



**SINTESIS DE SnO_2 POR (MPC) Y
SU USO COMO CATALIZADOR O SOPORTE CATALITICO
DE Sn, Ni O Sn-Ni EN REACCIONES DE
TRANSESTERIFICACIÓN DEL
ACEITE DE PALMA.**



CARLOS EDUARDO ARARAT IBARGUEN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2005**

**SINTESIS DE SnO₂ POR (MPC) Y
SU USO COMO CATALIZADOR O SOPORTE CATALITICO DE Sn, Ni
O Sn-Ni EN REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE
DE PALMA.**



CARLOS EDUARDO ARARAT IBARGUEN

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de
Químico.**

DIRECTOR:

Ph.D. JULIAN URRESTA ARAGON

ASESOR:

DR. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PAEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2005**

***IMPOSIBLE**, es solo una palabra que usan los hombres débiles para vivir fácilmente en el mundo que se les dio, sin atreverse a explorar el poder que tienen para cambiarlo.*

IMPOSIBLE no es un hecho, es una opinión, IMPOSIBLE no es una declaración, es un reto. IMPOSIBLE es potencial. IMPOSIBLE es temporal.

¡NADA ES IMPOSIBLE!

MUHAMMAD ALI

Miami - 1964

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. RESUMEN	12
1.2. ABSTRACT.	13
1.3. PLANTENAMIENTO DEL PROBLEMA.	14
1.4. JUSTIFICACIÓN.	16
1.5. OBJETIVOS.	17
1.5.1 Objetivo general.	17
1.5.2. Objetivos específicos.	17
2. MARCO TEORICO.	18
2.1. EL ESTAÑO Sn “Metal de las latas de conserva”.	18
2.1.1. Química del Estaño en solución.	21
2.2. EL ÓXIDO DE ESTAÑO SnO₂.	22
2.2.1. Características y propiedades.	22
2.2.2. Usos del SnO ₂ .	25
2.2.3. Obtención de SnO ₂ .	25
2.3. EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC).	26
2.3.1. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido.	27
2.3.1.1. Hidrólisis	27
2.3.1.2. Etapas de la precipitación.	29
2.4. LA OLEOQUIMICA EN EL MUNDO.	32
2.4.1. América Latina y Colombia.	33
2.4.2. Esteres grasos.	35
2.4.3. Proceso de transesterificación.	37
2.5. CATALIZADORES HETEROGENEOS.	39
2.5.1. Catalizadores heterogéneos en transesterificación.	41
2.5.2. SnO ₂ como catalizador.	42
3. METODOLOGIA.	44
3.1. OBTENCIÓN DEL SnO₂ POR COPRECIPITACIÓN	45

3.1.1. Valoración potenciométrica.	45
3.1.2. Valoración conductimétrica.	45
3.1.3. Método de obtención del SnO ₂ por MPC.	46
3.2. ELABORACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	48
3.3. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	49
3.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS.	51
3.4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR).	51
3.4.2. Difracción de rayos X (DRX).	52
3.4.3. Análisis térmico (ATD / TG).	54
3.4.4. Área superficial (BET).	55
3.4.5. Volumen y tamaño de poro.	56
3.4.6. Microscopia electrónica	57
3.4.6.1. Microscopia electrónica de transmisión (MET).	58
3.4.6.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).	58
3.4.7. Cromatografía de gases (CG).	60
3.4.8. Análisis cuantitativo.	63
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	65
4.1. ESTUDIO DEL SISTEMA SnCl₂-HNO₃-H₂O-NH₄OH.	65
4.1.1. Curvas DE valoración potenciométricas y conductimétricas.	65
4.1.2. Caracterización de la fase sólida de las suspensiones.	72
4.1.2.1. Difracción de rayos X.	72
4.1.2.2. Análisis de FTIR.	74
4.1.2.3. Análisis térmico ATD / TG.	76
4.1.2.4. Análisis térmico: FTIR.	77
4.1.2.5. Análisis térmico: DRX y área superficial BET.	78
4.1.3. Microscopia electrónica del sólido obtenido.	81
4.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ALCOHOLIS DEL ACEITE DE PALMA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS A BASE DEL SnO₂ OBTENIDO POR MPC.	83
4.2.1. Actividad parcial del SnO ₂ frente a otros óxidos.	83
4.2.2. Actividad parcial de cada uno de los sistemas catalíticos a base de SnO ₂ obtenido por MPC.	86
4.2.3. Caracterización de los sistemas catalíticos.	92
4.2.3.1. Difracción de rayos X (DRX).	92
4.2.3.2. FTIR de los sistemas.	95
4.2.3.3. Área superficial y porosidad de los catalizadores.	98
4.2.3.4. Microscopia de los sistemas catalíticos	101
5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.	107

5.1. CONCLUSIONES	107
5.2. SUGERENCIAS	110
6. BIBLIOGRAFÍA.	113
7. ANEXOS.	119

LISTA DE FIGURAS.

		Pág.
Figura 2.1.	(a) la célula Primitiva de la unidad de tetragonal del SnO ₂ , (b) modelo de celda ortorrómbica, (c) líneas de difracción e índices de Miller para SnO ₂ tipo Rutilo (PDF 41-1445).	23
Figura 2.2.	Micrográficas MEB de SnO ₂ : a) en polvo, b) baja densificación ¹ , c) alta densificación dopado con Cobalto.	24
Figura 2.3.	Esquema composicional de los cinco etapas entre la estructura ideal de un liquido y la estructura ideal de un sólido.	30
Figura 2.4.	Producción mundial de aceites y grasas vegetales y animales 1996-2001.	33
Figura 2.5.	Producción y consumo a nivel mundial de aceite de palma	34
Figura 2.6.	Reacción de transesterificación.	36
Figura 2.7.	Mecanismos de transesterificación en medio ácido.	37
Figura 2.8.	Mecanismos de transesterificación en medio básico	38
Figura 2.9.	Clasificación de los catalizadores Óxidos.	40
Figura 3.1.	Montaje para el estudio del sistema SnCl ₂ -HNO ₃ -H ₂ O-NH ₄ OH y la obtención de la suspensión.	47
Figura 3.2.	a) Impregnación del sólido, b) Montaje para calcinación de los catalizadores.	48
Figura 3.3.	Montaje de reacción de transesterificación.	50
Figura 3.4.	Esquema de la difracción de rayos X sobre la red Cristalina de un sólido.	53
Figura 3.5.	Esquema de un microscopio de transmisión	59
Figura 3.6.	Cromatógrafo de gases.	61
Figura 3.7.	Cromatógrama de aceite de palma derivatizado con KOH / Metanolico	62
Figura 3.8.	Reacción de Aceite de palma con Metanol en presencia de Sn 2% / SnO ₂	64
Figura 3.9.	Reacción de Aceite de palma con Etanol En presencia de Sn 2% / SnO ₂	64
Figura 4.1.	Evolución del sistema SnCl ₂ 0.3M /HNO ₃ 0.1M con la adición de NH ₄ OH como agente precipitante: a) solución inicial, b) pH 1.83, c) pH 2.90, d) pH 4.18, e) pH 6.25, f) pH 9.5.	65
Figura 4.2.	Valoración potenciométrica a) y conductimétrica b) del sistema SnCl ₂ 0.3 M / HNO ₃ 0.1 M, titulado con NH ₄ OH 28 %.	66
Figura 4.3.	Valoración potenciométrica a), primera derivada b) y conductimétrica c) del sistema SnCl ₂ – NH ₄ OH – H ₂ O a diferentes concentraciones.	71
Figura 4.4.	Difractogramas de las muestras sólidas a diferentes valores de pH.	73
Figura 4.5.	FTIR muestras sólida a diferentes valores de pH del sistema	75

	SnCl ₂ 0.3M /HNO ₃ 0.1M	
Figura 4.6.	Análisis Térmico del sólido del sistema SnCl ₂ 0.3 M/ HNO ₃ 0.1M a pH 6.25.	77
Figuras 4.7.	FTIR del sistema SnCl ₂ 0.3 M/ HNO ₃ 0.1M a pH 6.25 en función de la temperatura.	78
Figura 4.8.	a) DRX y b) área superficial BET, del sistema SnCl ₂ 0.3 M/ HNO ₃ 0.1M a pH 6.25 en función de la temperatura.	79
Figura 4.9.	Micrografía de SnO ₂ sintetizado por MPC: a) transmisión, b) barrido.	82
Figura 4.10.	Grafico de presión vs tiempo de reacción aceite de palma con etanol 1:3 en presencia de diferentes sólidos.	84
Figura 4.11.	FTIR del aceite de palma antes y después de la reacción con etanol en presencia de SnO ₂ .	85
Figura 4.12.	Porcentaje de conversión a esteres etílicos para algunos sistemas catalíticos.	87
Figura 4.13.	Reacción de transesterificación de aceite de palma para el sistema catalítico a) Sn3%/SnO ₂ , b) Ni3%/SnO ₂ .	89
Figura 4.14.	Esquema propuesto para el mecanismo de reacción de transesterificación del aceite de palma por medio de los sistemas catalíticos.	91
Figura 4.15.	DRX de los sistemas catalíticos.	92
Figura 4.16.	Plano de difracción (110) para los sistemas Ni/SnO ₂	93
Figura 4.17.	FTIR de los sistemas catalíticos.	95
Figura 4.18.	FTIR de los sistemas Ni/SnO ₂	96
Figura 4.19.	Reacción de superficie para la preparación de los sistemas catalíticos a base de Níquel.	97
Figura 4.20.	a) Distribución de área y b) volumen de poro para algunos sistemas catalíticos.	98
Figura 4.21.	Isotermas de absorción / desorción de los sistemas catalíticos.	101
Figura 4.22.	Micrografía MEB con EDX a) y MET b) del sistema catalítico Sn 2%/SnO ₂ .	102
Figura 4.23.	Micrografía MEB con EDX a) y MET b) del sistema catalítico Ni 2%/SnO ₂ .	104
Figura 4.24.	Micrografía MEB con EDX a) y MET b) del sistema catalítico Sn 2% Ni 0.5%/SnO ₂ .	105
Figura 5.1.	Propuesta del montaje para sistema de agitación.	110
Figura 5.2.	Propuesta para el sistema de reflujo de la fase gaseosa	111

LISTA DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 2.1. Propiedades físicas de Estaño.	20
Tabla 2.2. Diferentes tipos de síntesis para obtener polvos cerámicos.	26
Tabla 2.3. Composición del aceite de palma	35
Tabla 2.4. Áreas de aplicación de aceites y grasa en la industria química.	36
Tabla 3.1. Lista de reactivos	44
Tabla 3.2. Composición en % masico de los catalizadores.	49
Tabla 3.3. Tiempos de retención y factor de corrección de los esteres metílicos.	62
Tabla 4.1. % de conversión del aceite de palma a ester etílico después de 12 horas de reacción.	86
Tabla 4.2. Porcentaje de conversión del aceite de palma ester para cada uno de los sistemas catalíticos realizados.	86
Tabla 4.3. Parámetros de red calculados de los sistemas realizados.	94
Tabla 4.4. Propiedades texturales de las muestras.	99

ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.

Análisis Térmico Diferencial	ATD
Análisis Termogravimétrico	ATG
Difracción de Rayos X	DRX
Microscopia Electrónica de transmisión	MET
Microscopia Electrónica de Barrido	MEB
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	FTIR
Grados Celsius	°C
Cromatografía de gases	CG
Método de precipitación Controlada	MPC
Minutos	min
Revoluciones Por Minuto	rpm
Angulo de Difracción	2θ
Longitud de onda	λ
Concentración Molar	M
Millilitros	mL
Electrón voltios	eV
Gramos	g
Función trigonométrica Seno	sen
Angulo	θ
Distancia	d
Ángstrom cúbicos	Å ³
Volumen	V
Metros cúbicos	M ³
Centímetros cúbicos	cm ³
Conductividad	K
Milisimens	mS
Adsorbido	ads
Centímetro	cm
Energía de dispersión de rayos X	EDX
Micrómetros	µm
Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Kilo pascuales	Kpa
milímetro	mm
Microlitros	µL
Tiempo de reatención	TR
Factor de corrección	Fc
Triglicérido	TG
Diglicérido	DG
Monoglicérido	MG
Nanometros	nm
Metros cuadrados	m ²
Metil ester	ME
Etilester	EE

Área de pico cromatográfico	A
Brunauer, Emmet y Teller	BET
Barrett, Joyner, Halenda	BJH
Kilojulios	kJ
presión relativa	p/p_0
Grados Kelvin	K
Volumen de la monocapa	V_m
Volumen de gas	V
Radio capilar	r
Constante de los gases	R
Temperatura absoluta	T
Logaritmo natural	ln
Vibración de estiramiento	ν_E
Vibración de deformación	δ
Vibración flexión	ν_m
Vibración fuera del plano	ρ

NOTA DE ACEPTACIÓN.

Director _____
Ph. D. Julián Diel Urresta

Asesor _____
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado _____
Dr. Jaime martín

Jurado _____
PhD. Fiderman Machuca

Fecha de sustentación: Popayán, abril 28 de 2005

AGRDECIMIENTOS

Gracias a DIOS

A mis padres, En especial a mi mama " Doña Silvia", a mis hermanos Diego y Angélica, así como mi señorita " Marcela" por el apoyo, el cariño recibido

- Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez y Dr. Julián Diel Urresta Directores de investigación, por sus valiosos aportes, accesoria y constante motivación para este trabajo.
- Jurado Dr. Jaime Martín
- Jurado PhD. Fiderman Machuca
- Unidad de Microscópica electrónica, especialmente al profesor Andrés Torres y la Licenciada en Biología Patricia Mosquera.
- Compañeros grupo de investigación CYTEMAC (Alejandra, Janeth, Ester, Fernando, Claudia, Adolfo, Lina, Humar, Alexis,)
- Profesores del Departamento de Química por la orientación recibida durante toda mi carrera en especial, Isabel Bravo, Alfonso Ramírez, Luís Alfonso Vargas, Medardo vanegas, Fabio Cabezas, Juan Carlos Argoti .
- Profesores del Departamento de Física por la colaboración y aprecio, especialmente Sonia Gaona, Claudia Villaquiran.
- El personal de LIEC- SP-Brasil, en especial al Profesor Arana, Daniela, Vicente, Mario, Maria Zagette y Doña María.
- Colciencias por la financiación de este proyecto.
- Yeimi, a Maria Patricia Zuluaga la Prima por su amistad incondicional.
- A mis compañeros Carmen Solarte, Marta Sánchez.

- **El argentino “Rodrigo”**
- **Los muchachos del equipo baloncesto. En especial a Erick, Ronald, Roberto, Jose,**
- **A mis primos Harold Mosquera y Jair Ararat.**
- **Y los muchachos que convivieron con migo en residencias universitarias.**
- **Nicolas, Julian, Jose, Elder, Carlos, Belmar, Alexis, Jairo “body move”,**

1. INTRODUCCIÓN

1.1. RESUMEN

El estaño ha sido usado desde hace muchos años como estaño inorgánico o como órgano-estaño; el estaño en forma de casiterita (SnO_2) es ampliamente utilizado en la industria de la electrónica y en otras industrias como materia prima de dispositivos electrónicos como varistores y sensores de gas, recubrimientos en diferentes tipos de laminas, tintes o pigmentos sólidos, electroplatinación, catálisis heterogénea, etc.

En el siguiente trabajo se desarrolló el método de precipitación controlada para obtener la casiterita, SnO_2 y se evaluó como soporte catalítico en sistemas con Sn, Ni o Sn-Ni, finalmente se aplicó en la obtención de esteres grasos a partir del aceite de palma. El dopaje del SnO_2 se realizó por el método de impregnación, teniendo en cuenta la relación entre el Sn/ SnO_2 , Ni/ SnO_2 y también la relación Sn-Ni. Las reacciones transesterificación, se realizaron en un reactor tipo Parr, a presión autógena del alcohol a una temperatura constante de 220°C.

Se usaron las técnicas espectroscópicas tales como Difracción de Rayos X DRX, espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier FTIR y microscopía electrónica de transmisión MET y barrido MEB, así como medidas área superficial y tamaño de partícula, para la caracterización de los sólidos empleados, y la cromatografía de gases para el análisis de los productos obtenidos en de los procesos para determinar la eficiencia de cada uno de los sistemas catalíticos usados.

1.2. ABSTRACT

Tin has been used as inorganic tin or like organotin; cassiterite (SnO_2) structure has been extensively utilized in the electronic industry and other industries as commodity's electronic devices as varistores and gas sensors , coverings in different types of laminates, colors or pigments solid, electroplatination, heterogeneous catalysis, etc.

The present work will try to show the use of cassiterite, SnO_2 whether pure or doped with Sn, Ni or Sn-Ni in transesterification reactions to obtain fatty esters from palm oil.

Cassiterite has been obtained for the precipitation controlled method (PCM) and doped will be carried out for the impregnation method, keeping in mind the ratio among the Sn/ SnO_2 , Ni/ SnO_2 , also the ratio Sn-Ni. Reactions will be carried out in a Parr reactor and different variables as the temperature, pressure and reaction time were controlled.

The solids were characterize by spectroscopic technique XRD, FTIR. TEM, SEM, surface area measures by BET and particle size in the characterization of the catalysis elaborated, other wire also the gas chromatographic for analysis of the products obtained during and after the processes was used to determining the efficiency of each catalytic system.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los procesos en Oleoquímica que se realizan a nivel industrial, en su mayoría se realizan en presencia de catalizadores homogéneos de carácter ácido o básico fuertes y aun más en procesos de transesterificación de aceites y grasas, el producto formado está asociado a problemas de separación del catalizador y corrosión de los reactores de procesamiento; de allí la urgencia en la síntesis de catalizadores heterogéneos con alta actividad frente a estas reacciones ya que su manipulación es más fácil y controlada y puede disminuir gastos en operación en cuanto a separación se refiere.

Aunque a nivel industrial, las aplicaciones del estaño son los recubrimientos de empaques para productos alimenticios y para la orfebrería, actualmente se esta haciendo énfasis en las aplicaciones del estaño como SnO_2 en la elaboración de dispositivos electroceramicos tales como sensores de gas, varistores, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas a nivel tecnológico.

El propósito de este trabajo fue estudiar la actividad catalítica del oxido de estaño puro o dopado sintetizado por el método de precipitación controlada, teniendo en cuenta que la materia prima de estaño en este país, proviene en su mayoría, del desestañado de los recubrimientos de la chatarra de hojalata. Para otros sistemas, este método ha permitido obtener material de uso tecnológico de interés tanto científico como industrial. Gracias a sus propiedades físico químicas, el SnO_2 presentó la actividad frente a los compuestos orgánicos oxigenados, de utilidad

para aplicarlo en la obtención de esteres de ácidos grasos del aceite de palma de interés en la industria en los procesos de transesterificación.

1.4. JUSTIFICACIÓN

A nivel industrial, muchos procesos de transesterificación, se realizan con alta eficiencia por catálisis homogénea, ocasionando costos de producción adicionales en la separación del catalizador de los productos. una manera de enfrentar este problema, es mediante el desarrollo de catalizadores heterogéneos que ofrezcan los mismos rendimientos de producción, con una disminución en costos de separación. Para ello, las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores son muy importantes y el éxito depende también la escogencia de los precursores y de la síntesis y conformado del sólido.

El grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca, actualmente realiza estudios en la obtención de óxido de estaño por diversos métodos de síntesis, donde el método de coprecipitación es uno de ellos, para que pueda ser aplicado como sensor de gas y varistores. A su vez, el Grupo de Investigación en Catalisis, también de la Universidad del Cauca investiga la transformación del aceite de palma por medios catalíticos, utilizando diversos óxidos como óxido de manganeso MgO, óxido de cinc ZnO, óxido de titanio TiO₂ y sistemas Sn/ZnO, Sn/TiO₂, Ni/ZnO, etc.

Este trabajo pretende encontrar una aplicación del óxido de estaño diferente a las que actualmente se estudian en el Grupo CYTEMAC y un nuevo método de obtención de esta sustancia.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1 OBJETIVO GENERAL

Transesterificar el aceite de palma con la presencia de catalizadores a base de óxido de estaño, obtenidos en el laboratorio por el método de precipitación controlada e impregnación

1.5.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Usar el método de coprecipitación (MPC) en la síntesis del SnO₂, así como el método de impregnación en la elaboración de los catalizadores.
- Evaluar el comportamiento de los sistemas catalíticos elaborados en los procesos de transesterificación del aceite de palma teniendo en cuenta diferentes variables como la temperatura de trabajo, tiempo de reacción y la concentración de Sn, Ni o Sn-Ni sobre el óxido.
- Utilizar las técnicas espectroscópicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), infrarrojo FTIR, tamaño de partícula

y área superficial (BET) microscopia electrónica de barrido (MEB) para la caracterización de los sistemas realizados.

- Cuantificar por cromatografía de gases (GC) con detector de fotoionización en llama (FID) los productos obtenidos en las reacciones de transesterificación con los sistemas catalíticos a base de óxido de estaño

2. MARCO TEORICO.

2.1. EL ESTAÑO *Sn* “*Metal de las latas de conserva*”.

El estaño, de numero atómico 50, peso atómico 118.70, está en el grupo IV del sistema periódico y es miembro del subgrupo que contiene el Germanio, y el Plomo, tiene valencia +2 y +4, se encuentra en un 1% aproximadamente de las rocas ígneas de la corteza terrestre, algunas de sus propiedades físicas están relacionadas en la tabla 2.1. Existen formas alotrópicas: estaño blanco (β) que cristaliza en sistema tetragonal de cuerpo centrado y el gris (α), que cristaliza en el sistema cúbico ^[1, 2]. Además, el estaño es un metal no tóxico, blanco y flexible que se adapta a todos los trabajos en frío como laminación, extracción e hilado y fácilmente se mezcla en soldaduras de bajo punto de fusión. Su aplicación más importante es como revestimiento de acero para formar hojalata, es el mejor material de envases para conservar los alimentos alterables de allí que este elemento es llamado como *el metal de las latas de conserva* ^[1].

En el mundo, los países productores de estaño más importantes son Indonesia, Nigeria, Tailandia Bolivia, Zaire y China, y en menor proporción Canadá, Portugal, España y Brasil. Bolivia se distingue por ser la única productora importante en que casi todo el estaño se extrae de depósitos primarios situados en la roca dura; es decir, filones de mineral. De los nueve minerales que contienen estaño hallados en la corteza terrestre, solo uno, la casiterita, tiene importancia industrial. Los restantes, minerales, son sulfuros como estannita, $\text{SnS}_2 \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$; herzenbergita,

SnS; tealita SnS·PbS; franckeita, $2\text{SnS}_2\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3\cdot 5\text{PbS}$; cilindrita, $\text{Sn}_6\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ y la plumblostannita, $2\text{SnS}_2\cdot 2\text{PbS}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ [1,2].

Tabla 2.1. Propiedades físicas de Estaño.

Sn ESTAÑO	50
Peso atómico	118,710 g/mol
Estados oxidación	4, 2
Punto de fusión	505,12 K
Punto de ebullición	2876 K
Densidad	7,31 g/cm ³
Configuración electrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² p ²
Propiedades ácido/base	Anfótero
Estructura cristal	Tetragonal
Electronegatividad	1,96
Calor de vaporización	290,37 kJ/mol
Calor de fusión	7,2 kJ/mol
Conductividad eléctrica	8,7 10 ⁶ W ⁻¹ m ⁻¹
Conductividad térmica	66,6 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Calor específico	0,228 Jg ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Primer potencial ionización	7,344
Volumen atómico	16,30 cm ³ /mol
Radio atómico	1,62 Å
Radio covalente	1,41 Å
Sintético	No

El Estaño es un anfótero; reacciona con los ácidos y bases fuertes. Los ácidos halogenhidrios atacan el estaño, particularmente cuando están calientes o en altas concentraciones y el ácido oxálico es para el estaño, el más corrosivo de los ácidos.

2.1.1. Química del Estaño en solución.

Tanto el Estaño II como el Estaño IV disuelven en soluciones ácidas o básicas. Las especies predominantes en las soluciones del estaño II tienen forma de iones triligandos piramidal $[\text{SnX}_3]^-$, donde $X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ y NCS^- aunque existe la evidencia de la formación de complejos con un número mayor de 3 por parte de estos aniones. La formación de estos complejos $[\text{SnX}_3]^-$ a partir de los compuestos SnX_2 se debe al llenado de los orbitales p vacíos del estaño. El gap de energía de s-d (14eV) es mucho mayor que el gap s-p (7eV); de allí el uso de orbitales d para incrementar el número en coordinación cercano a 3 es poco probable. Para formar el ion $[\text{SnX}_3]^-$ que tiene una distribución tetraedral debido a la presencia de un par electrónico de no enlace ^[2].

Las soluciones de estaño II son susceptibles a hidrolizarse y producir óxidos hidratados de estaño II y la oxidación a estaño IV, su estabilidad depende de la naturaleza del anión presente y el pH. La especie de Sn II más común en medio alcalino es el anión $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, pero además es evidente la presencia del ion polinuclear $[\text{Sn}_2(\text{OH})_4\text{O}]^{2-}$ el cual forma una base piramidal estable de Sn II que puede mantenerse por un puente con un átomo de oxígeno. Las especies predominantes a pH bajos es el anión $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^-$ y las sales básicas de estaño precipitan a un pH cercano a 2^[2, 3].

A diferencia de las soluciones ácidas de Sn II, las de Sn IV, forman complejos aniónicos octaédricos $[\text{SnX}_6]^{2-}$, donde puede formarse especies con mezcla de ligandos tales como $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$, $[\text{SnF}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ y $[\text{SnCl}_4\text{NO}_3]^-$ y la especie más importante medio alcalino es $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, aunque en soluciones menos básicas, la deshidratación puede ocurrir para producir iones tales como $[\text{SnO}_3]^{2-}$ en solución que puede formar compuestos sólidos tipo estannatos como K_2SnO_3 , BaSnO_3 , Ca_2SnO_7 , $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_5$ y el SnO_2 . Finalmente se puede decir que el óxido de estaño IV, estannatos IV y fases de mezcla de óxidos que contienen estaño IV tienen interés en propiedades físicas en Bulk y en películas delgadas [2].

2.2. EL ÓXIDO DE ESTAÑO SnO_2 .

2.2.1. Características y Propiedades.

El óxido de estaño, de fórmula química SnO_2 y peso molecular 150.69 g/mol, presenta una estructura cristalina de rutilo y comúnmente se conoce con el nombre de **Casiterita** figura 2.1a, la cual en casos especiales se encuentra en forma ortorrómbica [4, 5] figura 2.1b; donde el estaño está coordinado en forma octaédrica perfecta con solo una pequeña distorsión tetragonal por los átomos de oxígeno [2, 6]. Su cristalografía (Sistema y clase: Tetragonal; $4/m2/m2/m$; grupo espacial: $P42/m$, $a = 4.73 \text{ \AA}$, $b = 3,18 \text{ \AA}$, $Z = 2$; líneas de DRX (intensidades) d 's: 2,36(8) - 2.64 (7) - 1.762(10) - 1.672(9) - 1.212(5)) para la estructura rutilo figura 1.3c [7].

Propiedades físicas [7]:

Color: De negro a blanco pasando por pardo que es el más corriente.
Raya: Blanca.

Brillo: Adamantino craso, resinoso.

Dureza: De 6 a 7.

Densidad: 7 g/cm³

Óptica: Opaco pule muy mal. Color gris mate, con reflexiones internas pardo amarillentas.

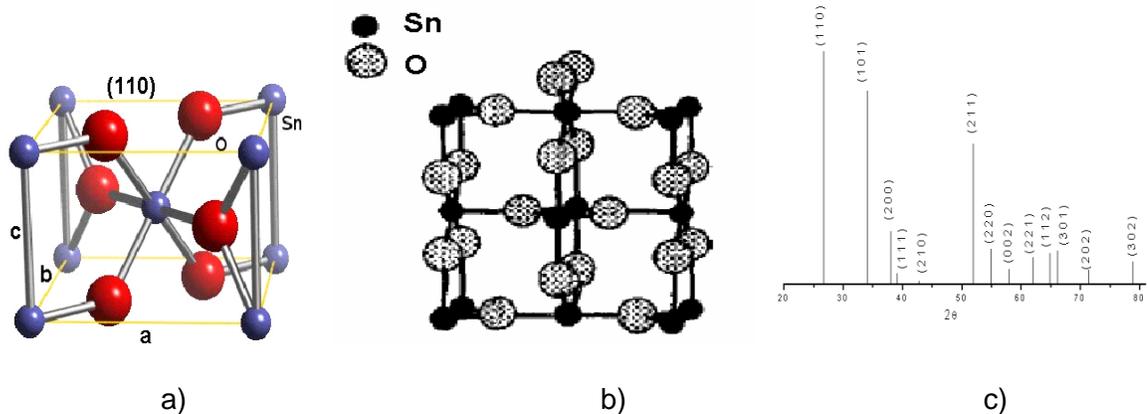


Figura 2.1. (a) la célula Primitiva de la unidad de tetragonal del SnO₂, (b) modelo de celda ortorrómbica ^[4], (c) líneas de difracción e índices de Miller para SnO₂ tipo Rutilo (PDF 41-1445).

El SnO₂ es un semiconductor tipo n banda gap de 3.7 eV, es deficiente en oxígenos en sus vértices^[2] y presenta una baja densificación debido a la alta difusión superficial a bajas temperaturas y una alta presión de vapor a altas temperaturas ^[8], también es extremadamente sensible a la presencia de gases reductores (CO₂, H₂, etanol e hidrocarburos)^[9], debido a que el óxido de estaño es un material semiconductor que sufre cambios en su resistividad cuando se altera la superficie de los granos ^[10]. Técnicas espectroscópicas han demostrado que a temperatura ambiente el oxígeno que compone el aire se encuentra adsorbido en forma ionizada como O₂⁻ sobre la superficie del SnO₂, este fenómeno se conoce como **adsorción iónica** ^[9]. Existen dopantes para promover la sensibilidad, como el caso del antimonio o el bismuto, el paladio y el platino.

Una alta densificación se lleva a cabo con la incorporación de dopantes de óxidos con cationes de valencia +2 como MnO o CoO, lo cual genera una solución sólida con vacancias de oxígeno, donde el catión sustituye al estaño Sn^{+4} y crea defectos en la red cristalina, el cual promueve la densificación de acuerdo con la siguientes ecuaciones [3, 8, 11]:



los dopantes tales como el Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , Sb_2O_5 , además de acelerar la densificación junto a los otros dopantes antes mencionados, incrementan la conductividad eléctrica del SnO_2 al igual que las fases de mezcla de óxidos como antimonio-óxido de estaño e indio-óxido [2,8,11,12]. Otras fases que contienen el óxido de estaño las cuales han sido estudiadas incluyen la perovskita superconductora Sn(IV)-dopado con $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, el SnO_2 -Eu fosforoso o el InSnO_x como cerámico piezoeléctrico, $\text{K}_x(\text{In}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_2$ como conductor iónico[2].

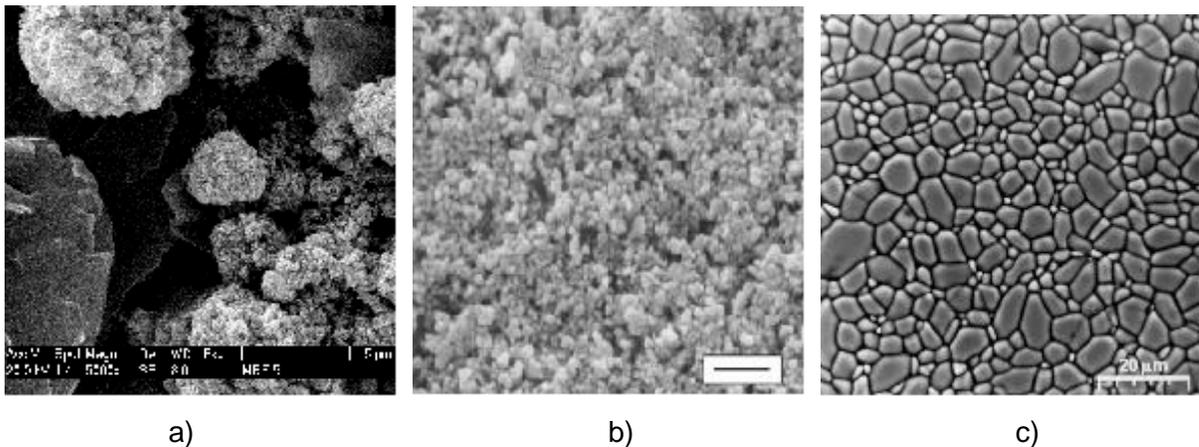


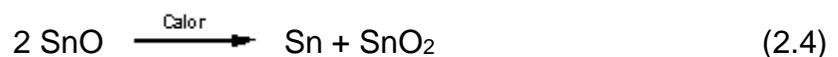
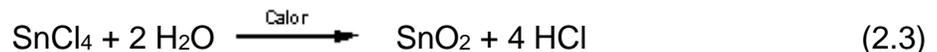
Figura 2.2. Micrográficas MEB de SnO_2 : a) en polvo, b) baja densificación [10, 13], c) alta densificación dopado con Cobalto [11].

