

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES

TESIS

“DISEÑO DE MATERIALES BIOPOLIMÉRICOS CON Ni Y Mo PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMBUSTIBLES”

Para obtener el grado de
Doctora en Ciencias en Materiales

Presenta
M.C. Diana Isela Sánchez Alvarado

Director de tesis
Dr. Ulises Páramo García

Co-director de tesis
Dr. Javier Guzmán Pantoja

Cd. Madero, Tamps; a **07 de Junio de 2018**

OFICIO No.: U3.084/18

AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

M.C. DIANA ISELA SÁNCHEZ ALVARADO
NO. DE CONTROL D02500660
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO:	DR. JAVIER GUZMÁN PANTOJA
VOCAL 1:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
VOCAL 2:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
VOCAL 3:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTOR DE TESIS:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. JAVIER GUZMÁN PANTOJA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“DISEÑO DE MATERIALES BIOPOLIMÉRICOS CON Ni y Mo PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMBUSTIBLES”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”™


DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

ÍNDICE

Contenido	Página
RESUMEN	
ABSTRACT	
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTO TEÓRICO	8
1.1. Electrohilado	8
1.2. Polímeros	12
1.3. Quitosano	12
1.3.1. Propiedades químicas del quitosano	14
1.3.2. Grado de N-acetilación	15
1.4. Polialcohol Vinílico	16
1.5. Materiales carbonosos (MC)	18
1.5.1. Formas estructurales de MC	18
1.5.2. Carbón Vítreo Reticulado (CVR)	22
1.6. El petróleo	24
1.6.1. Clasificación del petróleo	25
1.6.2. Refinación del petróleo	26
1.7. Emisiones del SO ₂	29
1.8. Compuestos derivados de la combustión de compuestos azufrados contenidos en diésel y gasolina..	30
1.8.1. Dióxido de azufre (SO ₂)	30
1.8.2. Trióxido de azufre (SO ₃)	30
1.9. Efectos de los compuestos derivados del azufre en la salud	30
1.10. Normatividad Mexicana e Internacional para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles	31

ÍNDICE

Contenido	Página
1.11.	Hidrotratamiento..... 32
1.12.	Procesos de Desulfuración..... 33
1.13.	Hidrodesulfuración (HDS)..... 34
1.14.	Alternativas para la reducción de azufre..... 34
1.15.	Desulfuración oxidativa (ODS)..... 35
	Bibliografía..... 37
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA..... 40
2.1.	Elaboración de la solución de quitosano (QS) al 4% y polialcohol vinílico (PVA) al 8%..... 42
2.2.	Obtención de fibras por la técnica de electrohilado..... 44
2.3.	Obtención de la solución y perlas en gel de QS al 2%..... 48
2.4.	Adsorción de iones metálicos sobre perlas de gel de quitosano (QS)..... 49
2.5.	Cinética de adsorción para Ni, Mo, NiMo..... 52
2.6.	Reacciones con molécula modelo..... 53
2.7.	Evaluación catalítica en reacciones de Desulfuración Oxidativa (ODS) con gasolina comercial..... 54
2.8.	Caracterización física..... 58
2.8.1.	Microscopía Óptica..... 58
2.8.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)..... 69
2.8.3.	Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)..... 61
2.9.	Análisis elementales..... 62
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 64
3.1.	Evaluación de parámetros de flujo, distancia y voltaje en la técnica de electrohilado por microscopía óptica 64
3.2.	Evaluación de QS/PVA en muestras recolectadas en carbón vítreo reticulado..... 75

3.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	76
3.4.	Viscosidad de la solución.....	84
3.5.	Efecto del pH sobre la sorción de iones metálicos Ni(II), Mo(VI) y Ni(II)/Mo(VI).....	88
3.6.	Modelos de Freundlich y Langmuir Ni (II) y Mo (VI).....	89
3.7.	Modelos de Freundlich y Langmuir mezclas Ni (II)/Mo(VI)	92
3.8.	Cinética de sorción de los iones metálicos Ni (II) y Mo (VI).....	95
3.9.	Cinética de sorción de modelos combinados de los iones metálicos Ni (II) y Mo (VI).....	97
3.10.	Reacciones con molécula modelo.....	98
3.11.	Evaluación Catalítica en reacciones de Desulfuración Oxidativa.....	99
3.11.1.	Metales con agente extractor.....	99
3.11.2.	Metales con agente oxidante y agente extractor	100
3.11.3.	Efecto del agente oxidante, agente extractor y metales...	101
3.11.4.	Efecto de la concentración del metal y el tiempo de reacción.....	102
3.11.5.	Efecto de la cantidad de perlas de quitosano y concentración de metal.....	100
	Bibliografía.....	102
CAPÍTULO 4	CONCLUSIONES.....	104

INDICE DE FIGURAS

Figura	Contenido	Página
1.1	Representación esquemática del sistema de electrohilado	8
1.2.	Fotografía de un menisco de alcohol polivinílico en solución acuosa, mostrando el cono de Taylor en la producción de la fibra por la técnica de electrohilado.....	8
1.3.	X) unidad estructural de quitosano, Y) unidad estructural de la quitina.....	11
1.4.	a) unidad estructural del poli (acetato de vinilo), b) unidad estructural del poli (alcohol vinílico).....	15
1.5.	Arreglo cristalino característico de materiales carbonosos de grafito	18
1.6.	Estructura del carbón vítreo.....	19
1.7.	Microscopía electrónica de barrido del CVR.....	21
1.8.	Carbón vítreo reticulado.....	22
1.9.	Esquema reaccional.....	27
1.10.	Reacción de una molécula modelo (4,6 DMDBT) en un solvente matriz (n-hexadecano).....	28
2.1.	Diagrama de flujo general de la metodología	32
2.2.	Solución de PVA y QS	39
2.3.	Diluciones de PVA y QS	34
2.4.	Equipo de electrohilado	36
2.5.	Sistema de condiciones de electrohilado en el cubreobjetos.....	36
	Diseños de base para el CVR a) base aluminio, b) CVR adherido a un alambre, c) y d) CVR adherido a un alambre de	
2.6.	cobre y fijado en base de acrílico.....	37
	a) Sistema de condiciones en el CVR, b) Formación del cono de	

2.7.	Taylor, c) y d) Fibras formadas en el CVR.....	38
2.8.	Obtención de la solución y esferas de QS al 2%.....	39
2.9.	Adsorción de metales en las esferas de quitosano (QS).....	41
2.10.	Cinética de adsorción para Ni, Mo y NiMo.....	42
2.11.	a) y b) Sistema de reacción para la Desulfuración oxidativa.....	43
	a) Reacción final, b) Muestras para análisis y c) Perlas	
2.12.	obtenidas de reacción.....	44
2.13.	a) y b) Microscopio óptico.....	45
	a) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600 F y b)	
2.14	Imagen de CVR en el MEB.....	47
2.15	Principales componentes y diseño de un equipo de (ICP-OES)...	48
2.16	a) y b) Equipo ICP-OES.....	49
2.17	Analizador MultiTek® de Antek.....	50
2.18	Unidad de muestra de frecuencia controlada.....	51
2.19	Muestreador de matriz múltiple.....	51
2.10	Líquido robótico.....	52
	Micrografías ópticas de fibras sintetizadas usando una solución	
3.1	de 2% en peso de QS y 8% en peso de PVA (resolución 40X)....	58
	Micrografías de fibras sintetizadas con diferentes	
	concentraciones de QS (% en peso) y PVA al 8% en peso: a)	
3.2.	0,5, b) 1 y c) 2 con 0,13 ml / h, 20 cm y 16 kV (resolución 40X)...	59
	Fibras electrohiladas en el soporte CVR: a) 0, b) 15, c) 30, d)	
3.3	60, e) 90 y f) 120 min.....	60
	Micrografía MEB de carbono vítreo reticulado utilizado como	
3.4.	material de soporte.....	62
3.5	Micrografía a 5000x de las fibras electrohiladas a 15 min	63
3.6.	Micrografía a 5000x de las fibras electrohiladas a 30 min.....	63
3.7.	Micrografía a 5000x de las fibras electrohiladas a 60 min.....	64
3.8.	Micrografía a 5000x de las fibras electrohiladas a 90 min	64
3.9	Micrografía a 5000x de las fibras electrohiladas a 120 min.....	65

	Histogramas de las nanofibras en el soporte de CVR: a) 15, b) 30, c) 60, d) 90 y e) 120 min.....	66
3.10		
3.11.	Caracterización MEB de nanofibras QS/PVA electrohiladas sobre CVR inmersas en solución de NaOH en etanol y agua durante 90 min lado “a”(resolución 5000 X).....	68
3.12.	Caracterización MEB de nanofibras QS/PVA electrohiladas sobre CVR inmersas en solución de NaOH en etanol y agua durante 90 min lado “b”(resolución 5000 X).....	68
3.13.	Variación de la viscosidad de la solución de PVA al 8% en peso y QS al 2% en peso.....	70
3.14.	Caracterización MEB de nanofibras electrohiladas en CVR (90 min), a) y b) vista en corte transversal; c) y d) vista superior.....	71
3.15.	Porcentaje de sorción del Mo a 200 ppm a valores de pH de 1, 3 y 5.....	73
3.16.	Isotermas de sorción de Ni y Mo A) Modelo Langmuir Ni, B) Modelo Langmuir Mo, C) Modelo Freundlich Ni y D) Freundlich Mo.....	74
3.17.	Isotermas de sorción de Ni y Mo A) Modelo Langmuir Ni, B) Modelo Freundlich Ni, C) Modelo Freundlich Mo.....	78
3.18.	Porcentajes de extracción de Ni (II), Mo (VI) y la mezcla Ni (II) / Mo (VI) a 200 PPM a pH=5.....	79
3.19.	Reacciones de esferas de quitosano a 2000 ppm de metales Ni, Mo y NiMo con Agente Extractor	80
3.20.	Reacciones de esferas de quitosano a 2000 ppm de metales Ni, Mo y NiMo con Agente Oxidante y Agente Extractor.....	81
3.21.	Efecto del Agente Oxidante, Agente Extractor y Metales.....	82
3.22	Efecto de la concentración del metal y el tiempo de reacción.....	83
3.23	Efecto de la cantidad de perlas de quitosano y concentración de metal.....	84

INDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Página
1.1.	Composición química aproximada en porcentaje (v/v)% en base seca del exoesqueleto de crustáceos	11
1.2.	Parámetros de la quitina y del quitosano	14
3.1.	Condiciones a evaluar en las soluciones.....	53
3.2.	Condiciones evaluadas para la solución 0.5% QS al 8% de PVA.	54
3.3.	Condiciones evaluadas para la solución 1% QS al 8% de PVA...	55
3.4.	Condiciones evaluadas para la solución 2% QS al 8% de PVA ...	56
3.5.	Diámetro de las fibras.....	67
3.6.	Diámetro de las fibras antes y después del tratamiento alcalino..	69
3.7.	Parámetros de equilibrio para sistemas simples.....	75
3.8.	Parámetros de equilibrio para sistemas combinados Ni(II)/Mo(VI).....	77

RESUMEN

En este trabajo se prepararon soluciones de quitosano (QS) de cáscara de cangrejo, marca Sigma Aldrich, con un grado de desacetilación del 85% y 15% de quitina, al 4% de ácido acético. La concentración de quitosano se varió al 0.5%, 1%, 2% y 3%, manteniendo la concentración de Polialcohol Vinílico (PVA) al 8%, la evaluación de las condiciones de electrohilado como distancia de la jeringa y el colector, flujo de la solución y voltaje, se caracterizaron por microscopía óptica, obteniéndose como mejor resultado al utilizar la solución al 2% de QS y 8% de PVA, a las condiciones de 16 Kv de voltaje aplicado, 20 cm distancia de la jeringa al colector y un flujo de 0.13 ml/h, donde se observaron fibras uniformes. Se realizó un estudio de Reología para obtener la viscosidad de la solución donde se observó un decremento de viscosidad conforme pasan las semanas debido a una degradación de la solución. Posteriormente se realizó el hilado en un soporte de carbón vítreo reticulado a tiempos de 15 min, 30 min, 60 min, 90 min y 120 min, y su caracterización por microscopía electrónica de barrido, encontrando diámetros del orden de 132 y 212 nm, conforme pasa el tiempo la cantidad de fibras aumenta y se obtiene una formación definida. Para obtener nanofibras de quitosano con morfología estabilizada es necesario eliminar la mayor parte del PVA con un tratamiento en solución de NaOH en etanol y agua, lo cual a su vez provocó un cambio en la morfología de la fibra y una disminución en el diámetro (117 ± 9 nm).

Para la formación de esferas de QS se preparó una solución de 2% QS y mediante una bomba de aguja y con un flujo de 20 ml/h en una solución de NaOH para coagularlas. Para conocer la capacidad de adsorción se preparó una solución de metales de Ni y Mo a 200 PPM a pH de 1,3 y 5, caracterizándose por emisión de plasma obteniéndose una mayor adsorción de metales a pH 5. Posteriormente se hicieron concentraciones de metales de 50, 200, 300, 500, 1000 y 2000 ppm, donde se encontró que el Mo presentó una mayor capacidad de sorción y un porcentaje de extracción de 68.92 %, ajustándose de forma más precisa al modelo de Freundlich.

En cuanto a las reacciones de desulfuración oxidativa fue necesario tener un agente oxidante y un agente extractante para llevar a cabo la reacción. El quitosano debido a que es un material con buenas propiedades como adsorbente permitió obtener excelentes resultados para la remoción de azufre, sin embargo, de acuerdo a los experimentos realizados se presentaron mejores resultados al incrementar la concentración de metales y la cantidad de perlas, teniendo como resultado final una remoción de azufre del 42 %.

ABSTRACT

In this work solutions of crab shell chitosan (QS), Sigma Aldrich brand, with a degree of deacetylation of 85% and 15% chitin, to 4% acetic acid were prepared. The concentration of chitosan was varied to 0.5%, 1%, 2% and 3%, maintaining the concentration of Vinyl Polyalcohol (PVA) at 8%, the evaluation of the electrospinning conditions as distance from the syringe and the collector, flow of The solution and voltage were characterized by optical microscopy, obtaining the best result when using the solution at 2% QS and 8% PVA, at the conditions of 16 Kv applied voltage, 20 cm distance from the syringe to the collector and a flow of 0.13 ml / h, where uniform fibers were observed. A Rheology study was carried out to obtain the viscosity of the solution where a decrease in viscosity was observed as the weeks passed due to a degradation of the solution. Subsequently, the spinning was carried out on a reticulated vitreous carbon support at times of 15 min, 30 min, 60 min, 90 min and 120 min, and its characterization by scanning electron microscopy, finding diameters of the order of 132 and 212 nm, according to the time passes the amount of fibers increases and a defined formation is obtained. In order to obtain chitosan nanofibers with stabilized morphology it is necessary to eliminate most of the PVA with a treatment in NaOH solution in ethanol and water, which in turn caused a change in the morphology of the fiber and a decrease in diameter (117 ± 9 nm).

For the formation of QS spheres a solution of 2% QS was prepared and by means of a needle pump and with a flow of 20 ml / h in a solution of NaOH to coagulate them. In order to know the adsorption capacity, a solution of Ni and Mo metals was prepared at 200 PPM at pH 1.3 and 5, characterized by emission of plasma, obtaining a greater adsorption of metals at pH 5. Subsequently, concentrations of metals of 50, 200, 300, 500, 1000 and 2000 ppm, where Mo was found to have a higher sorption capacity and an extraction percentage of 68.92%, adjusting more precisely to the Freundlich model.

As for the oxidative desulfurization reactions, it was necessary to have an oxidizing agent and an extractant to carry out the reaction. The chitosan because it is a material with good properties as adsorbent allowed to obtain excellent results for the removal of sulfur, however, according to the experiments carried out, better results were obtained by increasing the concentration of metals and the amount of pearls, having as final result a sulfur removal of 42%.

ABSTRACT

In this work solutions of crab shell chitosan (QS), Sigma Aldrich brand, with a degree of deacetylation of 85% and 15% chitin, to 4% acetic acid were prepared. The concentration of chitosan was varied to 0.5%, 1%, 2% and 3%, maintaining the concentration of Vinyl Polyalcohol (PVA) at 8%, the evaluation of the electrospinning conditions as distance from the syringe and the collector, flow of The solution and voltage were characterized by optical microscopy, obtaining the best result when using the solution at 2% QS and 8% PVA, at the conditions of 16 Kv applied voltage, 20 cm distance from the syringe to the collector and a flow of 0.13 ml / h, where uniform fibers were observed. A Rheology study was carried out to obtain the viscosity of the solution where a decrease in viscosity was observed as the weeks passed due to a degradation of the solution. Subsequently, the spinning was carried out on a reticulated vitreous carbon support at times of 15 min, 30 min, 60 min, 90 min and 120 min, and its characterization by scanning electron microscopy, finding diameters of the order of 132 and 212 nm, according to the time passes the amount of fibers increases and a defined formation is obtained. In order to obtain chitosan nanofibers with stabilized morphology it is necessary to eliminate most of the PVA with a treatment in NaOH solution in ethanol and water, which in turn caused a change in the morphology of the fiber and a decrease in diameter (117 ± 9 nm).

For the formation of QS spheres a solution of 2% QS was prepared and by means of a needle pump and with a flow of 20 ml / h in a solution of NaOH to coagulate them. In order to know the adsorption capacity, a solution of Ni and Mo metals was prepared at 200 PPM at pH 1.3 and 5, characterized by emission of plasma, obtaining a greater adsorption of metals at pH 5. Subsequently, concentrations of metals of 50, 200, 300, 500, 1000 and 2000 ppm, where Mo was found to have a higher sorption capacity and an extraction percentage of 68.92%, adjusting more precisely to the Freundlich model.

