class of high-performance porous solids. *Aerogels*: Springer 1986, p. 2-19.
- [88] 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):162-7.
- [89] Brinker CJ, Scherer GW. Sol→ gel→ glass: I. Gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1985;70(3):301-22.
- [90] Tamon H, Ishizaka H, Yamamoto T, Suzuki T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon*. 1999;37(12):2049-55.
- [91] Abreu F, Lima D, Hamú E, Wolf C, Suarez P, Gil M, et al. Bai, C., see Dai, H.(209) 19 Baibich, IM, see Pergher, SBC (209) 107 Bigey, C. and Su, B.-L. Propane as alkylating agent for alkylation of benzene on HZSM-5 and Ga-modified HZSM-5 zeolites (209) 179. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004;209:235-6.

- [92] Liu KKM, Barrows FT, Hardy RW, Dong FM. 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(1-4):309-28.
- [93] Xuan J, Leung MKH, Leung DY, Ni M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009;13(6-7):1301-13.
- [94] Ministerio de Justicia y Derechos Humanos - Presidencia de la Nación - Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles. . 2006 [cited 2017; Available from: <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/116299/norma.htm>
- [95] Otera J. Reaction of Alcohols with Carboxylic Acids and Their Derivatives. Esterification: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2004, p. 3-144.
- [96] Helwani Z, Othman MR, Aziz N, Fernando WJN, Kim J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*. 2009;90(12):1502-14.
- [97] Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001;92(5):405-16.
- [98] Wright HJ, Segur JB, Clark HV, Coburn SK, Langdon EE, DuPuis RN. A report on ester interchange. *Oil Soap*. 1944;21(5):145-8.
- [99] Zhang Y, Dubé MA, McLean DD, Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*. 2003;89(1):1-16.
- [100] Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers*. 1999;42(5):1203-10.
- [101] Jaimasith M, Phiyalaninmat S. Biodiesel synthesis from transesterification by clay-based catalyst. *Chiang Mai J Sci*. 2007;34(2):201-7.
- [102] Freedman B, Pryde E, Mounts T. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1984;61(10):1638-43.
- [103] Veljković VB, Avramović JM, Stamenković OS. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(2):1193-209.
- [104] Siatis N, Kimbaris A, Pappas C, Tarantilis P, Polissiou M. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2006;83(1):53-7.
- [105] Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in energy and combustion science*. 2005;31(5):466-87.



- [106] Xuan J, Leung MK, Leung DY, Ni M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009;13(6):1301-13.
- [107] Belarbi E-H, Molina E, Chisti Y. RETRACTED: A process for high yield and scaleable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae and fish oil. Elsevier 2000.
- [108] Cerón Sánchez AA. Evaluación experimental de la producción de biodiesel por destilación reactiva. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- [109] Spolaore P, Joannis-Cassan C, Duran E, Isambert A. Commercial applications of microalgae. *Journal of bioscience and bioengineering*. 2006;101(2):87-96.
- [110] Câmara L, Aranda D. Reaction kinetic study of biodiesel production from fatty acids esterification with ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;50(5):2544-7.
- [111] Vieitez I, Da Silva C, Alckmin I, Borges G, Corazza F, De Oliveira V, et al. PRODUCCIÓN CONTINUA DE BIODIESEL EN METANOL Y ETANOL SUPERCRÍTICO.
- [112] Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 1999;70(1):1-15.
- [113] Meher L, Sagar DV, Naik S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2006;10(3):248-68.
- [114] Van Gerpen J, Shanks B, Pruszko R, Clements D, Knothe G. Biodiesel production technology. National Renewable Energy Laboratory. 1617 Cole Boulevard, Golden, CO. Paper contract No: DE-AC36-99-GO10337; 2004.
- [115] Demirbaş A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. *Fuel*. 1998;77(9-10):1117-20.
- [116] Shimada Y, Watanabe Y, Sugihara A, Tominaga Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2002;17(3-5):133-42.
- [117] Kulkarni MG, Gopinath R, Meher LC, Dalai AK. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chemistry*. 2006;8(12):1056-62.
- [118] Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*. 2008;87(2):216-21.
- [119] Chen X, Qian W-W, Lu X-P, Han P-F. Preparation of biodiesel catalysed by KF/CaO with ultrasound. *Natural product research*. 2012;26(13):1249-56.
- [120] Zabeti M, Wan Daud WMA, Aroua MK. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*. 2009;90(6):770-7.
- [121] Twaiq FAA, Mohamad AR, Bhatia S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Processing Technology*. 2004;85(11):1283-300.