2.2.2. Usos del SnO₂.

De acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas el óxido de estaño es utilizado en muchas aplicaciones. El óxido de estaño es utilizado en la elaboración de una gran variedad de dispositivos electrónicos. El SnO₂ de alta densidad es utilizado como supresores de alta tensión o Varistores (figura 2.2c), en forma de película delgada como sensor de gas ^[13] (figura 2.2b), dentro de la cerámica, también es un ingrediente de ciertos colores cerámicos como el amarillo de Vanadio-Estaño, azul de antimonio estaño y el rosado Cromo-Estaño, que con la mezcla de CaCO₃ y SiO₂, puede variar de marrón a rosa encendido. Además, cantidades de sustanciales de polvos de SnO₂ se consumen para pulir el mármol y el granito (figura 2.2a) ^[1, 2], y en catálisis heterogénea en un amplio numero de procesos industriales ^[2].

2.2.3. Obtención de SnO₂.

Industrialmente, el SnO₂ se obtiene de varias maneras. Una de ellas es lanzando una corriente de aire caliente por encima del estaño fundido, otra es atomizando el estaño por medio de vapor de agua a gran presión y quedando el metal finamente dividido ó por calcinación del óxido hidratado; también se prepara tratando el tetracloruro de estaño con vapor de agua a altas temperaturas (ecuación 2.3), así como por descomposición térmica del SnO (ecuación 2.4) ^[1,4] y la termo hidrólisis del SnCl₄ o SnCl_{4n} (acac)_n ^[14].



Debido a los requerimientos tecnológicos actuales, se ha venido han venido desarrollando una diversidad de métodos de síntesis de polvos cerámicos que permiten el control tanto de la pureza Química como del tamaño, distribución del tamaño y morfología de las partículas que lo conforman. En la siguiente tabla se mencionan algunos de estos métodos de síntesis^[15].

Tabla 2.2. Diferentes tipos de síntesis para obtener polvos cerámicos^[15].

TIPO DE PROCESAMIENTO	TECNOLOGÍA
Química en fase Líquida	Adición directa Adición de un no-solvente Eliminación del solvente Secado de un gel Precipitación de disoluciones homogéneas
Química entre fases heterogéneas	Síntesis hidrotermal Síntesis a partir de sales fundidas Pirólisis
Química de gotas	Emulsiones Microemulsiones Aerosoles
Química en fase vapor	Método de calentamiento Precursores en fase vapor Precursores líquidos Precursores sólidos

2.3. EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC).

El método de precipitación controlada (MPC) es uno de los procesos por vía química donde se produce la precipitación de un sólido a partir de soluciones

homogéneas (tabla 2.2). E. Matijevic ^[16] realizó estudios concernientes a la preparación de suspensiones de oxihidróxidos metálicos de aluminio, torio, aluminio, hierro y titanio, para obtener partículas sólidas con forma y tamaño definidos y reproducibles; J. E. Rodríguez y colaboradores, desarrollaron por este método la obtención de nanopartículas de ZnO ^[17], donde además de la fase de precipitación, realizaron proceso de lavados y recristalización del sistema ^[18].

2.3.1. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido.

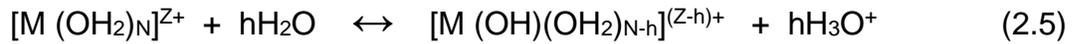
Durante el desarrollo del proceso de MPC, las reacciones de hidrólisis y policondensación de los cationes son muy importantes así como las etapas de precipitación, las cuales juegan un papel determinante en la formación de la fase sólida ^[18].

2.3.1.1. Hidrólisis.

Las moléculas de agua actúan como ligandos debido a las interacciones bipolares entre el agua y el catión, en cada catión, las moléculas de solvatación del agua pueden ser más o menos estables dependiendo de la carga y el tamaño del catión y de la acidez del medio. Algunas moléculas de agua pierden protones espontáneamente transformándose en ligandos hidroxilo (OH^-) u oxo (O^{2-}) ^[19].

La formación de un ligando hidroxilo se da cuando un metal solvatado es un ácido donde el agua actúa como base de Lewis (ecuación 2.5), el complejo puede sufrir

un numero h de desprotonaciones sucesivas. Además, el metal tiene un oxígeno ácido, que conlleva a la formación de ligandos hidroxilo por medio de la adición de una base a la solución (ecuación 2.6).



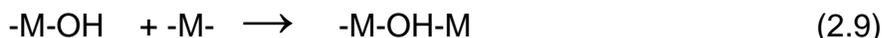
La formación de un ligando oxo se da por desprotonación de un ligando hidroxilo de acuerdo a la reacción ácido – base que se muestra en la siguiente ecuación:



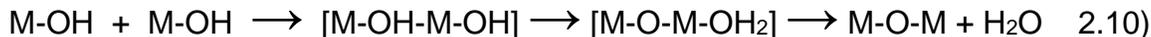
El producto obtenido $[MO(OH_2)_{N-1}]^{(Z-2)+}$, es un complejo acuo-oxo ya que contiene agua y un ligando oxo. No obstante complejos oxo –hidroxilo, oxo-hidroxilo acuo, cuya formula química es $[MO_x(OH)_y(OH_2)_{N-x-y}]^{(Z-2x-y)+}$, también existen.

El carácter electrostático del mecanismo de hidrólisis se utiliza para determinar experimentalmente los dominios en los que complejos acuo puros, $[M(OH_2)_N]^{Z+}$, y aniones oxo puros $[MO_m]^{(2m-z)-}$, son formados respectivamente. Estos dominios están en función de la carga formal Z^+ del catión M y del pH de la solución. Dos complejos mononucleares de M, donde M es el mismo metal, pueden reaccionar entre si en un proceso de polimerización para formar un complejo polinuclear conformado por estos dos átomos metálicos. Tal reacción, denominada condensación, puede, dependiendo del metal y si las condiciones están dadas, continuar hasta producir una especie polinuclear más grande. Generalmente, la polimerización ocurre si por lo menos un ligando hidroxilo pertenece a un ligando acuo hidroxilo del tipo $[M-OH(H_2O)_{N-1}]^{(z-1)+}$ o a un complejo oxo hidroxilo, $[M-OH(O)_{N-1}]^{(z-2N+1)+}$. Los grupos OH, como ya vimos, son obtenidos por adición de una base o

un ácido a la solución. La condensación que luego ocurre es responsable de la formación de uno de dos tipos de condensación, siempre incluye la construcción de un puente “ol” en el cual el ligando hidroxilo es atrapado entre los dos átomos metálicos, este es el caso de la condensación por olación.



La reacción se desarrolla hasta que el complejo $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{n-h}]^{(z-h)+}$, donde $h < z$, ya no puede continuar con la condensación, o hasta que como resultado de polimerización ilimitada del complejo, aparece un precipitado. En la condensación por oxolación, como en la ecuación (2.7) un puente “ol” es establecido entre dos átomos metálicos antes de transformarse en un puente “oxo”, en el complejo intermedio de este mecanismo, se satisface en número máximo de coordinación del metal [20].



La condensación de la solución continua hasta que se conforma un complejo $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{n-h}]^{(z-h)+}$ hasta que aparezca un precipitado debido a la ilimitada polimerización de este complejo [21].

2.3.1.2. Etapas de la precipitación.

En la precipitación existen dos etapas bien definidas: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de estos núcleos. Sin embargo, debido a la gran cantidad de factores que actúan durante el proceso de precipitación, se pueden considerar 5 subsistemas: a) una disolución óptimamente homogénea, en estado saturado o

sobresaturado, muy sensible a cambios de concentración y temperatura, estos cambios generan iones complejos, especies polinucleares y polímeros pequeños; b) formación de agregados de las especies químicas anteriormente indicadas, estables o inestables, y que se llaman embriones. Ellos no poseen estructura cristalina interna estable; c) consolidación de los núcleos como unidades de crecimiento, unidades que poseen estructura cristalina interna; d) conformación de partículas primarias con individualidad coloidal, con una capa difusa redondeándolas; e) Formación de partículas secundarias por aglomeración débil de estructuras primarias con estructura tipo esponja o bloques de crecimiento orientado en la figura 2.3 muestra de manera grafica estos procesos [15].

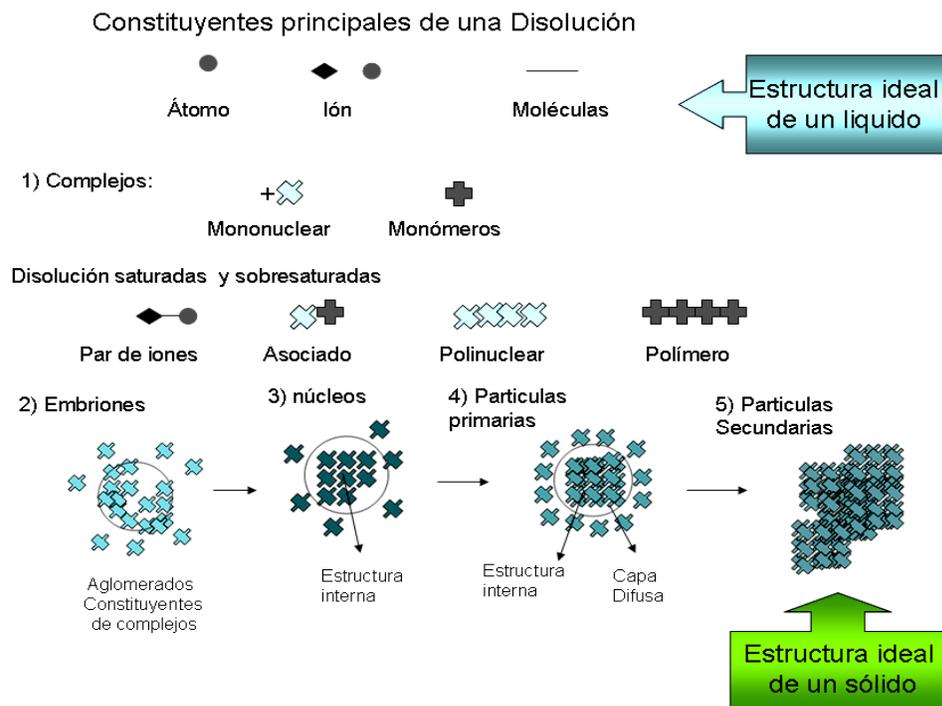


Figura 2.3. Esquema composicional de los cinco etapas entre la estructura ideal de un liquido y la estructura ideal de un sólido [22].

Los procesos de nucleación y crecimiento son los fenómenos más importantes de formación de la fase sólida en el seno de la solución y son los que permiten controlar, actuando adecuadamente sobre ellos, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas. Para garantizar la reproducibilidad del método y por lo tanto las características del producto final, es necesario controlar el desarrollo del proceso y para ello se utiliza el monitoreo de la variación del pH, la conductividad específica y la temperatura del sistema.

El método de precipitación controlada (MPC), se ha utilizado para la síntesis de diversos óxidos. En el laboratorio CYTEMAC se han realizado trabajos donde este método de síntesis es utilizado para la elaboración de óxido de cinc, para la obtención de materia prima para la elaboración de Varistores [18, 21, 23], óxido de circonio [24] entre otros óxidos de interés industrial.

En cuanto al estaño, J. E. Rodríguez y colaboradores realizaron el estudio la naturaleza y formación de complejos intermedios del sistema $\text{SnCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ [25], para determinar los parámetros en la obtención de SnO_2 como fase principal [26], así como el sistema $(\text{SnTi})\text{O}_2$ [3, 27], sistemas que se estudian actualmente por sus propiedades eléctricas para la elaboración de electroceramicos. Con este trabajo se pretende seguir el estudio para la correcta obtención del SnO_2 controlando el diseño, la reproducibilidad, morfología y tamaño de las partículas y lo más importante, su pureza química, además, abrir el estudio de este sistema en la catalisis para la transformación del aceite de palma.

2.4. LA OLEOQUÍMICA EN EL MUNDO

La oleoquímica es la rama química que se encarga de la transformación de aceites y grasas de origen animal y vegetal. Los aceites se pueden comparar con el petróleo, ya que ambos son el punto de partida para una gran variedad de compuestos básicos y derivados [28].

La producción de oleoquímicos básicos ha venido creciendo en el mundo al 4,1% anual en los últimos 10 años, acorde con el incremento sostenido de la demanda de dichos productos. Las principales razones que explican la dinámica que viene presentando el mercado de esos productos son:

- El crecimiento de la producción de cultivos oleaginosos con alto rendimiento.
- La tendencia a sustituir algunos químicos sintéticos por productos oleoquímicos, debido a las características biodegradables de estos últimos.
- Los cambios en la demanda de productos derivados del petróleo y el gas.
- El desarrollo de novedosos productos oleoquímicos.

En el ámbito mundial, la producción de oleoquímicos, sin incluir el glicerol, pasó de 4,18 millones de toneladas en 1990, a 4,98 millones en 1995 y a 6,25 millones en 2000, evidenciando una tasa de crecimiento de 4,96% en los últimos cinco años. Esta producción representa el 5,5% de la oferta mundial de aceites y grasas animales y vegetales. Para el año 2010, la producción de estos oleoquímicos se estima en 7,76 millones con una dinámica de crecimiento alrededor del 2,2% anual en los próximos 10 años.

Los principales países productores de oleoquímicos básicos en Asia son Japón y Malasia, en tanto que en América la producción se concentra en Estados Unidos. En el caso de Europa, la mayoría de países de occidente tienen ya producción de alguna importancia ^[29]. En la figura 2.4 se observa la producción a nivel mundial de aceites y grasa proveniente de diferentes materias primas.

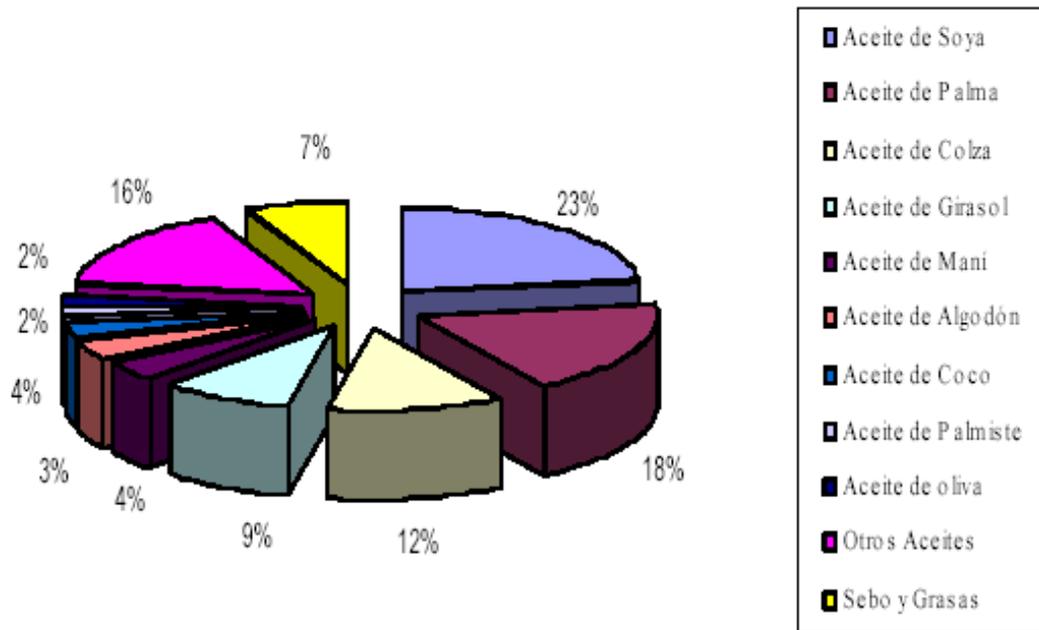


Figura 2.4. Producción mundial de aceites y grasas vegetales y animales
1996-2001

2.4.1. América latina y Colombia.

En América la producción de oleoquímicos básicos se incrementó de 1,34 millones de toneladas en 1990 a 1,35 millones en 2000, reflejando una reducida velocidad de crecimiento, en promedio, de 0,1% anual.

El volumen promedio de productos oleoquímicos comercializado al interior de la Comunidad Andina, durante el periodo 1998-2000, fue de 36.714 toneladas, de las cuales las exportaciones procedentes de Colombia representan el 35%, equivalente a 12.932 toneladas, siendo el principal proveedor de estos productos a la CAN, seguido de Venezuela con el 28%, que representa 10.110 toneladas. Colombia es también el importador más importante de oleoquímicos al interior de la CAN, con 13.913 toneladas (38%) del promedio que se comercializó en ese período [29].

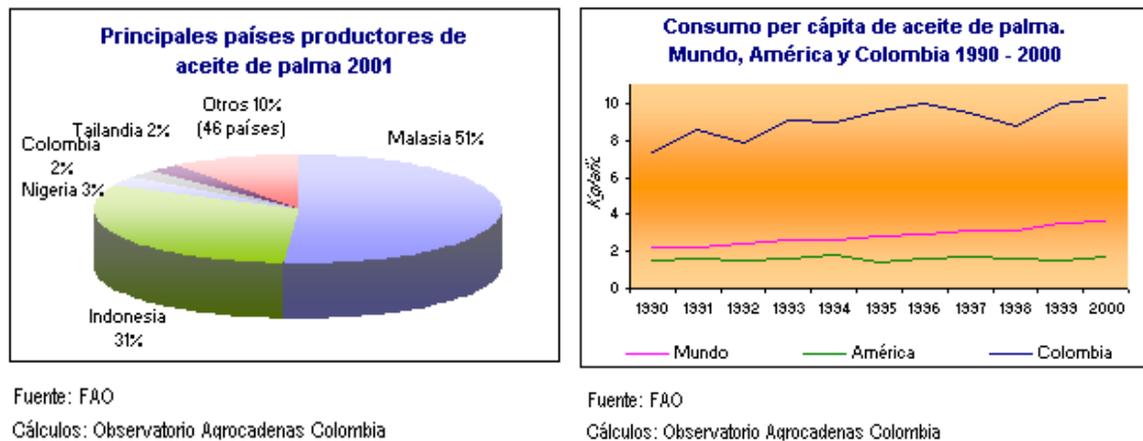


Figura 2.5. Producción y consumo a nivel mundial de aceite de palma [30].

El aceite de palma ha emergido como el aceite más importante del comercio global de los aceites y de las grasas desde 1984, En el año 2000, la producción de palma de malasia ha alcanzado 8 millones de toneladas métricas y en el mismo tiempo, la coproducción del aceite de palmiste llega ser más importante como fuente comercial de los ácidos grasos de C₁₂ y de C₁₄, figura 2.5.

Tabla 2.3. Composición del aceite de palma ^[31]

Ácidos Grasos		(%)
Saturados		50,0
	Láurico	0,1
	Mirístico	1,0
	Palmítico	43,8
	Esteárico	4,8
	Araquídico	0,3
Monoinsaturados		39,0
	Palmitoleico	0,1
	Oleico	38,9
Poliinsaturados		10,9
	Linoleico	10,6
	Linolénico	0,3



De acuerdo con la composición del aceite de palma, tabla 2.3, los productos más importantes son ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos y aminas grasas, donde son necesarios para un número de aplicaciones tales como la producción de surfactantes, cosméticos, medicamentos y otros químicos industriales entre ellos el biodiesel. Un sumario de aplicaciones de estos oleoquímicos están tabulados en la tabla 2.4 ^[30, 32]

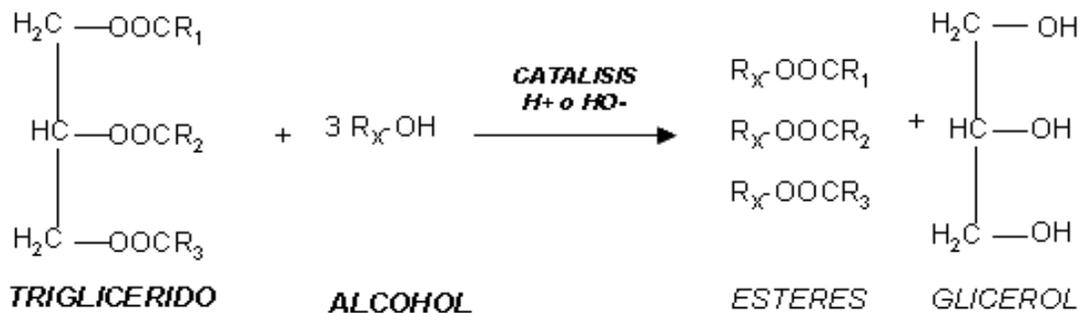
2.4.2. Esteres grasos.

Los ésteres grasos derivados del aceite son producidos convirtiendo a los triglicéridos en ésteres por medio de un proceso denominado transesterificación ^[33, 34] (ecuación 2.8).

Tabla 2.4. Áreas de aplicación de aceites y grasa en la industria química [30].

Ácidos grasos y derivados	Plásticos, agentes limpiadores y de lavar, jabones cosméticos, jabones metálicos, industria de cueros y papel, caucho, lubricantes.
Metilesteres de ácido graso	Cosméticos y agentes limpiadores, Biodiesel
Glicerol y derivados	Cosméticos, fármacos, plásticos resinas sintéticas explosivos procesamiento de la celulosa, cremas dentales, lacas.
Alcoholes grasos y derivados	Agentes limpiadores, cosméticos, telas, agentes limpiadores, aditivos de aceite vegetal.
Aminas grasas y derivados	Fabrica de acondicionadores, telas y fibras industriales, minería, aditivos de aceite mineral, maquinas.
Aceite seco	Lacas, colorantes, barnices, linóleo.
Aceite neutro y derivados	jabones

Fuente : proceedings of the World conference on oleochemicals into the 21st century, ed by T.H. APPLEWHITE, American Oil Chemists Society.



-OOCR₁, -OOCR₂, -OOCR₃ = Palmitato, Estearato, Linoleato, etc.

R_x-OH = Metanol, Etanol, Butanol, etc.

Figura 2.6. Reacción de transesterificación [34, 35].

2.4.3. Proceso de Transesterificación.

En este proceso se produce la reacción de las tres cadenas de ácidos grasos (-OOCR₁, -OOCR₂, -OOCR₃) de cada molécula de triglicérido que conforma el aceite o la grasa, con un alcohol (HO-RX), figura 2.6, produciéndose una molécula de glicerol y esteres alquílicos ^[29]. Esta separación necesita de temperatura y un potente catalizador, ya sea ácido o básico para que los grupos -OOC- del triglicérido sean activados y la reacción se lleve a cabo ^[31].

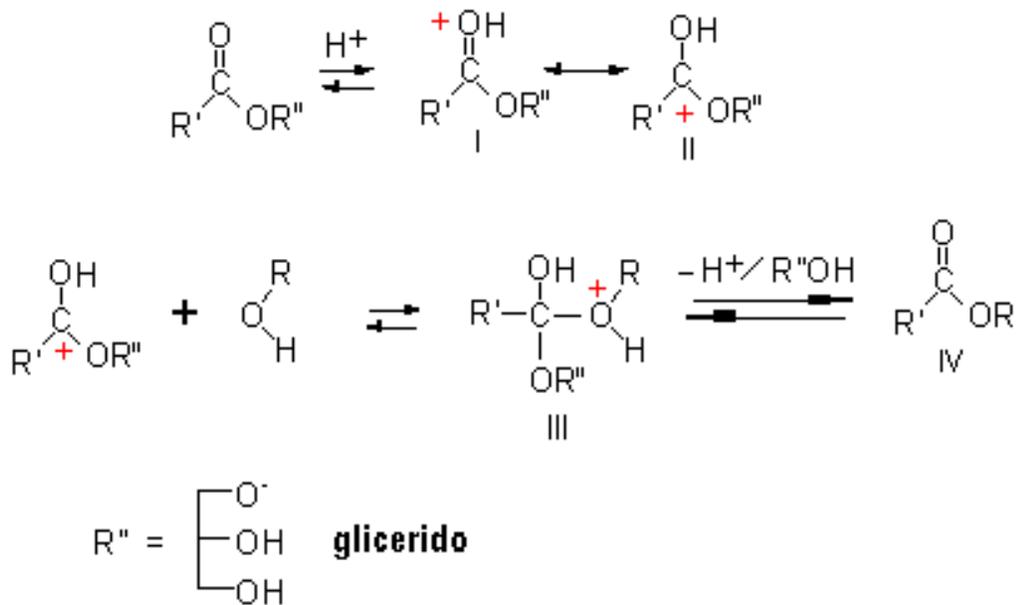


Figura 2.7. Mecanismos de transesterificación en medio ácido ^[34, 35].

La reacción en medio ácido, figura 2.7, se produce la protonación del oxígeno del grupo carbonilo (intermediario I), con lo que el grupo resulta más susceptible a un ataque nucleofílico por la formación de un carbocation (intermediario II). En este caso el nucleófilo es una molécula de tipo HO-R (alcohol), mientras el grupo

saliente es el glicérido. Aquí con certeza hay la presencia de un intermediario tetraédrico III, puesto que permite la separación de la molécula de alcohol que es débilmente básico.

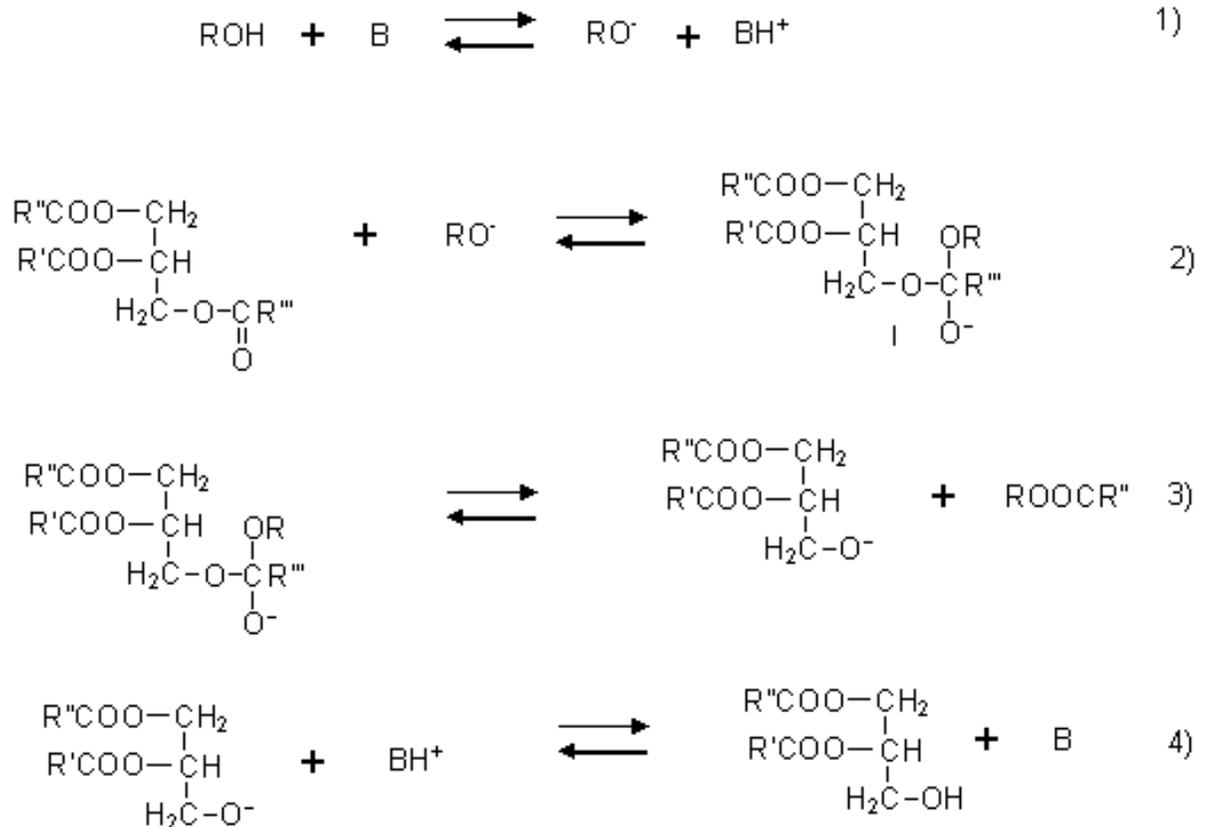


Figura 2.8. Mecanismos de transesterificación en medio básico [34, 35].

A nivel industrial, los catalizadores alcalinos presentan menos corrosión que los catalizadores ácidos, en este tipo de procesos y los más utilizados son los alcoxidos metálicos, hidróxidos fuertes como el KOH y los carbonatos de Sodio o Potasio. El mecanismo en este caso (figura 2.8), se produce inicialmente la reacción de la base con el alcohol, generando el alcoxido y el catalizador

protonado (1), luego se produce el ataque nucleofílico por parte del alcoxido al grupo carboxilo del triglicérido generando un intermediario tetraédrico I (2), donde el alquilester y el correspondiente anión del triglicérido son formados (3). Luego la desprotonación del catalizador y la regeneración de la especie activa (4) que nuevamente reacciona con otra molécula de alcohol, y así sucesivamente [30]. La presencia del intermediario tetraédrico es el mismo para ambos mecanismos ya que se ha comprobado la posición de la ruptura RCO---OR'' y RCO—OR por medio de estudios con ^{18}O [34, 35].

El Ester más importante proveniente del aceite de palma es el Metilester, debido a que es muy estable, puede ser purificado y destilado a bajas temperaturas y es usado como intermediario en la producción de otros oleoquímicos [37] como la elaboración de plastificantes, lubricantes y en la industria farmacéutica, también como aditivo o combustible - biodiesel [30]. El *biodiesel* es un combustible producido a partir de materias primas de bases renovables, como los aceites vegetales, que se pueden usar en los motores diesel. Los esteres producidos por la transesterificación, al estar oxigenadas le otorgan al motor una combustión mucho más limpia. Este combustible puede utilizarse puro (B100, conocido como "gasoil verde"), o en mezclas de diferentes concentraciones con el diesel de petróleo. La mezcla más utilizada en nuestros días es al 20% (20 partes de éter vegetal y 80 partes de petrodiesel). Cuando es utilizado como aditivo, sus concentraciones normalmente no superan el 5% [33].

2.5. CATALIZADORES HETEROGENEOS.

De todos los parámetros de los que involucra una reacción catalítica, la selección del catalizador la determinación más crítica en una reacción en particular. Más de

un catalizador usado en reacciones sintéticas son compuestas por la especie catalíticamente activa dispersada en un material inerte como soporte. La estabilidad y actividad pueden ser influenciadas por la naturaleza de dicho material de soporte.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser óxidos metales. Los catalizadores son de uso primario como sólidos ácidos o básicos, o como promotores para reacciones de oxidación.