As for the oxidative desulfurization reactions, it was necessary to have an oxidizing agent and an extractant to carry out the reaction. The chitosan because it is a material with good properties as adsorbent allowed to obtain excellent results for the removal of sulfur, however, according to the experiments carried out, better results were obtained by increasing the concentration of metals and the amount of pearls, having as final result a sulfur removal of 42%.

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de azufre a la atmósfera contribuyen a la generación de lluvia ácida, ozono y smog. Reducir el contenido de azufre en los combustibles permite disminuir las emisiones de compuestos contaminantes como dióxido de azufre (SO₂) y sulfatos. Mientras menor sea el contenido de azufre, el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales. Los principales efectos en la salud asociados a exposición a altas concentraciones de SO_x incluyen irritación de las vías respiratorias, bronco-constricción (sensación de falta de aire o de pecho apretado), bronquitis obstructiva y agravamiento de enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

Actualmente la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 restringe el contenido de azufre a partir del 2009 en el diesel a 15 ppm y en gasolina un contenido promedio de 30 ppm y un máximo de 80 ppm ^[1]. Debido a esto, la eliminación de azufre del combustible todavía representa un importante desafío económico y operacional para la refinación del petróleo en la industria ^[2].

La producción de biomateriales es de gran interés en la actualidad debido a la creciente demanda de materiales más eficientes que puedan ser utilizados en diversas aplicaciones.

El quitosano (QS) nombre dado a la quitina desacetilada, es un polisacárido, natural, biodegradable y no tóxico que se obtiene principalmente de la parte externa de crustáceos tales como cangrejos y camarones ^[3]. Se menciona como otras fuentes de quitosano a los insectos, nemátodos y la pared celular de algunos hongos ^[4]. El QS ha atraído recientemente un interés creciente en los aspectos de investigación y desarrollo. Comercialmente el uso del quitosano ha abarcado diferentes industrias: médica, farmacéutica, biotecnológica, cosmetológica, alimentaria y agrícola.

El PVA es un material sintético no tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable, que ofrece buena resistencia límite a la tensión, flexibilidad y propiedades de barrera al oxígeno y aroma [5]. Como un tema de gran interés, el PVA ha sido usado extensamente en la biomedicina y con fines bioquímicos. Entre las técnicas de procesamiento de crecimiento, el electrohilado es la técnica más eficaz para la preparación de diversos tipos de nanofibras porque puede producir nanofibras relativamente consistentes con diámetros requeridos que van desde unos pocos nanómetros hasta unos pocos cientos de nanómetros [6].

En años recientes, la mezcla de polímeros se ha hecho uno de los métodos eficaces para proveer nuevos materiales poliméricos deseables para usos prácticos. El polímero quitosano-PVA ha sido usado en la eliminación de iones plomo de solución acuosa [6]. Se ha reportado que el quitosano mezclado con PVA, tiene buenas propiedades mecánicas y químicas [7]. La mezcla de Quitosano / poli (alcohol vinílico) (PVA) en solución acuosa de ácido acético al 2%, son completamente miscibles. La razón es debido a las fuertes interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno entre las moléculas quitosano y PVA [8].

En la actualidad el proceso más utilizado para disminuir el contenido de azufre en los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), pero requiere una mayor actividad de los catalizadores, aumento en los tiempos de residencia y condiciones severas de operación, como por ejemplo temperaturas arriba de 350°C y presiones de 100 bar para eliminar cantidades considerables de azufre.

Otros procesos han sido estudiados con el fin de eliminar estos compuestos. Entre estas opciones, la desulfuración oxidativa (ODS) es una alternativa atractiva posterior al proceso de HDS. La ODS tiene una importante ventaja sobre la HDS, ya que los compuestos de azufre que son los más difíciles de eliminar por HDS son los más reactivos en ODS [9].

La ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, dado que opera a condiciones suaves de temperatura (menor a 100 °C) y presión (atmosférica), y no requiere del consumo de hidrógeno. Sin embargo, lo que pretende la ODS no es reemplazar a la HDS, sino más bien ser un proceso posterior, ya que los compuestos DBT (Dibenzotiofeno), 4-MDBT (4-Metil Dibenzotiofeno) y 4,6-DMDBT (4,6 Dimetil Dibenzotiofeno), que son los más refractarios de la HDS, son los más reactivos en la ODS ^[9], de tal manera que en conjunto, ambos procesos lograrían una disminución importante de compuestos organoazufrados de los combustibles.

En el presente trabajo se desarrollaron materiales poliméricos quitosano (QS) y Alcohol polivinílico (PVA) mediante el método del electrohilado, además de la preparación de perlas en gel de quitosano para aplicarse en reacciones de Desulfuración Oxidativa.

Este trabajo comprende 4 capítulos distribuidos de la siguiente manera: Capítulo I Fundamento Teórico, Capítulo II Metodología, Capítulo III Resultados y Capítulo IV Conclusiones, además de una sección de anexos.

❖ JUSTIFICACIÓN:

El electrohilado es una técnica muy utilizada en la actualidad, debido a su alcance en la tecnología de desarrollo de fibras con diámetros muy pequeños.

La mezcla de quitosano (QS) y Alcohol polivinílico (PVA) es compatible y soluble en agua. Además, al agregar un polímero que se electrohila con facilidad, el PVA aporta masa para formar fibras en el proceso de electrohilado.

La norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 indica un máximo de 80 ppm de azufre en gasolina ^[1]. Para llegar a esta concentración se requieren de catalizadores que eliminen compuestos azufrados tales como el dibenzotiofeno, 4-MDBT y 4,6 dimetil-dibenzotiofeno.

Una alternativa viable es el desarrollo de materiales biopoliméricos modificados con metales de Ni y Mo el cual permitirá utilizarlos para el proceso de desulfuración oxidativa de combustibles.

La presente investigación comprenderá el diseño de materiales biopoliméricos Quitosano/ Alcohol Polivinílico. Se desarrollaron materiales biopoliméricos a 0.5%, 1%, 2% y 3% de quitosano con 8% de alcohol polivinílico utilizando el método de electrohilado.

De igual manera se desarrollaron esferas de quitosano al 2% y se incorporaron metales de Ni y Mo para aplicarlos en el proceso de desulfuración oxidativa de combustibles.

❖ **HIPÓTESIS:**

El desarrollo de materiales biopoliméricos modificados con metales de Ni y Mo permitirá utilizarlos para el proceso de desulfuración oxidativa de combustibles.

❖ **OBJETIVOS:**

• **Objetivo General:**

Diseñar materiales de quitosano modificados con Ni y Mo para el estudio del proceso de desulfuración oxidativa de combustibles.

• **Objetivos Específicos:**

- ✓ Desarrollar y caracterizar fibras base Quitosano mediante la técnica de electrohilado.
 - ✓ Desarrollar y caracterizar esferas de Quitosano.
-
-

-
-
- ✓ Estudiar la incorporación de Níquel y/o Molibdeno en las esferas de Quitosano.
 - ✓ Determinar la eficiencia del proceso de desulfuración en molécula modelo utilizando materiales biopoliméricos.

Bibliografía

1. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana, NOM- NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, publicado el 30 de enero 2006. 64
2. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean Gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today* 2003;86:211–63.
3. Sandford, P.A., Hitchings, G.P. 1987. Chitosan – a natural, cationic biopolymer: Commercial applications. In: Yalpm (Ed.), *Industrial Polysaccharides Genetic Engineering, Structure/Property Relations and Applications*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, pp. 363-376.
4. Freepons, D. 1991. Chitosan, Does it have a place in agriculture? *Proc. Plant Growth Regulators Soc. Amer.* 11-19.
5. Zheng H, Du Y, Yu J, Huang R, Zhang L, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 2558 (2001)
6. K. Paipitaka,b *, T. Pornprac, P. Mongkontalangc, W. Techitdheera c, W. Pecharapaa,b Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning, *Procedia Engineering* 8 (2011) 101–105.
7. Ngah W.W.S., Endud C.S., Mayanar R., *React. Funct. Polym.*, 50(2), 181-190 (2002).
8. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C H.M.P. Naveen Kumar, M.N. Prabhakar, C. Venkata Prasad, K. Madhusudhan Rao, T.V. Ashok Kumar Reddy, K. Chowdoji Rao, M.C.S. Subha.

9. Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Quian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. y Kabe, T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy y Fuels*, Vol. 14, No.6 (2000) pp.1232-1239.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Electrohilado.

La técnica de electrohilado es un método eficiente para la fabricación de micro y nanofibras. Las nanofibras poseen gran relación área/volumen, porosidad y poros de muy pequeño diámetro, propiedades que las hacen atractivas para aplicaciones biomédicas: prótesis, liberación de drogas, etc ^[1-3]. Esta técnica depende de múltiples parámetros tanto operativos (voltaje aplicado, temperatura, flujo) como intrínsecos del sistema a electrohilar (peso molecular, concentración, viscosidad, tensión superficial, conductividad eléctrica, etc).

El proceso de electrohilado utiliza fuerzas electrostáticas para generar fibras poliméricas. Al aplicar un campo electrostático de alto voltaje, las gotas de polímero son sometidas a una inestabilidad, formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la gota de solución polimérica. Una serie de parámetros deben ser optimizados con el fin de generar fibras en lugar de gotas.

El equipo típico de electrohilado consiste en un tubo capilar o aguja, a través del cual el líquido es sometido a un campo de alto voltaje con polaridad positiva o negativa por una fuente de alto voltaje y un colector conectado a tierra, el cual se muestra en la figura 1.1. Por medio de una bomba inyectora la solución polimérica se hace pasar a través del capilar formando una gota colgante en la punta. Un electrodo de la fuente de alto voltaje es conectado a la aguja o capilar. Al aplicar el alto voltaje la solución se carga, lo que provoca un aumento de la intensidad del campo eléctrico por lo que las fuerzas de repulsión entre las cargas iguales presentes en el líquido y las fuerzas de atracción entre las cargas opuestas del líquido y el colector, generen fuerzas de tensión sobre el líquido, alargando la caída de la gota colgante en la punta del capilar. La intensidad del campo eléctrico se incrementa hasta que alcance el equilibrio entre las fuerzas electrostáticas, lo que provoca un valor de la tensión

superficial en el líquido que conduce a la formación del cono de Taylor, el cual se puede observar en la figura 1.2. Si el voltaje aplicado se continúa incrementando producirá un flujo en forma de chorro acelerado desde el vértice del cono hacia el colector, que está conectado a tierra. Mientras que el chorro de la fibra es dirigido hacia el colector se somete a una estabilidad en la solución polimérica, lo que aumenta el tiempo de tránsito en la longitud del camino al colector y ayuda en el adelgazamiento de las fibras y a la evaporación de los disolventes. Yarin ha sugerido que esta inestabilidad se debe a la repulsión entre las cargas que se encuentran en la solución polimérica ^[4].

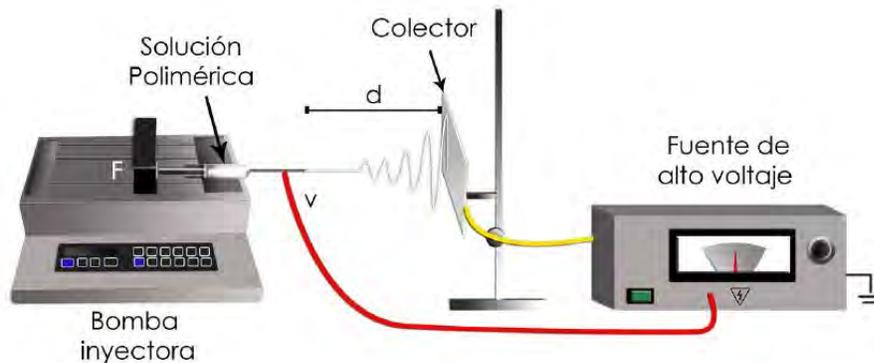


Figura 1.1 Representación esquemática del sistema de electrohilado.

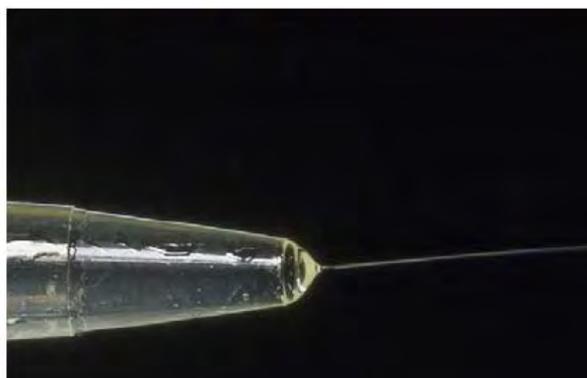


Figura 1.2 Fotografía de un menisco de alcohol polivinílico en solución acuosa, mostrando el cono de Taylor en la producción de la fibra por la técnica de electrohilado ^[5].

Las fibras poliméricas se depositan en un colector conectado a tierra. Dependiendo de la aplicación pueden ser utilizadas diversas configuraciones de colectores, incluyendo una placa fija, carrete con movimiento, etc.

Durante el proceso de electrohilado hay factores que influyen notablemente en la morfología de las fibras obtenidas, como son:

I. Parámetros de procesamiento.

- a) Voltaje aplicado: La intensidad del voltaje aplicado permite controlar la formación de fibras con diámetros desde nanómetros hasta micras, ya que el incremento del voltaje altera la forma del cono de Taylor y modifica el chorro que sale de la aguja, lo que puede generar fibras con defectos. A mayor voltaje se forman fibras de menor diámetro, pero éstas pueden tener diámetros diferentes entre sí.
- b) Velocidad de flujo: La velocidad a la que se inyecta la solución polimérica puede influir en la porosidad y forma de las fibras, a mayor flujo se empiezan a generar defectos, debido a que el disolvente no se evapora completamente antes de que las fibras lleguen al colector.
- c) Distancia aguja-colector. Es un parámetro de gran importancia, ya que puede hacer la diferencia entre el electrohilado y electro-atomizado, es decir, durante el proceso se pueden obtener fibras o esferas poliméricas. Además, este parámetro tiene gran influencia en la morfología de las fibras obtenidas. Las fibras tienen diámetros con diferencia de hasta 2 órdenes de magnitud; en general, el diámetro disminuye al incrementarse la distancia.
- d) Tipo de colector: El colector tiene la función de sustrato conductor donde las fibras son depositadas. Generalmente se utilizan láminas de aluminio como colectores, pero debido a la dificultad de despegar las fibras colectadas o a la

necesidad de obtener fibras alineadas para su aplicación, se han utilizado otro tipo de colectores como papel conductor, barras o ruedas rotatorias, tela conductora, entre otros.

II. Parámetros de la solución.

- a) Tipo de disolvente: El disolvente, o mezcla de disolventes, debe ser afín al polímero, es decir, tener un parámetro de solubilidad cercano al polímero, de manera que permita formar una solución homogénea, lo cual es indispensable para obtener fibras de alta calidad.
- b) Concentración de polímero: la solución debe tener la concentración suficiente para que se logren anudar las cadenas poliméricas, sin estar demasiado diluida o concentrada, ya que una solución muy diluida formará gotas y si está muy concentrada su alta viscosidad ocasionará dificultades para inyectarla y mantener el flujo constante.
- c) Volatilidad del disolvente: Se debe emplear un disolvente volátil, ya que se requiere que se evapore durante el trayecto entre la aguja y el colector; a mayor volatilidad, las fibras pueden presentar microtextura (poros en su superficie).
- d) Conductividad de la solución: Las soluciones con alta conductividad tienen mayor capacidad de transporte de carga. El diámetro de las fibras poliméricas está inversamente relacionado con la conductividad de la solución, y puede tener una amplia distribución de diámetros ^[6].

III. Parámetros Ambientales.

- a) Temperatura y humedad. Son factores ambientales que tienen influencia en la morfología de las nanofibras obtenidas, pueden ocasionar defectos en éstas, e incluso afectar la capacidad de electrohilado de las soluciones cuando las condiciones se modifican de forma radical.
-
-

La variación en los parámetros antes mencionados puede ser determinante y ocasionar la presencia de imperfecciones o diámetros no homogéneos en las fibras, por lo que es importante su optimización para poder electrohilar la solución del polímero con la cual se va a trabajar [7].

1.2. Polímeros.

La palabra polímero es derivada del griego *poly* y *meros*, que significa muchos y partes, respectivamente [8]. Son una clase de moléculas caracterizadas por sus altos pesos moleculares y por la presencia de unidades estructurales simples que se repiten, denominadas monómeros. En muchos casos, especialmente para polímeros sintéticos, se denomina polímero si la adición o eliminación de una o pocas unidades tiene un efecto insignificante en las propiedades moleculares [9]. Por su gran tamaño, los polímeros son frecuentemente conocidos como macromoléculas [10].

Los polímeros se encuentran presentes en la materia vegetal, animal y mineral, también los podemos encontrar en el cuerpo humano como en el cabello, uñas, tendones y músculos, así mismo, existen objetos hechos en su totalidad o parcialmente de algún polímero como la ropa, zapatos, lentes, computadoras, partes de automóvil, aviones, barcos, etc. Actualmente, la ciencia de los polímeros está basada en la investigación, pero inicialmente el desarrollo en la tecnología polimérica fue empírico debido a la carencia de conocimientos en esta área [8].

1.3. Quitosano.

En la naturaleza existen varios polímeros muy importantes, ya sea por abundancia, fácil acceso o variedad de usos. En ella se puede encontrar tanto a la celulosa como la quitina.

La quitina es el componente mayoritario del exoesqueleto de los invertebrados y de las paredes celulares de los hongos, los cuales, a pesar de tener una corta vida, tienen una gran capacidad de regeneración, pudiendo producir grandes cantidades de

biomasa. Constituye un precursor de un sin número de derivados. Su fórmula es beta (1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa (figura 1.3).