- [122] Twaiq FA, Mohamed AR, Bhatia S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003;64(1-3):95-107.
- [123] Furuta S, Matsuhashi H, Arata K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*. 2004;5(12):721-3.
- [124] Yadav GD, Murkute AD. Preparation of a novel catalyst UDCaT-5: enhancement in activity of acid-treated zirconia—effect of treatment with chlorosulfonic acid vis-à-vis sulfuric acid. *Journal of Catalysis*. 2004;224(1):218-23.
- [125] Klepáčová K, Mravec D, Hajekova E, Bajus M. Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*. 2003;45:1-2.
- [126] López DE, Goodwin Jr JG, Bruce DA. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. *Journal of Catalysis*. 2007;245(2):381-91.
- [127] Castellar Ortega GC, Angulo Mercado ER, Cardozo Arrieta BM. Transesterification vegetable oils using heterogeneous catalysts. *Prospectiva*. 2014;12(2):90-104.
- [128] 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. Google Patents 1986.
- [129] ElKhatat AM, Al-Muhtaseb SA. Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced materials*. 2011;23(26):2887-903.
- [130] Escalera E, Ballem MA, Córdoba JM, Antti M-L, Odén M. Synthesis of homogeneously dispersed cobalt nanoparticles in the pores of functionalized SBA-15 silica. *Powder technology*. 2012;221:359-64.
- [131] Cao L, Man T, Kruk M. Synthesis of ultra-large-pore SBA-15 silica with two-dimensional hexagonal structure using triisopropylbenzene as micelle expander. *Chemistry of Materials*. 2009;21(6):1144-53.
- [132] Cao L, Kruk M. Synthesis of large-pore SBA-15 silica from tetramethyl orthosilicate using triisopropylbenzene as micelle expander. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010;357(1):91-6.
- [133] Zhang H, Sun J, Ma D, Bao X, Klein-Hoffmann A, Weinberg G, et al. Unusual mesoporous SBA-15 with parallel channels running along the short axis. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(24):7440-1.
- [134] Sun J, Zhang H, Tian R, Ma D, Bao X, Su DS, et al. Ultrafast enzyme immobilization over large-pore nanoscale mesoporous silica particles. *Chemical communications*. 2006(12):1322-4.
- [135] Prieto G, Martínez A, Murciano R, Arribas MA. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: the impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2009;367(1):146-56.



- [136] Ding Y, Yin G, Liao X, Huang Z, Chen X, Yao Y, et al. A convenient route to synthesize SBA-15 rods with tunable pore length for lysozyme adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;170:45-51.
- [137] Zhang H, Sun J, Ma D, Weinberg G, Su DS, Bao X. Engineered complex emulsion system: toward modulating the pore length and morphological architecture of mesoporous silicas. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(51):25908-15.
- [138] Zhao D, Sun J, Li Q, Stucky GD. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials*. 2000;12(2):275-9.
- [139] Cao L, Kruk M. Facile method to synthesize platelet SBA-15 silica with highly ordered large mesopores. *Journal of colloid and interface science*. 2011;361(2):472-6.
- [140] Balach J, Cotella NG, Bruno MM, Corti HR, Miras MC, Barbero C, et al. Estudio y caracterización del carbón vítreo poroso nanoestructurado. *Revista iberoamericana de ingeniería mecánica*. 2013;17(1):17-25.
- [141] Rouquerol J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing KS. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*: Academic press; 2013.
- [142] online P. The Utility Of Specific Surface Area Measurement For Pharmaceutical Materials. 2017 [cited; Available from: <https://www.pharmaceuticalonline.com/doc/the-utility-of-specific-surface-area-measurement-for-pharmaceutical-materials-0001>]
- [143] Sing KS. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*. 1985;57(4):603-19.
- [144] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*. 1938;60(2):309-19.
- [145] Langmuir I. The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption. *Physical Review*. 1916;8(2):149.
- [146] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*. 1951;73(1):373-80.
- [147] Goertzen SL, Thériault KD, Oickle AM, Tarasuk AC, Andreas HA. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*. 2010;48(4):1252-61.
- [148] Bottani EJ, Tascón JM. *Adsorption by carbons: novel carbon adsorbents*: Elsevier; 2011.
- [149] Delhaes P. *Graphite and precursors*: CRC Press; 2000.
- [150] Rönback R, Salmi T, Vuori A, Haario H, Lehtonen J, Sundqvist A, et al. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. *Chemical Engineering Science*. 1997;52(19):3369-81.