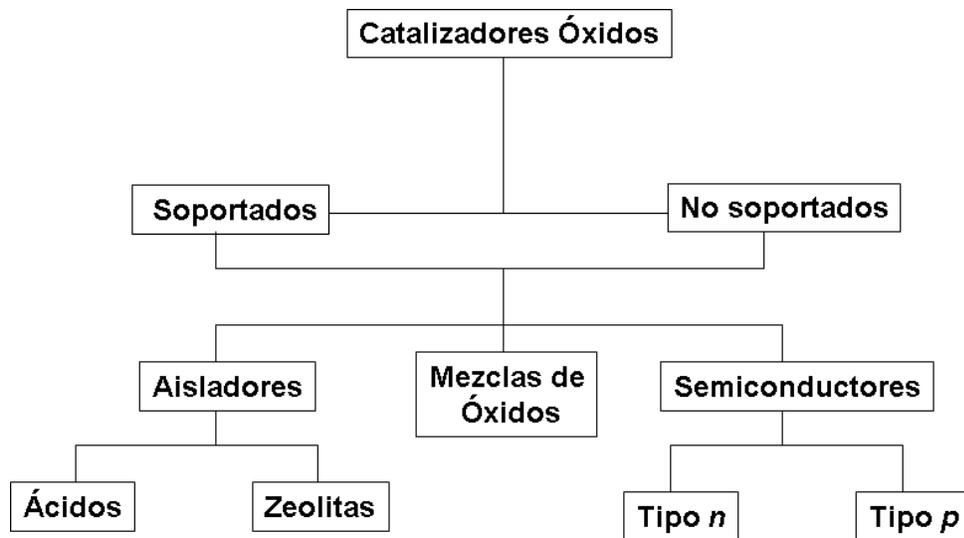


Figura 2.9. Clasificación de los catalizadores Óxidos ^[38].

En la figura 2.9 se presenta los diferentes tipos de catalizadores óxidos. Los óxidos generalmente se ubican en dos categorías. El primero, es clasificado como *aislantes eléctricos*, las cuales comprenden básicamente de cationes con valencia simple. Óxidos tales como el MgO, Al₂O₃, SiO₂, las zeolitas y los aluminosilicatos, están dentro de esta categoría. Estos materiales son muy usados como sólidos ácidos o básicos. Otro Tipo de catalizadores óxidos son los *semiconductores* y son utilizados comúnmente en reacciones de oxidación, donde generalmente, la

especie metálica entra en fase cíclica entre dos estados de valencia y Pueden ser de dos clases: *Tipo n* y *Tipo p*. a nivel catalítico, se diferencian por el efecto frente al calentamiento con aire, los óxidos *tipo n* pierden oxígenos y los óxidos *tipo p* los ganan cuando son sometidos a calentamiento en presencia de aire y efecto de la perdida o ganancia de oxígenos, juegan un papel importante en las características de la reacción^[38]. A nivel industrial, los catalizadores heterogéneos más importantes son los que están compuestos de metales soportados sobre óxidos metálicos y la síntesis de estos catalizadores son aun, objeto de estudio. Dentro de estos métodos de síntesis están los de cambio cationico, precipitación por deposición homogénea, y la deposición química por vapor. Pero uno los métodos de síntesis más usado involucra la impregnación de soportes porosos con una solución del precursor metálico seguida de la evaporación del solvente, es la ruta más atractiva y de simple ejecución a escala tanto científica como industrial, este método es llamado impregnación^[39]. La impregnación ha sido usada para preparar un número de catalizadores haciendo diferentes combinaciones de soportes metálicos. Se han desarrollado una gran cantidad de catalizadores de Níquel soportado en Alumina, Titania, Silica, Niobio y pentóxido de Vanadio, donde son preparados por adsorción de una solución amoniaca de nitrato de Níquel. La sal soportada es secada a 120°C y calcinada a 370°C seguida de la reducción del níquel soportado ^[38].

2.5.1. Catalizadores Heterogéneos en transesterificación.

La presencia de los catalizadores heterogéneos para este tipo de reacciones es un estudio que desde hace años se esta llevando a cabo debido que a nivel industrial los catalizadores utilizados en la transesterificación son homogéneos, donde los alcoxidos de sodio o Potasio y el H₂SO₄ son los más utilizados. Gemma Vicente y

colaboradores, realizaron la comparación de diferentes catalizadores homogéneos en la producción de Biodiesel con rendimientos altos (98 - 99%) [40], así como Carmen Stavarache y colaboradores, que reportaron a nivel experimental el uso de energía ultrasónica de baja frecuencia en presencia de KOH también con altos porcentajes de conversión [41]. La gran desventaja de estos sistemas es que deben ser inmediatamente neutralizados seguidos de una correcta separación, debido a que presentan problemas de corrosión en los reactores de procesamiento, estos factores incrementan costos en producción. Con el fin de limitar este problema, se está investigando y llevando a cabo a nivel industrial la transesterificación catalítica por medio de catalizadores heterogéneos. Petreson y colaboradores han estudiado la actividad de varios catalizadores heterogéneos entre ellos K_2CO_3/MgO , K_2CO_3/Al_2O_3 , CaO/MgO , donde este último presentó resultados significativos [42]. Actualmente se han realizado publicaciones acerca del estudio de estos sólidos tales como sólidos mesoporosos tipo MCM-41 [43], Galen J. y colaboradores han reportado el uso de zeolitas modificadas [44], también el uso de la catálisis enzimática [35]; pero se ha hecho más énfasis en materiales del tipo óxidos y metales soportados, Martínez C. reportó el uso de sistemas catalíticos tales como Sn/ZnO y $Sn-Ni/ZnO$ en la alcoholisis del aceite de palma con alcoholes tales como etanol, butanol y octanol [32,43, 45].

2.5.2. SnO_2 como catalizador heterogéneo.

El óxido de estaño IV, es un buen agente oxidante pero con la incorporación de un segundo elemento el cual aumenta el rango tanto de actividad como el de selectividad, entre estos elementos incluye el fósforo, antimonio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso y cobre. Estos catalizadores se utilizan para promover la oxidación del monóxido de carbono, dióxido de azufre e hidrocarburos saturados e

insaturados así como otros compuestos orgánicos [2], También con paladio en la oxidación de metano [46], y en procesos de transesterificación de dimetil oxalato y de aceites, donde el óxido de estaño junto con otro óxido, están soportados en óxidos como SiO₂, ZnO, y TiO₂ [45, 47]. Otro grupo de catalizadores que contienen estaño los cuales son de uso industrial son los sistemas Estaño-Paladio [52], Estaño-Rutenio [45, 50, 51], Estaño-platino, Estaño-Cobalto [48, 49], entre otros, donde están usualmente soportados en alumina u óxido de cinc. Estos sistemas muestran una efectiva actividad frente a reacciones de deshidrogenación, deshidrociclación, craking, isomerización e hidrogenación de hidrocarburos y aceites tanto vegetales como animales de interés en la industria petroquímica y en oleoquímica [1].

En este trabajo, se hizo énfasis en la obtención del SnO₂ tipo rutilo por Coprecipitación [26, 27], considerando el estudio de las diferentes etapas del proceso de síntesis para diferentes aplicaciones y se basó en el método de impregnación para dopar el SnO₂ en la elaboración de los sistemas catalíticos. Varios trabajos realizados por el Grupo de Investigación en Catálisis, han desarrollado una metodología ya establecida para la obtención de catalizadores por este método utilizando como soporte ZnO, TiO₂, Al₂O₃, etc [32, 45].

3. METODOLOGÍA

En la tabla 3.1 se presentan los reactivos que utilizados en el desarrollo de este trabajo, tanto para la síntesis del óxido de estaño (IV), como para el dopaje del mismo y las reacciones de transesterificación.

Tabla 3.1. Lista de reactivos

Reactivo	Marca	pureza
SnCl ₂ . 2H ₂ O	Mallinckrodt	99.6%
HNO ₃	Carlo Erba	65%
NH ₄ OH	Merck	28%
NiSO ₄ . 6H ₂ O	Carlo Erba	99%
SnCl ₄ . 5H ₂ O	J.T. Baker	101.8%
Aceite de palma	Vencer S.A.	-
Metanol	J.T. Baker	100%
Etanol	J.T. Baker	100%
propanol	J.T. Baker	99.5%
NH ₄ OH	Mallinckrodt	29.5 %
Acetona	J.T. Baker	99.5%
Nitrógeno	AGA	99.9%
Hidrogeno	AGA	99.9%
Aire Seco	AGA	99.9%

3.1. OBTENCIÓN DEL SnO₂ POR COPRECIPITACIÓN.

3.1.1. Valoración potenciométrica.

La valoración potenciométrica, consiste en medir la variación del potencial de un electrodo indicador, en comparación con uno de referencia, a medida que se agrega un volumen de una solución ácida o básica, El potencial del electrodo cambia con la variación en la concentración de la especie en solución. El electrodo de referencia se mantiene constante y con un valor conocido, siendo inerte a los cambios de concentración. El electrodo indicador, utilizado para determinar pH, está clasificado dentro de los electrodos de membrana no cristalina, en este caso vidrio de silicato, especial para determinar H⁺ de una manera rápida y selectiva. Mediante esta técnica se determina principalmente los puntos de equivalencia donde se puede obtener información acerca de la muestra y sus reacciones a través del comportamiento de la curva de titulación.

Esta técnica permite el estudio la variación del pH, para asociarlo a las reacciones ácido – base, precipitación, oxidación y reducción así como la formación de complejos en la formación de partículas monodispersadas de óxidos metálicos ^[16]. En esta parte del trabajo, las curvas de valoración se han utilizado para determinar las diferentes etapas del proceso de titulación en el sistema SnCl₂-HNO₃-H₂O durante la adición del precipitante y encontrar el valor de pH adecuado para la obtención del óxido de estaño y así garantizar de reproducibilidad del proceso.

3.1.2. Valoración conductimétrica.

La conducción eléctrica se presenta cuando dos electrodos separados por una distancia **d** y de área **A**, sumergidos en una disolución iónica, se les aplica una diferencia de potencial. Esto genera un movimiento neto de los iones hacia los

electrodos, favoreciéndose por lo tanto, la conducción de la corriente eléctrica a través de la disolución. En la disolución, los cationes se mueven hacia el electrodo cargado negativamente, mientras los aniones lo hacen hacia el positivo. Esta migración es un proceso de transporte iónico influenciado por una diferencia de potencial en un disolvente. En la valoración conductimétrica se mide el cambio de la resistencia de una solución mediante un puente de Wheatstone a medida que se agrega un compuesto que afecte dicho transporte iónico^[25, 53].

Para este trabajo las medidas de conductividad se realizaron con el fin de corroborar los puntos de equivalencia que se determinaron, inicialmente, por las curvas de valoración potenciométrica. Dichas mediciones se utilizaron para Determinar las diferentes etapas que ocurren durante la adición de precipitante y ver a que valor de pH óptimo se obtiene la casiterita como fase principal.

3.1.3. Método de obtención de SnO₂ por MPC.

Para la obtención del SnO₂, se preparó una solución 0.3 M de SnCl₂.2H₂O en HNO₃ 0.1M (3.217 mL en 500mL de agua desionizada) y se dejó agitar por 10 min., posteriormente, se realizó la valoración potenciométrica y conductimétrica de la solución utilizando NH₄OH al como agente precipitante por medio de un Dosimat 685. Para el registro de la valoración de pH del los sistemas se utilizó un pH-metro (Metrohm 744) con electrodo de vidrio y un conductímetro (figura 3.1). La mezcla que contiene estaño se llevó a un pH entre 6.25 – 6.5. La suspensión formada se dejó en agitación constante durante quince minutos y luego en reposo durante 24 horas, posteriormente la suspensión se filtró y el sólido obtenido se redisperso utilizando 300 mL de una solución 0.05 M de dietilamina en solución 50/50 de etanol – agua, luego es sometido a un proceso de homogenización (Ultra – Turrax T 50) a 2000 rpm durante 5 min seguido de reposo durante 24 horas

(este proceso se realiza dos veces más). Después de este proceso, se filtró y el sólido se secó a 70°C durante 12 horas para finalmente macerarlo por medio de mortero de ágata. El sólido perfectamente macerado, se calcinó a 600°C por 8 horas.

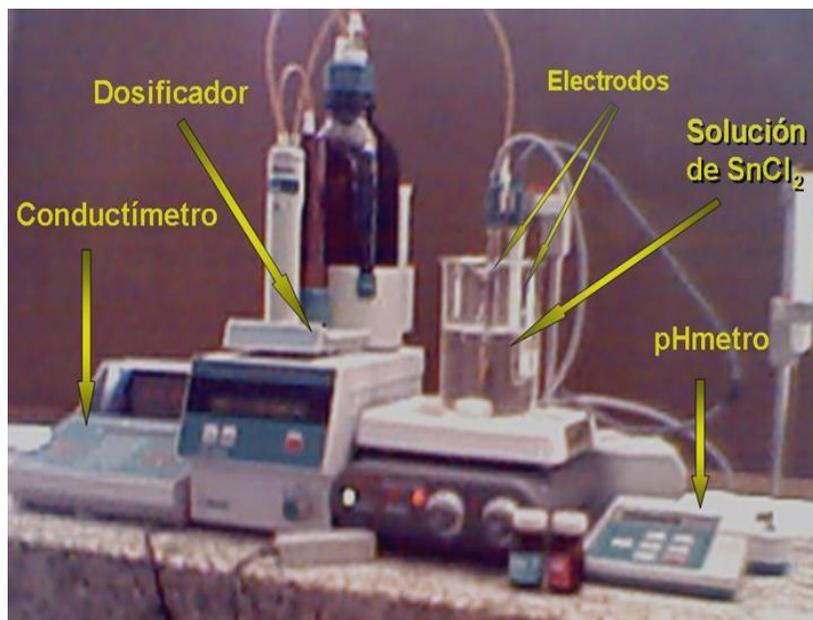
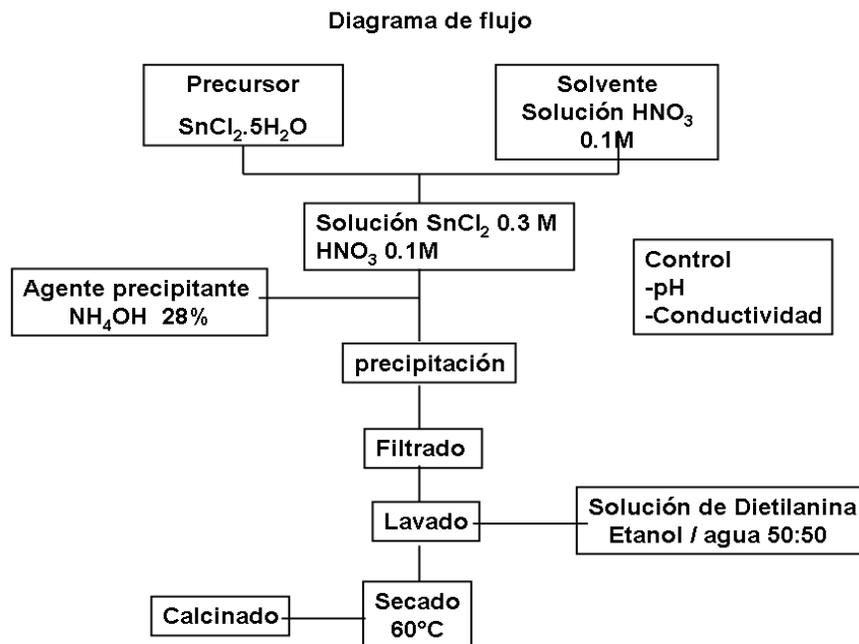


Figura 3.1. Diagrama de flujo y Montaje para el estudio del sistema SnCl₂-HNO₃-H₂O-NH₄OH para la obtención de la fase sólida.

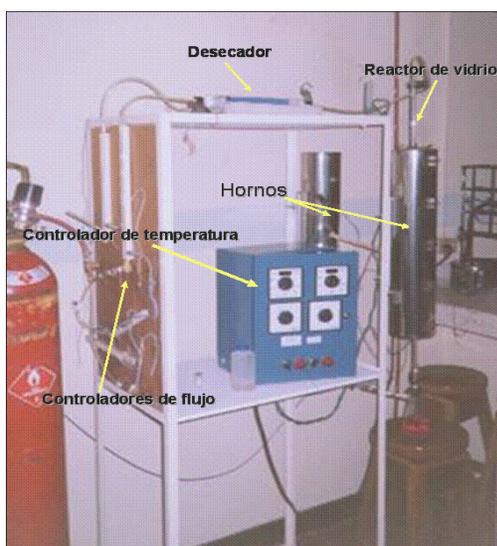
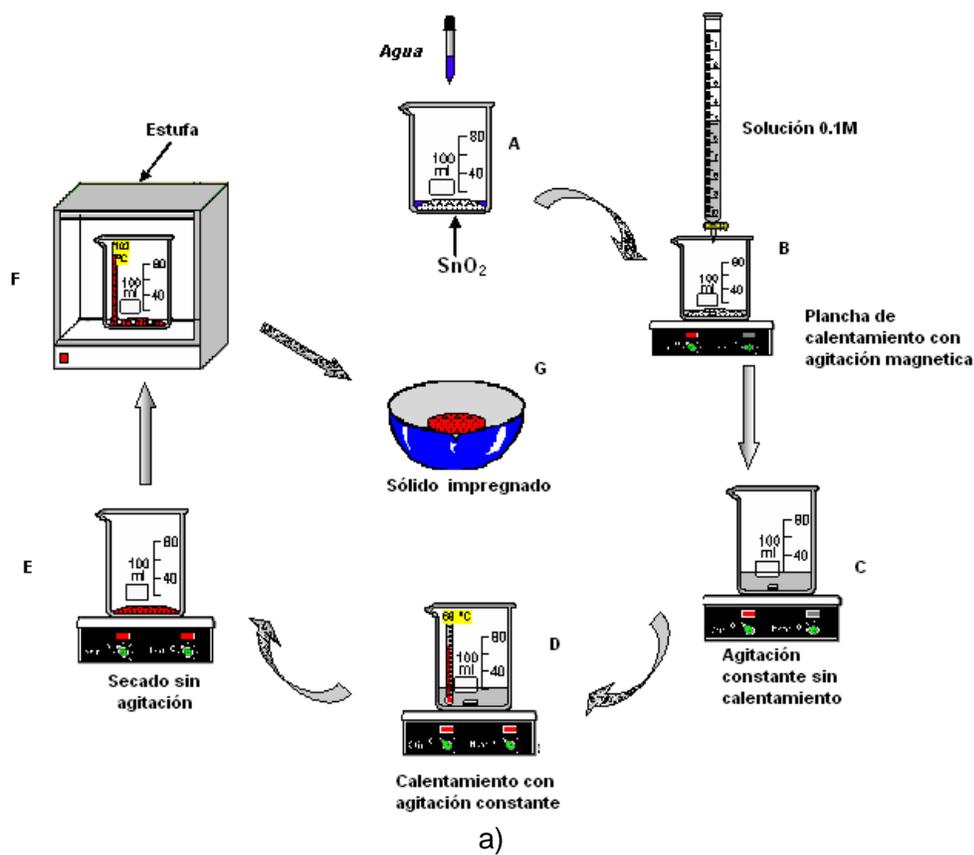


Figura 3.2. a) Impregnación del sólido, b) Montaje para calcinación de los catalizadores

El óxido de estaño obtenido por MPC, se le soportaron metales por el método de impregnación, figura 3.2a. Al sólido obtenido por coprecipitación **A**, se le adiciono soluciones 0.1M de diferentes precursores de Sn y Ni **B**, según los porcentajes de metal requeridos. Luego con agitación constante **C** y a una temperatura entre 70°C se eliminó el solvente **D** y finalmente se seco a 100°C por 24 horas **E**.

3.2. ELABORACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Después se realizó la calcinación a 350°C en un calcinador RACK SICO TEMP MOD, figura 3.2b, con flujo de aire de 10L/h. En este calentamiento se considero la siguiente rampa de temperatura: 25°C – 4°C/min – 110°C/1hora – 4°C/min – 450°C/ 8 horas. En la tabla 3.2 se presenta las composiciones de los sistemas catalíticos estudiados.

Tabla 3.2. Composición en % masico de los catalizadores.

catalizador	Ni	Sn
SnO ₂	-	-
Ni 1%/ SnO ₂	1	-
Ni 2%/ SnO ₂	2	-
Ni 3%/ SnO ₂	3	-
Sn 1%/ SnO ₂	-	1
Sn 2%/ SnO ₂	-	2
Sn 3%/ SnO ₂	-	3
Sn 2%- Ni0.1%/ SnO ₂	0.1	2
Sn 2%- Ni0.3%/ SnO ₂	0.3	2
Sn 2%- Ni0.5%/ SnO ₂	0.5	2

3.3. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Para la reacción de transesterificación, Se utilizó un reactor tipo Parr donde se introdujo el aceite, el catalizador (el 2% en peso de la mezcla total) y el alcohol (etanol y propanol en relación aceite alcohol 1:3; metanol 1:6). La reacción se

realizó a una temperatura de 220°C durante un tiempo de 12 horas figura 3.3. a presión autógena producida por el alcohol.

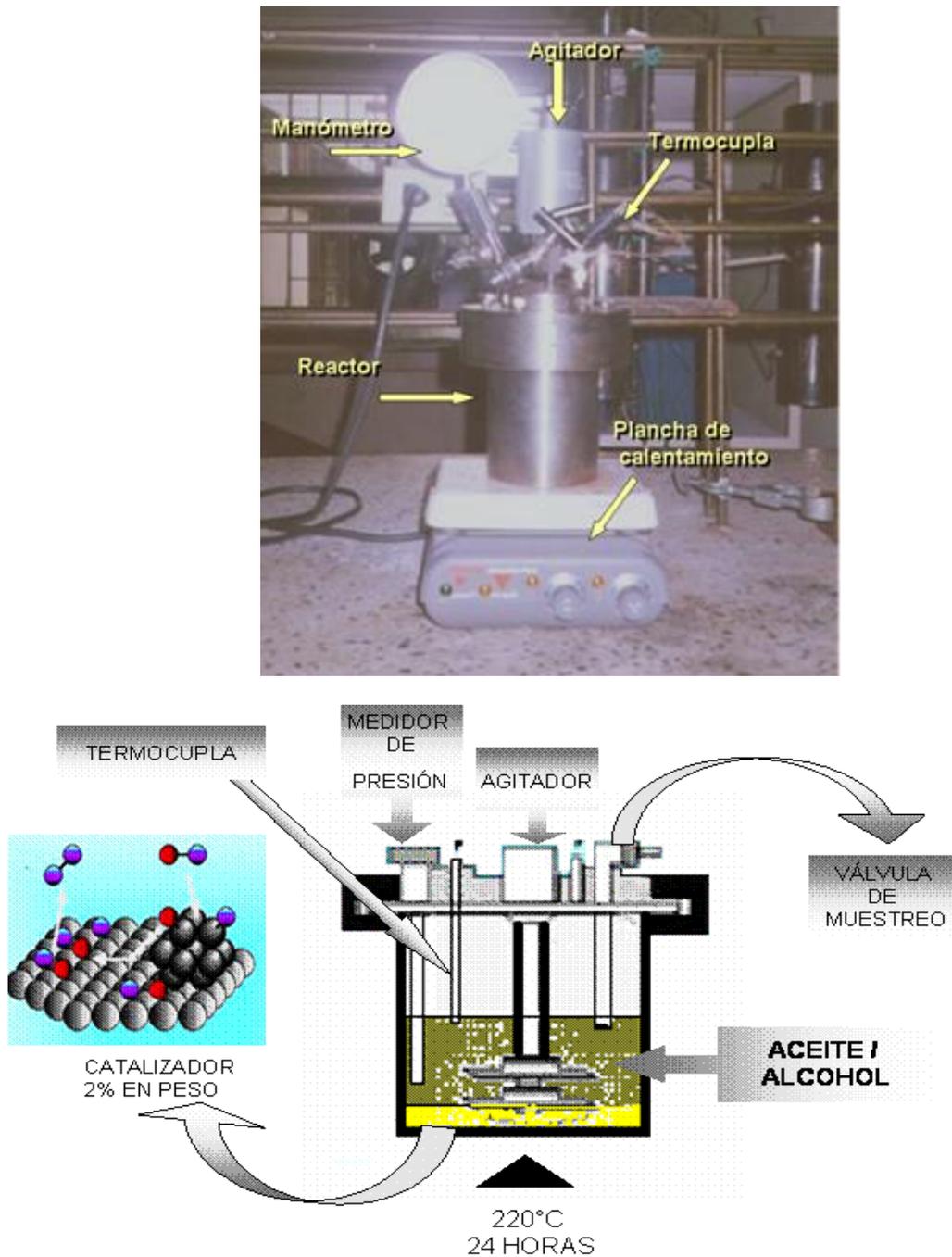


Figura 3.3. Montaje de reacción de transesterificación.

3.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS.

Con el fin de hacer un estudio detallado de las propiedades del sistema en las diferentes etapas de este trabajo, se realizaron diferentes técnicas de caracterización para observar las propiedades químicas en la obtención del SnO₂ con fase rutilo, así como la estructura y distribución de cada uno de los dopantes.

3.4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja es una técnica que utiliza la interacción de la radiación con la materia para determinar los grupos funcionales que existen en la muestra, con base en los modos de vibración de los mismos. Los datos que se obtienen de la espectroscopia se representan en un espectro. El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación transmitida o absorbancia en función de su longitud de onda. Un espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos de vibracionales de las moléculas, las geometriías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entré las moléculas y procesos relacionados. A menudo los espectros se utilizan para identificar los componentes de una muestra (análisis cualitativo). También los espectros se pueden utilizar para medir la cantidad de un compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo).

En términos más simple; la espectroscopia requiere de una fuente de energía comúnmente un láser y un dispositivo para medir el cambio que experimenta la radiación después de haber interactuado con la muestra. En definitiva, se dice que el espectro infrarrojo de una muestra pura es su huella dactilar y sus aplicaciones son múltiples: análisis de polímeros, aditivos, estudios forenses, identificación de

contaminantes ambientales, en diversas área de la Química (órgano metálica, orgánica, inorgánica, agrícola, industrial), etc. Existen varios tipos de espectroscopia infrarroja, y una de ellas es la que emplea la transformada rápida de fourier.

La espectroscopia infrarroja con transformada de fourier se empleo en este trabajo con el fin de hacer un análisis cualitativo sobre los grupos funcionales en las diferentes fases del proceso. Para realizaron los espectro por medio de espectrofotómetro FTIR Nicolet Model 20SXC spectrometer de la instituto de inorgánica de la universidad estadual paulista (UNESP) São Paulo - Brasil, también con un Nicolet Model IR200 spectrometer del laboratorio de catalisis Universidad del Cauca.

3.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Loas rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos ^[54]. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias, tanto constructivas como destructivas; entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centro de dispersión son del mismo orden magnitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción (figura 3.4).

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal, con un ángulo θ cualquiera, una opción de los mismos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetrará hasta la segunda capa de átomos

donde otra fracción de radiación es dispersada y la restante sufrirá un efecto similar en la tercera capa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión, desde los centros regularmente espaciados del cristal, ocasiona la difracción del haz. Los requerimientos para la difracción de los rayos X son: 1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular ^[54].

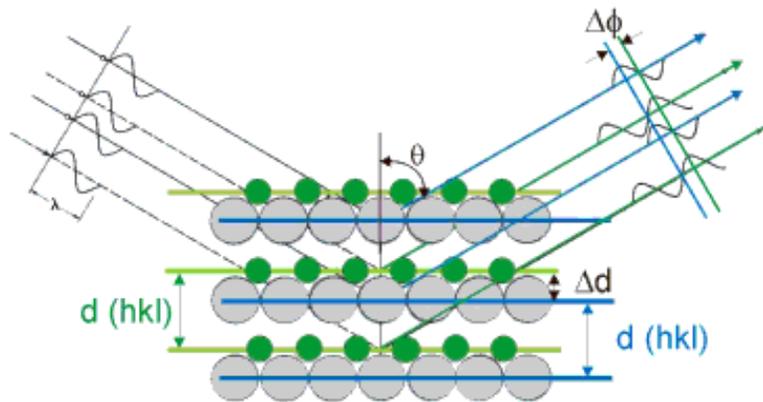


Figura 3.4. Esquema de la difracción de rayos X sobre la red Cristalina de un sólido.

Las condiciones para una interferencia constructiva del haz con un ángulo θ , se puede escribir de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

La ecuación (3.1) recibe el nombre de ecuación de Bragg y es de fundamental importancia en la difracción de rayos X. Hay que señalar que los rayos X aparentemente experimentan una reflexión especular por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$n\lambda/2d = \sin \theta \quad (3.2)$$

Para todos los ángulos la interferencia es destructiva.

La difracción de rayos X utilizando el material en polvo, es método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Este método se basa en el hecho que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción característico. Así, si se encuentra un patrón de picos exactamente igual al de un patrón de una fase de referencia dada en el difractograma de una muestra desconocida, se asume que ella esta presente en el cristal en la muestra.

La identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra es una labor empírica y las intensidades de los picos comparadas con los patrones de referencia permite identificar, parámetros de la celda unitaria, simetría de grupos espaciales, índices de Millar, tamaño de cristalito, entre otros. En este trabajo se hizo el estudio de de compuestos sólidos por DRX para observar las fases cristalinas presentes en la obtención del oxido de estaño y la elaboración de los catalizadores, así como también las variaciones del catalizador antes y después de las reacciones. Estos análisis se realizaron por medio de un Difractómetro de rayos X Simens D-5000 Erlangen, Germany que posee INGEOMINAS Cali-Valle, también el RIGAKU 2200 Difractometer que posee la Universidad Estadual Paulista (UNESP) São Paulo - Brasil ambos con radiación $\text{CuK}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$ a un paso de cada 0.02 grados y un tiempo fijo de 0.3 segundos en un rango de 20 – 80 (2θ).

3.4.3. Análisis térmico (ATD, TG).

El uso del análisis térmico en la ciencia de los materiales es bastante amplio y se define como la medida de las propiedades físicas y químicas de los materiales en

función de la temperatura. En la práctica, el análisis térmico sirve para cubrir ciertas propiedades como entalpía, capacidad calorífica, masa y expansión térmica. El uso de este tipo de análisis, incluye el estudio de reacciones en estado sólido, descomposición térmica, transiciones de fase y la determinación de los diagrama de fase. Dos principales técnicas de análisis son: El análisis Termogravimétrico (TG), que registra de manera automática el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, y el análisis térmico diferencial (ATD), que mide la diferencia de la temperatura ΔT , entre una muestra y un material inerte de referencia como función de la temperatura, por esto el ATD detecta cambios en el contenido de calor. Otra técnica estrechamente relacionada con el ATD es la calorimetría diferencial de barrido (DSC) el equipo está diseñado para permitir la medida cuantitativa de los cambios de entalpía que ocurren en una muestra en función de la temperatura o el tiempo.

En la conformación de la fase sólida de óxido de estaño fue necesario esta técnica determinar la temperatura óptima de calcinación y ver los procesos de transiciones de fase y las reacciones que ocurren. Las curvas de ATD / TG se realizaron por medio de un analizador térmico modelo SDT2960 marca TA Instrumentos del laboratorio LIEC de Universidad Estadual Paulista (UNESP) São Paulo - Brasil.

3.4.4. Área superficial (BET)

Las partículas presentan una superficie interna y externa, donde el área superficial externa es representada por la topografía exterior, mientras que las medidas internas del área superficial que causaron por canales, capilares, poros y vacíos cerrados dentro de las partículas, también los mecanismos de adsorción se pueden clasificar de dos tipos: uno involucra simplemente la interacción de tipo van der Waals entre el substrato y en catalizador, proceso denominado

adsorción física o *fisisorción*; o por la formación de enlaces sustrato – catalizador, en este caso se ha producido una adsorción química o *quimisorción*. Comúnmente para medir el área superficial, se aprovecha la permeabilidad y adsorción de un gas acorde con la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET):

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C-1)p/p_0}{VmC} \quad (3.3)$$

Este método consiste en medición del volumen o peso de un gas adsorbido en función de la presión parcial, por lo general el N₂ es adsorbido por el polvo en la temperatura N₂ líquida de una corriente de gas de N₂ o He. El N₂ absorbido y desorbido es medido por conductividad térmica por medio de un equipo ^[38, 55].

En la ecuación 6.3, p/p_0 es la presión relativa (la relación de equilibrio de la presión a la presión de saturación a una determinada temperatura), V es la cantidad de de gas adsorbido y V_m represente el alcance de la monocapa. La constante C es relacionada a las energías de absorción y licuefacción del gas.