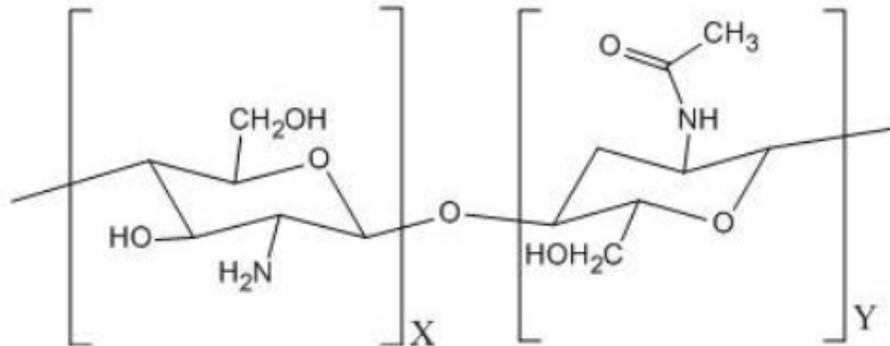


Figura 1.3 X) unidad estructural de quitosano, Y) unidad estructural de la quitina

El término quitosano fue determinado por Hoppe-Seyler en 1894, basándose en los estudios de Rouget en 1859 quien encontró que si la quitina es tratada con un álcali caliente genera un producto soluble en ácidos orgánicos.

El quitosano es un biopolímero derivado de la quitina, que es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza ^[11], obtenida frecuentemente a partir del exoesqueleto de los crustáceos. Tiene una cadena más corta que la quitina original, alrededor de 25-30 unidades de glucosamina. Posee propiedades muy útiles como biocompatibilidad, biodegradabilidad, actividad antimicrobiana, etc., pero la producción de nanofibras de este polímero es muy complicada debido a su insolubilidad en solventes orgánicos, carácter iónico en solución y la formación de redes tridimensionales por fuertes enlaces de hidrógeno ^[12].

El quitosano se puede procesar de muchas maneras como fibras, películas, recubrimientos, perlas, polvo, solución y membranas.

Las aplicaciones más comunes son:

-
-
- Farmacia: como biomaterial para tratar heridas y quemaduras o como una matriz para la liberación controlada de fármacos.
 - Agricultura: protección de plantas contra plagas o enfermedades y favorecer el crecimiento de microorganismos
 - Cosméticos: por su interacción con superficies biológicas con cargas negativas como la piel y el cabello.
 - Tratamiento de agua: como agente floculante y para adsorber materiales con cargas.

1.3.1. Propiedades químicas del quitosano.

Las propiedades del quitosano son muy similares a la celulosa, tanto en su estructura química como en su actividad. Debido a la presencia de grupos amino en la cadena polimérica, el quitosano es un material muy versátil. Tiene la capacidad de realizar modificaciones, como reacción con enzimas y obtención de películas biodegradables.

Debido a la presencia grupos amino libres tienen la propiedad de protonarse y por lo tanto ser soluble en medio ácido, aumentando así su reactividad. Además, el quitosano tiene la propiedad de formar un gel y tiene alta capacidad de adsorción. Así mismo es biodegradable y posee poder bacteriostático, inhibiendo el crecimiento microbiano con la gran importancia de poder formar películas comestibles.

En la Tabla 1.1 se muestran los porcentajes de proteínas, cenizas, lípidos y quitina presentes en algunas especies de crustáceos estudiados ^[13].

Tabla 1.1 Composición química aproximada en porcentaje (v/v)% en base seca del exoesqueleto de crustáceos.

Fuente de quitina		Proteína	Quitina	Ceniza	Lípidos
Cangrejo	<i>Collinectes sapidus</i>	25.1	13.5	58.6	2.1
	<i>Chionoecetes opilio</i>	29.2	26.6	40.6	1.3
	<i>Paralithodes camtschaticus</i>	22.0	31.0	46.0	1.0
Camarón	<i>Pandalus borealis</i>	41.9	17.0	34.2	5.2
	<i>Cragon cragon</i>	40.6	17.8	27.5	9.9
	<i>Penaeus monodon</i>	47.4	40.4	23.0	1.3
Langosta	<i>Procamborus clarkii</i>	29.8	13.2	46.6	5.6
Krill	<i>Euphausia superba</i>	41.0	24.0	23.0	11.6
Gamba		61.6	33.0	29.4	1.4

1.3.2. Grado de N-acetilación

El grado de acetilación es uno de los parámetros estructurales más importantes de la quitina y del quitosano. La quitina pura (100% acetilada) y del quitosano (100% desacetilado) son productos que apenas se presentan como tales. Es por ello frecuentemente referirse a la quitina como producto en el que la mayoría de los grupos amino están libres. Se ha señalado que el quitosano comercialmente disponible contiene un 15-20% de grupos acetilados^[14].

Por la gran diferencia de propiedades entre los grupos aminos y acetamido, el grado de acetilación de éstos polímeros puede ser determinado a través de una gran variedad de métodos químicos y físicos (titrimetría, espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, termogravimetría, etc.).

La tabla 1.2 contiene algunas características de la quitina y del quitosano ^[15].

Tabla 1.2. Parámetros de la quitina y del quitosano

PARÁMETRO	QUITINA	QUITOSANO
Peso molecular	203.1925 g/gmol	
Producto natural	10^6	
Producto comercial	$3-5 \times 10^5$	$1-3 \times 10^5$
Grado de desacetilación (%)	10	80-90
Contenido de nitrógeno (%)	6-7	7-8, 4
Contenido de humedad (%)	2-10	2-10

1.4. Polialcohol Vinílico (PVA).

El polialcohol vinílico proviene de la hidrólisis del poli(acetato de vinilo), por lo que éste puede estar completa o parcialmente hidrolizado. La fabricación del PVA se efectúa en 2 procesos principales, el primero es la síntesis de poli (acetato de vinilo) y el segundo como la hidrólisis de éste.

La producción del PVA se realiza generalmente por la transesterificación del poli(acetato de vinilo), donde se agrega una pequeña porción de catalizador ácido o básico para promover la ruptura del éster.

El PVA es soluble en solventes muy polares tales como el agua, dimetilsulfóxido, acetamida, glicoles y dimetilformamida. La solubilidad del agua está en función del grado de hidrólisis. Mientras que el PVA completamente hidrolizado es solo soluble en agua caliente en ebullición, el PVA con un porcentaje de 70% a 80% son solubles en agua en condiciones ambientales.

En la figura 1.4 se muestra la estructura del poli(acetato de vinilo) y del poli(alcohol vinílico).

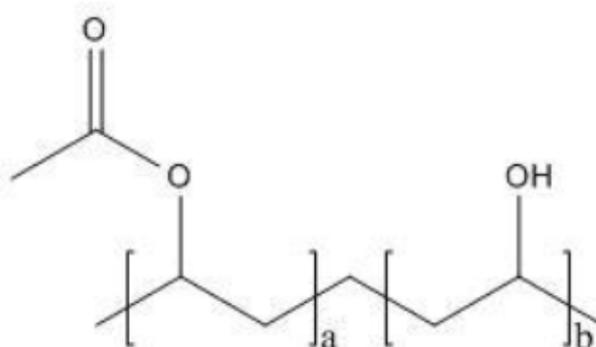


Figura 1.4 a) unidad estructural del poli (acetato de vinilo), b) unidad estructural del poli (alcohol vinílico)

El PVA tiene excelentes propiedades para formar películas, como emulsionante y como adhesivo. También es resistente al aceite, grasas y disolventes. Es inodoro y no tóxico.

El PVA es soluble en agua. Se disuelve lentamente en agua fría, pero lo hace más rápidamente a temperaturas elevadas, y puede normalmente disolverse a más de 90°C.

El PVA es la materia prima para sintetizar otros polímeros como:

- Nitrato de polivinilo (PVN): Se trata de un éster del ácido nítrico y el alcohol de polivinilo. El nitrato de vinilo se puede utilizar en algunos propulsores y explosivos moldeables.

- Polivinil acetales: los poli(acetales de vinilo) se preparan por reacción de aldehídos

con el PVA. El polivinil butiral (PVB) y polivinil formal (PVF) son ejemplos de esta familia de polímeros. Se preparan a partir de PVA, por reacción con butiraldehído y el formaldehído, respectivamente. La preparación de butiral de polivinilo es el mayor uso del PVA en los EE.UU. y Europa Occidental. El polímero más importante, por mucho, de entre ellos es el poli (vinil butiral), que se usa como capa plástica intermedia para los vidrios de seguridad de aviones y automóviles. El poli (vinil formal) se utiliza en esmaltes para recubrimientos de cables eléctricos y en tanques de gasolina de auto-sellado ^[16].

1.5. Materiales carbonosos (MC).

Los materiales carbonosos son aquellos que constan esencialmente de elemento de carbono, a niveles de más del 99% y se pueden encontrar en la naturaleza o elaborados sintéticamente ^[15-17].

Los materiales carbonosos sintéticos son obtenibles industrialmente o en el laboratorio, fabricados mediante el uso de materias primas tales como coques, carboncillos, resinas, alquitranes y gases orgánicos que son predominantemente materiales poligranulares, compuestos de partículas, fibras y aglutinantes de origen orgánico ^[17, 19, 20]. Algunos de ellos, sin embargo, se preparan por métodos adecuados, producen materiales monolíticos que tienen características tales como, por ejemplo, el carbón vítreo monolítico y diamante sintético.

Las diferentes estructuras cristalinas y las diversas formas geométricas que se pueden obtener del material carbonoso hacen que estos materiales tan versátiles, la adquisición de propiedades diferentes, dependiendo de la naturaleza de la estructura obtenida, lo que permite aplicaciones en los campos de acero, eléctrica, nuclear, espacio, aeronáutica, química, medicina, etc.

1.5.1. Formas estructurales de MC

Los materiales carbonosos naturales y sintéticos pueden estar compuestas de capas de hexágonos de carbono dispuestos en planos orbitales sp^2 con diferentes

grados de pedidos, que tiene una estructura básica similar de grafito, o se forman de enlaces sp^3 (estructura de diamante) o incluso por enlaces de mezcla sp^3 y sp^2 , tales como, por ejemplo, carbono tipo diamante [20].

La figura 1.5 muestra la configuración típica de materiales carbonosos con estructura de grafito, donde el índice d_{002} es la distancia entre los planos de hexágonos. Este índice para estructuras de grafito es igual a $3,35 \text{ \AA}$ [17, 20,21].

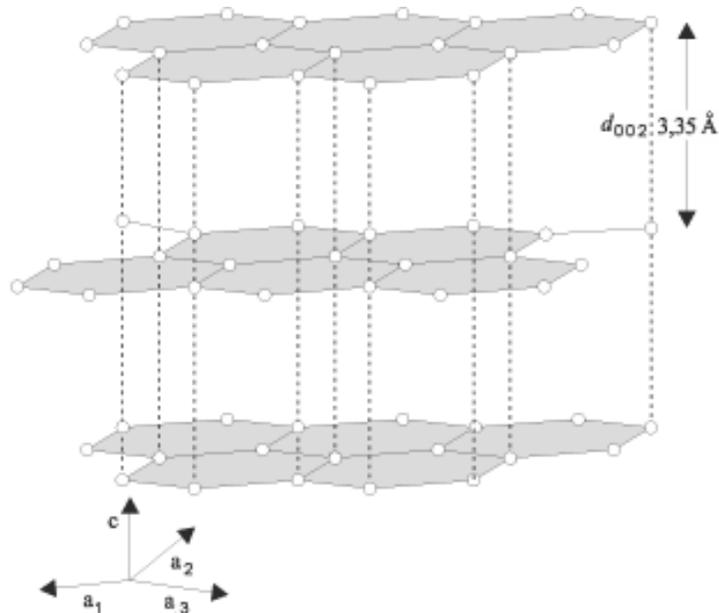


Figura 1.5 Arreglo cristalino característico de materiales carbonosos de grafito.

A pesar del nombre de carbono vítreo, este material no es un vidrio desde el punto de vista de su estructura cristalina, ya que la disposición de los átomos de carbono tiene un orden de largo alcance en dos direcciones. El nombre vítreo se debe a la apariencia brillante que el material adquiere cuando recibe el pulido y también a causa de su fractura es similar a la del vidrio, es decir, el tipo conchoidal [22].

Este material pertenece a la clase de materiales frágiles y sus propiedades mecánicas están influenciadas por el volumen y tamaño de sus poros.

Entre los diversos estudios para proponer un modelo estructural para explicar las características del carbono vítreo, propuesta por Jenkins y Kawamura ^[21] (figura 1.6) fue la más simplificada, donde L_c es la altura de apilamiento plana.

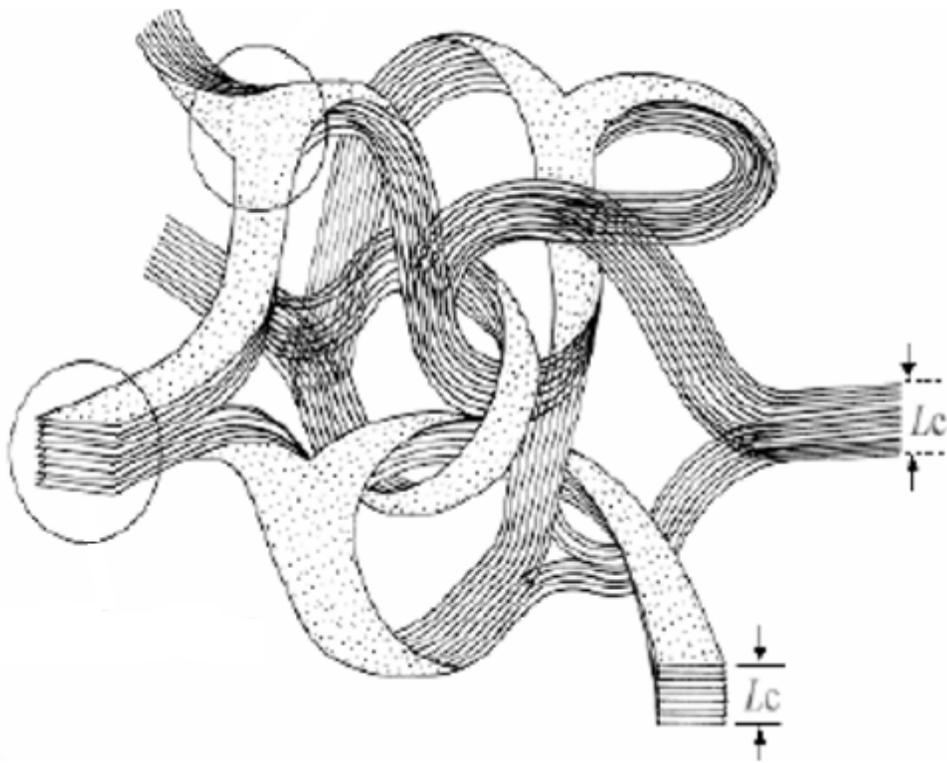


Figura 1.6 Estructura del carbono vítreo.

Este modelo fue confirmado y complementado por Rousseaux y Tchoubar ^[23, 24], que hicieron mediciones de difracción de rayos X y estudios mediante microscopía electrónica de transmisión.

Para la producción de carbón vítreo se utilizan básicamente dos categorías de materiales precursores: resinas termoestables de celulosa y sintético, siendo este último de gran predominio a la primera, debido a la versatilidad y facilidad de manejo ^[25].

Para la obtención del carbono vítreo es necesario que las materias primas sean carbonizadas exhiben un contenido de carbono residual de aproximadamente 50% en peso, con respecto al precursor inicial.

En la carbonización, el contenido de carbono residual es la cantidad de material resultante después de la posible eliminación de oxígeno, azufre, hidrógeno y nitrógeno y parte de las moléculas de carbono del precursor polimérico.

Hay tres procesos de tratamiento de carbonización típico, llamado carbonización en fases líquidas, gaseosas o sólidas. Materiales de carbono típicos, resultantes de estos procesos son, respectivamente, coque, carbono pirolítico y fibra de carbono ^[25].

El carbono vítreo se prepara generalmente por la carbonización en la fase sólida utilizando resinas fenólicas o furfurílicas ^[22]. El uso de estas resinas se atribuye a su contenido residual de carbono que es aproximadamente del 50%, y también debido a su alto grado de reticulación ^[22], lo que favorece la obtención de partes sin distorsión dimensional, debido a la contracción controlada en el matriz durante la carbonización.

Yamada y Sato en 1964^[26] realizaron un estudio de la obtención del carbón vítreo utilizando resinas sintéticas, este estudio compara algunas de las propiedades de carbono vítreos tales como dureza, impermeabilidad a los gases y velocidad de oxidación con grafito.

En 1966, Ouchi ^[27] estudió los cambios que se produjeron durante la carbonización de una resina fenólica particular.

1.5.2. Carbón vítreo reticulado (CVR).

El carbono vítreo reticulado (CVR) es una forma polimérica macroporosa de carbono. Este material se obtiene, por ejemplo, mediante carbonización de polímero en forma expandida o material generador de vacío.

El CVR tiene diferentes tamaños de poros, y gran superficie en relación a su volumen y densidad aparente baja ($\sim 0,05 \text{ g / cm}^3$) (figura 1.7). Este material se caracteriza también por tener un bajo coeficiente de conductividad térmica y resistencia al choque térmico, mientras que mantiene su resistencia mecánica a temperaturas de hasta $2\ 800 \text{ }^\circ \text{C}$ en una atmósfera inerte. Además, el material tiene un fácil manejo en las partes que obtienen, sin restricciones de tamaños o formatos ^[28].