- [151] Indarti E, Majid MIA, Hashim R, Chong A. Direct FAME synthesis for rapid total lipid analysis from fish oil and cod liver oil. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2005;18(2):161-70.
- [152] Bello E, Akinola A, Otu F, Owoyemi T. Fuel and Physiochemical Properties of Cashew (*Anacardium 1 occidentale*) Nut Oil, Its Biodiesel and Blends with Diesel. *British Journal of Applied Science & Technology*. 2013;3(4):1055-69.
- [153] Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts: John Wiley & Sons; 2004.
- [154] Aldana-Pérez A, Lartundo-Rojas L, Gómez R, Niño-Gómez M. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*. 2012;100:128-38.
- [155] Nakajima K, Okamura M, Kondo JN, Domen K, Tatsumi T, Hayashi S, et al. Amorphous carbon bearing sulfonic acid groups in mesoporous silica as a selective catalyst. *Chemistry of Materials*. 2008;21(1):186-93.
- [156] Margolese D, Melero J, Christiansen S, Chmelka B, Stucky G. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chemistry of Materials*. 2000;12(8):2448-59.
- [157] Aldana-Pérez A, Lartundo-Rojas L, Gómez R, Niño-Gómez ME. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*. 2012;100(0):128-38.
- [158] Fadhil AB, Aziz AM, Al-Tamer MH. Biodiesel production from *Silybum marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification. *Energy Conversion and Management*. 2016;108:255-65.
- [159] Aranda DA, Santos RT, Tapanes NC, Ramos ALD, Antunes OAC. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis letters*. 2008;122(1-2):20-5.
- [160] Ortega GCC, Mercado ERA, Arrieta BMC. Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospectiva*. 2014;12(2):90-104.
- [161] Knothe G, Dunn RO. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2003;80(10):1021-6.
- [162] Björk EM, Militello MP, Tamborini LH, Rodriguez RC, Planes GA, Acevedo DF, et al. Mesoporous silica and carbon based catalysts for esterification and biodiesel fabrication—the effect of matrix surface composition and porosity. *Applied Catalysis A: General*. 2017.
- [163] Johansson EM, Córdoba JM, Odén M. The effects on pore size and particle morphology of heptane additions to the synthesis of mesoporous silica SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;133(1):66-74.
-



- [164] Johansson EM, Córdoba JM, Odén M. Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores. *Materials Letters*. 2009;63(24):2129-31.
- [165] Ballem MA, Johansson EM, Córdoba JM, Odén M. Synthesis of hollow silica spheres SBA-16 with large-pore diameter. *Materials Letters*. 2011;65(7):1066-8.
- [166] Ballem MA, Córdoba JM, Odén M. Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;129(1):106-11.
- [167] Chen B-C, Chao M-C, Lin H-P, Mou C-Y. Faceted single crystals of mesoporous silica SBA-16 from a ternary surfactant system: surface roughening model. *Microporous and mesoporous materials*. 2005;81(1):241-9.
- [168] Yu C, Wei C, Lv J, Liu H, Meng L. Preparation and thermal properties of mesoporous silica/phenolic resin nanocomposites via in situ polymerization. *Express Polymer Letters*. 2012;6(10):783-93.

76168

(63)