3.4.5. Volumen y tamaño de poro.

La porosidad en un polvo, puede venir de poros abiertos o cerrados. Los poros con diámetros o aberturas con tamaño menor a 2 nm o 20 Å, son llamados *microporos*, los poros de tamaño mayor son llamados *macroporos*, pero algunos, prefieren llamarlos *mesoporosos* (entre 20 a 500 nm) ^[61]. Existen dos métodos primarios para la determinación de la porosidad: una es por medio de adsorción de un gas, y la otra es porosimetría por mercurio. En este trabajo, la determinación de la porosidad fue realizada por el método de adsorción de N₂ líquido. Se asume que la adsorción del gas es más favorable para capilares pequeños debido a la

superposición al potencial superficial, el cual genera condensación en los capilares, los poros de 1.5 a 100nm de diámetro, son determinados usando la ecuación de Kelvin, el cual relaciona el radio capilar r en función de la velocidad entre la presión de vapor p y el equilibrio de la presión de vapor de la muestra líquida fuera del plano superficial p_0 de la siguiente manera:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V}{rRT} \cos\theta \quad (3.4)$$

donde γ es la tensión superficial de líquido, V es el volumen molar del líquido, θ es el ángulo de contacto del líquido y la superficie, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. La adsorción en el rango de porosidad $r < 1.5$ nm presenta una isoterma tipo langmuir normalmente característicos de la adsorción en la monocapa [38, 56].

Para determinar al área superficial, el tamaño y distribución de tamaño de los poros tanto del óxido de estaño obtenido como de los sistemas catalíticos realizados, Se uso un SE Micromeritics ASAP 2010 del laboratorio LIEC de Universidad Estadual Paulista (UNESP) São Paulo - Brasil.

3.4.6. Microscopia electrónica.

Para el análisis morfológico de las partículas constituye la medida del tamaño, forma y textura, se describen por medio de la imagen de las partículas, un método primordial para estos análisis son las técnicas microscópicas [57]. Para la aplicación en la catálisis heterogénea, la cuestión más importante es la habilidad de resolver los clúster y partículas metálicas presentes en la alta área superficial de los soportes óxidos, existen diversas técnicas microscópicas, pero la microscopia de barrido y transmisión fueron las que se utilizaron en este trabajo.

3.4.6.1. Microscopia electrónica de transmisión (MET).

Esta técnica permite la observación de las estructuras ultra finas gracias a la visualización de las desviaciones que sufren los electrones cuando atraviesan la muestra de interés, sobre una pantalla fosforescente, con un diseño similar aun microscopio electrónico óptico, permite estudiar la organización de tejidos y células, así como la microestructura de laminas delgadas o pequeñas partículas. Además, da una rápida información de la morfología que tienen los elementos que componen una muestra. Esta microscopia tiene como aplicación la determinación de ultra estructuras, de células, baterías, control sobre el deterioro de materiales, tratamientos experimentales, grado de cristalinidad y morfología, defectos en semiconductores. La microscopia electrónica de transmisión, tiene una resolución aproximada de 2nm.

Se utilizo esta técnica en este trabajo para poder observar la morfología y tamaño de las partículas nanoescala de los cristales obtenidos del sólido y la ver la distribución de los dopantes en su superficie. Este análisis se realizo por medio de un microscopio JEOL JEM-1200 EX electrón microscope de la unidad de microscopia Universidad del Cauca.

3.4.6.2. Microscopia electrónica de Barrido (MEB).

Esta técnica posee diferentes modos de operación. Cuando se aborda un problema en particular es prudente llevar a cabo una visión global y considerar que información extra puede ser obtenida con los diferentes modos de operación de la técnica. La información obtenida del MEB, puede ser dividida en cuatro tipos

distintos de y estos se resumen en: topografía estructural, composición química, cristalografía e información eléctrica y magnética [58].

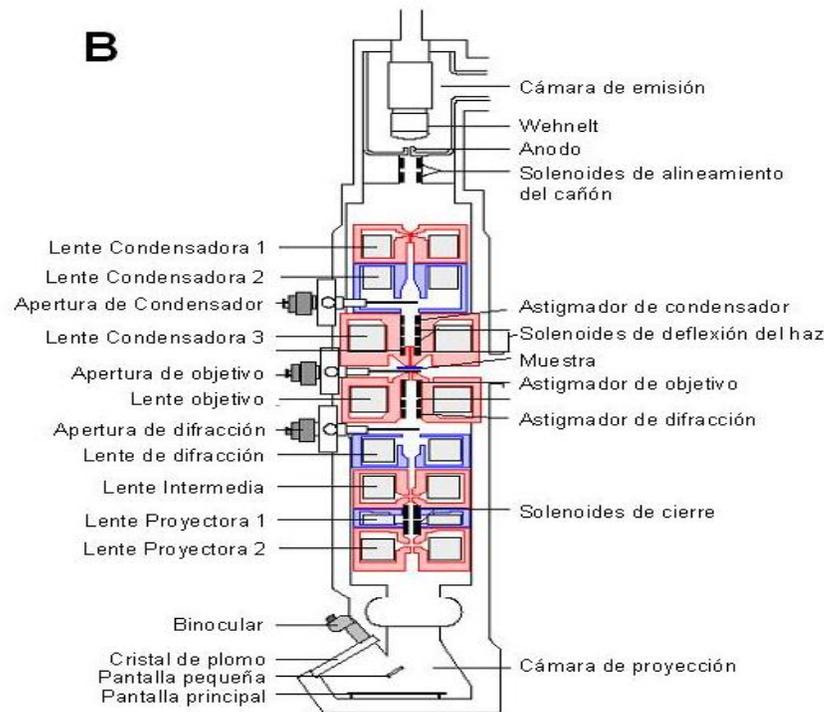


Figura 3.5. Esquema de un microscopio de transmisión

El modo emisor es normalmente usado para la colección de detalles topográficos superficiales, contraste que se origina principalmente de los cambios de la superficie de la muestra y del ángulo de inclinación del rayo incidente. Esto es particularmente efectivo para el estudio de las superficies rugosas pero es menos notable sobre las superficies lisas. Otra ventaja es que se puede usar para obtener información sobre la composición de las muestras analizadas, esta técnica es llamada energía de dispersión de rayos X (**EDX**) y consiste en coleccionar los electrones dispersados del campo el cual es bastante sensible al número de átomos. Incluso en el modo emisor hay un contraste entre diferentes materiales,

como por ejemplo, aisladores y metales pueden ser fácilmente vistos. A medida de que la señal del modo absorbente es dependiente de los cambios secundarios y e los coeficientes de emisión de electrones se puede dar información composicional y topográfica de la muestra. En muchos casos este modo puede proveer más información que las imágenes reflexivas y emisivas.

Con el fin de obtener imágenes para observar la morfología, la porosidad y el tamaño de las partículas tanto del sólido como de los catalizadores y también ver la presencia del Níquel dispersado en el sólido se utilizó un microscopio de barrido marca TOPCON Sm-300 SEM con un sistema de EDX PGT PRISM-Digital Spectrometer de la unidad de microscopia de la Universidad Estadual Paulista (UNESP) São Paulo - Brasil.

3.4.7. Cromatografía de gases (CG).

La separación de compuestos con el propósito de identificar, cuantificar o purificar, es uno de los aspectos más desafiantes en la química analítica. La cromatografía de gases es una herramienta muy útil de análisis de sustancias, consiste en la separación de dos o más sustancias presentes en una mezcla ya sea líquida o gaseosa a través de una columna ^[59]. Con el fin de caracterizar los procesos de reacción de cada uno de los sistemas catalíticos, para determinar la conversión del aceite de palma durante y después de la reacción, se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-14B con detector FID (figura 3.6) del laboratorio de investigación en Catálisis Universidad el Cauca.

Con la siguiente rampa de temperatura:

50°C (1 min) – 30 °C/min – 200°C (8 min) – 20°C/min – 300°C (2 min).



Figura 3.6. Cromatógrafo de gases.

Las condiciones a las que se trabajó, fueron:

Columna : BPX 5 15 m, 0.25 mm diámetro
Flujo de columna : 1.2 mL/min
Gas de arrastre : N₂ 45 Kpa
Presión de Aire : 40 Kpa
Presión de H₂ : 55 Kpa

Para la derivatización de las muestras, se decidió utilizar KOH metanólico y KOH etanólico. Donde este método es descrito ampliamente por Pearson ^[60] y en el grupo de investigación en Catalisis lo utilizó Martínez C. ^[45] y consiste en transformar los triglicéridos del aceite sin reaccionar así como los glicéridos parciales (diglicéridos y monoglicéridos) producidos en esteres metílicos o etílicos, este método garantiza una buena estabilización de la línea base y la correcta separación e integración de las bandas correspondientes esteres presentes. Para

la derivatización, se pesó una gota de muestra a 0.025-0.035 g y se adicionó 500 μL de KOH 2 M metanólico o etanólico, y 500 μL de hexano, se agita la solución durante un minuto y se dejó en reposo hasta observar dos fases, de la fase superior se tomó 0.8 μL para ser inyectada en el CG ^[45]. En la figura 6.5 se muestra un Cromatógrama de los esteres metílicos que componen el aceite de palma derivatizados con KOH metanólico y cuyos valores de tiempos de retención están registrados en la tabla 3.3.

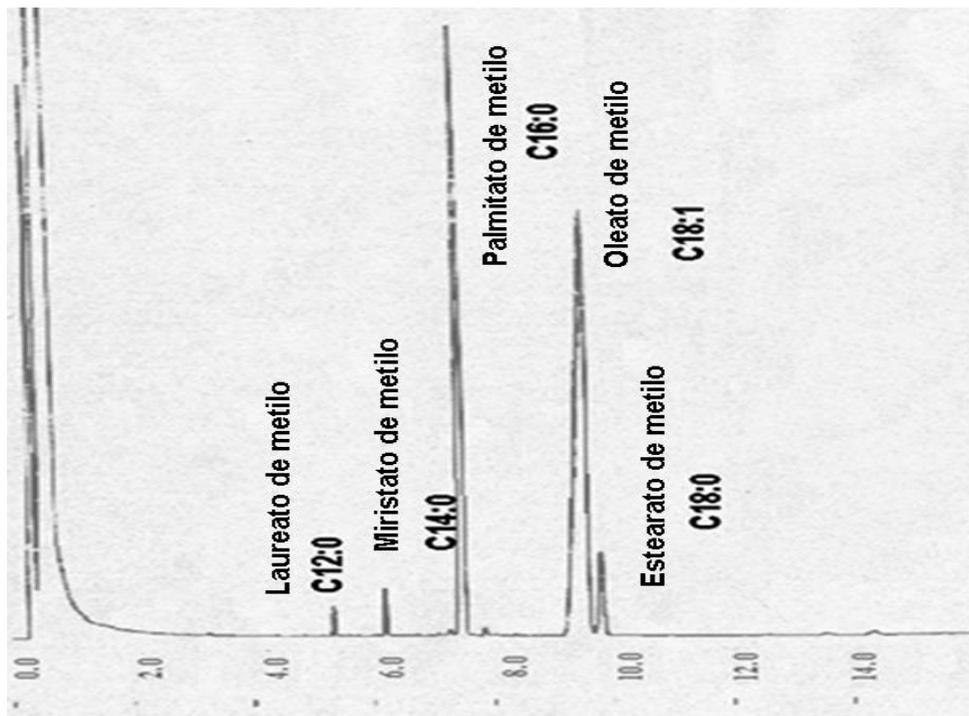


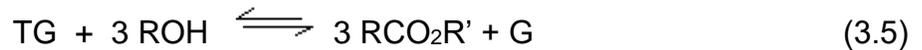
Figura 3.7. Cromatógrama de aceite de palma derivatizado con KOH / Metanólico

Tabla 3.3. Tiempos de retención y factor de corrección de los esteres metílicos

	# Carbonos	Tiempo de retención (TR)	Factor de corrección (Fc)
Estearato de metilo	C18:0	9.81	1.164
oleato de metilo	C18:1	9.58	0.811
Palmitato de metilo	C16:0	7.52	1.104
Miristato de metilo	C14:0	6.22	1.100
Laureato de metilo	C12:0	5.35	1.105

3.4.8. Análisis cuantitativo.

La reacción de transesterificación se lleva a cabo a partir de los triglicéridos del aceite de palma **TG** por la acción de un alcohol **ROH** para obtener esteres **RCO₂R'** y glicerol **G** (ecuación 3.5). Durante el transcurso de la reacción, se tienen algunos intermediarios como lo son los monoglicéridos **MG**, diglicéridos **DG** y aceite que no ha reaccionado (ecuaciones 3.6 a 3.8).



Para el análisis por CG, los triglicéridos y glicéridos parciales (mono, di, glicéridos) se transformaron en esteres metílicos o etílicos, y como resultado, se obtienen los cromatogramas de las figuras 3.8 y 3.9 respectivamente. El porcentaje de conversión al ester del alcohol, se determinó con base en la cantidad oleato, estearato y palmitato de metilo, etilo o propilo, se hizo por medio de la siguiente expresión:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(A_{C_{18:0}} \times Fc + A_{C_{18:1}} \times Fc + A_{C_{16:0}} \times Fc)_T}{(A_{C_{18:0}} \times Fc + A_{C_{18:1}} \times Fc + A_{C_{16:0}} \times Fc)_T + (A_{C_{18:0}} \times Fc + A_{C_{18:1}} \times Fc + A_{C_{16:0}} \times Fc)_{\text{MEoEE}}} \times 100 \quad (3.9)$$

donde $(A_{C_{18:0}} \times Fc + A_{C_{18:1}} \times Fc + A_{C_{16:0}} \times Fc)_T$ es el área para cada producto, Fc es el factor de corrección para cada área y $(A_{C_{18:0}} \times Fc + A_{C_{18:1}} \times Fc + A_{C_{16:0}} \times Fc)_{\text{MEoEE}}$ es la sumatoria de las áreas de los TG, DG y MG que han sido transformados a esteres metílicos o etílicos según el método de derivatización utilizado.

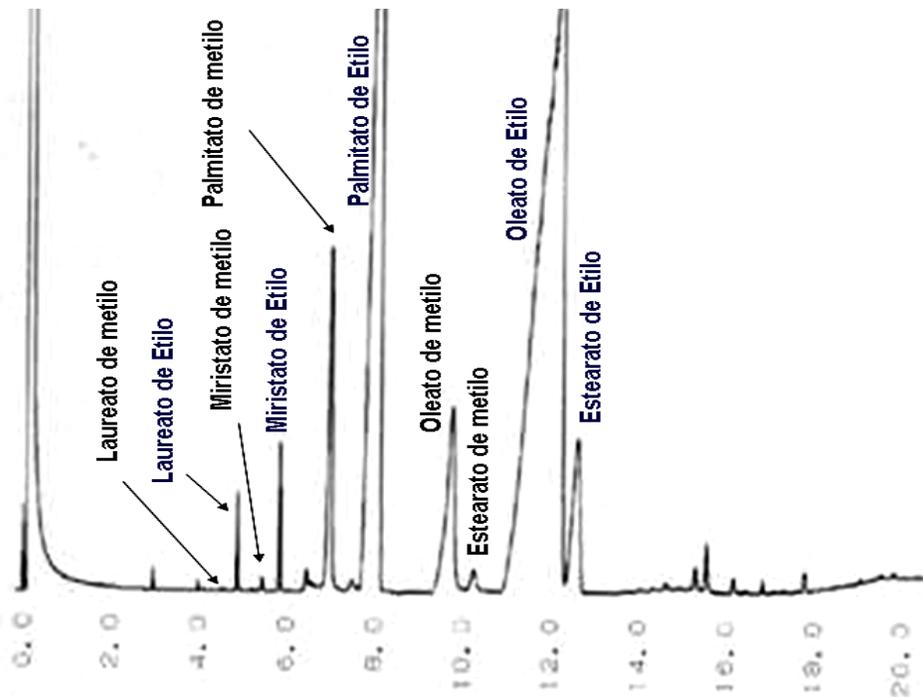


Figura 3.8. Reacción de Aceite de palma con Metanol en presencia de Sn 2% / SnO₂ y derivatizado con KOH / Etanolico.

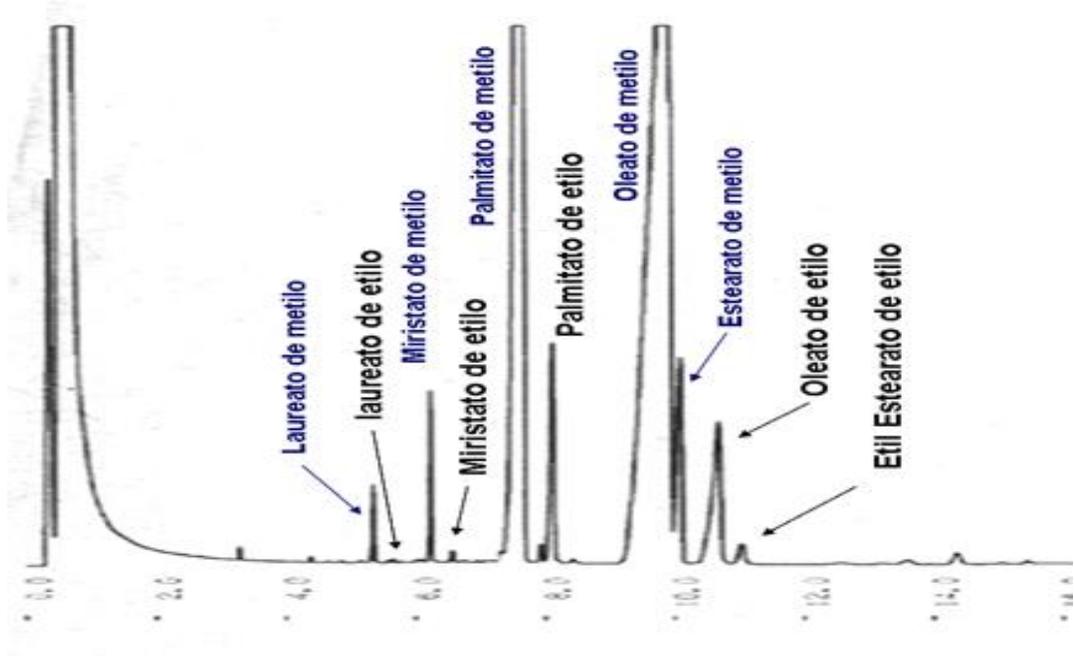


Figura 3.9. Reacción de Aceite de palma con Etanol En presencia de Sn 2% / SnO₂ y derivatizado con KOH / Metanolico.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$.

En esta parte del trabajo se realizó el estudio de la precipitación de una sal de estaño en presencia de un agente precipitante, con el fin de determinar el pH óptimo al cual se obtiene una fase sólida estable de SnO_2 el cual es la materia prima para la elaboración de los sistemas catalíticos.

4.1.1. Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica.

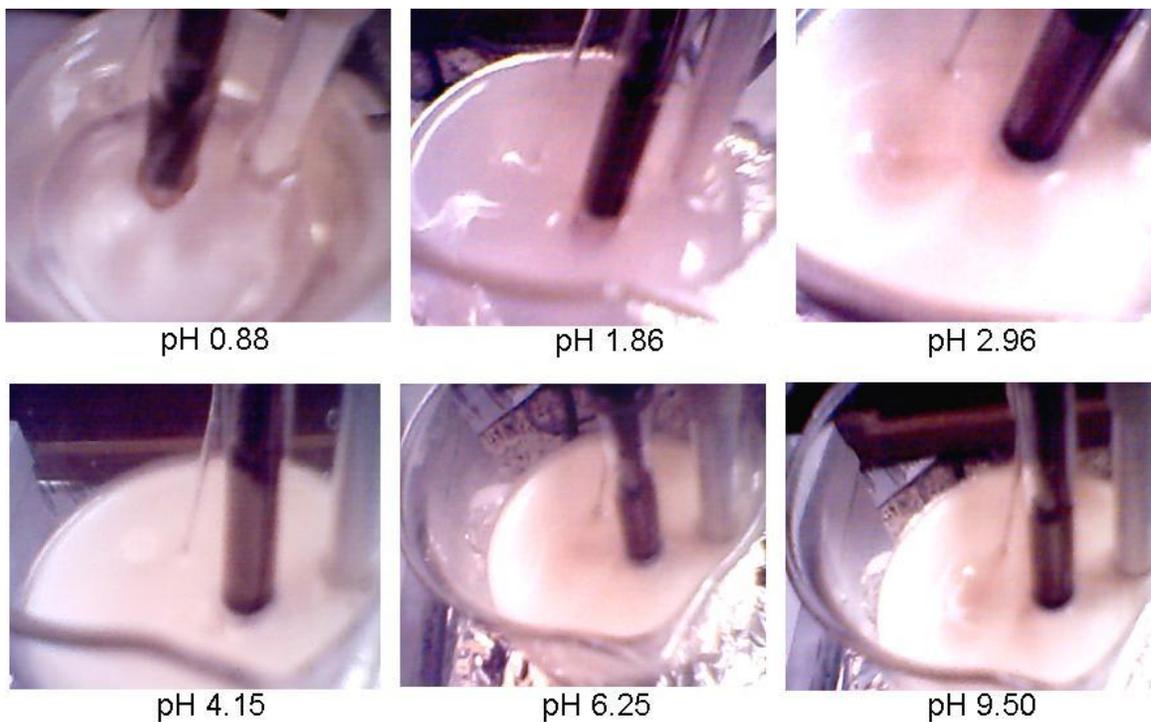


Figura 4.1. Evolución del sistema SnCl_2 0.3M / HNO_3 0.1M con la adición de NH_4OH como agente precipitante.

En la figura 4.1, se puede observar la variación del sistema SnCl_2 0.3M / HNO_3 0.1M en función de la adición del agente precipitante a diferentes valores de pH. La solución inicial es incolora y transparente, a medida que aumenta el valor de pH por la acción del NH_4OH , la solución empezó a tornarse ligeramente turbia a pH cercanos a 1.86 además, la conductividad del medio disminuyó (figura 4.1b); cuando el valor de pH se acerca a 3, la solución se convierte en una suspensión altamente viscosa, allí se pudo observar partículas en forma de cadenas largas no bien definidas a simple vista. A pH cercano a 4.15, aunque la viscosidad se mantuvo, la conformación de las partículas cambio, son de tamaño mucho más pequeño pero son más cristalinas y dicha cristalinidad permaneció constante hasta un valor de pH 6.5. Después de pH entre 6.25 – 6.5, la solución presentó un cambio en su textura, la viscosidad de la suspensión disminuyó, sufriendo un proceso de redisolución, pero no llegó a volverse transparente, al contrario, mantuvo su alta turbidez incluso después de valores de pH por encima de 9.5.

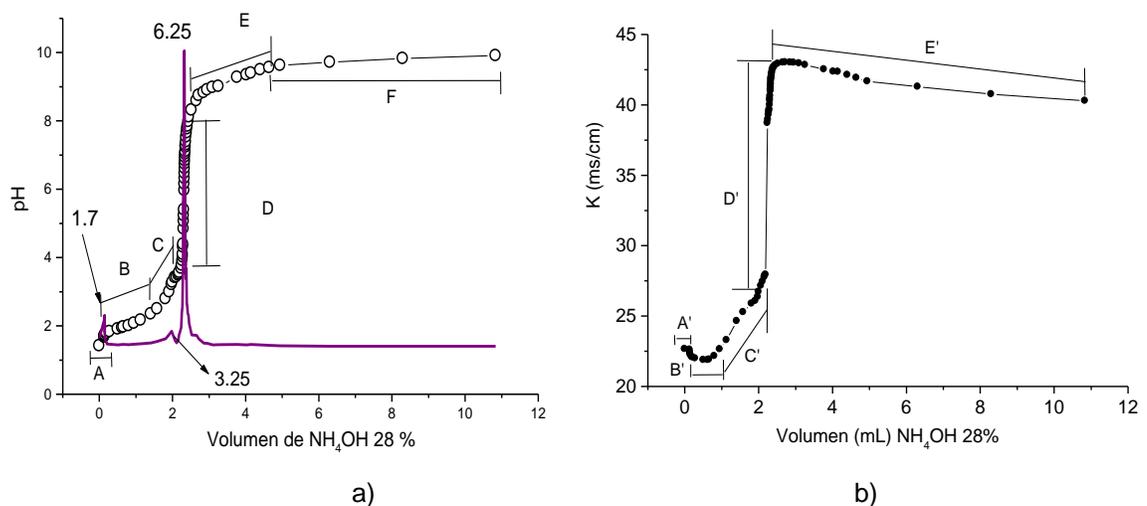
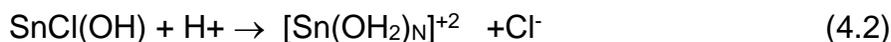


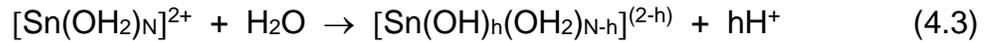
Figura 4.2. Valoración potenciométrica a) y conductimétrica b) del sistema SnCl_2 0.3 M / HNO_3 0.1 M, titulado con NH_4OH 28 %.

En la figura 4.2 se presentan las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica obtenidas para el sistema SnCl₂ 0.3M en HNO₃ 0.1M utilizando como agente precipitante NH₄OH, las curvas obtenidas por ambas técnicas, fueron reproducibles a lo largo de todo el trabajo y además están en concordancia con la literatura [15,16], en ellas se pueden observar varias secciones de interés. Para la curva potenciométrica, figura 4.2a, en el punto (A), se puede observar un rápido incremento del pH hasta un valor aproximado a 2. Después, el pH se incrementa débilmente a medida que se adiciona el agente precipitante (B y C), luego a valores de pH entre 4-8 vuelve a incrementarse rápidamente (D), y al final, el pH tiende a llegar a una etapa de estabilización (E y F). De la misma forma, la curva conductimétrica, figura 4.2b, se observa inicialmente una disminución de la conductividad hasta un mínimo valor de conductividad (A' - B'), que incrementa lentamente con la adición de precipitante en C' y luego presenta un salto brusco en la conductividad la sección D', que coincide también con la sección D de la curva potenciométrica, y finaliza con un decrecimiento lento de la conductividad en la sección E'.

La presencia del estaño en la solución, hace que se generen reacciones de hidrólisis en la formación de un complejo básico de cloro-estaño (insoluble) debido a una disolución desfavorable del precursor de estaño, ecuación 4.1. En presencia de HNO₃ se logra la correcta disociación del este precursor de estaño en la solución por el aumento en la concentración de los iones H⁺, ecuación 4.2.

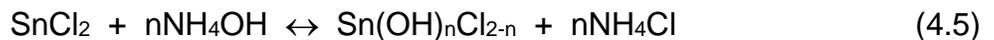


El pH ácido de la solución, se debe lógicamente a la presencia del ácido nítrico y a la hidrólisis espontánea del complejo acuo del estaño, que se forma inicialmente en la solución, y que se representa a través de la siguiente reacción:



Inicialmente se podría tomar como $N = 3$, considerando la estructura del complejo acuo-neutro $[\text{SnCl}_2(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ que se reporta en la literatura [62]. A través de la última reacción se pueden obtener complejos del tipo: $[\text{Sn}(\text{OH})(\text{OH}_2)_{N-1}]^{1+}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_{N-2}]^0$ y $[\text{Sn}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_{N-3}]^{1-}$. Debido a la tendencia del Sn(II) a incrementar su número de coordinación por polimerización para formar grandes unidades estructurales, no es extraño que aún sin adición del NH_4OH se formen especies polinucleares del tipo $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, entre otras [63] y por lo tanto, el pH inicial del sistema es ácido.

Al inicio del proceso de neutralización, el leve incremento del pH que se observa en la curva de valoración potenciométrica figura 4.2a debe representar principalmente la neutralización del HNO_3 presente en el sistema. Por otro lado, dada la adición del NH_4OH se debe favorecer la hidrólisis del complejo acuo de estaño la formación de cloruros básicos de estaño a través de las siguientes reacciones:

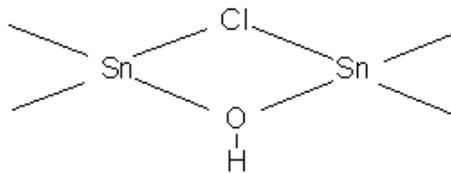


En el punto **B** de la curva potenciométrica, presenta una región donde no se observa una variación apreciable del pH y en el punto **C'** de la curva

conductimétrica, el incremento ligero de la conductividad, indica un alto consumo del OH^- suministrado por la base. Esta región, la suspensión aumenta su viscosidad debido a la conformación, en gran cantidad, de especies polinucleares del tipo $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, $[(\text{OH})_2\text{SnO}(\text{OH})_2]^{2-}$, etc., favorecida por la adición del agente precipitante y que son el resultado del desarrollo de las reacciones de condensación de las especies de estaño hidrolizadas. Los complejos polinucleares tipo oxi-hidroxo presentan, frecuentemente, una composición cercana a $3\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ de manera que los estudios de rayos X indican que ellos contienen agrupaciones de poliedros Sn_6O_8 que conforman una estructura pseudo-cúbica. La unidad básica está constituida por un octaedro Sn_6 con 8 átomos de oxígeno fuera de él y centrados con las caras del octaedro; los pseudo-cubos se unen entre sí por enlaces de hidrógeno dando como resultado una fórmula estructural $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$. Este compuesto se puede formar a partir de la condensación de la especie polinuclear $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, a través de la siguiente reacción que debe ocurrir durante la adición del NH_4OH ^[62]:

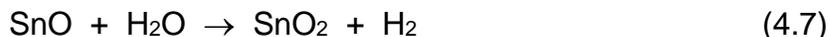


También es posible que se formen complejos polinucleares utilizando el anión cloruro como puente para conformar la siguiente estructura, tal como ocurre en otros sistemas:



de tal manera que por un proceso posterior de oxolación se formaría el óxido de estaño.

Las especies polinucleares que se conforman, como se indicó anteriormente, deben interactuar para formar los embriones y núcleos de la fase sólida. Según la literatura, a pH cercano a 2, debería precipitar un óxido blanco hidratado $\text{SnO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, pero debido a la conformación de los oxi-hidróxidos de estaño, el complejo $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$ y los complejos polinucleares con puentes ol-anión, precursores del SnO , es de esperar que este óxido se forme a un pH mayor, Además, como el SnO es inestable ante la oxidación por el agua, se produciría casiterita, SnO_2 , a través de la siguiente reacción:

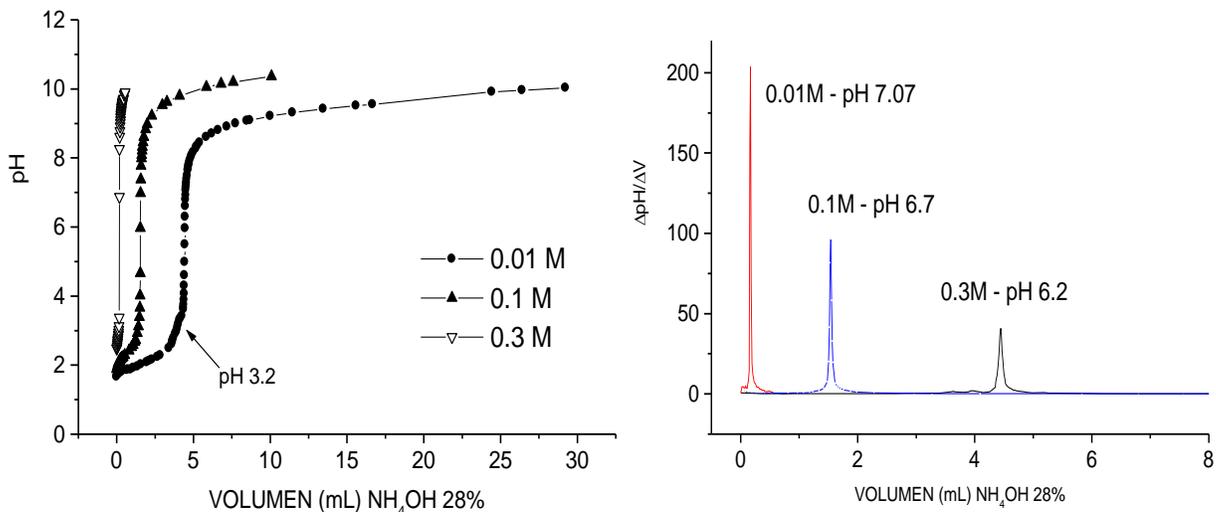


Esta reacción es muy lenta bajo condiciones ordinarias. La formación de los núcleos de la fase sólida, presenta una alta cantidad de $\text{SnO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitado y estaría representada por el incremento abrupto del pH y su conductividad observadas en las curvas de la figura 4.2. Dado que el Sn(II) es un ion metálico tipo B^[64], tiene más tendencia a coordinarse con el amoníaco que con el agua. Como existe NH_4OH en el sistema, éste comenzará a disolver el precipitado y la viscosidad del sistema decrece a pH superiores a 8, por la formación de complejos a través de reacciones del siguiente tipo:



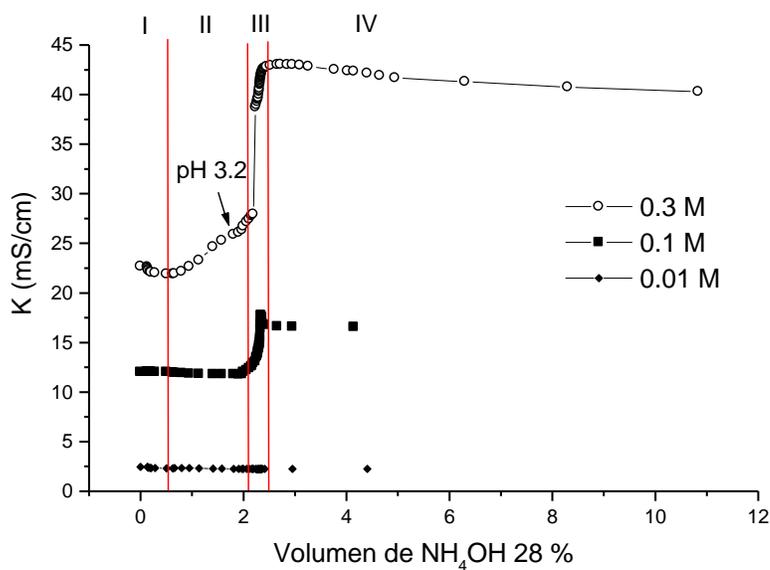
Por otro lado, dado que en el sistema también está presente el Sn(IV) , como resultado de la reacción de la ecuación 4.7 y con el exceso de iones OH^- por parte del agente precipitante, se formarían aniones, o polianiones, del tipo oxo u oxo-hidroxo debido a la solubilidad que presenta este elemento en medio básico^[65]. La última región de la curva de valoración potenciométrica y conductimétrica, a valores altos de pH y conductividad K presentan poca variación de estos parámetros, debido a que contienen información acerca de fenómenos como el intercambio de los ligandos que existen en la superficie de los coloides con los que

se encuentran en solución (entre estos ligandos se destacan OH^- , Cl^- y NH_3) y la formación de una solución amortiguadora $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ debido a la sobresaturación del sistema por parte del precipitante.



a)

b)



c)

Figura 4.3. Valoración potenciométrica a), primera derivada b) y conductimétrica c) del sistema $\text{SnCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones.