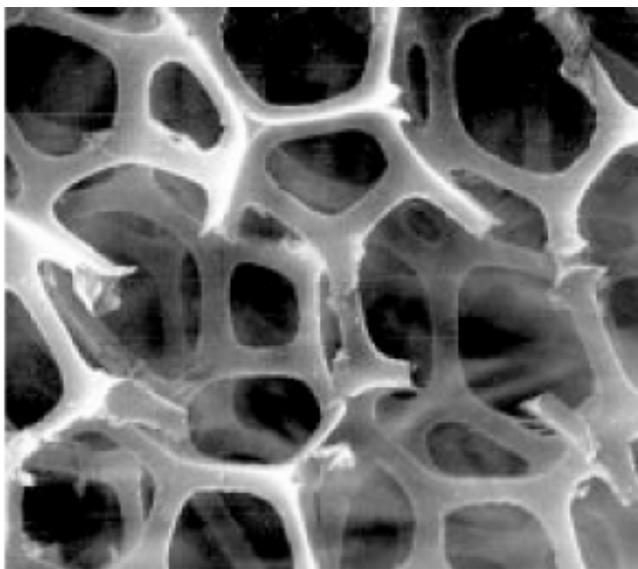


Figura 1.7 Microscopía electrónica de barrido del CVR.

El carbón vítreo es un material de gran utilidad en electroquímica debido a sus propiedades conductoras y su estabilidad frente a ácidos y bases fuertes en un amplio

rango de temperaturas. Para sus usos prácticos, se requiere aumentar el área electroquímicamente activa con acceso adecuado de reactivos desde la disolución.

El CVR es un material, que puede ser utilizado como un electrodo de modelo en el diseño y la construcción de nuevos diseños de células electroquímicas, tanto en electroquímica fundamental y aplicada, electrodos, sensores, la eliminación de iones metálicos: cobre, plomo, zinc, cadmio, plata, síntesis orgánica.

Algunos inconvenientes de CVR incluyen (a) es frágil y no puede soportar altas cargas mecánicas y (b) que requiere habilidad del experimentador con el fin de realizar la conexión eléctrica adecuada con el alimentador de electrodo (figura 1.8). Algunas de las fuerzas motrices que lo hará influir en el uso de CVR en el futuro será su bajo precio en comparación con otros materiales de electrodo y su capacidad para encajar en un reactor más compacto y poder modular el diseño ^[29]. El CVR seguirá complementando otros tipos de material reticulado, tal como cobre, níquel y aluminio junto con fieltro de carbono. Desarrollos futuros se prevé en las áreas de tratamiento de efluentes, sensor de detección electroanalítica y la conversión de energía en las células.



Figura 1.8 Carbón vítreo reticulado ^[30].

1.6. El petróleo

La palabra petróleo proviene del latín *petroleous*, que a su vez se deriva de las voces latinas *petra* (piedra) y *oleous*, aceite.

El petróleo se forma de la putrefacción de materias orgánicas sepultadas durante millones de años bajo la superficie terrestre. Los gases formados como consecuencia de la descomposición de la materia orgánica son los que al perforar un pozo presionan el petróleo hacia la superficie. Dichos gases constituyen también una importante fuente de energía.

Mediante la destilación del petróleo se obtienen varios derivados: kerosenos, asfaltos, grasas, parafinas, lubricantes, diesel y gasolinas. Del petróleo y del gas se obtienen, también, amoníaco, azufre, heptano etileno, anhídrido carbónico, vinilo y polietileno, entre otros, que conforman la llamada industria petroquímica y son utilizados como materia prima para la fabricación de disolventes, plásticos, detergentes, colorantes, pinturas, fibras sintéticas, nylon, fertilizantes, pegamentos, fumigantes y medicamentos.

En nuestro país, la existencia de la *piedra aceitosa*, petróleo de base asfáltica, era ya conocida por los pobladores del México prehispánico; diversas culturas usaban el asfalto como pegamento, como medicina y como sacrificio religioso, ya que lo quemaban delante de sus ídolos. El *chapopote*, palabra que se deriva de los vocablos *popochithi*, que quiere decir perfume, y *zaucatlí*, pegamento, era mercancía común en los mercados aztecas.

Aunque ya existían antecedentes de la explotación del petróleo en México, fue hasta 1882 cuando se inician en Tampico trabajos de exploración en forma sistemática. En 1900 se llevaron a cabo las primeras perforaciones en San Luis Potosí y ocho años después inició operaciones la primera refinería, de la casa Pearson, en Minatitlán.

La Revolución Mexicana de 1910 poco afectó al desarrollo de la industria petrolera en nuestro país. En 1916 brotó el que en su tiempo fue considerado el pozo petrolero de mayor producción en el mundo, Cerro azul 4, situado a 237 kilómetros al sur de Tampico. Se calcula en más de un millón y medio de metros cúbicos de gases los que salieron antes de que apareciera el petróleo. La altura del combustible que salió alcanzó 180 metros.

Para 1938, cuando el presidente Lázaro Cárdenas declaró la nacionalización de la industria petrolera, existían casi 400 compañías explotadoras y se habían perforado poco más de 200 pozos en el país. A partir de entonces, Petróleos Mexicanos (Pemex) ha sido la empresa encargada de administrar todo lo relativo a los hidrocarburos en México. Esta empresa paraestatal se ha constituido como la sexta petrolera en el mundo por su tamaño.

1.6.1. Clasificación del petróleo

Una de las desventajas con que se han encontrado los expertos al clasificar los diferentes tipos de petróleo comparado, por ejemplo, con la clasificación de otros combustibles como el carbón, estriba en que su composición elemental no es reportada con la misma extensión o amplitud. Las proporciones de los diferentes elementos en un petróleo varían ligeramente en un intervalo relativamente estrecho independientemente de la amplia variación en las propiedades físicas que van de los crudos más ligeros y con mayor movilidad a los bitúmenes, en el otro extremo.

Los métodos de clasificación constituyen elementos indicativos de las características generales de un tipo de crudo. Uno de los sistemas más utilizados es el de gravedad específica o °API. Por ejemplo, dentro de los crudos de un área específica, un crudo de 40 °API (gravedad específica igual a 0.825) tiene, por lo general, un valor mayor que un crudo de 20 °API (gravedad específica igual a 0.934) debido a que contiene más fracciones ligeras por ejemplo, gasolinas y menor cantidad

de constituyentes pesados tales como los residuos asfálticos. Así, se pueden encontrar cuatro tipos de crudos:

1. Crudos convencionales o ligeros (más de 20 API).
2. Crudos pesados (entre 10 y 20 API).
3. Crudos extra pesados (menos de 10 API y viscosidad máxima en el orden de las 10 000 mPas).
4. Arenas bituminosas o asfaltos naturales (menos de 10 API y viscosidades mayores de 10 000 mPas).

La valoración de un crudo también depende de su contenido de azufre. Cuanto mayor sea el contenido de azufre, menor será su precio en el mercado.

Por otra parte, el primer corte en las unidades de destilación del crudo también afecta su valor, ya que los crudos que dan lugar a valores intermedios, con menores requerimientos de posterior procesamiento y que satisfagan el uso final que los demanda tendrán, en general, un precio más alto ^[31].

1.6.2. Refinación del petróleo

El petróleo crudo no tiene uso; es por eso que se somete a un proceso de conversión de energía primaria a secundaria denominado refinación. Se conoce como refinación al conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles y, además adecuar sus características a las necesidades de la sociedad, en cuanto a productos terminados. La función de una refinería es transformar el petróleo en productos derivados que satisfagan las necesidades de la sociedad.

La industria de refinación de petróleo encierra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener de él por destilación y

transformación química, los diversos hidrocarburos o las familias de hidrocarburos ^[32]. Los productos petrolíferos se obtienen a partir de una serie de procesos.

El diagrama de la figura 1.9 muestra la estructura productiva de la industria de refinación mexicana, en él se observan los procesos a los que se somete el petróleo para poder ser utilizado en la vida cotidiana. Después de separarse del gas natural se somete la destilación atmosférica y al vacío, en la que se separa a diferentes fracciones, de las cuales sólo el gasóleo de aceites pesados, el gasóleo atmosférico, la querosina y la nafta se someten a procesos de hidrotratamiento, isomerización, reformación. Alquilación y adición de ácidos grasos para dar origen a los productos principales que se venden en el mercado: gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diésel para los vehículos pesados. Mientras que los residuos pesados y lubricantes se procesan para reducir su viscosidad y aroma para producir plastificantes, ceras, parafinas, combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales y asfalto.

La industria de la refinación en nuestro país presenta distintos retos, entre los que se encuentran la creciente demanda de los productos derivados del petróleo vinculada al desarrollo económico del país; el compromiso en el cuidado del medio ambiente a través de la elaboración de combustibles cada vez más limpios; maximizar el valor del petróleo procesado mejorando eficiencias y rentabilidad.

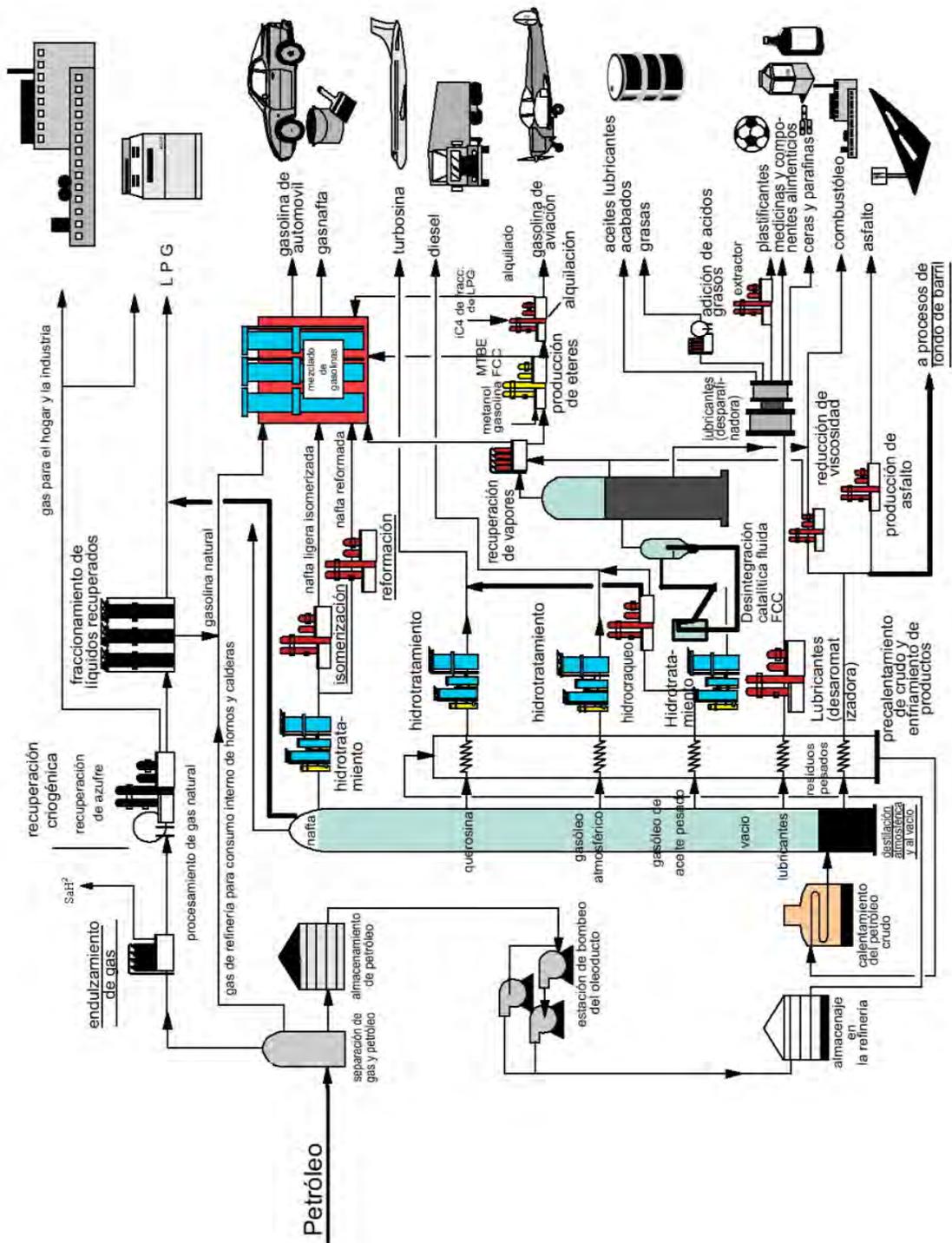


Figura 1.9 Diagrama de la estructura de la Industria Petrolera Mexicana [33]

1.7. Emisiones de SO₂

La gasolina y el diésel contienen algunos compuestos de oxígeno, nitrógeno y azufre. En particular, los compuestos orgánicos azufrados contenidos en diésel y gasolina se convierten a dióxido de azufre durante la combustión, el cual, además de disminuir la eficiencia de los convertidores catalíticos, es un serio contaminante cuando es liberado al aire.

En la tabla 1.4 se muestran las emisiones de SO₂ anual según el inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos por fuente 2014 ^[34]. Se observa que las fuentes fijas (industria química, refinerías de petróleo, fábricas, etc), que generalmente usa gasóleo con un alto contenido de S, es la fuente más importante en la generación de azufre (S), seguida por las fuentes de área como los son las imprentas, estaciones de servicio, tintorerías, uso de madera para cocinar, entre otros). Por estos motivos es necesario reducir la concentración del contenido de azufre (S) tanto en el gasóleo como la gasolina y diésel, para poder cumplir con lo que marca las legislaciones ambientales

Tabla 1.4. Emisiones de SO₂ por fuente ^[34]

Ciudad	Fuente	Dióxido de azufre (SO ₂) Toneladas por año
Ciudad de México	Fuentes fijas	76.06
	Fuentes de área	71.33
	Fuentes naturales	-
Tamaulipas	Fuentes fijas	33,876.35
	Fuentes de área	659.40
	Fuentes naturales	-
Veracruz	Fuentes fijas	123,624.13
	Fuentes de área	2,800.26
	Fuentes naturales	-

México	Fuentes fijas	1,899.59
	Fuentes de área	1,937.69
	Fuentes naturales	-

1.8. Compuestos derivados de la combustión de compuestos azufrados contenidos en diésel y gasolina

1.8.1. Dióxido de azufre (SO₂)

En un gas incoloro y denso que en altas concentraciones puede ser detectado por su sabor y olor cáustico e irritante. Es percibido por el olfato en concentraciones hasta de 30 ppm a 50 ppm. Es un agente muy reductor y es soluble en agua ^[35].

1.8.2. Trióxido de azufre (SO₃)

Es un agente deshidratante muy fuerte, se obtiene por oxidación del anhídrido sulfuroso (SO₂), y éste puede reaccionar con el agua para producir ácido sulfúrico. Tiene un punto de fusión de 16.8 °C, y un punto normal de ebullición de 44.88 °C. Es el principal agente de la lluvia ácida ^[36].

1.9. Efectos de los compuestos derivados del azufre en la salud

Los compuestos derivados del azufre en niveles de 1 a 10 ppm en el organismo humano inducen el aumento de la frecuencia de enfermedades respiratorias, agravamiento del asma y bronquitis, muerte prematura, enfermedad pulmonar obstructiva crónica; con una concentración de 20 ppm producen irritación en los ojos, nariz y garganta y pueden causar crisis asmáticas y recrudece las alergias respiratorias; a mayor concentración y tiempo de exposición se producen afecciones

respiratorias severas, y podrían agravar ciertos padecimientos cardiovasculares si se llegaran a encontrar en concentraciones mayores a 300 ppm ^[37].

Además, los compuestos de S son la causa directa de la lluvia ácida, la cuál se forma por la combinación de la humedad del aire con el dióxido de azufre, el trióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, que se encuentran en agentes contaminantes como productos que derivan del petróleo, desechos y humos de fábricas y vehículos, etc., cuyos efectos son importantes tanto en las ciudades, acelerando la corrosión de edificios y monumentos, como en el campo, produciendo la acidez de ríos, lagos y suelos ^[38].

Por estas razones, es necesario disminuir la cantidad de compuestos azufrados contenidos en los combustibles como la gasolina.

1.10. Normatividad Mexicana e Internacional para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles.

En particular a lo que se refiere al contenido de azufre, en México, los límites máximos permisibles en diferentes derivados del petróleo se encuentran establecidos en la norma NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005, los cuales se resumen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005

Producto	Contenido de azufre (ppm S peso)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2006: 80
GASOLINA MAGNA	Enero 2006: 500 Octubre 2008: 80 (ZMVM, ZMG, ZMM) Enero 2009: 80 Resto del país
PEMEX DIESEL	Enero 2006: 500 Enero 2007: 15 (ZMVM, ZMG, ZMM) Enero 2009: 15 resto del país
Diesel agrícola y marítimo	5000
Diesel industrial	500

Turbosina	3000
Gasóleo Doméstico	500
Gas LP	140

En enero de 2005 se incorporó al mercado la gasolina Magna con un promedio de contenido de azufre entre 300 y 500 ppm máximo; en enero de 2006 se incorporó al mercado la gasolina Premium de 30 ppm promedio de azufre y 80 ppm máximo para su consumo en todo el país, así como el diésel con una concentración de azufre de 300 ppm máximo. A partir del 2009 la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 restringe el contenido de azufre en diésel a 15 ppm y en gasolina un contenido promedio de 30 ppm y un máximo de 80 ppm ^[39].

1.11. Hidrotratamiento

El Hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos más importantes del sistema de refinación del petróleo, permite elevar la calidad de los productos derivados del aceite crudo mediante la eliminación de los compuestos contaminantes presentes en los diferentes cortes destilados.

El hidrógeno es un reactivo vital en los procesos de hidrotratamiento. Gracias al uso del hidrógeno se pueden “romper” las pesadas moléculas de petróleo en combustibles más livianos de mayor valor comercial, lo que no solo mejora la calidad y el octanaje de los combustibles, sino que también reduce la contaminación del medio ambiente. El proceso consiste en mezclar la carga de hidrógeno y pasarla a través de un lecho catalítico a una determinada temperatura y presión.

El conjunto de reacciones complejas que designa el hidrotratamiento comprende los procesos de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesmetalización (HDM), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodesaromatización (HDA), Hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) e Hidrocraqueo (HCK) ^[40].