Se observó el comportamiento del sistema en función de la concentración de SnCl_2 (figura 4.3). A medida que aumentó la concentración del precursor, se observó tanto para las curvas potenciométricas como conductimétricas, la formación de un pequeño escalón entre valores de pH de 3 – 4.5^[19, 21]; este efecto puede ser debido a la formación de los complejos intermedios de estaño y que se han mencionado anteriormente y sirven de transición en los compuestos que luego son generados a pH más elevados. Para las concentraciones menores, se puede pensar que la formación de estos complejos se lleva a cabo, pero por la velocidad de adición del agente precipitante y concentración del mismo, hace que al graficar no sean detectadas. Además se calculó la primera derivada de las curvas potenciométricas (figura 4.3b) y se pudo observar que el sistema tiende a disminuir su punto de equivalencia a medida que aumenta la concentración de sal de estaño, esto pone en evidencia el carácter de hidrólisis que presenta este catión en la solución.

4.1.2. Caracterización de la fase sólida de las suspensiones.

El interés en esta parte del trabajo es hacer el estudio de los compuestos que se generan a diferentes puntos de las valoraciones antes mencionadas, *el objetivo?*, ver en cual de estos puntos, se obtiene la casiterita como fase mayoritaria, para ello se realizaron análisis de DRX y FTIR.

4.1.2.1. Difracción de rayos X.

Se analizó por DRX las muestras sólidas obtenidas al filtrar la suspensión a diferentes valores de pH (usando referencia la curva potenciométrica de la figura 4.1) y las cuales se presentan en la figura 4.4, en los gráficos se puede observar el efecto que tiene el pH sobre la estructura cristalina presente en el sólido obtenido.

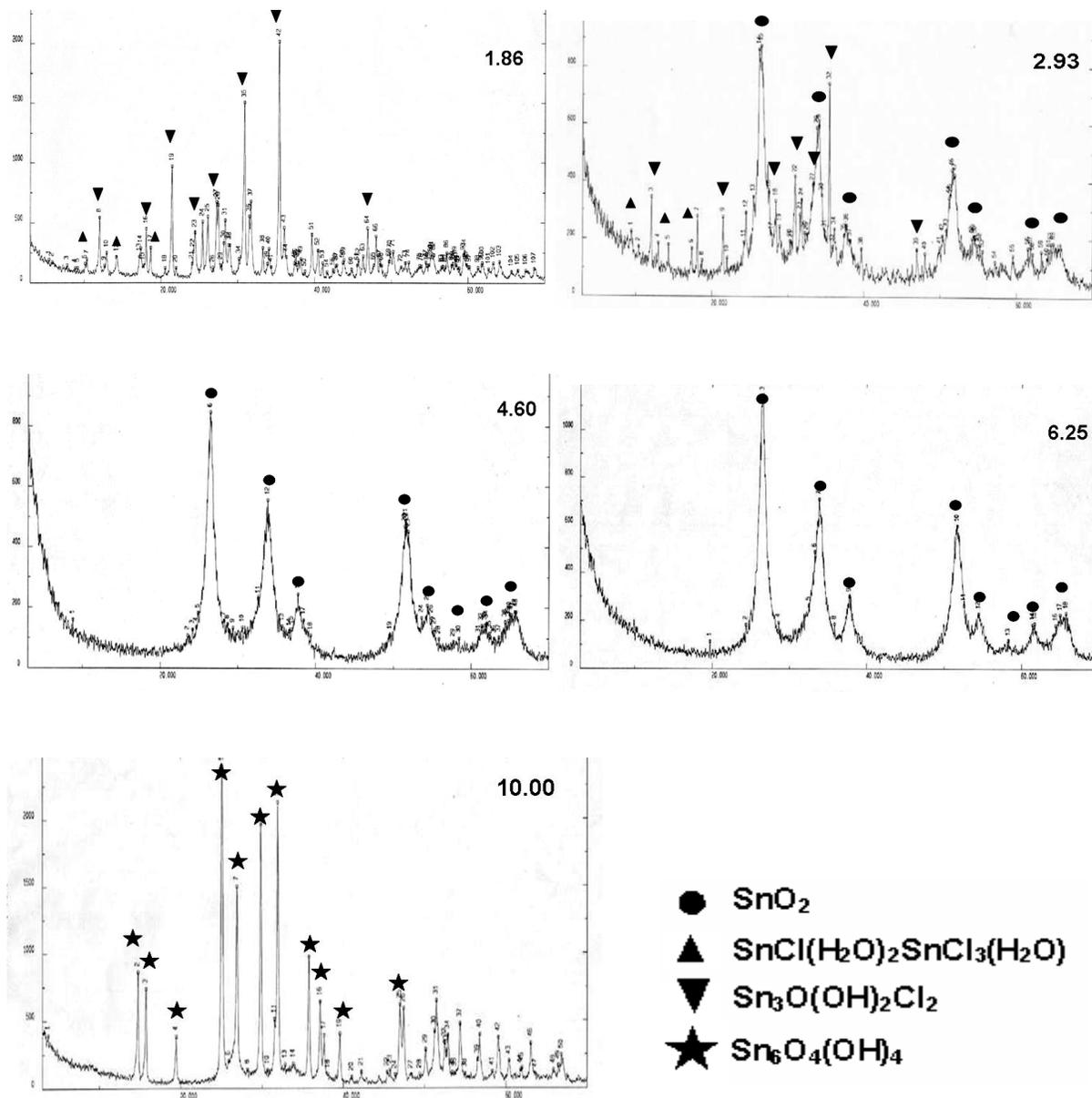


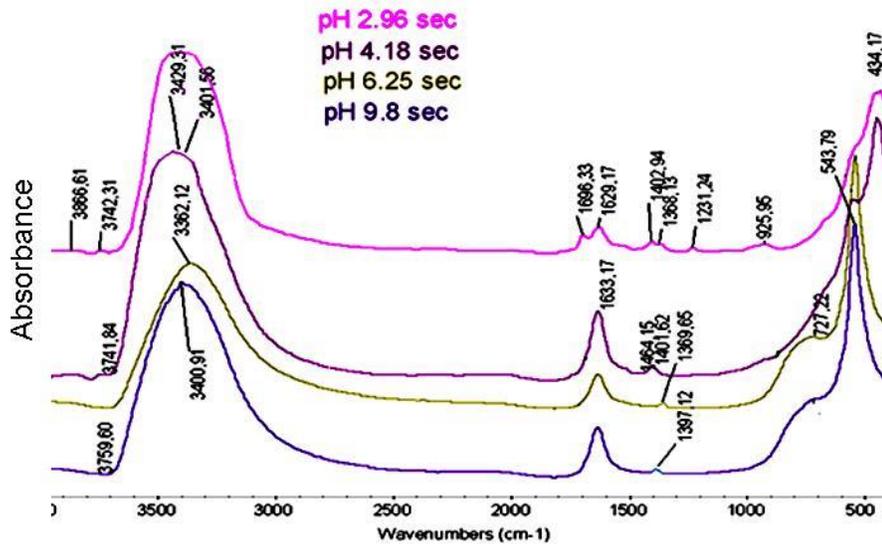
Figura 4.4. Difractogramas de las muestras sólidas a diferentes valores de pH.

A pH de 1.86, la muestra presenta principalmente un $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ (PDF75-2328) y en muy poca cantidad $\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ (PDF 39-0314), donde el Sn mantiene su estado de oxidación de +2, Cuando aumenta a 2.93 el valor de pH, ya se observa la formación de casiterita SnO_2 , debido a la reacción de la ecuación 4.7, donde el estado de oxidación del Sn es +4 y la presencia del oxihidroxido de cloro estaño disminuye. Aquí ese puede decir que existe una relación entre compuestos con estado de oxidación +2 y compuestos con estado de oxidación +4, además, se puede notar que todavía hay la presencia de cloruros de estaño cristalinos en el sistema. Entre los pH de 4.6 – 6.25 la fase cristalina que predomina en el sistema es el SnO_2 (PDF 41-1445) donde a pH superior es mucho más definido. A pesar de que no se observan fases cristalinas que contengan iones cloruro, su presencia es notable, debido a que da positivo con el test de Nitrato de Plata en los procesos de lavado. Debido a la sobresaturación de OH^- por parte del agente precipitante, se encuentra que a pH de 10.00, la fase de casiterita cambia, formando oxihidróxidos de estaño del tipo $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (PDF 84-2157), En este pH el Sn presenta el estado e oxidación de +4 y que también se positivo en el test de Nitrato de Plata en los procesos de lavado.

4.1.2.2. Análisis de FTIR.

Al igual que los DRX, los espectros de infrarrojo de la figura 4.5 muestran la evolución del sistema en función del pH. Presentan las bandas comunes de absorción a $3420\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo $\nu_{\text{E}}\text{O-H}$ tanto de los grupos hidroxilo como del agua, $1635\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$ de

flexión δ H-O-H del agua, las bandas a 1464 cm^{-1} correspondiente al enlace ν_E N-H del NH_4^+ del NH_4Cl o algunos estannitos o estannatos formados. Las bandas entre 1402 cm^{-1} y 1368 cm^{-1} atribuidas al enlace ν_m N-O del ión nitrato NO_3^- presente dentro de la red, pero forma fase amorfa que es indetectable a través de los difractogramas, así como la banda a 925 cm^{-1} , que puede corresponder al enlace N-H del amoniaco $\rho_r \text{NH}_3^{[66]}$ que forma complejos amoniacales en la superficie del polvo.



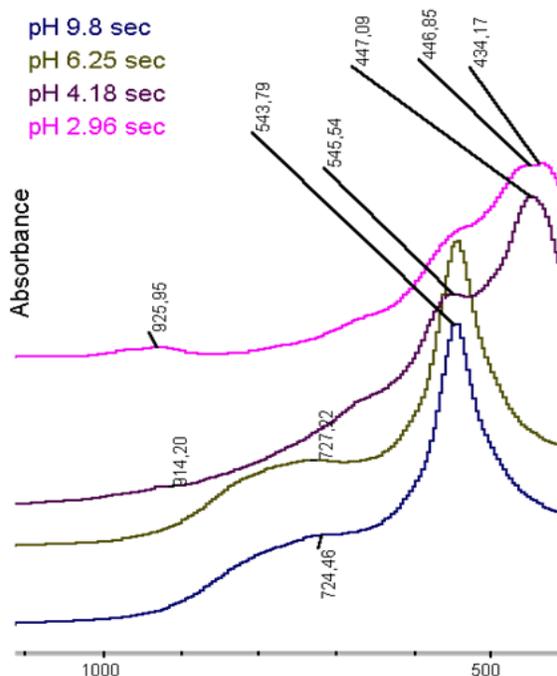


Figura 4.5. FTIR muestras sólida a diferentes valores de pH del sistema SnCl_2 0.3M / HNO_3 0.1M.

Las bandas por debajo de los 900cm^{-1} son atribuidas a especies que contiene estaño, dichas bandas tiene que ver con los enlaces $\nu_{\text{m}}\text{Sn-O-Sn}$, Sn-O-H . A valores de pH bajo, aparece bandas intensas pero agudas entre $430 - 450\text{ cm}^{-1}$, atribuidas al enlace Sn-O-H [68, 15] de las sales hidratadas formadas y de los complejos que forma los puentes hidroxilados junto a los puentes formados por el anion cloruro y bandas alrededor de 550 cm^{-1} correspondientes Sn-O-H y Sn-O [69, 15] de los oxihidroxidos libres. A medida que aumenta el pH las bandas a estas frecuencias desaparecen, atenuando la banda a 500 cm^{-1} y la banda ancha entre $750-780\text{ cm}^{-1}$ y 630 cm^{-1} clásicos de los modos de vibración $\nu_{\text{E}}\text{Sn-O-Sn}$ [66, 67].

4.1.2.3. Análisis térmico: ATD/TG.

De acuerdo con los resultados de DRX, se decidió estudiar el sistema a un valor de pH cercano a 6.25, ya que a este valor de pH, la fase sólida que se obtiene es la casiterita (compuesto de interés). Con el fin de consolidar la fase sólida y obtener el SnO₂ puro, el sólido después del proceso de lavado y redispersión, se sometió a análisis térmico.

En la figura 4.6 se muestran las curvas de ATD/TG correspondientes al sólido del sistema a pH de 6.25, en ella, presentan una pérdida continua de peso durante todo el intervalo de temperatura estudiado siendo muy pronunciado hasta los ~ 200°C, donde se presenta una pequeña zona de peso constante hasta los 250°C, y luego la pérdida de peso es muy suave debido al desprendimiento de OH⁻ del sistema a medida que avanza la cristalización del SnO₂. Aparece un pico endotérmico a una temperatura de ~100°C **A** que corresponde a desprendimiento de agua por parte del sistema. El pico exotérmico a ~220°C **B** debe representar el re-acomodamiento de los átomos que conforman la estructura de los oxihidróxidos de estaño para favorecer la consolidación de la estructura del óxido y su cristalización, además un pico a ~ 350°C **C** que debe representar el desprendimiento de la dietilamina que aún puede estar presente en la muestra y que proviene la fase de lavado y redispersión del material. Los cambios que presenta la línea de base del ATD **D** puede deberse a variaciones en la conductividad térmica de la muestra en estudio con relación a la muestra de referencia, debido a procesos de sinterización que deben estar ocurriendo en su interior.

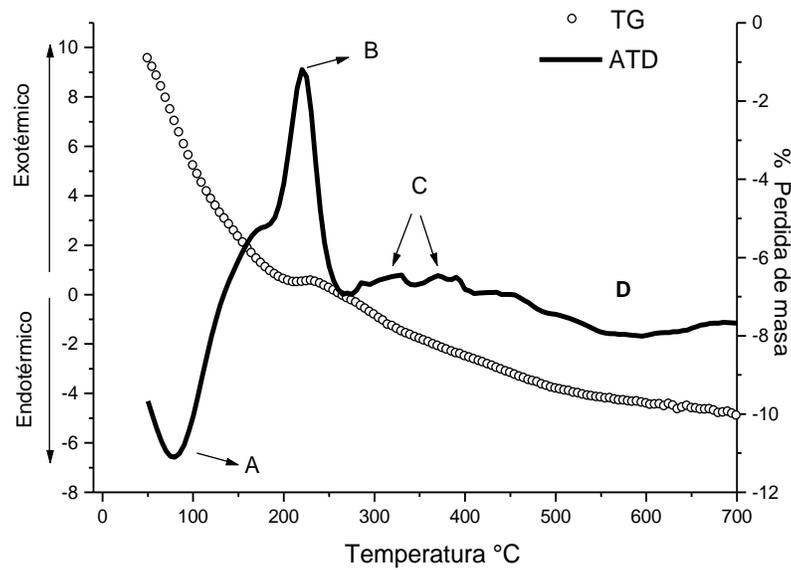
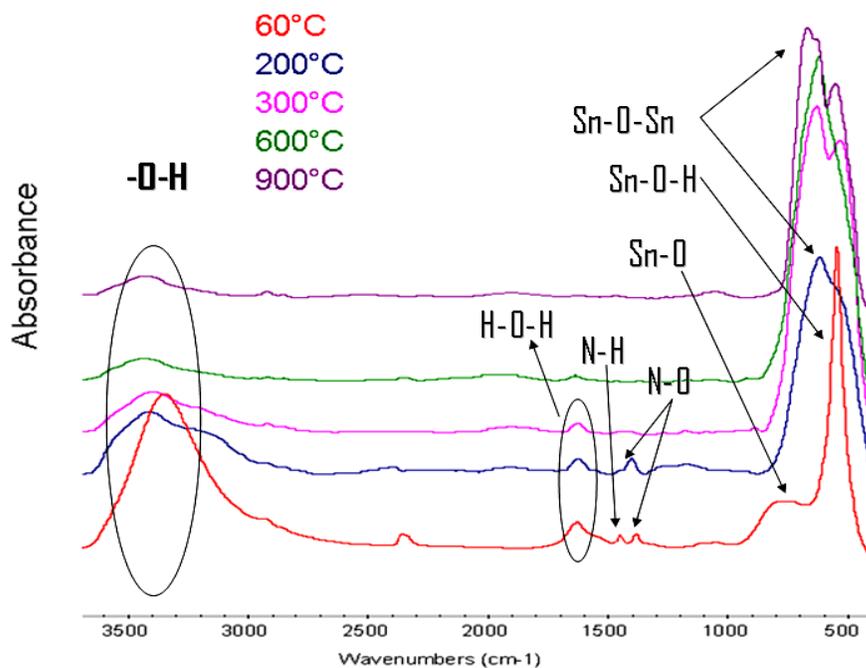


Figura 4.6. Análisis Térmico del sólido del sistema SnCl_2 0.3 M/ HNO_3 0.1M a pH 6.25

4.1.2.4. Análisis térmico: FTIR.

Los espectro de FTIR, figura 4.7, las muestras a diferentes temperaturas revelaron la desaparición de las bandas a 1380 cm^{-1} así como la de 1458 cm^{-1} entre 200°C y 350°C debido a la eliminación de iones NO_3^- y NH_4^+ , también la disminución en la intensidad de las bandas a 3400 cm^{-1} y 545 cm^{-1} y que son correspondientes a las vibraciones de los enlaces O-H y Sn-O-H debido a las reacciones de eliminación de H_2O para la formación de los enlaces Sn-O y Sn-O-Sn los cuales se evidencian por las bandas a 700 y 630 cm^{-1} a temperaturas superiores a 300°C en adelante y que corresponden al SnO_2 . De acuerdo con los FTIR, el sólido a una temperatura de 600°C en SnO_2 se ha conformado correctamente.

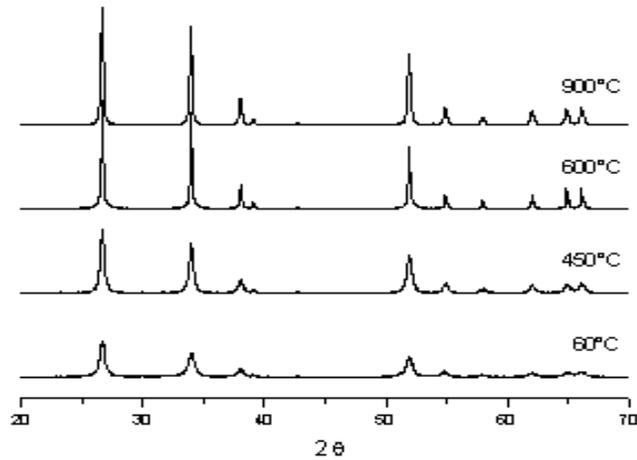


Figuras 4.7. FTIR del sistema SnCl_2 0.3 M/ HNO_3 0.1M a pH 6.25 en función de la temperatura.

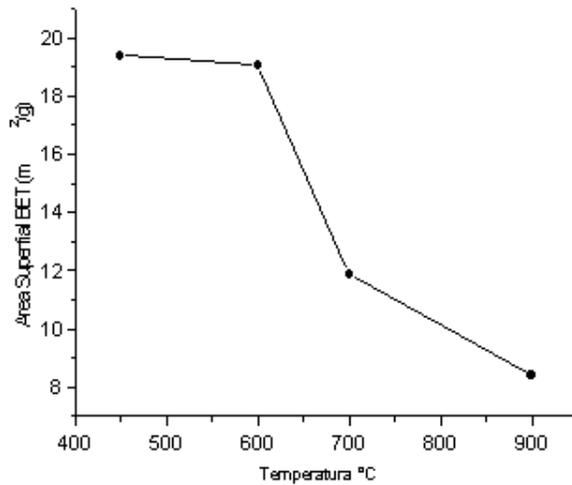
4.1.2.4. Análisis térmico: DRX y Área superficial BET.

Con el fin de observar si la fase casiterita obtenida inicialmente sufre algún tipo de variación estructural en función de la temperatura, se realizaron difractogramas y medidas del área superficial BET después del tratamiento térmico a diferentes valores de temperatura, figura 4.8. En ellas se pudo observar que la fase casiterita es estable térmicamente, además se observan que los picos de difracción aumentan con la temperatura, por lo tanto el aumento de la cristalización del sistema es evidente (figura 4.8a). Con respecto al su área superficial, se puede observar que hasta 600°C su superficie tiende a ser constante con un valor de $19.5 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente (figura 4.8b), este valor tiende a reducirse abruptamente después de esta temperatura, debido a que se activan los fenómenos de cristalización y transporte de masa en el interior y en la

superficie del material así como también los de sinterización que se están llevando a cabo en las partículas SnO₂ obtenido.



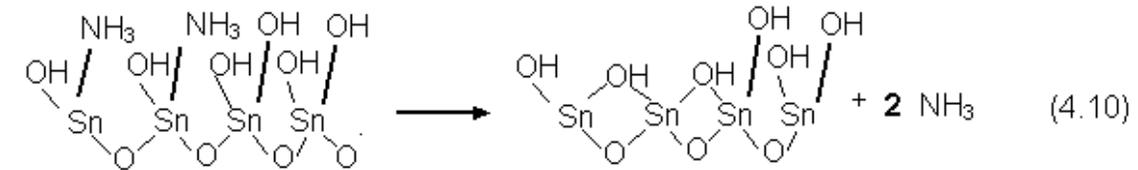
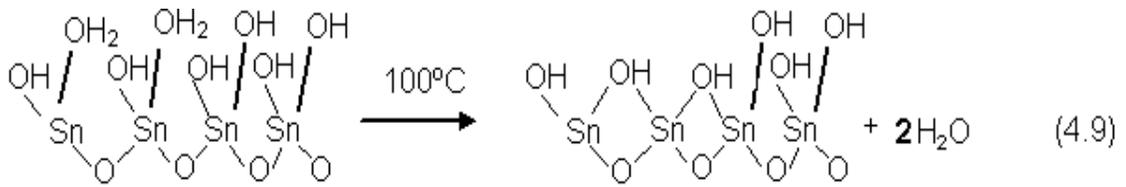
a)



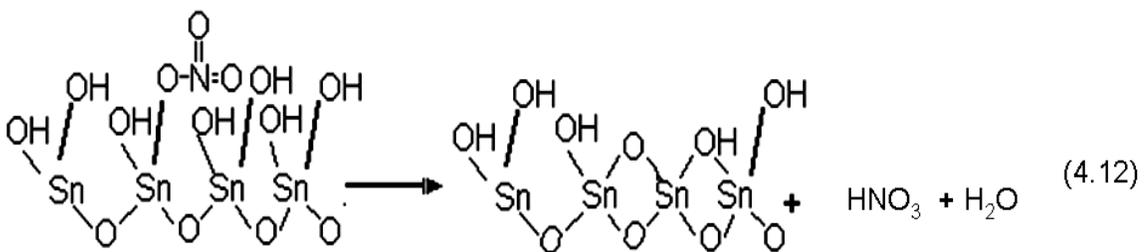
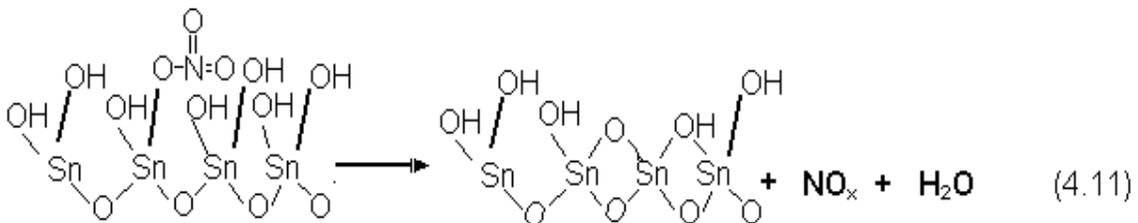
b)

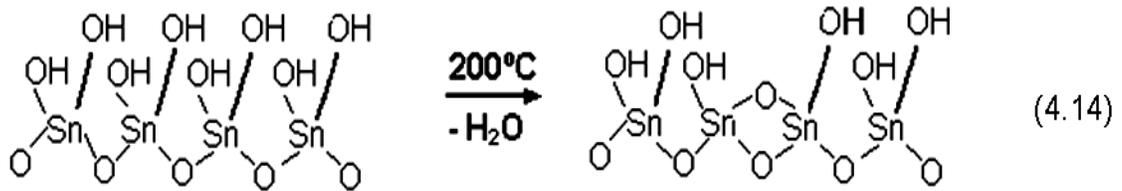
Figuras 4.8. a) DRX y b) área superficial BET, del sistema SnCl₂ 0.3 M/ HNO₃ 0.1M a pH 6.25 en función de la temperatura.

De acuerdo con estos análisis, a bajas temperaturas, cercanas a 100°C, ocurre la eliminación de agua absorbida en la superficie así como la eliminación del amoníaco, por medio de las reacciones 4.9 y 4.10.

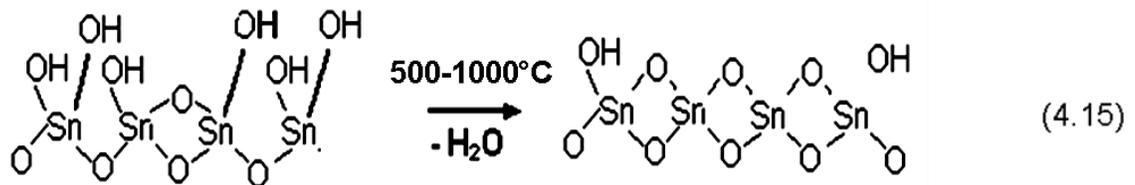


después la eliminación del anión NO_3^- en forma óxido nítrico de la forma NO_x (4.11) o también la liberación de ácido nítrico (4.12) que en fase gaseosa por calentamiento, se descompone en NO (4.13) en seguida de reacciones de deshidratación por parte de los grupos hidroxilo superficiales presentes en la superficie del sólido (4.12), hay que notar que aunque ya gran parte de los iones presentes en el sólido son eliminados y la formación del enlace Sn-O-Sn del SnO_2 , la estructura cristalina no está correctamente bien consolidada.





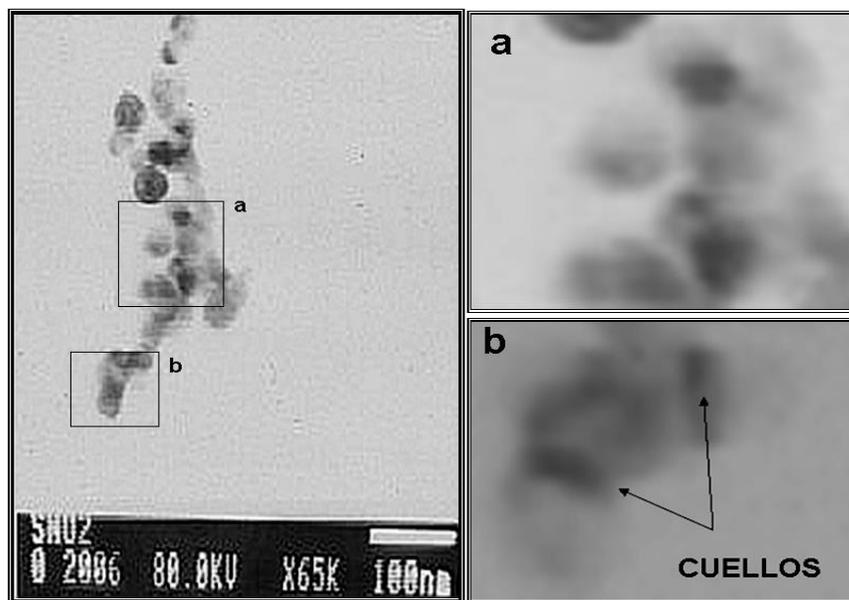
y por ultimo a temperaturas superiores a 450°C la conformación de la fase sólida es más evidente, la ecuación (4.14) muestra que las reacciones de deshidratación son más efectivas llevando a la cristalización más definida de la fase sólida.



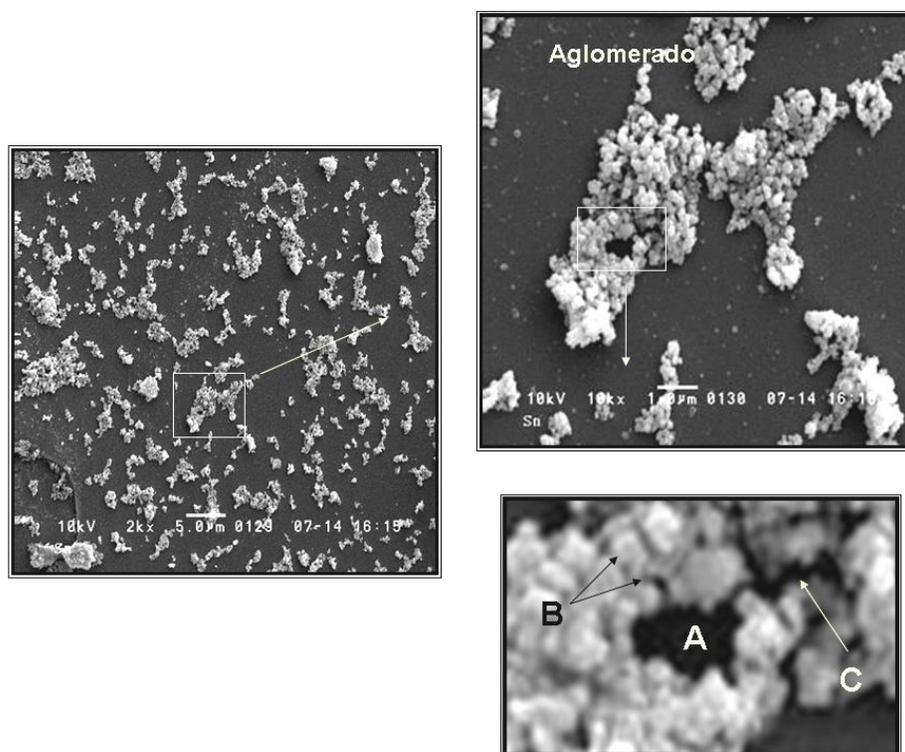
De acuerdo con los resultados de DRX, FTIR y los análisis térmicos, se puede decir que el SnO₂ en fase de casiterita pura se obtuvo a pH 6.25 y con un tratamiento térmico entre 450 y los 600°C. Para nuestros propósitos, la temperatura más adecuada fue la 600°C ya que a esta temperatura, el SnO₂ obtenido es térmicamente estable tanto para la realización de los sistemas catalíticos como de las reacciones de transesterificación.

4.1.3. Microscopia Electrónica del sólido obtenido.

Las micrográficas del sólido calcinado a 600°C, mostraron que las partículas presentan de unos 50 a 60 nm muy homogéneo, figura 4.9a, así como la formación de cuellos entre cada uno de ellas debido a procesos de sinterización que se llevaron a cabo a esta temperatura entre las partículas aglomeradas.



a)



b)

Figura 4.9. Micrografía de SnO₂ sintetizado por MPC: a) transmisión, b) barrido.

También se pudo observar que la interacción entre estas partículas tuvo un comportamiento lineal, generando aglomerados tipo esponja del orden de $5\mu\text{m}$ figura 4.7b, este efecto puede deberse a una polimerización lineal del material llevando a que la distribución del tamaño de los poros en estos aglomerados (**A**, **B** y **C**) no sea uniforme, además, esta variedad en la porosidad fue constante en todo el material.

4.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ALCOHOLIS DEL ACEITE DE PALMA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS A BASE DEL SnO_2 OBTENIDO POR MPC.

En esta etapa del trabajo se muestran los resultados obtenidos al emplear el SnO_2 como catalizador o como soporte en la reacción de transesterificación del aceite de palma.

4.2.1. Actividad parcial del SnO_2 frente a otros Óxidos.

Inicialmente se realizó la alcoholisis de aceite de palma a 220°C con etanol en relación 1:3 aceite / alcohol utilizando óxidos como ZnO , TiO_2 , MgO y el SnO_2 obtenido por coprecipitación, con el fin de observar la actividad de cada uno de estos sólidos frente a la transformación parcial del aceite de palma.

En la figura 4.10 se representa la pérdida de la presión a medida que ocurre el tiempo de reacción, teniendo en cuenta que el etanol que esta en estado de vapor, al reaccionar con el aceite para la formación del ester etílico, la presión dentro del reactor disminuyó. Según la grafica, el sólido que presenta una mayor actividad fue el ZnO seguido del SnO_2 , en cambio, cuando se evaluó la evolución de la reacción sin presencia de catalizador la disminución de la presión fue mínima. Aunque el TiO_2 y el MgO presentaron actividad, este último, presentó un descenso

rápido en las primeras tres horas de reacción, quedando a una presión constante de allí en adelante, además, la mezcla final presento una tonalidad café oscuro, transparente y sin presencia de fase sólida, lo que hace pensar en la solubilización del sólido.

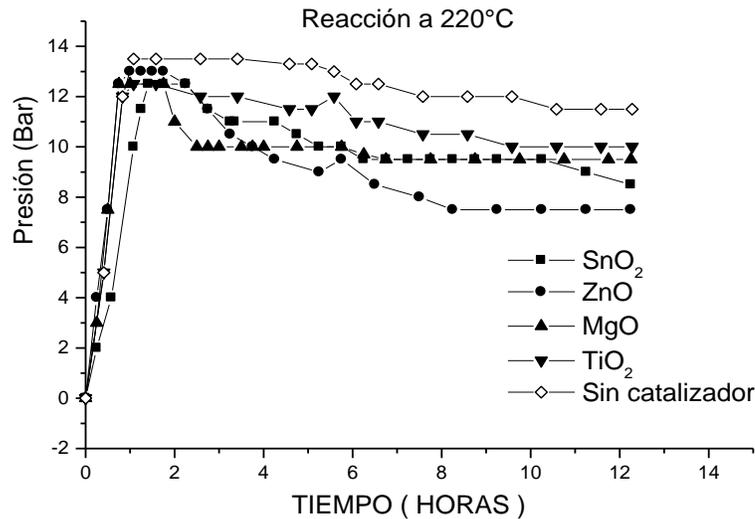


Figura 4.10. Grafico de presión vs tiempo de reacción aceite de palma con etanol 1:3 en presencia de diferentes sólidos.

Para el SnO₂, se obtuvo una presión final muy parecida a la del ZnO después de 12 horas de reacción, pero la velocidad de descenso fue mucho menor, la mezcla final presento dos fases, una fases sólida correspondiente al SnO₂ utilizado en la reacción y que por DRX no presentó ninguna modificación estructural, y la otra, líquida que al enfriar a temperatura ambiente, forma una fase sólida en la parte inferior del recipiente.

En la figura 4.11 muestra los FTIR del aceite de palma antes y después de la reacción en presencia de SnO₂. En ellos se pudo observar las bandas clásicas para los esteres $\nu_{C=O}$ 1743 cm⁻¹, ν_{C-O} , 1175 cm⁻¹ y 1243 cm⁻¹, además de bandas a ν_{C-H} 1460 cm⁻¹ y bandas a $\nu_{C=C}$ - 1640 cm⁻¹ y 860 cm⁻¹

correspondientes a los esteres insaturados. La transformación del aceite fue evidente debido a la presencia de banda ancha ν O-H a 3463 cm^{-1} y C-O-H de una banda a 1053 cm^{-1} que pudieron correspondiente al grupo funcional -OH de los di o mono glicéridos formados des pues de la reacción.

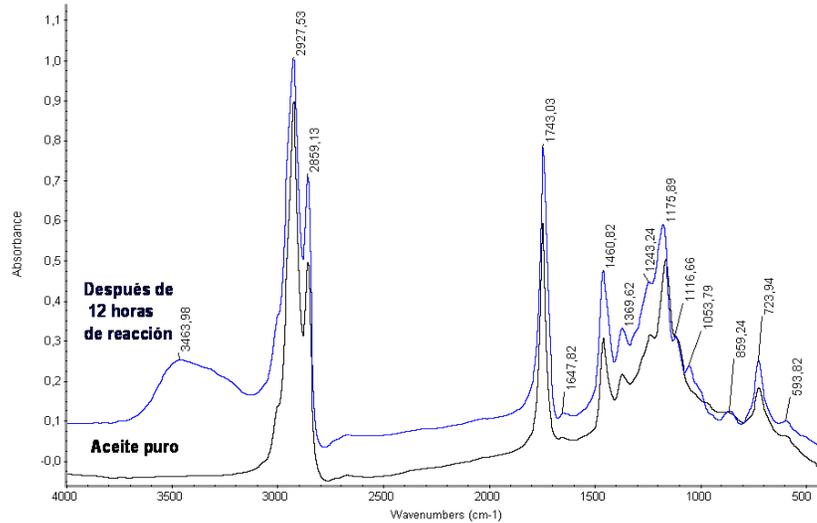


Figura 4.11. FTIR del aceite de palma antes y después de la reacción con etanol en presencia de SnO_2 .

En la tabla 4.1 se muestran los porcentajes de conversión del aceite de palma a esteres etílicos para cada uno de estos sólidos calculados por cromatografía de gases. Aunque sus valores resultados son muy bajos, se puede decir que el óxido de estaño obtenido por coprecipitación si presentó actividad y que es muy cercana a la que ofreció en ZnO . A pesar de que las propiedades tanto físicas y químicas con respecto al SnO_2 son parecidas, el TiO_2 no presento una buena transformación del aceite para la obtención del ester.

Tabla 4.1. % de conversión del aceite de palma después de 12 horas de reacción.

Sin Catalizador	ZnO	MgO	TiO ₂	SnO ₂
0.734	16.34	7.0	6.8	14.7

4.2.2. Actividad parcial de cada uno de los sistemas catalíticos a base de SnO₂ obtenido por MPC.

Los resultados que se presentan a continuación en la tabla 4.2 están relacionados con el porcentaje de conversión que presentó el SnO₂ y los sistemas catalíticos a base de él con Estaño, Níquel y la mezcla entre estos dos metales en la reacción del aceite de palma con tres tipos de alcoholes metanol, etanol y propanol.

Tabla 4.2. Porcentaje de conversión del aceite de palma para cada uno de los sistemas catalíticos realizados.

Sistema	Metanol	Etanol	Propanol
Sn1%/SnO₂	13.12	15.10	17.71
Sn2%/SnO₂	16.09	19.17	23.41
Sn3%/SnO₂	24.99	23.30	24.90
Ni1%/SnO₂	9.13	6.32	7.87
Ni2%/SnO₂	9.09	10.76	9.45
Ni3%/SnO₂	9.81	11.69	9.47
Sn2%Ni0.1%/SnO₂	9.80	9.13	11.34
Sn2%Ni0.3%/SnO₂	10.99	9.10	14.55
Sn2%Ni0.5%/SnO₂	15.32	12.76	18.95

Cuando se le adicionó estaño al SnO₂, se pudo observar el porcentaje de conversión del aceite de palma aumenta a medida que incrementa el porcentaje de estaño en el óxido y además, este mismo efecto se presentó para los tres alcoholes utilizados. Aunque produjo cierta actividad en la conversión parcial del aceite de palma, los valores de conversión disminuyeron con los sistemas a base de níquel en, en comparación con los sistemas anteriores. En el caso de la reacción con etanol y propanol, el aumento en la cantidad de Ni presentó un ligero incremento en la transformación aceite, en cambio, la reacción con metanol

presentó irregularidades en la obtención de esteres. Al igual que los sistemas con Ni y Sn, los sistemas realizados con estaño-níquel también presentaron cambios en su comportamiento frente a la reacción, los porcentajes de conversión aumentaron con respecto a los sistemas a base de Ni, además, se pudo observar que el aumento en la relación Ni/Sn fue proporcional a la transformación del aceite aunque se obtuvo porcentajes menores con respecto los sistemas realizado con estaño.

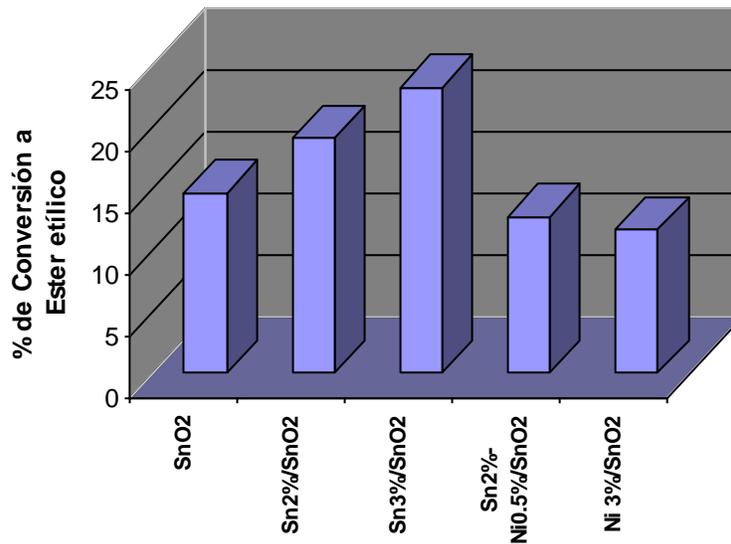


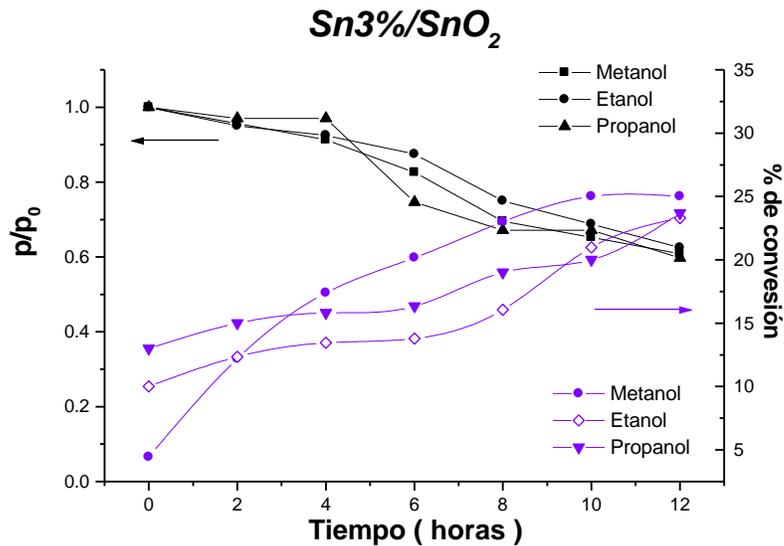
Figura 4.12. Porcentaje de conversión a esteres etílicos para algunos sistemas catalíticos.

De acuerdo con la figura 4.12 donde se presenta la actividad de los sistemas catalíticos frente a la producción de esteres etílicos, se puede decir en términos generales que la presencia del metal soportado en el SnO₂ es el responsable de la actividad del sólido frente a la reacción. La presencia del estaño tiende a incrementar la actividad del sistema, ya que tiende a aumentar la cantidad átomos de estaño libres en la superficie del SnO₂ y por lo tanto, queda fácilmente activo para que el oxígeno del grupo carbonilo de del triglicérido entre en contacto con ese estaño superficial, produciendo la interacción de tipo ligando por medio de la

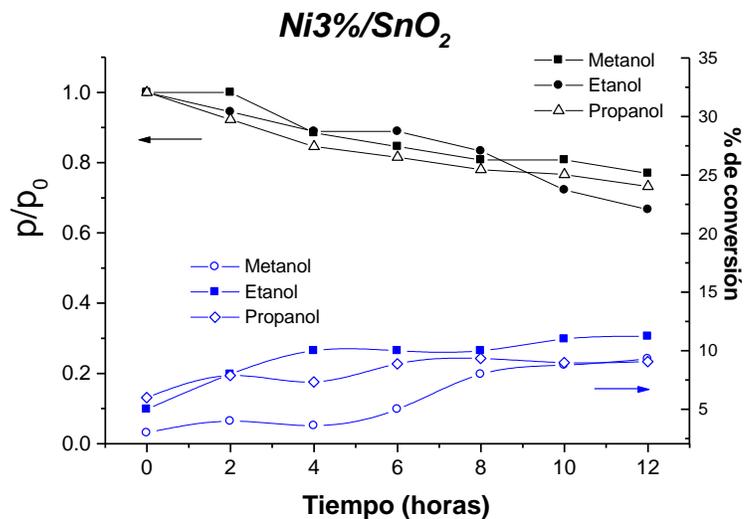
migración del par electrónico del oxígeno hacia los orbitales p vacíos del estaño activándolo para que pueda ser atacado por el alcohol, y así poderse llevar a cabo la transesterificación. En la misma figura es interesante observar que la presencia del níquel en el SnO₂, no facilitó la catálisis de la transesterificación, tal vez pudo deberse a que el NiO esparcido a través de la superficie del material está de tal manera que cubre los átomos de estaño superficiales del modo Sn-O-Ni, esto hace que disminuya el número de átomos de estaño activos en la superficie del SnO₂ y por lo tanto no tenga interacción con el triglicérido para que pueda ser activado.

En la figura 4.13 se representa el avance de la reacción donde se relacionan el tiempo de reacción respecto a la presión relativa (p/p_0) y el % de conversión, para los sistemas catalíticos Sn3%/SnO₂ y Ni3%/SnO₂. En ellos, fue evidente una actividad por parte del sistema Sn3%/SnO₂ (figura 4.13a) para los tres alcoholes utilizados, ya que la presión disminuyó a una velocidad mayor que con los sistemas que contienen níquel. Se pudo observar que el porcentaje de ésteres etílicos de este sistema es de casi el doble del obtenido por SnO₂ puro y ZnO. La reacción alcanzó los 200°C (tiempo 0), el sistema transformó casi el 10 % de aceite en éster propílico y etílico, pero el éster metílico apenas se va a formar, luego aumentó hasta un valor cercano al 15 % y posteriormente se mantuvo constante, por último, después de 8 horas volvió a tener un aumento progresivo. Con respecto al sistema a base de níquel, en este caso el sistema Ni3%/SnO₂, figura 4.13b, en general, la conversión del aceite descendió. Al compararlo con el sistema Sn/SnO₂, presentó irregularidades en el transcurso del proceso en comparación con los otros sistemas. Para la reacción en presencia de alcohol etílico, el porcentaje de conversión aumentó en las primeras 4 horas de reacción y luego permaneció constante; algo parecido ocurrió con el propanol donde se produce una ligera baja a después de dos horas de reacción y por último, quedó constante a valores de conversión entre el 9 y 10 %. Con metanol, el sistema se

empezó a tener una buena actividad después de casi 6 horas de reacción aumentando progresivamente. en este caso, se podría tener un porcentaje mayor de conversión si se dejara reaccionar durante un tiempo más prolongado.



a)



b)

Figura 4.13. Reacción de transesterificación de aceite de palma para el sistema catalítico a) Sn3%/SnO₂, b) Ni3%/SnO₂.

De acuerdo con la actividad de cada uno de los sistemas realizados, otro comportamiento que es interesante resaltar es que a pesar de que la relación aceite-alcohol (1:6) para el metanol fue el doble comparada con el etanol y el propanol el cual fue 1:3 se pudo observar que los porcentajes de conversión a esteres metilicos no presentaron superioridad importante con respecto a esteres derivados de los otros alcoholes, e incluso para algunos sistemas fue inferior, este comportamiento pudo deberse a las propiedades difusionales que presentaron cada uno de los alcoholes con el aceite de palma.

Para el caso del metanol la presión de vapor es alta debido que el punto de ebullición es mucho menor que el etanol y propanol, por lo tanto a la temperatura de reacción, la mayoría del alcohol esta en fase de vapor, por lo tanto, la difusión de las moléculas del alcohol a través de la fase líquida formada por el aceite y este a su vez, a la fase sólida del catalizador sea mínima; en el caso del etanol y el propanol, que están con una relación estequiometrica con respecto al aceite, parece que la difusión es mayor a través de las fases incrementando la interacción con el sólido y por ende su actividad.

Un mecanismo de reacción general para estos sistemas, en especial para los que contienen Sn, que se puede proponer para realización de la reacción que ocurre por medio de los sistemas catalíticos. Según la figura 4.14, se produce la difusión del triglicérido hacia la superficie catalítica **1**, de tal manera que el par electrónico del oxígeno del grupo carbonilo del triglicérido ataque al Estaño superficial generando un carbocatión **2** activo para el ataque nucleofílico por parte del alcohol formando el intermediario tetraédrico **3**, después sigue la transferencia protónica por parte de los átomos de oxígeno generando la eliminación del diglicérido como buen grupo saliente **4**, por ultimo la eliminación del correspondiente ester formado y la regeneración del sitio activo para iniciar de nuevo el ciclo **5**.

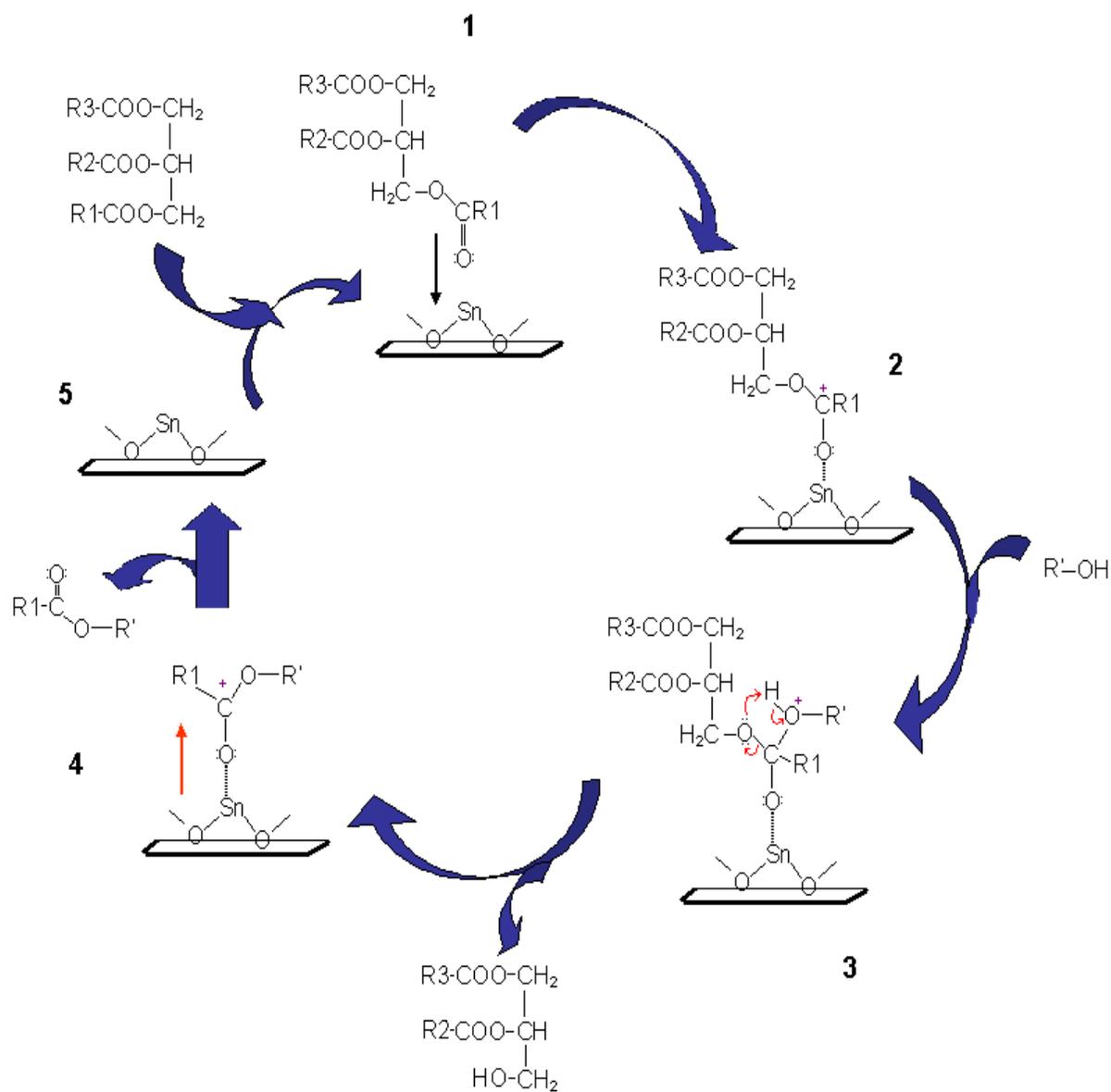


Figura 4.14. Esquema propuesto para el mecanismo de reacción de transesterificación del aceite de palma por medio de los sistemas catalíticos.

4.2.3. Caracterización de los sistemas catalíticos.

4.2.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

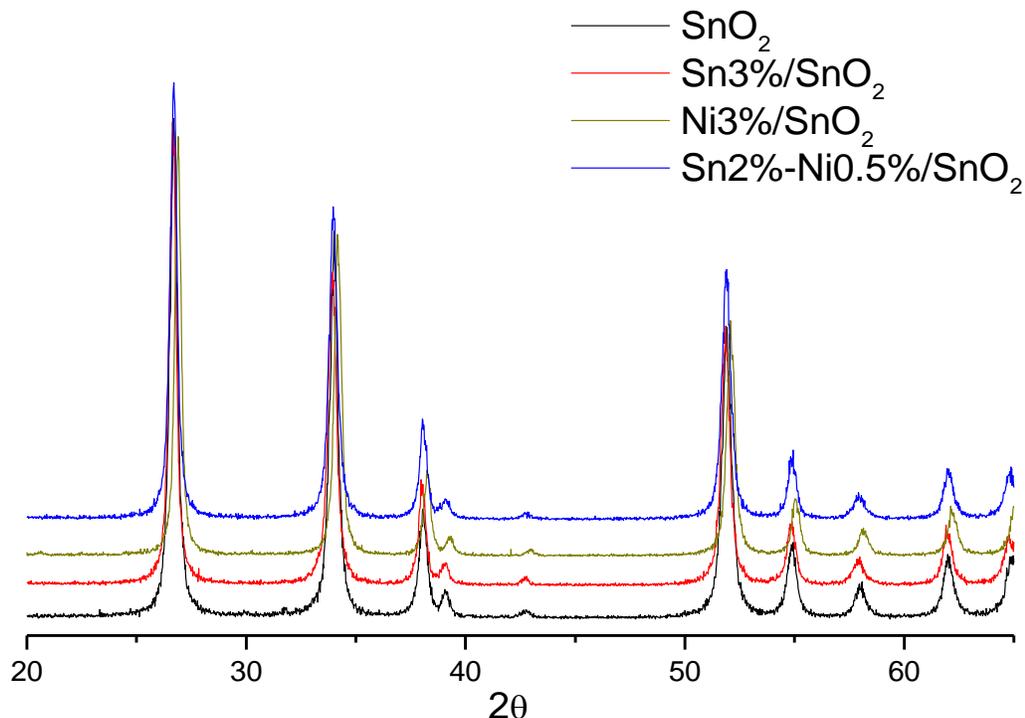


Figura 4.15. DRX de los sistemas catalíticos.

Para los sistemas catalíticos, los DRX de la figura 4.15 muestran que la estructura cristalina del SnO₂ tipo rutilo es la fase más importante y la relación entre la intensidad de cada uno de sus planos cristalinos es constante, también no es apreciable la presencia de otras fases cristalinas provenientes de los metales adicionados, no se pudieron detectar debido su bajo porcentaje. En la tabla 4.2 están presentados los parámetros de red calculados para cada uno de los sistemas catalíticos realizados. En ellos pudo observar el efecto considerable que presentó la adición de cada uno de estos metales en el SnO₂. La adición del estaño sobre la matriz de SnO₂, casi no tuvo efecto sobre los parámetros de red

estructural del oxido, en cambio con la adición del Estaño-Níquel y Níquel, el efecto fue más notable.

Para el plano (110) la variación de 2θ fue más evidente que la del plano (101); en el caso del plano (110), la presencia del estaño en el sistema, no produce variaciones importantes, pero con adición del níquel (figura 4.16) y los sistemas Sn-Ni/SnO₂, el valor de 2θ del pico de difracción aumento y proporcionalmente con la cantidad de níquel adicionado y el valor de la relación Ni/Sn pero en menor proporción.

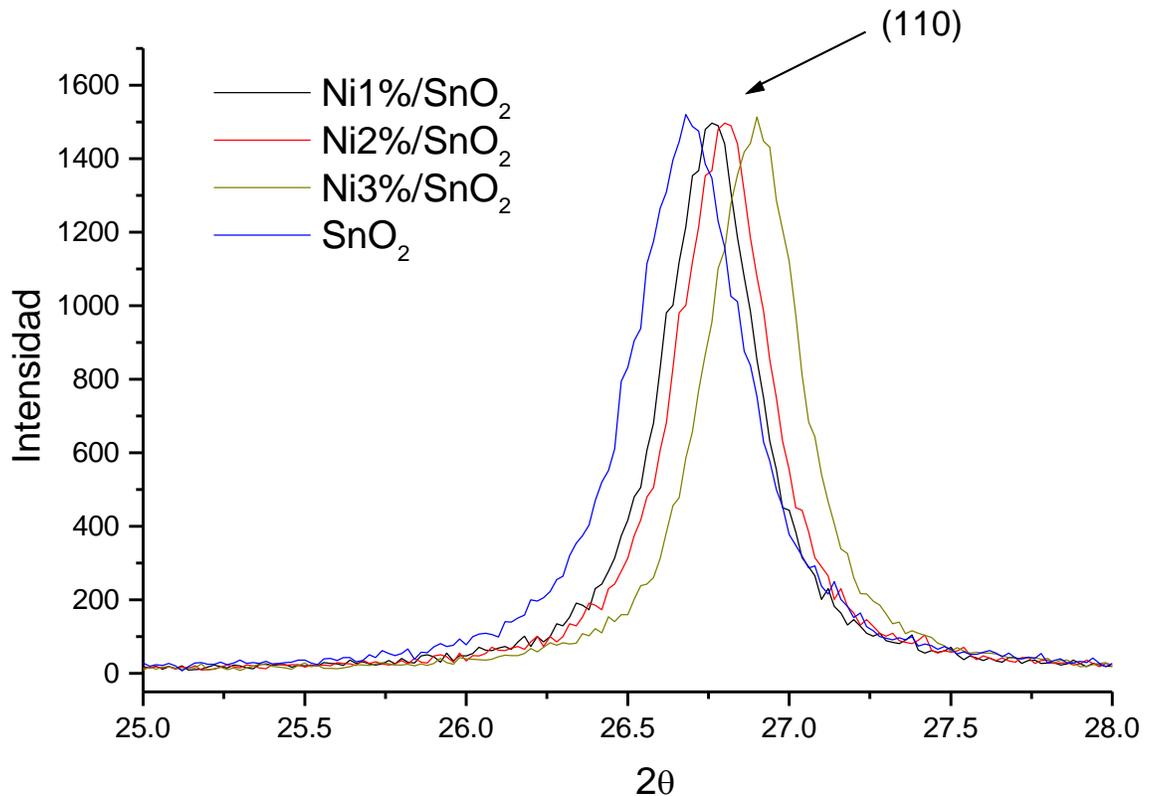


Figura 4.16. Plano de difracción (110) para los sistemas Ni/SnO₂

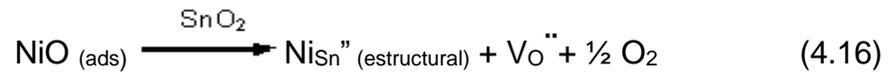
También se pudo observar de acuerdo con los valores reportados en la tabla 4.3 del volumen de celda calculados para los sistemas realizados. Para el caso de los sistemas de Ni/SnO₂ presentó cambios significativos, el valor del volumen disminuyó de manera inversa a medida que aumento el porcentaje de Níquel.

Tabla 4.3. Parámetros de red calculados de los sistemas realizados.

Sistema catalítico	Plano (110)		Plano (101)		Parámetros de red			
	2θ	d ₁ (Å)	2θ	d ₂ (Å)	a (Å)	c (Å)	a/c	V _{celda} (Å ³)
SnO₂	26.68	3.338	33.96	2.638	4.7213	3.1801	1.4846	70.888
Sn1%/SnO₂	26.74	3.331	34.02	2.633	4.7109	3.1754	1.4836	70.470
Sn2%/SnO₂	26,76	3.329	34.03	2.632	4.7074	3.1752	1.4826	70.361
Sn3%/SnO₂	26.78	3.326	34.04	2.632	4.7040	3.1749	1.4816	70.253
Ni1%/SnO₂	26.76	3.329	34.1	2.627	4.7074	3.1660	1.4869	70.158
Ni2%/SnO₂	26.8	3.324	34.12	2.626	4.7005	3.1655	1.4850	69.941
Ni3%/SnO₂	26.9	3.312	34.16	2.623	4.6834	3.1655	1.4795	69.432
Sn2%Ni0.1%/SnO₂	26.64	3.343	33.9	2.642	4.7283	3.1860	1.4851	71.227
Sn2%Ni0.3%/SnO₂	26.7	3.336	33.96	2.638	4.7178	3.1812	1.4841	70.807
Sn2%Ni0.5%/SnO₂	26.72	3.334	34.02	2.633	4.7144	3.1744	1.4830	70.551

El sistema *Ni3%/SnO₂* fue el que presento un mayor efecto con una diferencia de 1.456 Å³ menor con respecto al valor calculado para el SnO₂ puro. Este mismo efecto se observa para los sistemas a base de Estaño-Níquel, en este sistema, es interesante ya que el valor del volumen de celda para el sistema *Sn2%-Ni0.1%/SnO₂* fue superior a la del SnO₂ puro, pero disminuyo cuando la relación Ni/Sn aumento. Cuando el sistema es a base de Estaño, la variación del volumen de la celda no es tan evidente con respecto a los sistemas anteriores, se puede decir que fue casi constante; esto pone de manifiesto que la presencia de Níquel afecta las

propiedades estructurales del óxido de estaño; este efecto tal vez puede deberse a la notable sustitución del Ni por el estaño en la red cristalina del SnO₂, y este efecto crea vacancias de oxígeno en la superficie del material durante la etapa de calcinación del catalizador por la diferencia en sus estado de oxidación, para el Sn⁺⁴ y para el Ni⁺². Este efecto se puede representar por medio de la siguiente ecuación:



4.2.3.2. FTIR de los sistemas.

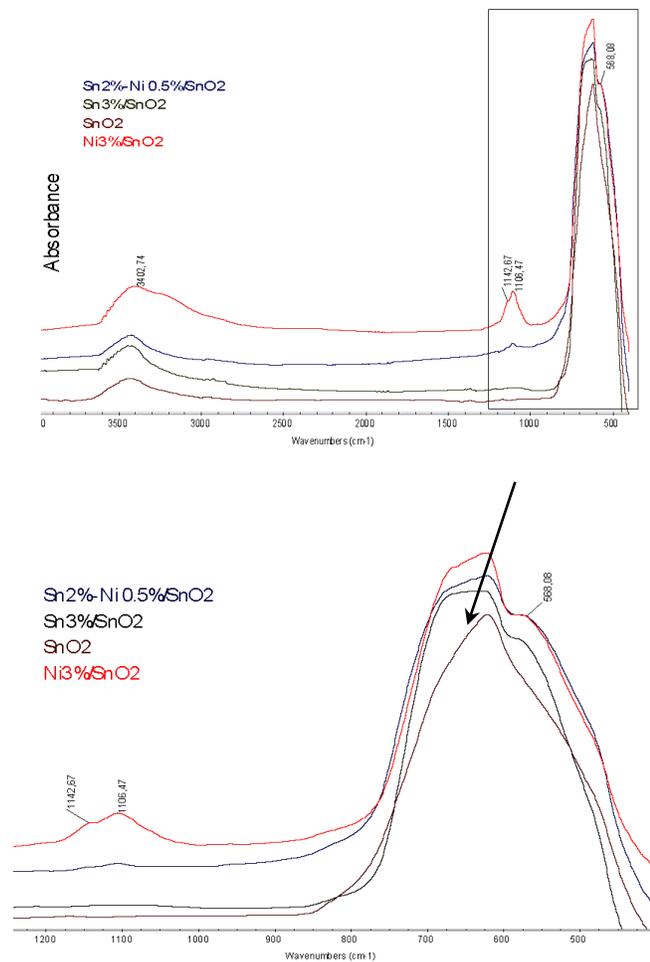


Figura 4.17. FTIR de los sistemas catalíticos.