1.12. Procesos de Desulfuración.

Los procesos de desulfuración pueden ser clasificados de acuerdo con la naturaleza fisicoquímica del procedimiento principal para la eliminación del azufre, como se representa en el diagrama de la figura 1.10. La eliminación del azufre puede llevarse a cabo mediante dos métodos: por transformación y separación fisicoquímica o por medio de la transformación catalítica.

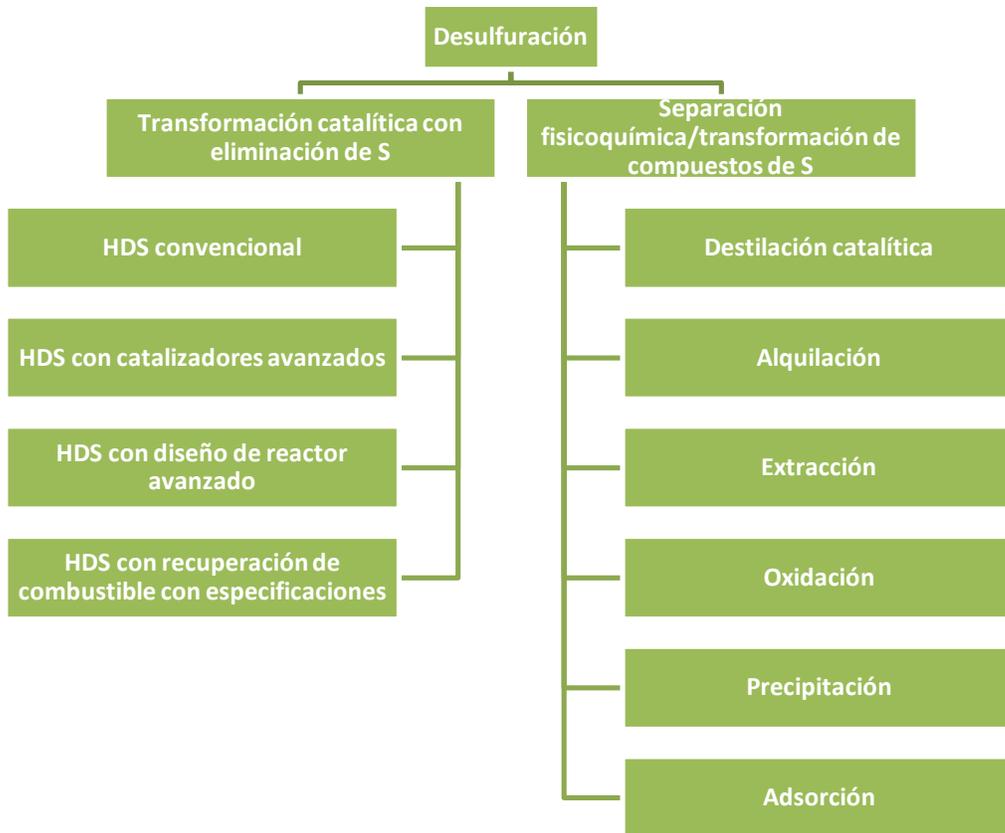


Figura 1.10 Representación esquemática de los procesos de ^[41].

1.13. Hidrodesulfuración (HDS)

Tradicionalmente, la reducción de azufre en gasolina y diesel se lleva a cabo mediante el proceso de hidrodesulfuración (HDS, del inglés *hydrodesulfurization*), en donde el enlace C-S se rompe por hidrogenólisis para producir H₂S e hidrocarburos libres de azufre [42].

No obstante, durante el proceso ocurren reacciones secundarias como la hidrogenación y el fraccionamiento, por lo tanto, se necesitan concentraciones altas de H₂ y condiciones experimentales drásticas (arriba de 350°C y 100 bar) para eliminar cantidades considerables de azufre.

En la HDS los componentes con azufre son más reactivos debido a que la densidad del electrón es más alta en el átomo de azufre y el enlace es más débil entre C-S. La reactividad de uno a tres anillos con azufre disminuye en el siguiente orden: Tiofenos > Benzotiofenos > Dibenzotiofenos. Por lo que los compuestos como el 4-metildibenzotiofeno y 4-6 dimetildibenzotiofeno, son mucho menos reactivos que otros compuestos con azufre obteniendo un bajo rendimiento [43].

1.14. Alternativas para la reducción de azufre.

La Hidrodesulfuración (HDS) es altamente eficiente para la eliminación de tioles, sulfuros y disulfuros. Sin embargo, es difícil reducir el contenido de azufre refractario de compuestos tales como dibenzotiofeno y sus derivados especialmente 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) a un nivel ultra bajo utilizando solo los métodos convencionales. En la HDS se requieren condiciones de operación severas como altas temperaturas, presiones altas y el alto consumo de hidrógeno para lograr la desulfuración ultra profunda. Sin embargo, los altos costos de capital y operación son inevitables.

Por lo tanto, es necesario desarrollar procesos alternativos de desulfuración ultra profunda como adsorción, extracción, oxidación y bioprocesos. Entre estos, la Desulfuración oxidativa (ODS), combinadas con extracción o adsorción se consideran uno de los procesos más prometedores [44].

1.15. Desulfuración oxidativa (ODS).

Una alternativa interesante para la eliminación de azufre es la desulfuración oxidativa (ODS). La desulfuración oxidativa (ODS) complementa el proceso de hidrodesulfuración (HDS) para la remoción de azufre.

El proceso de desulfuración oxidativa es una alternativa para producir gasolina con bajo contenido en azufre. Se lleva a cabo en fases liquido-liquido, liquido-solido o en un sistema trifásico, utiliza diversos oxidantes y catalizadores, se ha demostrado que estos compuestos de azufre pueden ser transformados a sulfoxidos y posteriormente a sulfonas (figura 1.11), las cuales se pueden eliminar por medio de extracción/adsorción, debido a su alta reactividad a la oxidación.

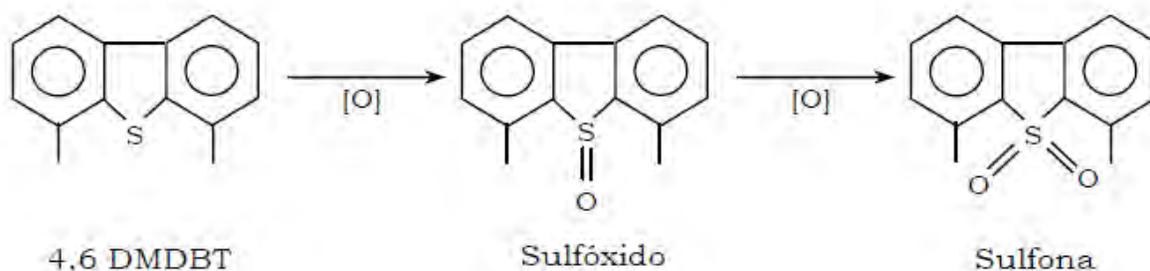


Figura 1.11 Esquema reaccional.

En la figura 1.12 se muestra una molécula modelo (4,6 DMDBT) en un solvente matriz (n-hexadecano) el cual representa los hidrocarburos contenidos en la gasolina (fase no polar). En esta fase suponemos que la reacción de oxidación no se puede llevar a cabo, por esta razón es necesario utilizar un solvente extractor (gama butirolactona) para que exista una transferencia de la molécula modelo a la fase polar (donde los hidrocarburos permanecen en la fase no polar). Una vez que el 4,6 DMDBT se encuentra en la fase polar se adiciona un agente oxidante, peróxido de hidrogeno y el catalizador llevándose a cabo la reacción de oxidación del 4,6 DMDBT en la cual sucede una reacción intermedia formando sulfóxidos y posteriormente sulfonas.

Simultáneamente existe una reacción secundaria donde el peróxido de hidrogeno se descompone formando agua y oxígeno.

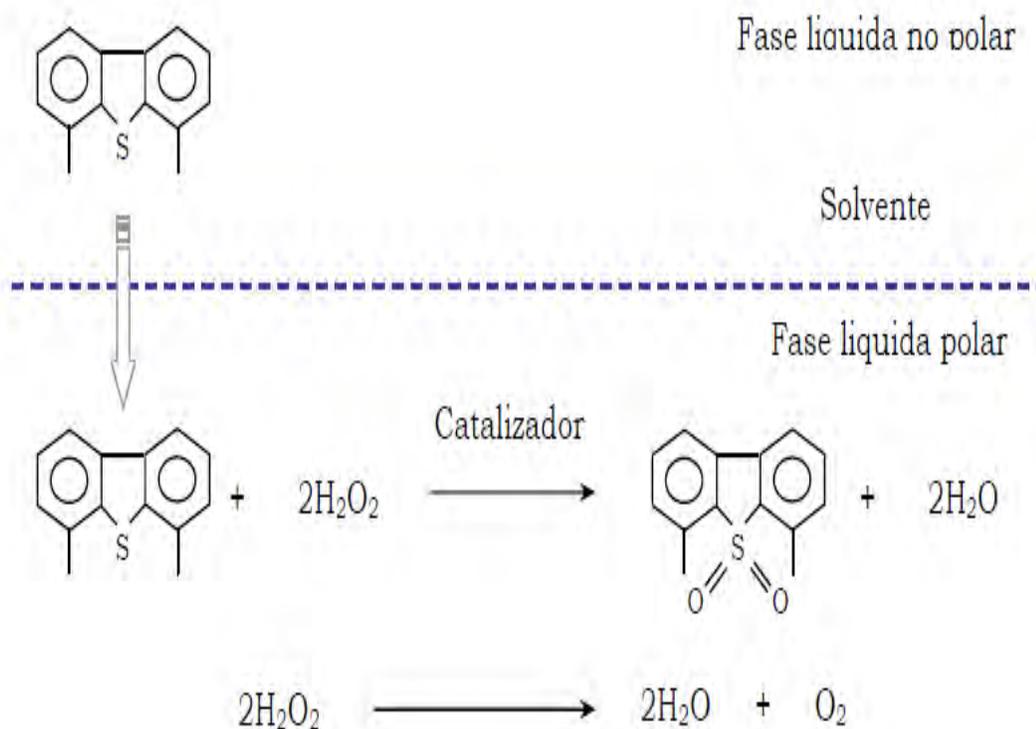


Figura 1.12 Reacción ODS de una molécula modelo (4,6 DMDBT) en un solvente matriz (n-hexadecano).

Bibliografía.

1. Fong H, Reneker DH. In: Structure formation in polymeric fibers. Munich: Hanser; 2001. 225–246.
 2. Huang Z, Zhang Y, Kotaki M, Ramakrishna S. Composite Sci Technol 2003. 63: 2223– 2253.
 3. Gibson P, Gibson H, Rivin D. Colloid Surf A 2001. 187/88: 469–481.
 4. Yarin AL., Koombhongse S., Reneker DH., J. Appl. Phys., 1 (2001), 26-3018.
 5. Robert Lamberts, Photograph of meniscus of Polyvinyl Alcohol in aqueous solution showing a fibre drawn from Taylor Cone by the process of electrospinning, The New Zealand Institute for Plant and Food Research Ltd., 29 October 2008.
 6. T. J. Sill y H. A. v. Recum, Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering, Biomaterials, vol. 29, pp. 1989-2006, 2008
 7. A. L. Andrady, Science and Technology of Polymer Nanofibers, John Wiley & Sons, 2008
 8. Carraher, C. E., Seymour, R, B. Polymer Chemistry, Marcel Dekker, Inc., EUA., 2000, 1-18.
 9. <http://www.iupac.org/reports/1996/6812jenkins/alphaterm.html>
 10. Roberts, M. R.; Gilbert C. J.; Martín F. S. Experimental Organic Chemistry, Saunders College Publishing, E.U.A., 1994, 621
 11. Desai K et al. Biomacromolecules 2008. 9: 1000–1006.
 12. Geng X, Kwon O, Jang J. Biomaterials 2005. 26: 5427–5432.
 13. Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. Escala piloto e industrial. Marinela Colina, Andrés Ayala, Dianela Rincón, José Molina, Jairo Medina, Rubén Yncierte, José Vargas, Brinolfo Montilla. Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 15(1), Enero de 2014 Colina et als. Obtención de Quitina y Quitosano.
 14. QUITINA Y QUITOSANO. NUEVOS MATERIALES TEXTILES J. Gacdn* e I. Gacén.
 15. Van Luyen y Rossbach; Technical Textiles, Vol. 35,p.E 19 marzo (1992).
-
-

-
-
16. <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2012/03/alcohol-de-polivinilo.html>.
 17. Marsh, H. - "Introducción a la Ciencia de carbono", primera edición, Butterworth & Co, Cornualles / Reino Unido (1988).
 18. Savage, G. - "materiales compuestos de carbono-carbono". London: Chapman & Hall (1993).
 19. Mantel, CL - "de carbono y Graphi que Handbook", primera edición, Interscience, Nueva York (1968) .
 20. Marsh, M.; Heintz, E.^a y Rodríguez-Reinoso, F. - "Introducción a las Tecnologías de carbono", primera edición de la Universidad de Alicante, Alicante / España (1997) .
 21. Jenkins, GM y Kawamura, K. - "Carbones poliméricos - Fibra de carbono, Vidrio y Char", primera ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1976).
 22. Rezende, MC - "*La producción de carbón vítreo a escala de laboratorio, desde furfurilo y fenólicos resinas*", São Paulo, Univ. Sao Paulo, 289P. (PhD) (1991).
 23. Rousseaux, F. & Thoubar, D. - carbono, 15, 55, (1977).
 24. Rousseaux, F. & Thoubar, D. - carbono, 15, 63, (1977).
 25. Otani, S.; Oya, A. - "Gafas y Materiales amorfos" en "Ciencia de los Materiales y Tecnología - Tratamiento Integral", Vol 9, Ed por Cahn, RW ;. Haasen, P.; Kramer, EJ, p. 549, Weinheim / Alemania (1993).
 26. Yamada, S.; Sato, H.; Ishii, T. - Carbon, 2, 253, (1964).
 27. Ouchi, K. - Carbon, 4, 59, (1966).
 28. Ferrari, PE - "Preparación y caracterización de carbono vítreo reticulado," São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 109P, (Master) (1996).
 29. Reticulated vitreous carbon as an electrode material J.M. Friedrich, C. Ponce-de-Leon, G.W. Reade, F.C. Walsh, Journal of Electroanalytical Chemistry 561 (2004) 203–217
 30. <http://imagenes.tabelaperiodica.org/carbono-vitreo-reticulado-2/>
 31. <http://www.iie.org.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>.
 32. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion_Web.pdf
 33. <http://petroimp.blogspot.mx/>
-
-

-
-
34. http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/approot/dgeia_mce/html/01_ambiental/aire.html#panel-02
 35. <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/dioxido-azufre.aspx>
 36. https://www.ecured.cu/Tri%C3%B3xido_de_azufre
 37. EFECTOS EN LA SALUD POR LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN MÉXICO. Dr. Horacio Riojas MC. Pamela E. Zúñiga Bello Instituto Nacional de Salud Pública, 11 de Agosto, 2017.
 38. <https://www.ecologiaverde.com/lluvia-acida-definicion-causas-y-consecuencias-1052.html>
 39. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana, NOM- NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, publicado el 30 de enero 2006. 64
 40. Tesis. Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo/MCM-41: Efecto del solvente en la dispersión de las fases activas, Septiembre 2011. Diana Isela Sánchez Alvarado
 41. I. V. Babich, J. A. Mouljn, *Fuel Process. Techn.* 82, 2003, 607.
 42. Speight, J. G., *The desulfurization of Heavy Oils and Residual*, Marcel Dekker, Inc: New York, 2000.
 43. C. Song , X. Ma, *Appl. Catal B: Env.* 41 (2003).
 44. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils, JIANG Zongxuan, LÜ Hongyinga, ZHANG Yongna, LI Can, *Chinese Journal of Catalysis*, Volume 32, Issue 5, 2011
-
-

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan las actividades realizadas:

La parte experimental y sus caracterizaciones se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en el Instituto Mexicano del Petróleo en la Cd. de México y algunas experimentaciones en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero Centro de Investigación en Petroquímica.

Metodología. En este apartado se describen los procedimientos que se utilizaron para preparar las soluciones de quitosano (QS) y polialcohol vinílico (PVA). Posteriormente el método de electrohilado para obtener las fibras, la elaboración de las perlas de QS y PVA, y la impregnación con metales de transición de Níquel (Ni) y/o Molibdeno (Mo). También se describen las técnicas de caracterización que se manejaron para los materiales. Finalmente se presenta la metodología que se realizó para llevar a cabo las reacciones de desulfuración oxidativa con los materiales biopoliméricos. En la figura 2.1 se muestra un diagrama general de la metodología.