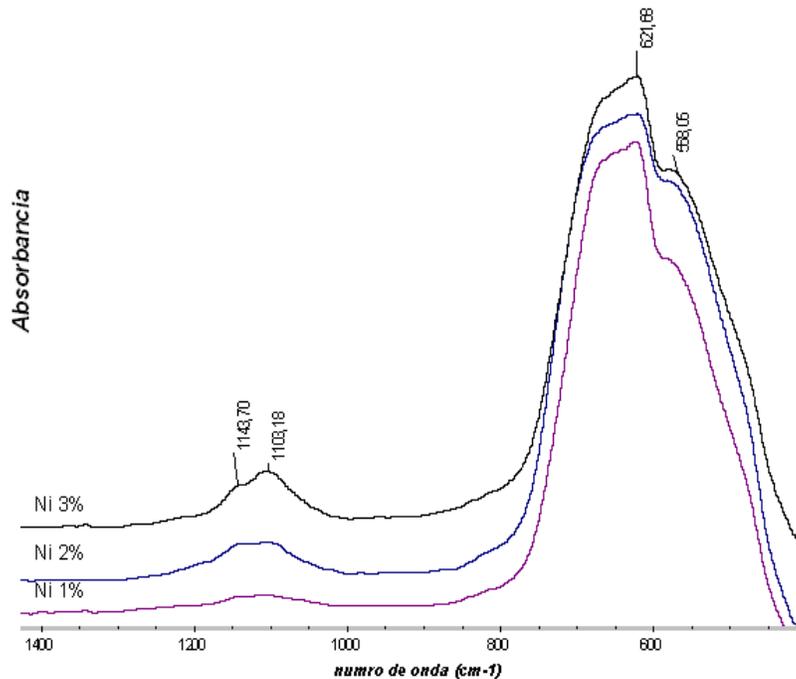


Figura 4.18. FTIR de los sistemas Ni/SnO₂

Los infrarrojos para cada uno de los sistemas catalíticos, figura 4.17, presentaron bandas a 621 cm⁻¹ y 558 cm⁻¹ correspondientes a las bandas Sn-O y Sn-O-Sn y banda O-H a 3400 cm⁻¹, pero en los sistemas de Ni/SnO₂ y Sn-Ni/SnO₂, también presentaron bandas $\nu_{S=O}$ y $\nu_{S=O}$ a 1143 cm⁻¹ y 1103 cm⁻¹ respectivamente correspondientes a los enlaces del SO₄²⁻ donde estas señales no aparecieron en los sistemas Sn/SnO₂. La presencia de estos grupos es más evidente a medida que se incrementa la cantidad del precursor de Níquel al realizar el catalizador (figura 4.18). La presencia de estos grupos también se observa, aunque levemente en los sistemas de Estaño – Níquel.

De acuerdo con lo anterior, las reacciones propuestas para la preparación de los catalizadores a base de Níquel y Níquel-estaño están descritas en la figura 4.16. allí se produce la absorción del NiSO₄ por los grupo -OH de la superficie del SnO₂

en la suspensión **A**, luego los iones SO_4^{2-} son eliminados parcialmente para formar la fase de NiO **B**, a su vez, la difusión superficial hace que las capas de NiO formadas se junten para formar partículas de Níquel en varias capas durante el proceso de calcinación y en la capa superior, puede estar adsorbido iones SO_4^{2-} , que aun están presentes y que no se pueden eliminar y sin descartar la absorción de los mismos en el óxido de estaño **C**.

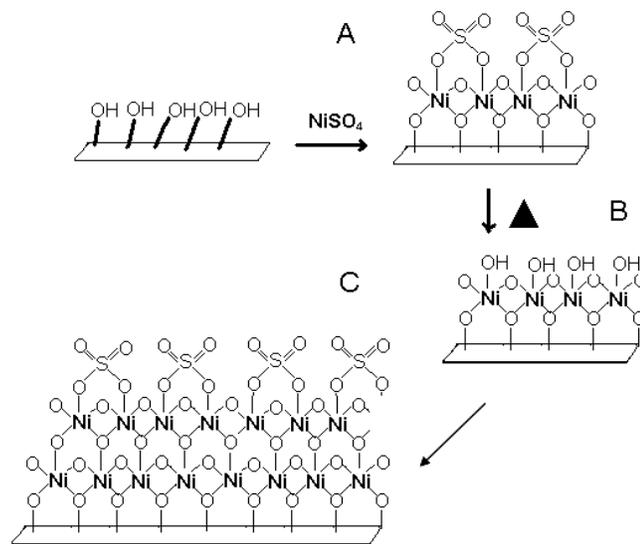


Figura 4.19. Reacción de superficie para la preparación de los sistemas catalíticos a base de Níquel.

La presencia del ion SO_4^{2-} en estos sistemas, de pronto pudo intervenir en la actividad de este sistema en la transformación del aceite ya que este ión es un gran contaminante para la actividad catalítica y no se eliminó por completo del sistema y está fuertemente adsorbido en los sitios activos tanto de Sn como de Ni en la superficie del catalizador, inactivándolos para la reacción.

4.2.3.3. Área superficial y porosidad de los catalizadores.

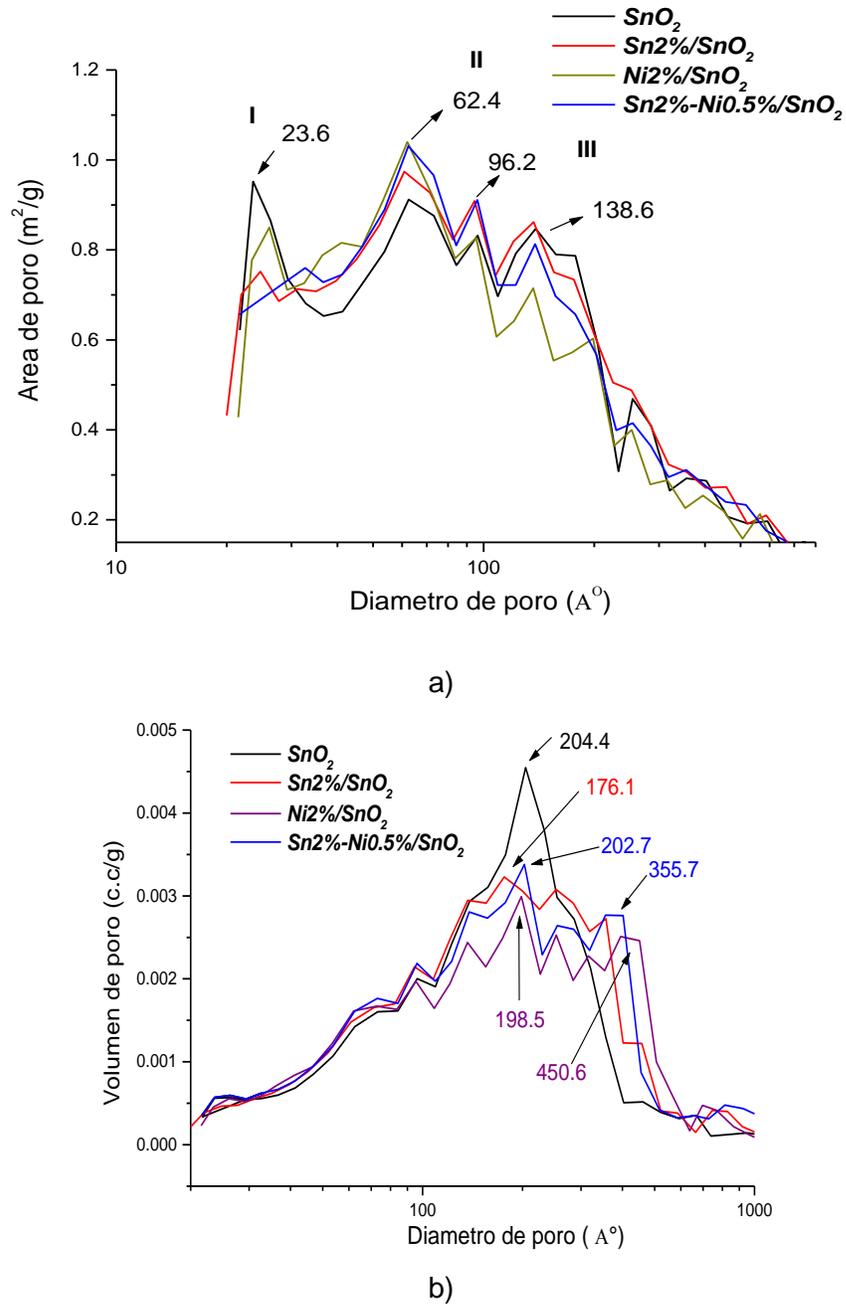


Figura 4.20. a) Distribución de área y b) volumen de poro para algunos sistemas catalíticos.

A nivel superficial la presencia del estaño y de níquel en el óxido de estaño, modifico su área. Los gráficos de área y volumen de poro, figura 4.20, Para distribución del área de poro en los sistemas realizados, figura 4.20a, en general mostraron un comportamiento trimodal, donde las muestras presentaron un de poro alrededor de diámetro de 62.4 Å; para el caso del SnO₂, el valor de su área fue de 9.2 m²/g pero con la modificación con estaño y níquel, este valor se incremento hasta un 1.4 m²/g. siendo el sistema Ni3%/SnO₂ el que presento más efecto en este punto. También se presentaron dos secciones de con valores de área de poro bajas a 23.6 Å y 138 Å de diámetro de poro, en este caso, la adición de los metales, presento una tendencia a disminuir el valor de su área, donde prácticamente desapareció en el sistema Sn2%-Ni0.5%/SnO₂ a diámetros menores y para el sistema Ni3%/SnO₂ a diámetros mayores.

A diferencia del área, la distribución del volumen poro figura 4.29b, aunque también presento cambios, prácticamente se pudo observar la distribución tiende a ser más homogénea. Para el material de partida, presentó una alta distribución con un volumen de poro cercano a los 0.048 cm³/g y un tamaño de 204 Å, esta homogeneidad se vio afectada para cada sistema ya que su valor disminuyó, siendo para el Ni3%/SnO₂, el sistema que presento mayor efecto. Además, también fue interesante observar que a medida que el volumen de poro disminuye, el diámetro de los poros tuvo la tendencia a incrementarse entre valores de 350-450 Å con valores de 0.028 cm³/g.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de las muestras.

Sistema	Area S _{BET} m ² /g	V de poro B _{JH} cm ³ /g	Diámetro de poro (Å)
SnO ₂	20.1160	0.066361	139.19
Sn2%/SnO ₂	20.2347	0.067168	141.92
Ni2%/SnO ₂	18.9300	0.055388	119.09
Sn2%Ni0.5/SnO ₂	19.5456	0.060626	129.73

Una visión más general se presenta en la tabla 4.4, donde se encuentran los valores globales de cada uno de estos sistemas. Allí se pueden observar que los sistemas con solo Níquel, presentaron un mayor efecto en su área superficial; en cambio, los sistemas con estaño, no tuvieron variaciones evidentes en cuanto a su área superficial global, aunque los gráficos de la figura 4.20 este sistema tiende a cambiar la morfología de la porosidad. también es interesante la diferencia entre los sistemas $Sn2\%/SnO_2$ y $Sn2\%Ni0.5\%/SnO_2$ en cuanto al diámetro de poro, debido a que la poca cantidad de níquel causo efectos causando una presento una ligera disminución en su textura.

En la figura 4.21 se representan los isotermas de absorción-desorción de N_2 a 77K, obtenidas para estos sistemas son del tipo IV según la clasificación IUPAC. fueron de este tipo ya que presenta histéresis, es decir la isoterma no siguió el mismo camino durante la desorción y es común para cada uno de estos sistemas, y se debe a que el llenado de los mesoporos del material esta gobernado por el fenómeno de condensación, donde la razón para esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Para los sistemas con Ni y Ni/Sn presentaron en estas curvas una histéresis tipo H_4 . El SnO_2 y el sistema al que se le adicionó estaño presento histéresis de tipo H_3 . Esta comportamiento de histéresis puede deberse a que la porosidad de los sistemas $Sn2\%-Ni0.5\%/SnO_2$ y $Ni3\%/SnO_2$ disminuyo, a diferencia del sistema al que se le adiciono estaño ($Sn2\%/SnO_2$) el cual presento poca variación en la estructura porosa del SnO_2 puro.

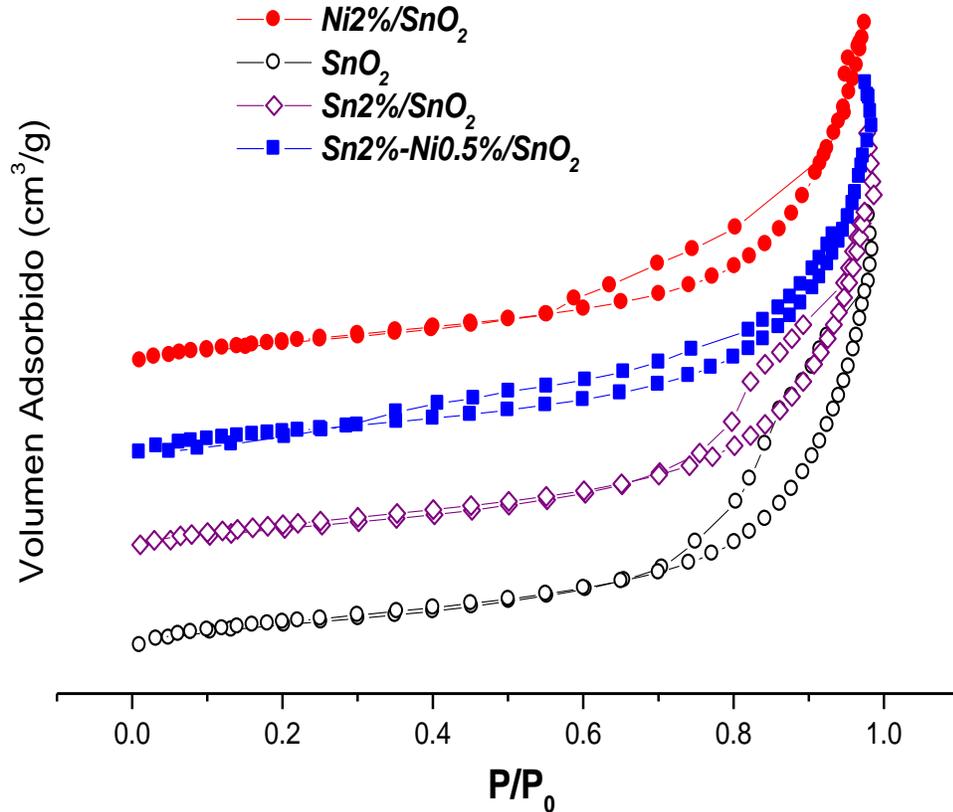


Figura 4.21. Isotermas de absorción / desorción de los sistemas catalíticos.

4.2.3.4. Microscopia de los sistemas catalíticos.

Dentro de estos sistemas, es interesante resaltar la forma de aglomeración de los mismos por parte de la adición de estos metales. Las micrografías obtenidas por MEB para los sistemas a base de estaño, figura 4.22a, mostraron una mayor aglomeración con respecto al material de partida (SnO_2), también muestran el contraste que presentan estos materiales con relación al resto del material, ya que fueron de mayor tamaño y un poco más compactos.

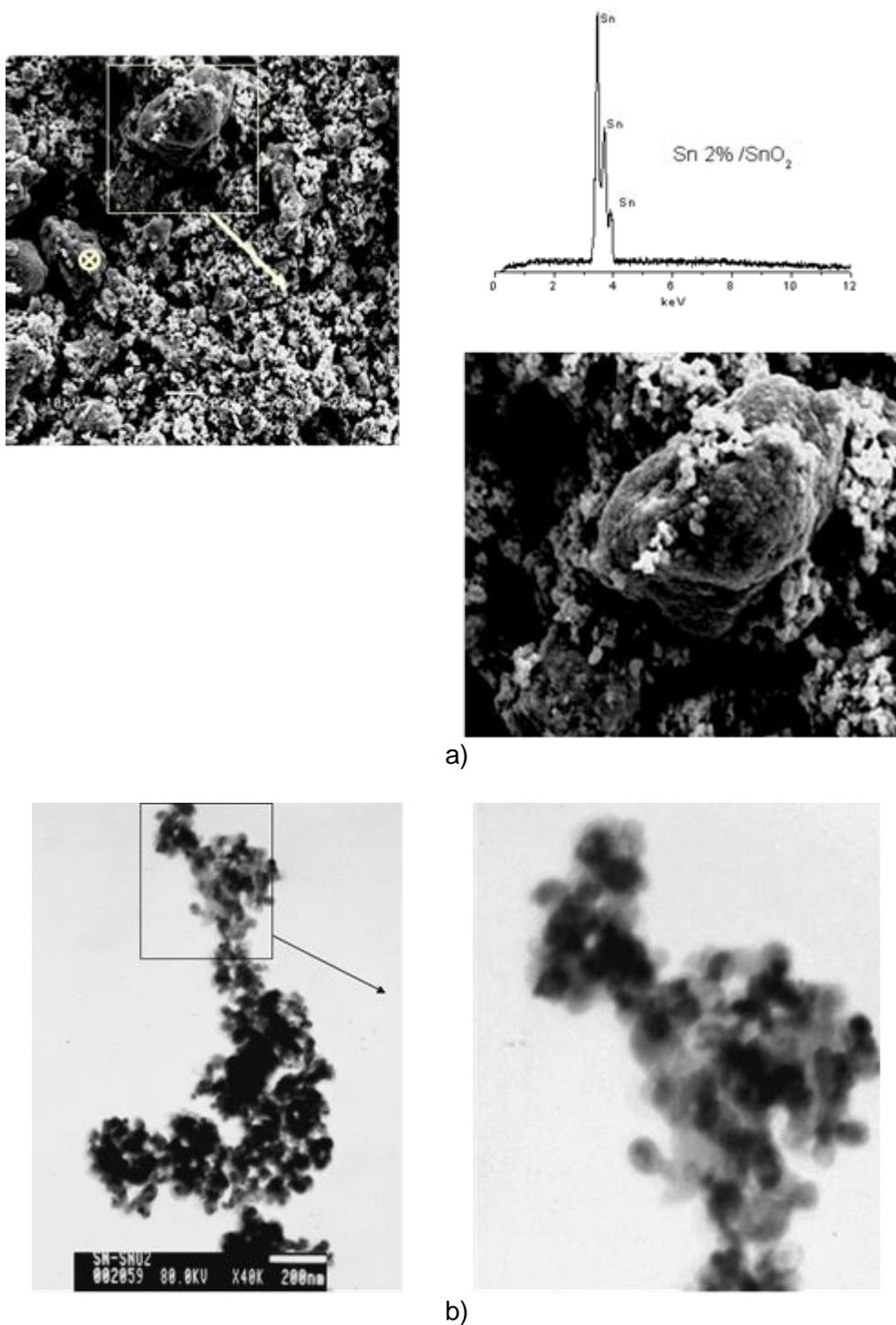
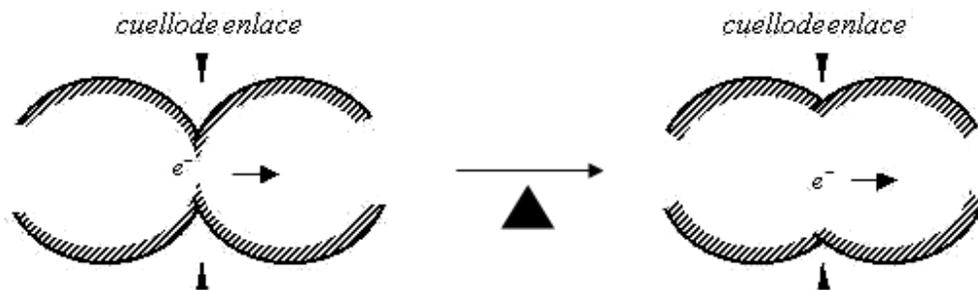
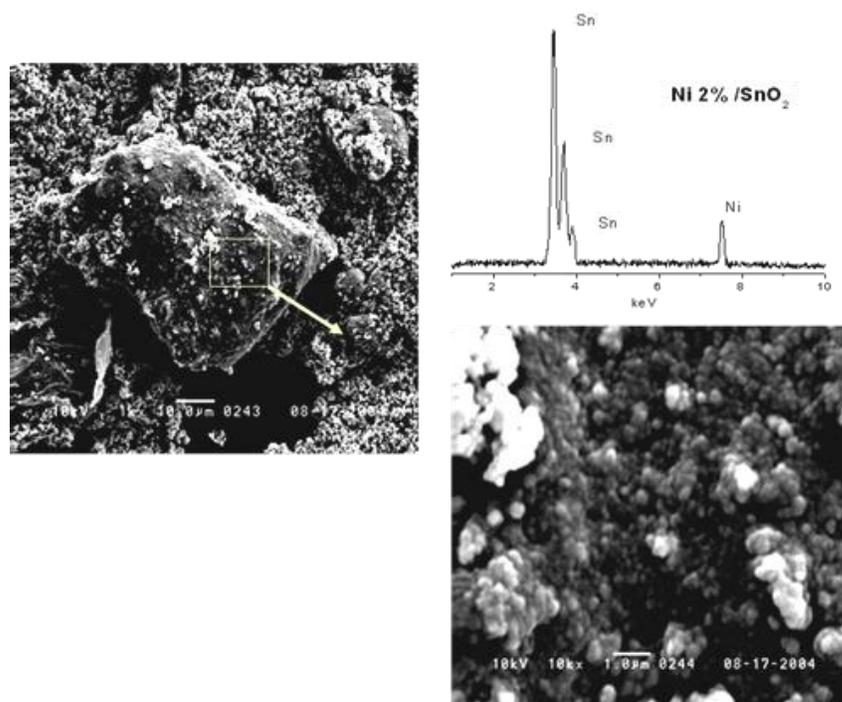


Figura 4.22. Micrografía MEB con EDX a) y MET b) del sistema catalítico Sn 2%/SnO₂.

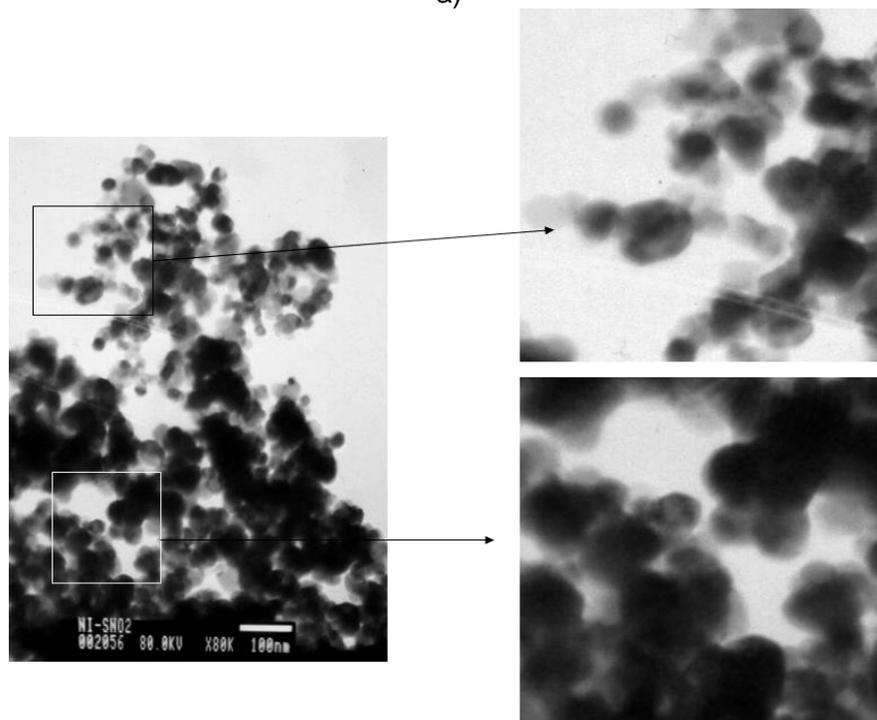
Para explicar este fenómeno de pudo pensar en la posibilidad que la presencia de impurezas hayan causado en el proceso de calcinación compactación de los aglomerados, el EDX mostró que el único metal presente en el material es Sn, lo cual esta posibilidad quedo descartada. Al recurrir a la microscopia de transmisión, figura 4.22b, se observó que las partículas de SnO₂ presentaron cierta amorficidad, y esto pudo ser debido a presencia del estaño adicionado, este a su vez, hace que las partículas sean más reactivas, haciendo que en el proceso de calcinación del sistema, dichas las partículas superficiales de los aglomerados reaccionen unas con otras, obteniendo como consecuencia, la formación de los aglomerados compactos que se pueden observar en las micrográficas y que tienen efecto tanto en su porosidad como su área superficial.

Con respecto a los sistemas que contienen níquel, presentaron una mayor aglomeración con respecto al sistema anterior. Las micrográficas para el sistema Ni3%/SnO₂, figura 4.23, el sólido presentó una alta aglomeración más compacta y más uniforme que los sistemas a base de estaño. El análisis con EDX mostró la presencia de Ni en todo el material ubicándose en la superficie de estos aglomerados (figura 4.23a), también se pudo observar que este cambio produjo una la disminución en su porosidad y por lo tanto su efecto en la área superficial del material. La Micrografía de transmisión, figura 4.23b, reveló la distribución uniforme que tuvo el níquel a través de las partículas de SnO₂, así como el aumento en el grado de coalescencia entre los cuellos de enlace de las partículas:





a)



b)

Figura 4.23. Micrografía MEB con EDX a) y MET b) del sistema catalítico Ni 2%/SnO₂.

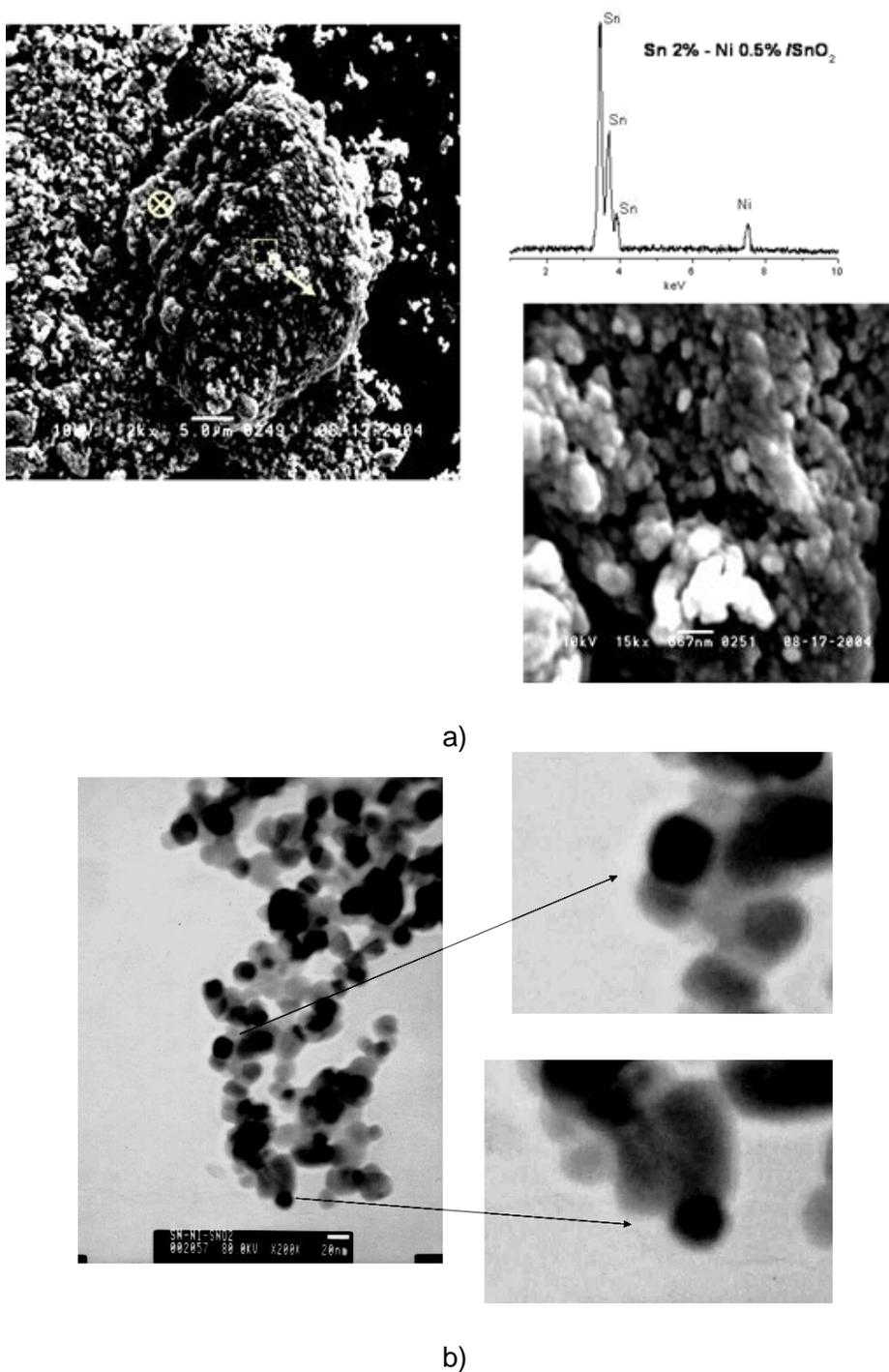


Figura 4.24. Micrografía MEB con EDX a) y MET b) del sistema catalítico Sn 2% Ni 0.5%/SnO₂.

La micrográfias del sistema Sn2%-Ni0.5%/SnO₂, presentaron un grado menor de aglomeración el comparación con el sistema a base de Ni y la distribución de este tamaño es muy heterogéneo figura 4.24a, los EDX también confirman la presencia del Ni en la superficie del material, pero, a diferencia de que se han generado partículas de estaño con níquel adicionados con una fuerte interacción con las partículas individuales del oxido de estaño así como formando puentes entre ellas (figura 24b).