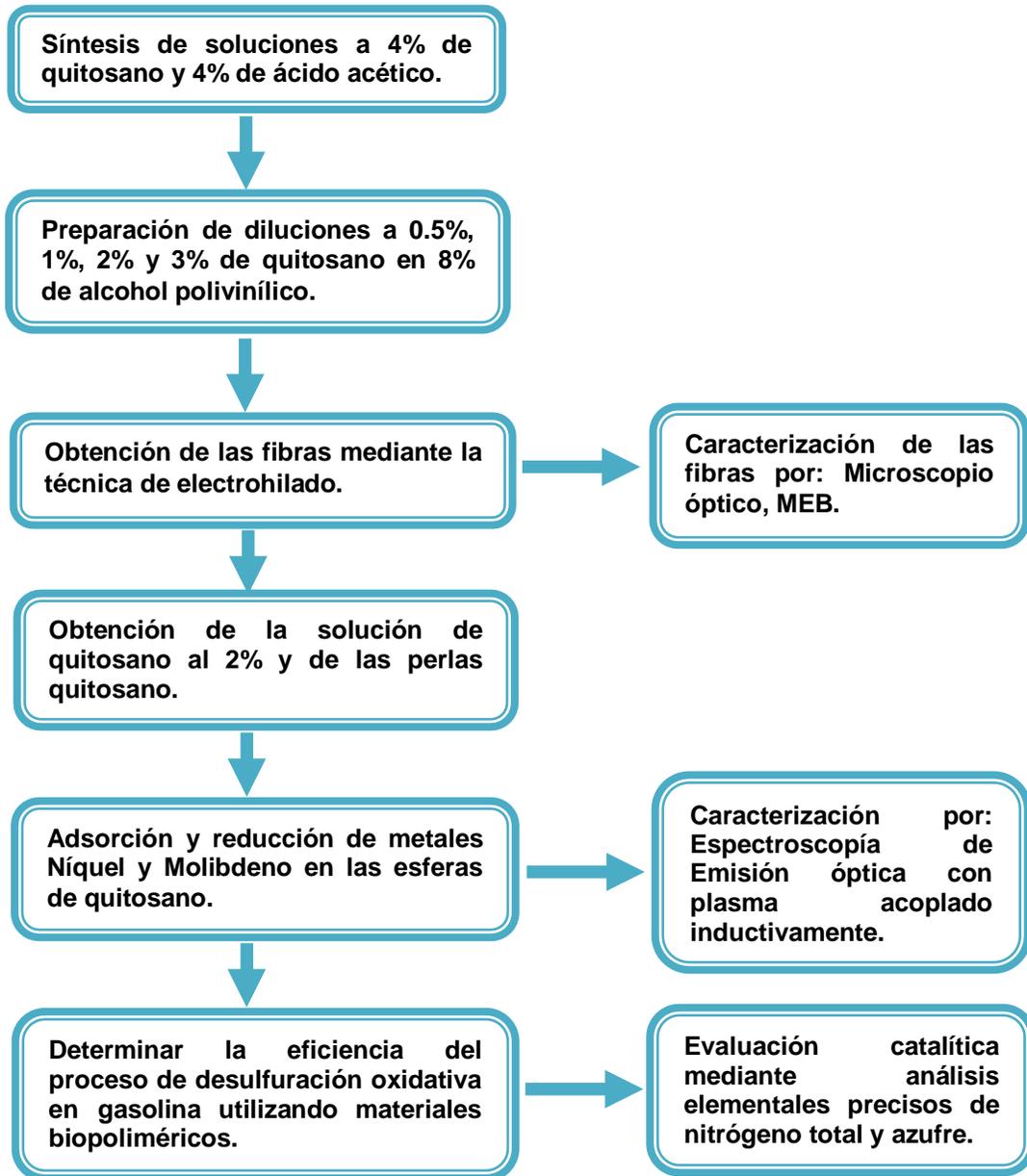


Figura 2.1 Diagrama de flujo general de la metodología.

2.1. Elaboración de las soluciones de quitosano (QS) al 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% y polialcohol vinílico (PVA) al 8%.

Los reactivos empleados para su obtención son:

- Agua desionizada
- Quitosano de cáscara de cangrejo, marca Sigma Aldrich con un porcentaje de desacetilación de 85% y 15% de quitina del lote 91k1265
- Ácido acético glacial (99.8% de pureza) marca J.T Baker
- Polialcohol vinílico de mediana viscosidad

El procedimiento fue el siguiente:

1. Para preparar la solución de ácido acético al 4% v/v, se midieron 4 ml del ácido y se aforaron a un volumen de 100 ml en agua desionizada.
 2. Para las soluciones de QS al 4% se pesaron 4 g de QS y en un vaso de precipitado se vertió la solución de ácido acético. Se colocó en una parrilla y se agitó magnéticamente, se añadió poco a poco el quitosano hasta disolverse por completo a temperatura ambiente (figura 2.2).
 3. Por otra parte se pesaron 16 g de PVA y se añadieron en un vaso de precipitado con 200 ml de agua desionizada, se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación magnética y con temperatura hasta ebullición, hasta lograr disolver (figura 2.2).
 4. En vasos de precipitado se pesaron la cantidad necesaria de QS y PVA para obtener las diluciones al 0.5%, 1%, 2% y 3% de QS, y se dejaron en agitación.
 5. Posteriormente se añadió el PVA necesario a cada solución para igualarlos al 8% de PVA. La figura 2.3 muestra las diluciones de PVA/QS obtenidos.
-
-

-
-
6. Finalmente se filtraron a presión con un medio filtrante de tela cada una de las soluciones para eliminar residuos hasta obtener las 4 concentraciones de QS con PVA.



Figura 2.2 Solución de PVA y QS.



Figura 2.3 Diluciones de PVA y QS.

2.2. Obtención de fibras por la técnica de electrohilado.

Los materiales utilizados fueron:

- Jeringa de plástico comercial de 5 ml
- Lámina de aluminio de 8 x 8 cm
- Carbón Vítreo Reticulado de 60 ppi (poros normales por pulgada lineal) se obtuvo de Electrosynthesis, Co. Inc., Lancaster, NY, EE. UU.
- Cubreobjetos
- Base para colector
- Equipo de electrohilado que incluye: Bomba de jeringa programable NE-1600, Voltaje de suministro de DC (Glassman High Voltage EH60), hidrómetro y termómetro.

El procedimiento fue el siguiente:

1. Las fibras se obtuvieron en un equipo de electrohilado (figura 2.4). Teniendo en cuenta los siguientes parámetros:
 - Concentración de la solución (%p/v).
 - Tipo de disolvente.
 - Velocidad de inyección (ml/h).
 - Voltaje aplicado (kV).
 - Distancia entre la aguja y la placa colectora (cm).
 - Temperatura
 - Humedad



Figura 2.4 Equipo de electrohilado.

2. Las soluciones poliméricas fueron transferidas en jeringas de plástico de 5 ml de capacidad, con agujas de 0.7 mm de diámetro.
3. Para obtener las condiciones de electrohilado, se utilizaron cubreobjetos adheridos a una placa de aluminio repujado de 4 milésimas de espesor de 8 cm x 8 cm (figura 2.5). Las condiciones que se variaron fueron la concentración de la solución, velocidad de inyección, voltaje aplicado y distancia entre la aguja y la placa colectora.

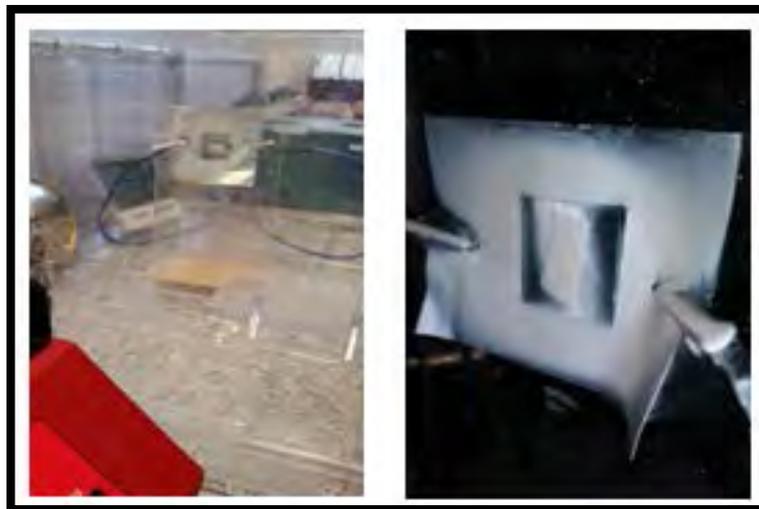


Figura 2.5 Sistema para obtener las condiciones de electrohilado.

4. Se diseñó la base con distintos materiales para colocar el CVR (figura 2.6).

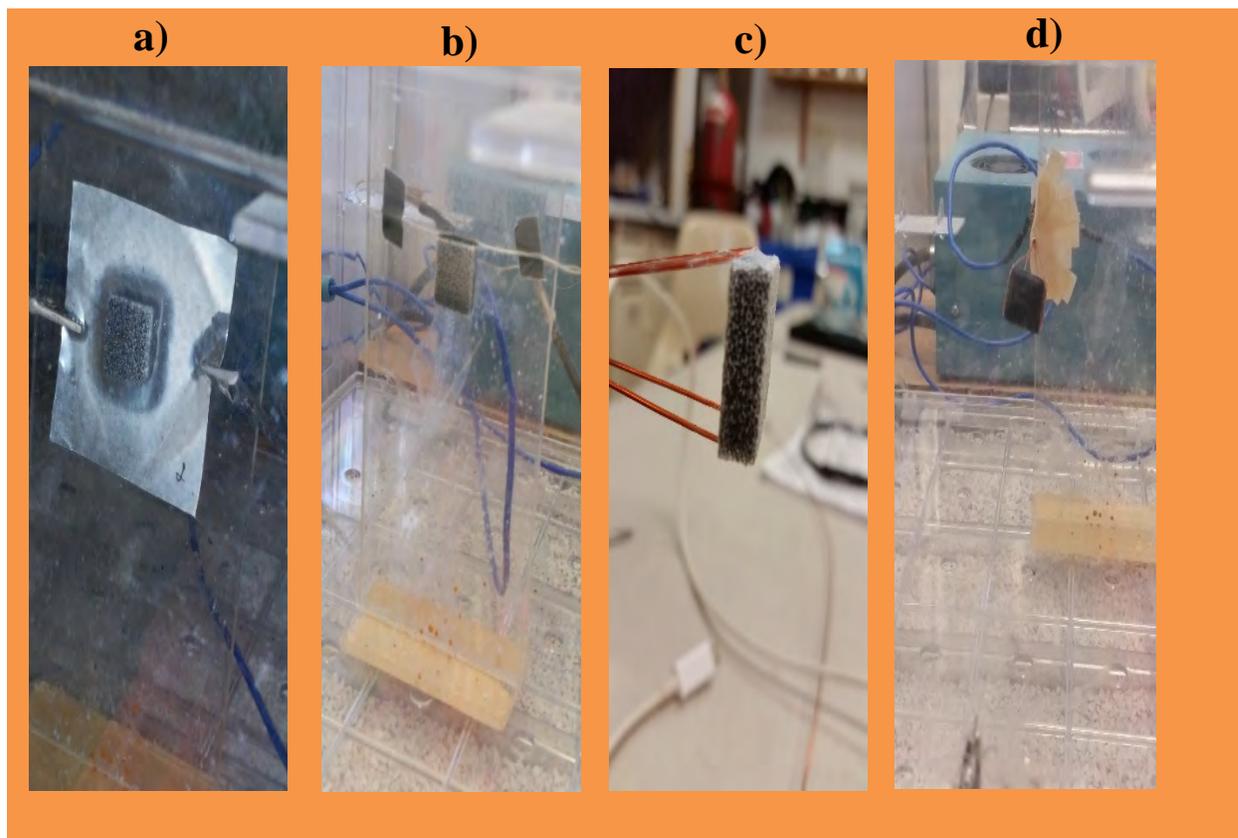


Figura 2.6 Diseños de base para el CVR a) base aluminio, b) CVR adherido a un alambre, c) y d) CVR adherido a un alambre de cobre y fijado en base de acrílico

5. Una vez teniendo las condiciones del electrohilado, y la base, se procede a hilar en el soporte del carbón vítreo reticulado (CVR) en tiempos de 15, 30, 60, 90 y 120 min. (figura 2.7).

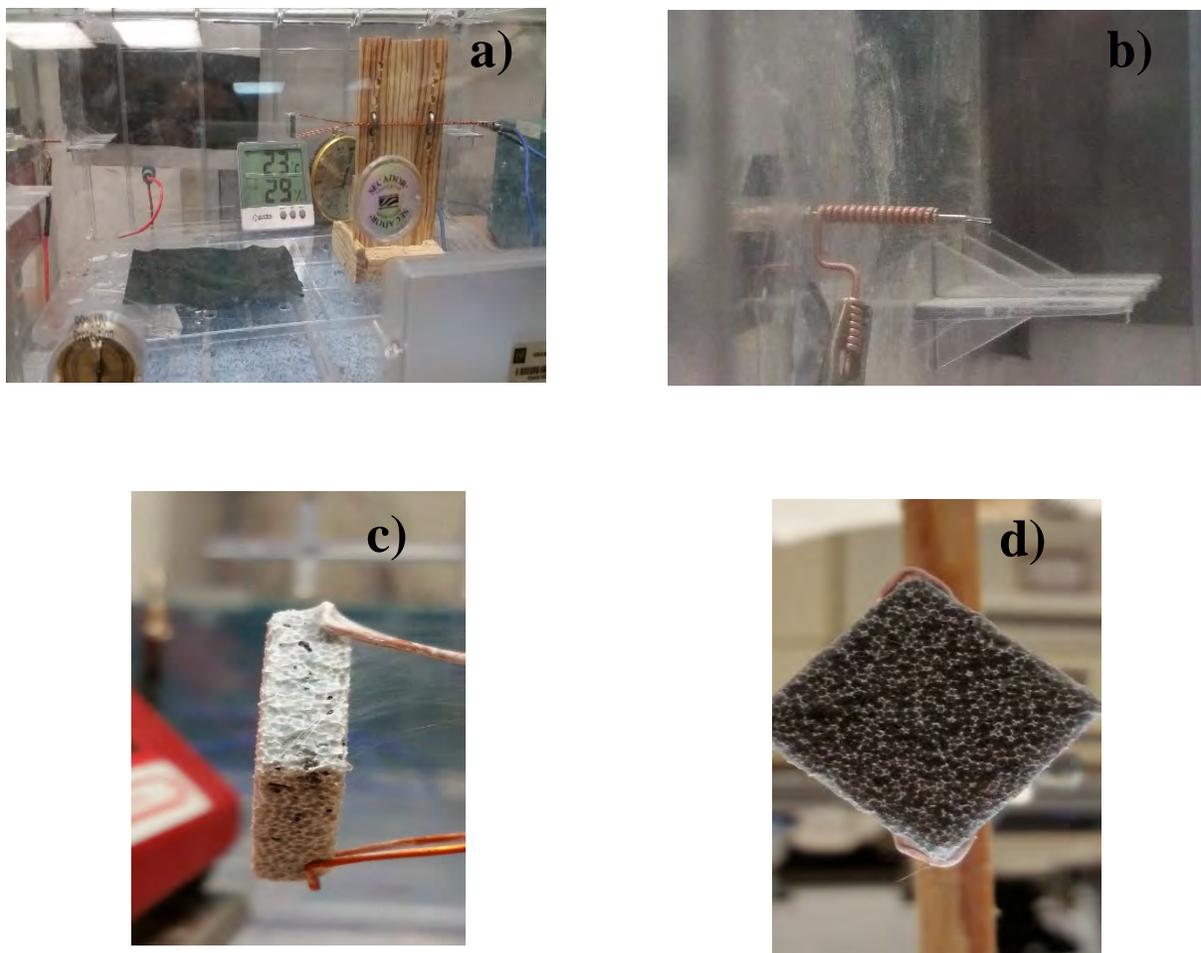


Figura 2.7 a) Sistema de condiciones en el CVR, b) Formación del cono de Taylor, c) y d) Fibras formadas en el CVR

2.3. Viscosidad de la solución QS/PVA.

La viscosidad de la solución se midió en un reómetro (MCR Physica 301, Anton Paar) con geometría de cono y plato (pp25), variando la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) entre 1 y 100 1/s. Las mediciones se llevaron a cabo después de 1, 2, 3, 11 y 13 semanas de su preparación, a una temperatura de 25 °C.

2.4. Obtención de la solución y perlas de gel de quitosano (QS) al 2%.

1. La solución se preparó disolviendo 2% peso de quitosano en una solución de 2% de ácido acético. Esta solución se agitó magnéticamente hasta que se disolvió completamente a temperatura ambiente. Finalmente, se filtró a presión con un medio filtrante de tela para eliminar los residuos de material no disuelto.
2. La solución polimérica se transfirió a una jeringa de 6 ml y se usó una bomba de aguja, donde se goteó a un flujo de 20 ml/h en un vaso de precipitado que contenía una solución de NaOH 2M, la cual fue agitada lentamente con un agitador magnético.
3. El quitosano es insoluble en álcali, se formaron perlas de hidrogel de quitosano en solución de NaOH. Una vez terminado el goteo las perlas formadas se dejaron en la solución y en agitación constante por 24 h para su endurecimiento.
4. Posteriormente las perlas se lavaron en agua bidestilada hasta obtener un pH neutro para eliminar el NaOH.
5. Las perlas se dejaron almacenadas en agua bidestilada a temperatura ambiente para los futuros experimentos (figura 2.8).

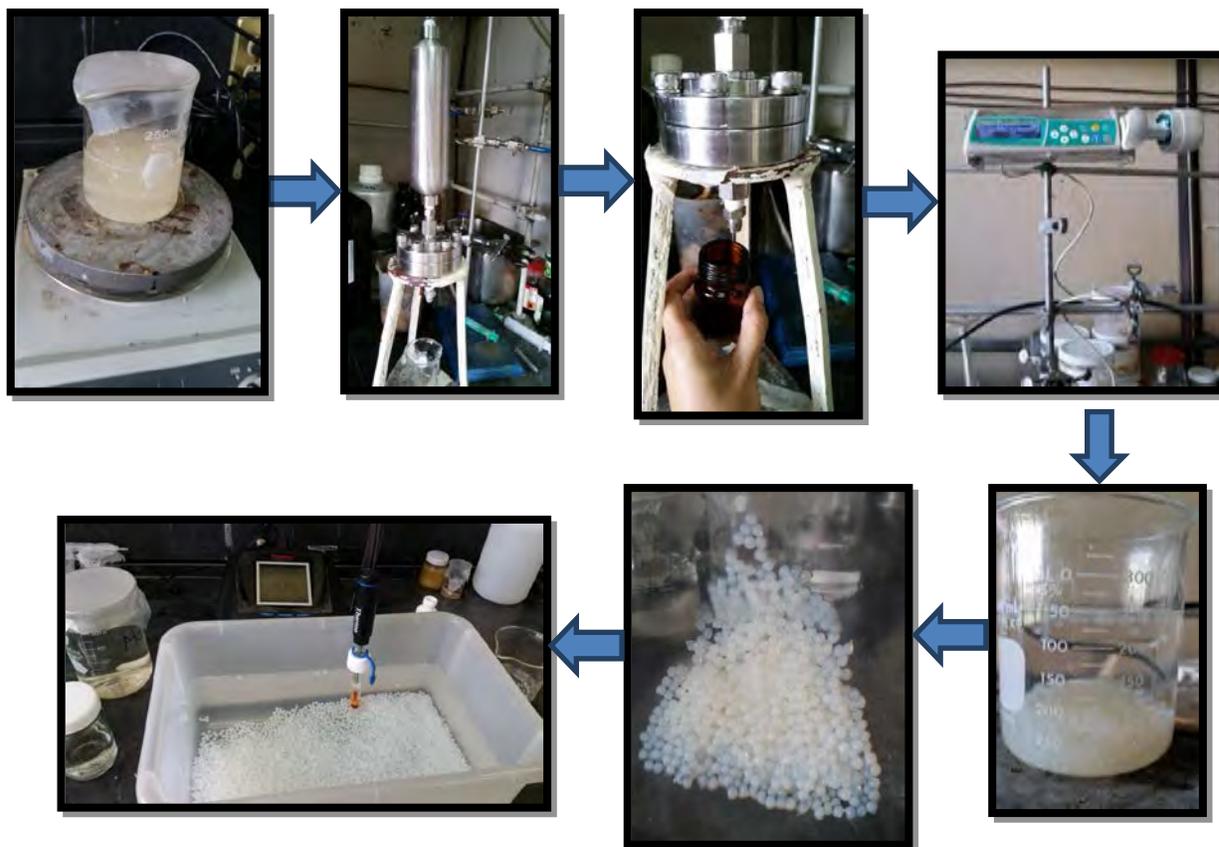


Figura 2.8 Obtención de la solución y perlas de QS al 2%.

2.5. Adsorción de iones metálicos sobre perlas de gel de quitosano (QS).

Las sales metálicas utilizadas fueron:

- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (heptamolibdato de amonio tetrahidratado) marca Sigma Aldrich (99.98%)
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel hexahidratado) marca Fermont (99.3%)

El procedimiento fue el siguiente:

1. Se prepararon soluciones a concentraciones de 200 ppm de Ni a pH = 5, Mo a pH = 1, 3 y 5 (adicionando microvolumen de ácido sulfúrico y soluciones concentradas de hidróxido de sodio para ajustar el pH).
2. Se añadieron cantidades iguales de perlas de gel de quitosano (5 gr) en vasos de precipitado con 50 ml de las soluciones obtenidas y se dejaron en agitación constante a 100 rpm, realizando los ajustes necesarios en el pH hasta que no se logró ninguna variación de pH en las soluciones, esto se hizo para analizar el pH óptimo para los siguientes experimentos.
3. Una vez obtenido el pH óptimo (pH 5), se prepararon soluciones a 2000, 1000, 500, 300, 200, 100 y 50 ppm de los metales Ni, Mo y NiMo a pH 5, y se llevó a cabo el mismo procedimiento para cada una de las soluciones (figura 2.9).
4. Posteriormente se tomaron muestras para el análisis correspondiente. Las muestras se analizaron mediante espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) con el equipo Perkin Elmer Analyst 300.

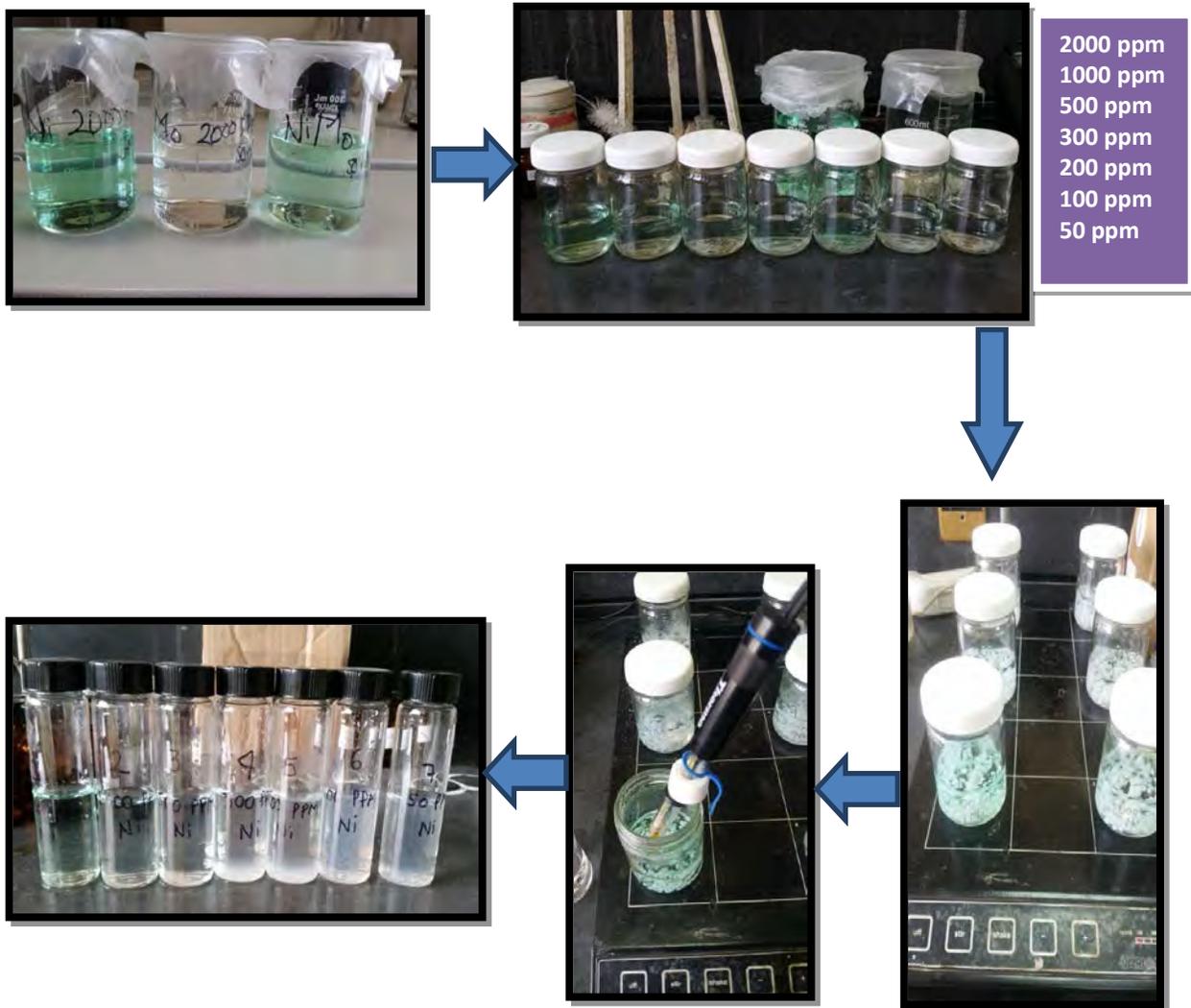


Figura 2.9 Adsorción de iones metálicos sobre perlas de gel de quitosano.

2.6. Cinética de adsorción para Ni, Mo y NiMo.

1. En vasos de precipitados, se prepararon 250 ml de soluciones de Ni, Mo y NiMo a 2000 ppm.
2. Se añadieron 50 gr de perlas de gel de quitosano en cada solución en agitación constante y se ajustaron a pH 5.
3. Se tomaron muestras de las soluciones de Ni, Mo y NiMo respectivamente a tiempos de 0, 3, 6, 15, 30, 45, 60, 90, 120 min, 3, 4, 5 y 24 h (figura 2.10).
4. Posteriormente se utilizaron esas muestras para los análisis de espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y con los resultados obtener la cinética de adsorción correspondiente.

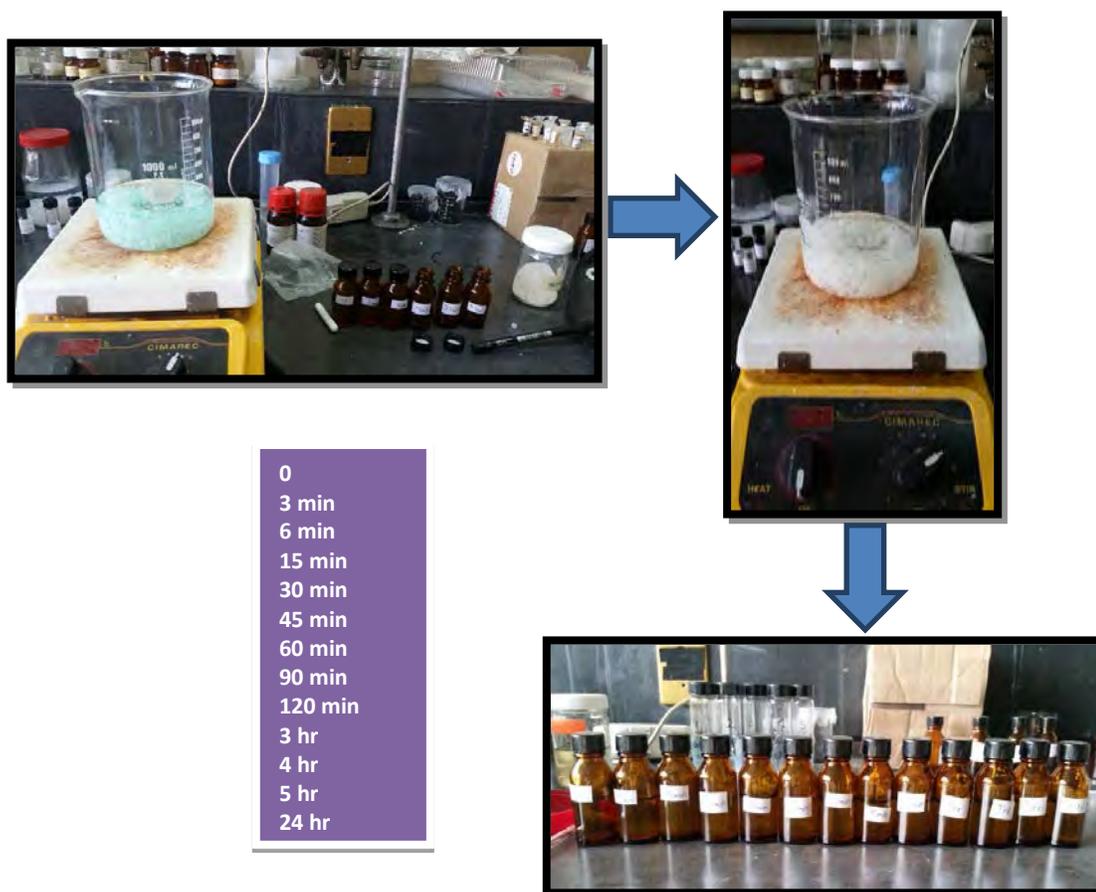


Figura 2.10 Cinética de adsorción para Ni, Mo y NiMo.

2.7. Reacciones con molécula modelo.

Los reactivos utilizados para obtener las reacciones con una molécula modelo fueron los siguientes:

- Acetonitrilo C_2H_3N
- Peróxido de Hidrógeno H_2O_2
- Tiofeno C_4H_4S
- Heptano C_7H_{16} marca meyer lote V0910447
- Perlas de Quitosano en Ni, Mo y NiMo a 2000 ppm

El procedimiento fue el siguiente:

1. Se preparó un compuesto azufrado con una molécula modelo de tiofeno en heptano como solvente a 200 ppm.
 2. Las perlas de Ni, Mo y NiMo a 2000 ppm se añadieron en alcohol etílico para eliminar el H_2O y se dejaron reposar por 24 h. Una vez terminado este tiempo se hicieron 3 lavados con alcohol etílico.
 3. Una vez terminado la etapa anterior se le extrajo el alcohol etílico y se añadió en una solución de heptano por 24 h.
 4. En un matraz de fondo plano se añadió el agente oxidante (H_2O_2) a diferentes relaciones molares (O/S= 5, 10, 20 y 30) respectivamente, y 10 ml del compuesto azufrado (tiofeno C_4H_4S) y se mezclaron con un agitador magnético por un tiempo de 10 min. Enseguida se añadió 5 ml de agente extractante (C_2H_3N).
 5. Por último se añadieron 20 mg equivalentes en peso seco de perlas de quitosano impregnadas con el metal (Ni, Mo y NiMo) respectivamente a 2000 ppm.
-
-

6. En una parrilla con agitación a 600 rpm, a temperatura de 60 °C y con sistema de enfriamiento, se llevaron a cabo las reacciones por tiempo de 2 h.
7. Se obtuvieron muestras para los análisis necesarios.

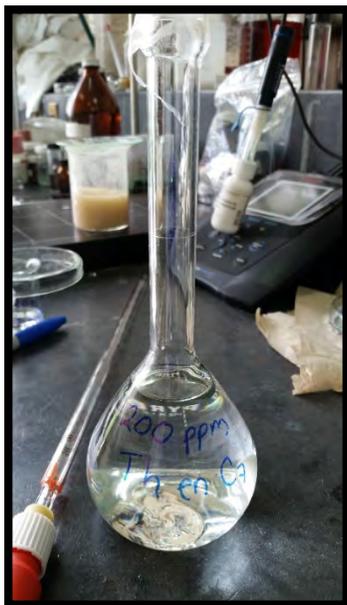


Figura 2.11 Reacciones con moléculas modelo a relaciones molares de O/S= 5, 10, 20 y 30

2.8. Evaluación Catalítica en reacciones de Desulfuración Oxidativa (ODS) con gasolina comercial.

Datos de la gasolina utilizada en reacciones:

- Gasolina comercial de la Refinería Tula, Hidalgo. con fecha de septiembre del 2015
 - FCC (Fluido del Crackeo catalítico)
 - Norma ASTM D-4294-98
 - Contenido de azufre 1999 ppm
 - Sistema reacción: Reactor tipo Batch con agitación
1. Las perlas de Ni, Mo y NiMo a 2000 ppm se añadieron en alcohol etílico para eliminar el H₂O y se dejaron reposar por 24 h. Una vez terminado el tiempo se hicieron 3 lavados con alcohol etílico.
 2. Posteriormente se le extrajo el alcohol etílico y después las perlas se añadieron en una solución de heptano por 24 h.
 3. Para realizar las reacciones, se añadieron 10 ml de gasolina comercial a un matraz de fondo plano.
 4. Consecuentemente el agente oxidante (H₂O₂) a una relación O/S= 30 con agitación magnética por un tiempo de 10 min y posteriormente 5 ml de agente extractante (C₂H₃N).
 5. Por último se añadieron 20 mg equivalentes en peso seco de perlas de quitosano impregnadas con el metal (Ni, Mo y NiMo) respectivamente a 2000 ppm. A temperatura de 60 °C y por un tiempo de 2 h.
-
-

6. En una siguiente etapa se evaluaron la velocidad de reacción a tiempos de 0, 20, 40, 60, 90 y 120 min.
7. En una última etapa se aumentó la concentración del metal a 10,000 ppm y a 100,000 ppm y posteriormente se incrementó también la cantidad de perlas en gel de quitosano (0.7 gr y 3.5 gr).



Figura 2.12 a) y b) Sistema de reacción para la Desulfuración oxidativa.

8. Una vez terminadas las reacciones, se tomaron las muestras para llevarlas al Analizador MultiTek para obtener el contenido total de azufre removido.

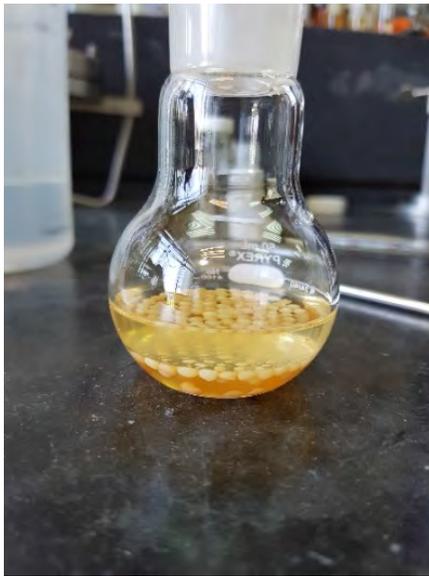


Figura 2.13 a) Reacción final, b) Muestras para análisis y c) Perlas obtenidas de reacción.

2.9. Caracterización física.

En esta sección se abordarán las técnicas que se utilizaron para la caracterización de los materiales.

- Microscopía Óptica (Utilizado para las fibras de QS/PVA)
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Utilizado para las fibras de QS/PVA).
- Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (Utilizado para las perlas de gel de quitosano).

2.9.1. Microscopía Óptica.

La microscopía óptica permite ver de forma sencilla y económica si existe o no formación de las fibras, así como la morfología de las fibras pero no a detalle. Ésta técnica se utilizó para encontrar las condiciones óptimas para el electrohilado. El microscopio utilizado fue marca Olympus.