5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

5.1. CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- El método de precipitación controlada permitió obtener polvos cerámicos de SnO₂ con características pre-determinadas, en tamaño y forma de partícula, y lo más importante con una buena reproducibilidad.
- De acuerdo con los DRX, se pudo concluir que a un valor de pH de 6.25 se obtiene la casiterita como fase principal.
- Con base en el análisis térmico, se dedujo que después de los 350°C la fase de SnO₂ esta correctamente conformada, a esta temperatura, la eliminación de los iones que no se removieron en el proceso de lavado y la conformación de la fase sólida debido a reacciones de deshidratación, son los principales eventos que ocurren. Además se puede decir que la fase casiterita no se ve afectada con la temperatura, pero su área superficial tiende a disminuir a partir de los 600°C revelando la actividad que presenta el polvo sintetizado a esta temperatura.

- Hay que resaltar que el polvo obtenido después del método de síntesis es del orden de los nanómetros, y su área superficial es de casi el triple con un valor de 19 m²/g en comparación con el conseguido en el mercado que es de 5 m²/g.
- Aunque para la transformación del aceite de palma a los respectivos ésteres grasos, los resultados fueron bajos, el óxido de estaño presentó actividad frente a la reacción con el aceite de palma con valores de conversión comparables con respecto a otros óxidos como el ZnO, el cual presentó la mejor actividad.
- La incorporación del Sn y el Ni presentan efectos en la actividad del polvo de SnO₂ obtenido por MPC, de acuerdo con los resultados de los sistemas catalíticos realizados, se puede observar que los sistemas a base de Ni no son buenos catalizadores para la reacción, como consecuencia, el níquel en forma de NiO no presenta activación del grupo carbonilo de los triglicéridos; en contraste, los sistemas a base de estaño, sí promueven la conversión del aceite de palma y es proporcional a la concentración del estaño soportado, dando a entender que el estaño es el responsable del proceso catalítico. De los resultados obtenidos se puede decir que hay que seguir en la investigación sobre los sistemas a base de estaño para mejorar sus propiedades para que de esta manera se pueda hacer más eficiente el proceso.

5.2. SUGERENCIAS

Dentro de la aplicación que en este caso se le dio al SnO₂, se proponen las siguientes sugerencias para trabajos futuros:

1. realizar adicionalmente la calcinación en una atmósfera neutra o reductora como N₂, H₂, Argon o helio, con el fin de reducir los sitios catalíticos de Ni⁺² a Ni⁰ y aumentar la relación SnO₂/ SnO en la superficie del catalizador.
2. Descartar el empleo del níquel para dopar óxido de estaño ya que según los resultados no es un buen elemento para la catalisis de las reacciones de transesterificación del aceite de palma.
3. A pesar que los catalizadores sintetizados, presentaron actividad frente a la transesterificación del aceite de palma, la conversión es baja. Una buena opción sería realizar la reacción a alta presión en una atmósfera neutra como N₂, para eliminar el aire cargado de oxígeno para evitar la oxidación de los esteres grasos insaturados y la formación de otros productos en la reacción, además, el trabajo a diferentes presiones con el fin de aumentar el transporte de masa a través de la fase líquida y también de la fase sólida para tratar de incrementar el tiempo de contacto entre los reactivos y mejorar de alguna forma el proceso.
4. crear un sistema de agitación mecánica dispuesto como en la figura 5.1 que reemplace el sistema de agitación magnética empleada en este trabajo, con

el fin de facilitar el transporte de masa entre las diferentes fases presentes en el sistema. En este sistema, el motor que se encuentra en la parte superior está unido por un control de velocidades que facilite y controle una perfecta agitación del sistema.

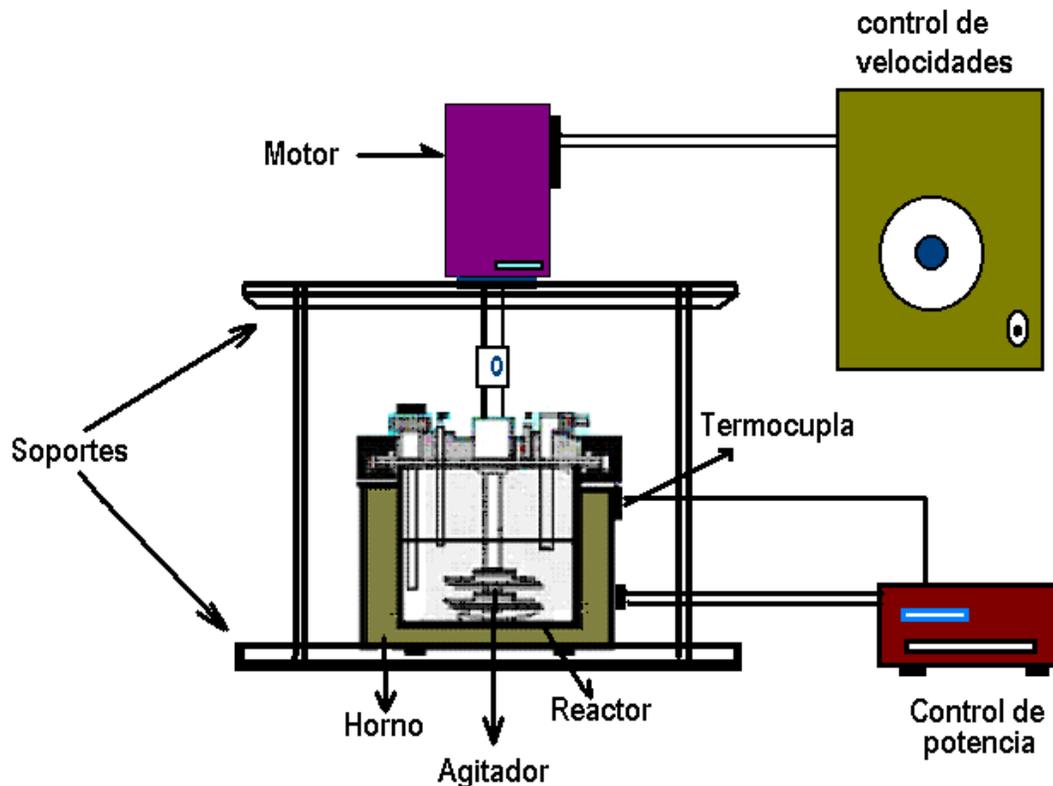


Figura 5.1. Propuesta del montaje para sistema de agitación.

5. Si se desea trabajar bajo la presión autónoma que genera el alcohol, se podría pensar en un sistema donde el alcohol en fase gaseosa, recircule a través del reactor, de tal manera que se acelere el proceso de transporte de masa, en la figura 5.2 se muestra una propuesta para este montaje. Allí, el vapor entra por un tubo **A** que va conectado con una especie de bomba **B** que impulsa el vapor del alcohol de nuevo al reactor, con la consideración de que va a llegar a la parte líquida haciendo una especie de burbujeo.

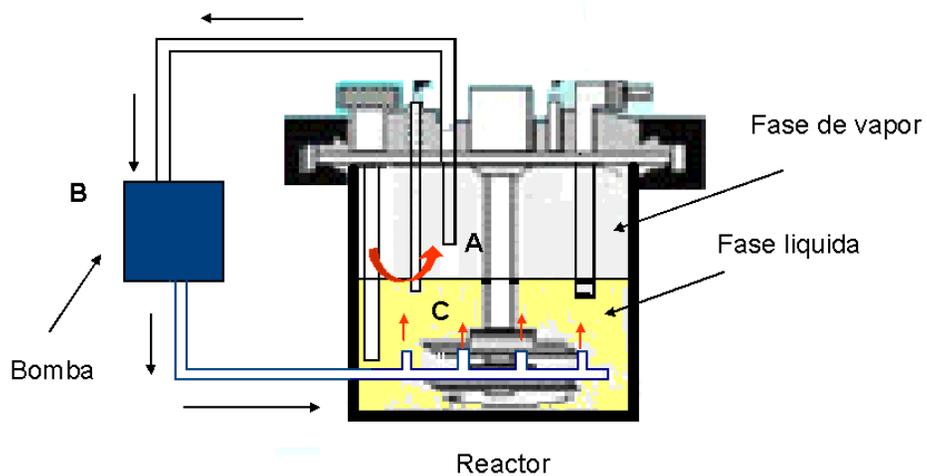


Figura 5.2. Propuesta para el sistema de reflujos de la fase gaseosa.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] KIRK R., OTHMER D., Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo VII, primera edición, Unión Tipográfica Editorial Hispano – América, México, p.131 – 158, 1962.

[2] SMITH P. J.; Chemistry Of Tin. Second edition, editorid Blackie Academic & Professional – Chapman & Hall, Great Britain, p. 35 – 36, 443 – 475, 1998.

[3] ARARAT C., RODRIGUEZ J. E., VARELA J. A.; Efecto del Método de Síntesis Sobre la Sinterabilidad de los Polvos Cerámicos de (Sn, Ti)O₂. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Vol.29, N° 111 2005.

[4] DAI Z. R., GOLE J. L., STOUT J. D., and WANG Z. L.; Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes. J. Phys. Chem. B, 106 (6), p. 1274 -1279, 2002.

[5] CASTELAN G. FISICOQUIMICA, segunda edición; ADDISON WESLEY IBEROAMERICANA, Estados Unidos. p. 724 – 726,1987.

[6] GOLOVANOV V. V., TAPIO T., TUOMO S. y A. KIV. Rehybridization at (110) faces of SnO₂ - based gas sensor p 1-8, 2000.

[7] <http://www.uned.es/cristamine/fichas/casiterita/casiterita.htm>. 2003.

[8] LI C., WANG J., SU W., WANG W., Investigation of electrical properties of SnO₂. Co₂O₃.Sb₂O₃ Varistor System. Physica B, N° 307, p. 1-8, 2001.

[9] HUAMÁN F., REYES L., ESTRADA W, GUTARRA A., Detección de Vapor de Etanol por Modificación de la Conductividad Eléctrica del Dióxido de estaño TECNIA, Vol 8, N°, p. 77-83, 1998.

[10] PONCE M., CASTRO M., MONCADA O., ECHEVERRÍA M., ALDAO C., Efectos de la Exposición a Vacío y Aire de Películas de SnO₂ con Distinto Espesor, Materials Research, Vol. 6, N° 4, p. 515-518, 2003.

- [11] SANTOS M. R., BUENO P., VARELA J. A. Effect of Oxidizing and reducing Atmospheres on the electrical properties of Dense SnO₂ – Based Varistors. Journal of the European ceramic Society, N° 21, p. 161-167, 2001.
- [12] CASTRO M., ALDAO M., Characterization of SnO₂ – Varistors with Different Additives. Phys. Lett., 63, p. 1007-1079, 1993.
- [13] HUAMÁN F., REYES L., ESTRADA W., GUTARRA A.; Detección De Vapor de Etanol Por Modificación De La Conductividad Eléctrica Del Dióxido De Estaño. Tecnia, Vol. 8 N° 1, p. 77-83, 1998.
- [14] BROUSSOUS L., SANTILLI C. V., PULCINELLI S. H., AND CRAIEVICH A. F.; SAXS Study of Formation and Growth of Tin Oxide Nanoparticles in the Presence of Complexing Ligands. Phys. Chem. B, ASAP Article 10.1021/jp012700b S1089-5647(01)02700-6 Web Release Date: February 26, 2002.
- [15] RODRIGUEZ J. E., Síntesis de Polvos Cerámicos por el Método de Precipitación. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol 40, N° 3, p.173-183, 2001.
- [16] MATIJEVIC E., Preparation and Properties Of Uniform Size Colloids. Chem.Mater., vol. 5, N° 4, p. 412 – 426, 1993.
- [17] RODRIGUEZ J. E., CABALLERO A.C., VILLEGAS M., FERNANDEZ J. F., Controlled Precipitation Methods: Formation Mechanism of ZnO Nanoparticles. Journal Of European Ceramic Society. 21, p. 925-930, 2001.
- [18] VIDAL Alexis. Determinación de Compuestos intermediarios en el sistema Zn(CH₃OO)₂-NH₄OH-H₂O durante la síntesis de ZnO por el métodos de precipitación controlada (MPC). Trabajo de grado como requisito parcial para optar el titulo de Químico. Universidad del Cauca. p. 20-33, 2003.
- [19] JOLIVET J. P. , HENRY M. , LIVAGE J., Metal Oxide Chemistry and Synthesis, John Wiley and Sons. LTDA., England,2000.
- [20] PIERRE A., INTRODUCTION TO SOL-GEL PROCESING. Kluwer academic publishers, p. 26-27 31-33, 1998.
- [21] AVILA Humar, Síntesis y Caracterización de Polvos Cerámicos del Sistema Zn-Pr-Co Obtenidos por el Método de Co-Precipitación y Precursor Polimétrico. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el titulo de Químico. Universidad del Cauca. p. 20-33, 2003.

- [22] TEZAK B., Disc. Faraday Soc., 42, p. 175 – 186, 1996.
- [23] CRUZ Ana M., Obtención de Varistores del sistema cinc, Praseodimio, Cobalto. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. 2003.
- [24] CABRERA John. Síntesis y Caracterización de Oxido de Circonio. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. 2003.
- [25] ORTIZ A.; MENDOZA M.; RODRIGUEZ J. E., Naturaleza y Formación de Complejos Intermedios del Sistema $\text{SnCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, Materials Research, Vol. 4, N° 4, p. 265 – 272, 2001.
- [26] ARARAT C., MOSQUERA A., RODRIGUEZ J.E.; Uso del Método de Precipitación Controlada Para Obtener SnO_2 . Noticias Químicas, vol. 23. N° 76, p. 73, 2001.
- [27] ARARAT C., RODRIGUEZ J. E., VARELA J. A.; Uso de Métodos Químicos Para Obtener Polvos Cerámicos del Sistema $(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_2$ Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Aceptado para publicación 2005.
- [28] Palmas. Fedepalma. Cenipalma, vol 18, N° 1, p. 41-46, 1997.
- [29] www.cenipalma.org/index.php?idcategoria=455 (2004).
- [30] AUGUSTINE S. H., HAMIRIN KIFLI, HAZIMAH ABU. Palm oil as oleochemical raw materials proceedings of the World conference on oleochemicals into the 21st century, ed by T.H. APPLEWHITE, American Oil Chemists Society. p. 81-87, 2000.
- [31] www.fedepalma.org/pyr.htm#compo 2004.
- [32] LEDESMA Cristina, QUIÑONES Lucia. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Reacciones de esterificación con ácido oleico en presencia de catalizadores soportados tipo cobre níquel en óxidos de manganeso, lantano, zinc, silicio, y aluminio. Universidad del Cauca. 10-12 p, 2001.
- [33] STRATTA José. BIOCOMBUSTIBLES: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel. Agosto de 2000. <http://www.bcr.com.ar>

-
- [34] MORRISON R.; BOYD R.; QUIMICA ORGANICA, Quinta edición, ADDISON WESLEY LONGMAN DE MEXICO S.A., México. p. 867-869, 1998.
- [35] SERCHELI R., VARGAS r., SCHUCHARDT U., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. Journal of Brazilian Chemical Society, Vol 9, N° 1, p. 199 – 210, 1998.
- [36] HARD Harold. Química orgánica. Novena edición .McGRAW HILL., México, p. 301-304, 1995.
- [37] BOGAERTS Ludo. Esters: performance oleochemicals for food and industrials usage. proceedings of the World conference on oleochemicals into the 21st century, ed by T.H. APPLEWHITE, American Oil Chemists Society. p. 251-255, 2000.
- [38] AUGUSTINE R. L., Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist. Marcel Dekker, USA, p. 13-15, 1996.
- [39] VAN DILLEN A. TERORDE J.A.M., LENSVELD D., GEIS J., DE TONG K., synthesis of Supported Catalysts by Impregnation and Drying Using Aqueous Chelated Metal complex. Journal Of Catalysis N° 216, p. 257-264, 2003.
- [40] VICENTE G., MARTINEZ M., ARACIL J., Integrate Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts system. Bioresource Technology N° 92, p. 297-305. 2004.
- [41] STAVARACHE C., VINATORU M., NISHIMURA R., MAEDA Y., Fatty acids Methyl Esters From Vegetable Oil by Means of Ultrasonic Energy. Ultrasonics Sonochemistry (aceptado para publicación - 2004).
- [42] PETERSON G. R., CARRAH W. P., J. J.A. O. C. S., Vol 61,N°10, p. 1593-1597, 2001.
- [43] DIAZ I., MARQUEZ C., MOHINO F.; PEREZ J., Combined Alkyl and Sulfonic Acid Funcionaliation of MCM-41-TYPE Silica. Journal of Catalysis. N° 193, p.295-302, 2000.
- [44] SUPPES G., DASARI M., DOSKOCIL E., MANKIDY P., GOFF M. J., Transesterification Of Soybean Oil With Zeolite And Metal catalysts. Applied Catalysis, N° 257, p. 213-223, 2004.

-
- [45] MARTINEZ Carolina. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Alcoholisis del aceite de palma para la obtención de esteres. Universidad del Cauca, 2003.
- [46] KOSHI S., YASUSHI O., Low Temperature of Methane Over Pd/SnO₂ Catalyst. Applied Catalysis A: General 200, p. 211-217, 2000.
- [47] WANG S., MA X., YANG X., Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol Under SnO₂ / SiO₂ catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. N° 43, p. 4027-4030, 2004.
- [48] POUILLOUX Y., AUTIN F., BARRAULT J., Selective hydrogenation of Methyl Oleate Into Unsaturated Alcohols Relationships between Catalytic Proprieties and Composition of Cobalt-tin Catalysts. Catalysis Today N° 63, p. 87-100, 2000.
- [49] POUILLOUX Y., BARRAULT J., DE OLIVEIRA K., Selective Hydrogenation of Methyl Oleate Into Unsaturated Alcohols in the Presence of Cobalt-tin Catalysts over Zinc Oxide Catalysts. Journal of Catalysis, N° 204, p. 230-237, 2001.
- [50] TOBA M., KOPPÁNY Z., CHEAH K., Synthesis of Alcohols and Diols by Hydrogenation of Carboxylic Acids and Esters over Ru-Sn-Al₂O₃ Catalysts. Applied Catalysis A: General 189, p. 243-250, 1999.
- [51] MENDES M., SANTOS O. A., SILVA A. M., Hydrogenation of Oleic Acid over Ruthenium Catalysts. Applied Catalysis A: 217, p. 253-262, 2001.
- [52] VERDIER S., DIDILLON B., MORIN S., JUMAS J. C., Pd-Sn/ Al₂O₃ Catalysts from Colloidal Oxide Synthesis. Journal of Catalysis N° 218, p. 280-287, 2003.
- [53] LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C.; Sol – Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Prog. Solid St. Chem. Vol 18, p. 259 – 341, 1988.
- [54] SKOOG D. A., Principios de Análisis Instrumental, 5ª ed., McGraw-Hill, España, p. 592-597 867-870 2001.
- [55] SEVILLE J., TÜZÜN U., CLIFT R., Processing of Particulate Solids. Chapman & Hall. Gran Bretaña. 1997.
- [56] LEE B. I., POPE E. J., Chemical Processing of Ceramics. Marcel Dekker. USA, p.132-135, 1994.

- [57] HALLER G., New Catalytic Concepts From New Materials: Understanding catalysis From a Fundamental Perspectives Past, Present and Future. Journal of Catalysis. p. 12- 22, 2003.
- [58] GRUNGY P. J., JONESW G. A., Electron Microscopy in the Study of Materials, ED Edward Arnold, 1976.
- [59] HARRIS D., Análisis Químico Cuantitativo. Iberoamericana S.A., México. p.637- 653. 1992.
- [60] SKIRK R., SAWYER R., Composición y Análisis de Alimentos de Pearson. ed Continental, México, p. 697, 1987.
- [61] WEBB P., ORI C., Analytical Methods In Fine Particle Technology. Micrometrics Instruments Corp USA, p. 5-9, 1997.
- [62] GREENWOOD N. N., EARNSHAW A., Chemistry of the elements, Butterworth-Heinemann Ltd, 1995.
- [63] BAES C. F., MESMER R. E., The hydrolysis of cations, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [64] STUMM W., MORGAN J. J., Aquatic chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [65] JOLIVET J., Metal oxide chemistry and synthesis, John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- [66] NAKAMOTO K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc. 1962.
- [67] FARNER V: C., The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society 41 Queens Gate London SW7 5HR, 1974.

7. ANEXOS

7.1. Bandas e FTIR e los grupos funcionales

Bandas cm^{-1}	Asignación
3486 - 3300	ν_E O-H, Hidroxi
3200 - 3600	ν_E O-H Alcoholes
3197	ν_E O-H de H ₂ O
2000	Puente de hidrogeno
1715 - 1740	ν_E C=O Esteres
1640 - 1680	C=C
1640 -1625	δ H-O-H
1464	ν_E N-H – NH ₄ ⁺
1470 - 1350	ν_E C-H
1380- 1345	ν_m N-O de NO ₃ ⁻
1120-1160	ν_E O-S=O
1040-1060	ν_m S=O
1050 – 1300	ν_E C-O ester (dos bandas)
1050	C-O Alcoholes
980-950	ρ N-H de NH ₃
700-750	ν_m Sn-O-Sn
650	ν_E Sn-O-Sn
530	ν_E Sn-O y Sn-OH

7.2. Reporte de analisis de adsorción de N₂.

ASAP 2010 V4.02 E

Unit 1

Serial # 1

Page 17

Submitter: Carlos **Ni/SnO₂ 2%**

File Name: C:\USUARIOS\THIAGO\000-436.SMP

Started: 03/12/03 10:35:45 Analysis Adsorptive: N₂

Completed: 03/12/03 17:32:52 Analysis Bath: 77.35 K

Report Time: 18/12/03 00:09:25 Thermal Correction: No

Sample Weight: 1.2699 g Smoothed Pressures: No

Warm Freespace: 21.8929 cm³ Cold Freespace: 67.3040 cm³

Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area	
Single Point Surface Area at P/Po 0.20059857 :	19.4389 m ² /g
BET Surface Area:	19.9456 m ² /g
Langmuir Surface Area:	22.0717 m ² /g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter :	18.5801 m ² /g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	25.9134 m ² /g
Volume	
Single Point Total Pore Volume of pores less than 922.1662 Å Diameter at P/Po 0.97854562:	0.059388 cm ³ /g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.064908 cm ³ /g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.064704 cm ³ /g
Pore Size	
Average Pore Diameter (4V/A by BET):	119.0992 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter(4V/A):	139.7365 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A):	99.8773 Å

ASAP 2010 V4.02 E

Unit 1

Serial # 1

Page 17

Submitter: Carlos - **SnO₂**

File Name: C:\USUARIOS\THIAGO\000-437.SMP

Started: 04/12/03 07:36:04 Analysis Adsorptive: N₂

Completed: 04/12/03 14:13:07 Analysis Bath: 77.35 K

Report Time: 18/12/03 00:09:25 Thermal Correction: No

Sample Weight: 0.9127 g Smoothed Pressures: No

Warm Freespace: 16.9619 cm³ Cold Freespace: 52.7443 cm³

Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area	
Single Point Surface Area at P/Po 0.20059857 :	18.3081 m ² /g
BET Surface Area:	19.0709 m ² /g
Langmuir Surface Area:	20.1160 m ² /g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter :	20.0812 m ² /g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	27.3217 m ² /g
Volume	
Single Point Total Pore Volume of pores less than 922.1662 Å Diameter at P/Po 0.97854562:	0.066361 cm ³ /g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.073502 cm ³ /g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.071673 cm ³ /g
Pore Size	
Average Pore Diameter (4V/A by BET):	139.1885 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter(4V/A):	146.4092 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A):	104.9321 Å

ASAP 2010 V4.02 E

Unit 1

Serial # 1

Page 17

Submitter: Carlos - **Sn/SnO₂-2%**

File Name: C:\USUARIOS\THIAGO\000-435.SMP

Started: 02/12/03 07:50:13 Analysis Adsorptive: N₂

Completed: 02/12/03 15:00:12 Analysis Bath: 77.35 K

Report Time: 03/12/03 12:14:45 Thermal Correction: No

Sample Weight: 1.1238 g Smoothed Pressures: No

Warm Freespace: 19.5555 cm³ Cold Freespace: 60.9853 cm³

Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area	
Single Point Surface Area at P/Po 0.20059857 :	17.9904 m ² /g
BET Surface Area:	18.9300 m ² /g
Langmuir Surface Area:	20.3174 m ² /g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter :	18.8648 m ² /g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	28.0208 m ² /g
Volume	
Single Point Total Pore Volume of pores less than 922.1662 Å Diameter at P/Po 0.97854562:	0.067168 cm ³ /g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.072188 cm ³ /g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.072436 cm ³ /g
Pore Size	
Average Pore Diameter (4V/A by BET):	141.9289 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter(4V/A):	153.0642 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A):	103.4026 Å

ASAP 2010 V4.02 E

Unit 1

Serial # 1

Page 17

Submitter: Carlos **Sn-N-2-0,5 SnO₂**

File Name: C:\USUARIOS\THIAGO\000-438.SMP

Started: 06/12/03 04:24:41 Analysis Adsorptive: N₂

Completed: 06/12/03 11:01:04 Analysis Bath: 77.35 K

Report Time: 18/12/03 00:09:24 Thermal Correction: No

Sample Weight: 0.8154 g Smoothed Pressures: No

Warm Freespace: 19.4303 cm³ Cold Freespace: 60.9022 cm³

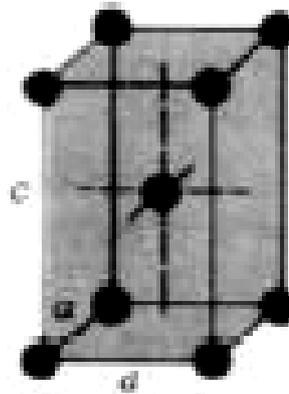
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area	
Single Point Surface Area at P/Po 0.20059857 :	19.5459 m ² /g
BET Surface Area:	20.2347 m ² /g
Langmuir Surface Area:	21.7836 m ² /g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter :	20.3917 m ² /g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	28.0727 m ² /g
Volume	
Single Point Total Pore Volume of pores less than 922.1662 Å Diameter at P/Po 0.97854562:	0.065626 cm ³ /g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.072790 cm ³ /g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.071001 cm ³ /g
Pore Size	
Average Pore Diameter (4V/A by BET):	129.7295 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter(4V/A):	142.7827 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A):	101.1670 Å

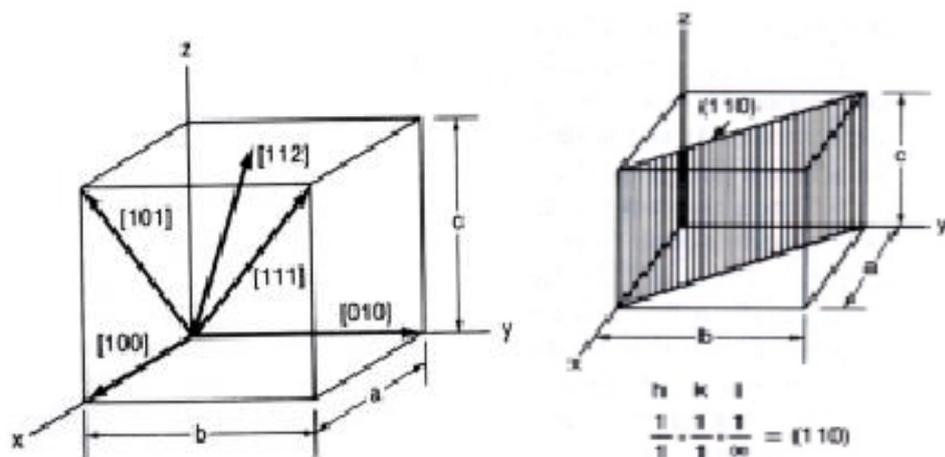
7.3. Calculo de parámetros de red a partir de los difractógramas.

Estructura *tipo rutilo*, TiO_2 La celda unidad es tetragonal, donde $a = b \neq c$,



Tetragonal

Sistema	Ejes	Angulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$
Triclinico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



A partir del valor de 2θ difracción de los planos de difracción (110) y (101), de calcularon los parámetros a y c por medio de la ecuación de Bragg, allí se obtiene d:

$$d_{(110)} = d_1 = \lambda/2 \sin\theta; \quad d_{(101)} = d_z = \lambda/2 \sin\theta$$

A partir de $d_{(110)} = d_1$, se determina a por medio de la siguiente ecuación:

$$a = b = d_1 \sqrt{2}$$

Para $d_{(101)} = d_z$, se determina c por medio de :

$$c = \sqrt{\frac{2d_1^2 d_z^2}{2d_1^2 - d_z^2}}$$

Por ultimo, el volumen de celda El volumen de celda esta dado por

$$V = a^2 \cdot c$$

7.4. Obtención de factor de corrección *F_c*.

	# Carb	gramos	mmol/ μ L ($\times 10^{-4}$)	%
metil estea	C18:0	0.05337	2	32.67
meti oleil	C18:1	0.049	1.823	29.99
metil palmil	C16:0	0.024	1.244	14.69
metil lauril	C14:0	0.037	1.52	22.65
		0.16337		100

	# Carbonos	Tiempo
metil estea	C18:0	6.383
meti oleil	C18:1	9.851
metil palmil	C16:0	13.659
metil lauril	C14:0	14.33

0.2 mL	mmol($\times 10^{-5}$)	A promedio	%	F.C.
metil estea	4	28272.5	25.43	1.179
meti oleil	3.646	44348	39.89	0.819
metil palmil	2.488	23129	20.8	1.09
metil lauril	3.04	15416	13.87	1.05
		111166		

0.4 mL	mmol($\times 10^{-5}$)	A promedio	%	F.C.
metil estea	8	48412.5	25.24	1.19
meti oleil	7.29	76103	39.67	0.82
metil palmil	4.976	40322.5	21.02	1.077
metil lauril	6.08	26973	14.06	1.045
		191811		

0.8 μ L	mmol($\times 10^{-4}$)	A promedio	%	F.C.
metil estea	1.46	102049	26.72	1.12
meti oleil	1.6	158275	41.43	0.8
metil palmil	0.995	76752	20.09	1.13
metil lauril	1.216	44887	11.75	1.25
		381963		

1.0 mL	mmol($\times 10^{-4}$)	A promedio	%	F.C.
metil estea	2	131562	26.06	1.15
meti oleil	1.823	203673	40.34	0.81
metil palmil	1.244	103534	20.51	1.1
metil lauril	1.52	66113	13.09	1.12
		504882		

2.0 mL	mmol(x10-5)	A promedio	%	F.C.
metil estea	4	282258	25.5	1.18
meti oleil	3.646	443770	40.11	0.81
metil palmil	2.488	226531	20.47	1.11
metil lauril	3.04	153852	13.9	1.06
		1106411		

	metil estea	meti oleil	metil palmil	metil lauril
	1.19	0.82	1.077	1.045
	1.179	0.819	1.09	1.05
	1.12	0.8	1.13	1.25
	1.15	0.81	1.1	1.12
	1.18	0.81	1.11	1.06
promedio	1.164	0.811	1.104	1.105

areas corregidas

	metil estea	meti oleil	metil palmil	metil lauril
0.2 μ L	32909.2	35966.2	25534.4	17034.68
0.4 μ L	51610.9	61719.5	44516	29805
0.8 μ L	118785	128361	84734.2	49600.1
1.0 μ L	153138.5	164975.1	114301.5	73054.9
2.0 μ L	328548.3	359897.5	250090.2	170006.5

ME	mmol(x10-4)	area corregida
0.2 μ L	0.4	32909.2
0.4 μ L	0.8	51610.9
0.8 μ L	1.46	118785
1.0 μ L	2	153138.5
2.0 μ L	4	328548.3
MO	mmol(x10-4)	area corregida
0.2 mL	0.3646	35966.2
0.4 mL	0.729	61719.5
0.8 mL	1.6	128361
1.0 mL	1.823	164975.1
2.0 mL	3.646	359897.5
MP	mmol(x10-4)	area corregida
0.2 mL	0.2488	25534.4
0.4 mL	0.4976	44516
0.8 mL	0.995	84734.2
1.0 mL	1.244	114301.5
2.0 mL	2.488	250090.2
ML	mmol(x10-4)	area corregida
0.2 mL	0.304	17034.68
0.4 mL	0.608	29805
0.8 mL	1.216	49600.1
1.0 mL	1.52	73054.9
2.0 mL	3.04	170006.5