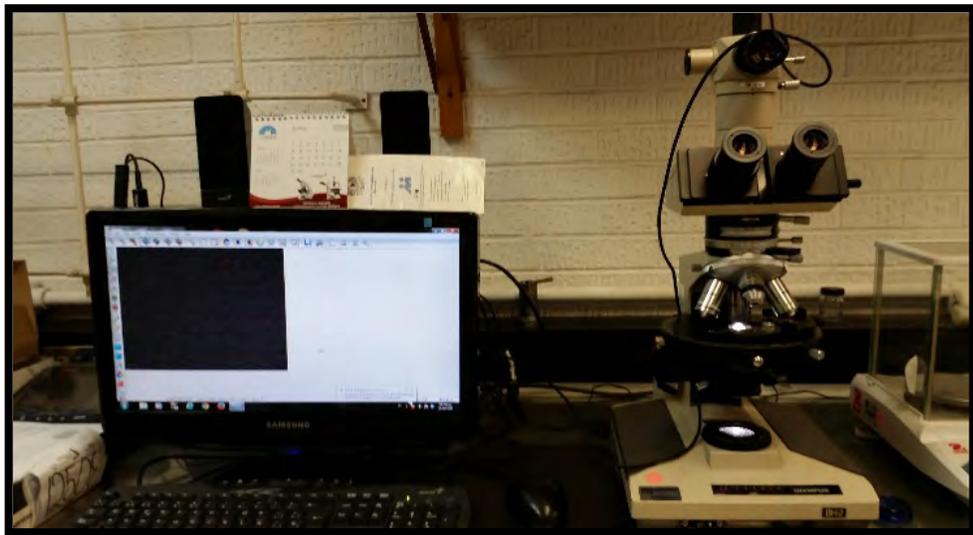


Figura 2.14 Microscopio óptico utilizado.

2.9.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo es un instrumento que consiste de una columna electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica. Proporciona aumentos desde 25 X hasta 1,000,000 X con 1 nm de resolución, lo que permite obtener la morfología fina de nanoestructuras.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, usando un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido por medio de lentes electromagnéticas. Después el haz de electrones interacciona con la muestra generando varios tipos de señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X característicos, cátodo luminiscencia, etc.) que son colectadas por un detector específico para cada una de ellas y producen un determinado tipo de información (por ejemplo, los electrones secundarios dan información del relieve superficial de los especímenes).

Las imágenes del microscopio se tomaron a 1,000, 2,500, 5,000, 10,000 y 25,000 X. Ésta técnica se utilizó para conocer la morfología de las fibras, así como sus defectos y sus diámetros. El microscopio utilizado fue un JEOL JSM-7600 F que se encuentra en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

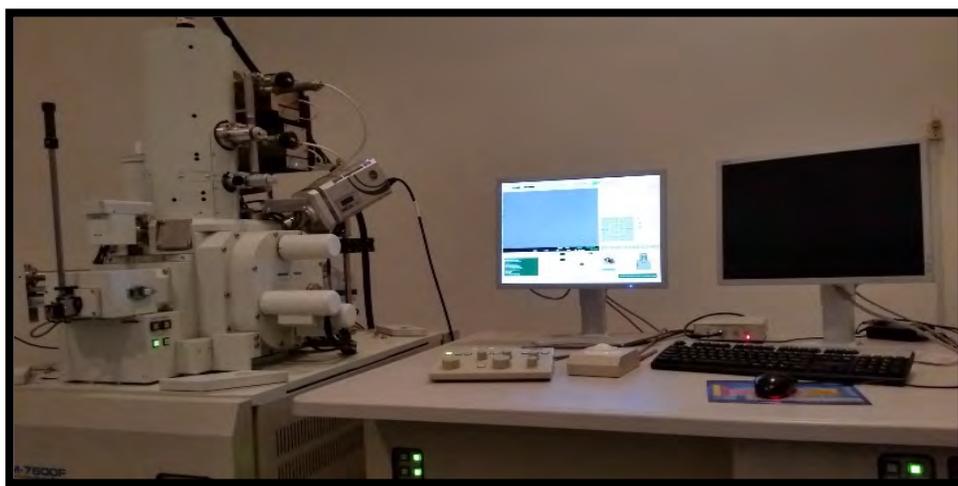


Figura 2.15 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600 F.

2.9.3. Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una de las ramas de la espectrometría analítica con la que se obtiene información analítica a partir de un espectro atómico en la región del espectro electromagnético ultravioleta (UV) y visible (VIS), con rango de longitud de onda de 167 nm para UV y de 403 nm a 782 nm.

En los procesos de emisión, se considera a la radiación electromagnética como ondas de partículas o paquetes discretos de energía llamados “fotones o cuantos”. Esta consideración de la radiación, como partícula y onda, no son excluyentes entre sí, sino más bien complementarias, ya que la energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia. Esta dualidad se aplica tanto al flujo de electrones y protones como al de otras partículas elementales.

En la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, la muestra es transportada por medio de una bomba peristáltica como una corriente líquida. En el interior del instrumento, el líquido se transforma en un aerosol mediante un proceso conocido como nebulización. El aerosol de la muestra se transporta al plasma donde es desolvatada, vaporizada, atomizada y excitada y/o ionizada. Los iones y átomos excitados emiten su radiación característica que es captada por un dispositivo que ordena la radiación por longitud de onda. La radiación es detectada y convertida en señales electrónicas que se convierten en la información (concentración) para el analista. Una representación de la disposición de un instrumento ICP-OES se muestra en la figura 2.16.

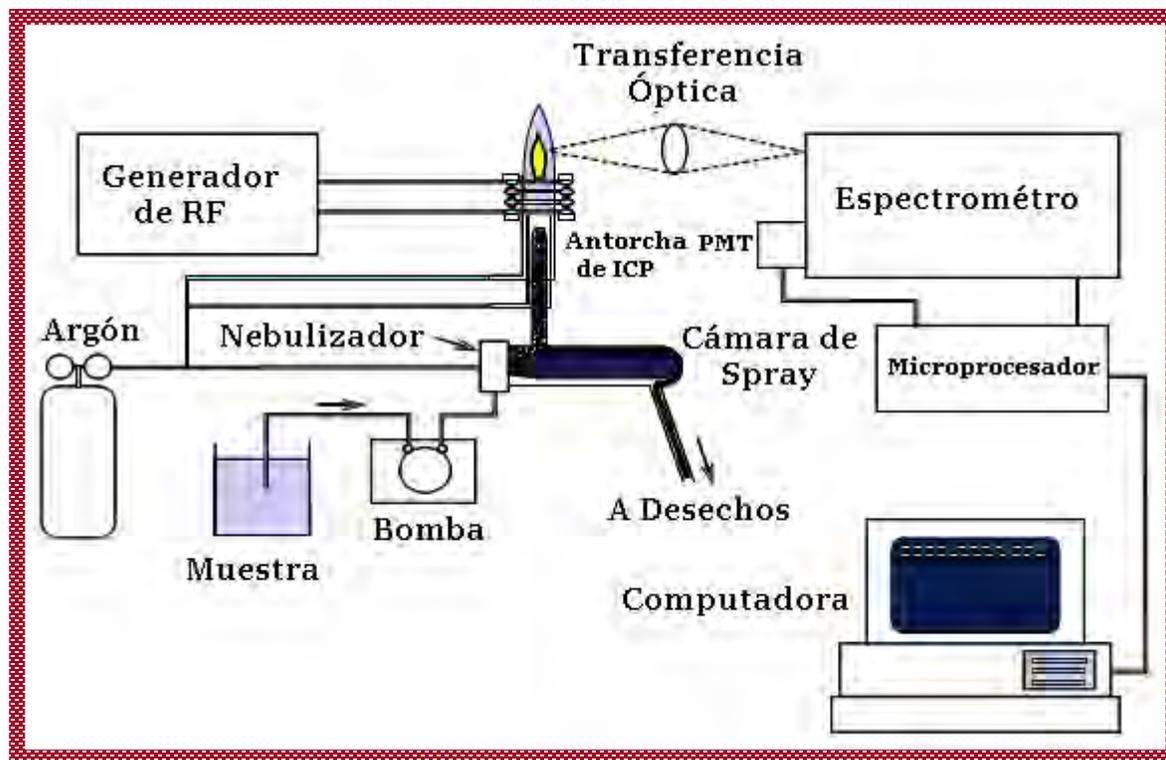


Figura 2.16 Principales componentes y diseño de un equipo de (ICP-OES).

La metodología para la ICP-OES es: elaboración del método en el equipo (método utilizado EPA 6010 C), construcción de la curva de calibración, preparación de estándares por grupo en concentraciones de 1, 2, 3 y 10 ppm y por último la cuantificación de metales en las muestras. En la figura 2.17 se muestra el equipo ICP-OES marca Perkin Elmer Analyst 300 utilizado para los análisis, localizado en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) de la Ciudad de México.

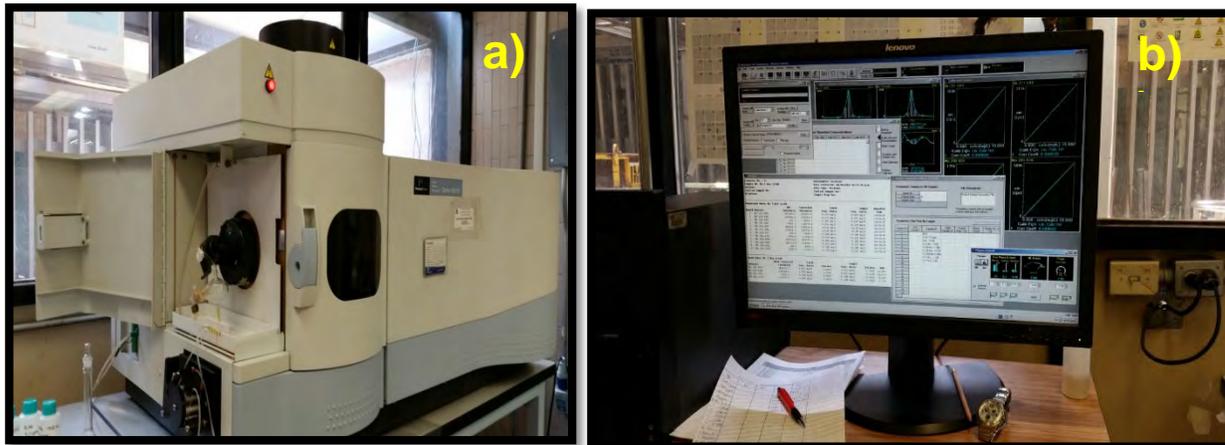


Figura 2.17 a) y b) Equipo ICP-OES.

2.10. Análisis Elementales.

El equipo utilizado para el análisis elementales precisos de nitrógeno total y azufre fue el Analizador MultiTek® de Antek localizado en el IMP (figura 2.18).

Está compuesto por los siguientes accesorios:

- **Unidad de muestra de frecuencia controlada**

Proporciona una tasa de introducción de muestra reproducible y controlada en los analizadores mediante una jeringa o un barco de muestreo.

- **Muestreador de matriz múltiple**

El sistema de entrada del barco permite la introducción de sólidos y líquidos; la cámara termoenergéticamente enfriada reduce el tiempo entre ejecuciones de muestra.

- **Líquido robótico**

Una solución de alto rendimiento para sus necesidades de inyección automatizada de muestras. El automuestreador es un dispositivo de inyección vertical, basada en jeringas, operada por robot para su uso con MultiTek y Multi-Matrix o Boat Intel; maneja 216 muestras.



Figura 2.18 Analizador MultiTek® de Antek.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos durante la investigación desarrollada.

3.1. Fibras electrohiladas de QS y PVA.

3.1.1. Evaluación de parámetros de flujo, distancia y voltaje en la técnica de electrohilado por microscopía óptica.

Los procesos preliminares de electrohilado se llevaron a cabo utilizando diferentes parámetros de operación. No todos los parámetros de operación analizados mostraron buenos resultados.

En la tabla 3.1 se muestra las condiciones que se evaluaron en las soluciones de 0.5%, 1% y 2% de QS al 8% de PVA. La solución de 3% QS no se pudo hilar, lo que se atribuye a su alta viscosidad.

Tabla 3.1 Condiciones evaluadas para la técnica de electrohilado en las soluciones (0.5, 1 y 2%)

Soluciones	Flujo (ml/h)	Distancia (cm)	Voltaje (kV)
0.5%	0.10	15	14
	0.12		
	0.13		
	0.15		
	0.20		
1%	0.10	15	14

	0.12	20	15
	0.13	25	16
	0.15		
	0.20		
2%	0.10		
	0.12	15	14
	0.13	20	15
	0.15	25	16
	0.20		

Con los resultados de las imágenes obtenidas por microscopia óptica se realizaron las tablas de la 3.2 a la 3.5, se muestran las condiciones para el electrohilado de cada solución con sus respectivas observaciones; se aprecia que no en todos los parámetros se obtuvieron buenos resultados ya que, en algunos casos, las fibras no fueron uniformes y con nódulos incorporados en ellas o simplemente no se obtuvieron fibras.

Tabla 3.2 Condiciones evaluadas para la solución 0.5% QS al 8% de PVA.

0.5% QS al 8% PVA	Flujo (ml/h)	Distancia (cm)	Voltaje (kV)	Observaciones
FLUJO	0.10	15	16	No se formaron fibras
	0.12	15	16	Fibras con formación de nódulos
	0.13	15	16	Fibras muy delgadas
	0.15	15	16	No se formaron fibras
	0.20	15	16	No se formaron fibras

VOLTAJE	0.12	15	14	Fibras no uniformes
	0.12	15	15	Fibras no uniformes
	0.12	15	16	Fibras no uniformes
	0.13	15	14	Fibras no uniformes
	0.13	15	15	Fibras no uniformes
	0.13	15	16	Fibras no uniformes
DISTANCIA	0.12	20	14	Fibras no uniformes
	0.12	25	14	Fibras no uniformes
	0.12	20	16	Fibras no uniformes
	0.12	25	16	Fibras no uniformes
	0.13	20	14	Fibras no uniformes
	0.13	25	14	Fibras no uniformes
	0.13	20	16	Fibras no uniformes
	0.13	25	16	Fibras no uniformes

Tabla 3.3 Condiciones evaluadas para la solución 1% QS al 8% de PVA.

1% QS al 8% PVA	Flujo (ml/h)	Distancia (cm)	Voltaje (kV)	Observaciones
	0.12	15	14	Fibras no uniformes y con nódulos

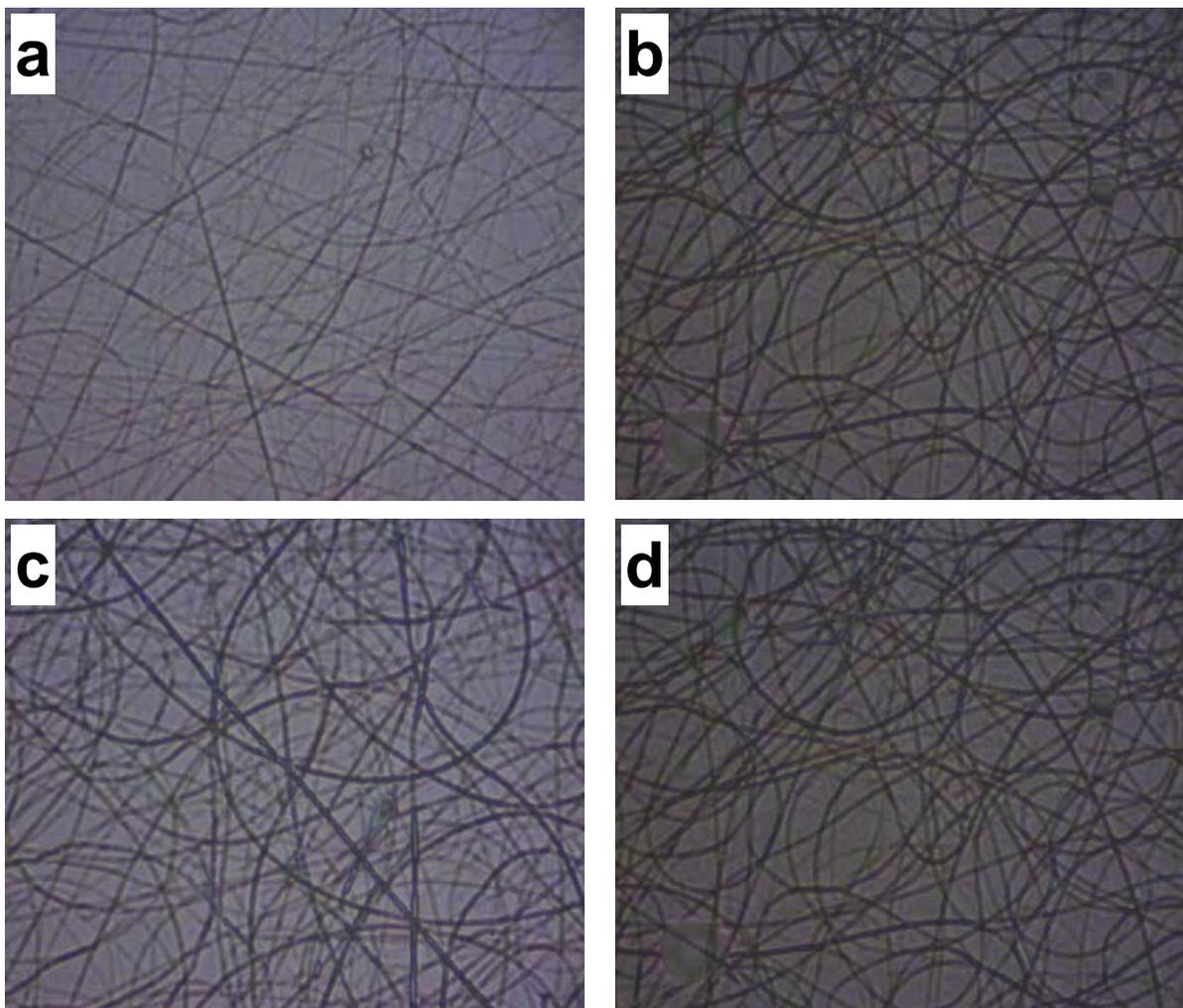
FLUJO	0.13	15	14	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.15	15	14	Fibras no uniformes y con nódulos
VOLTAJE	0.12	15	15	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.12	15	16	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.12	15	14	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.13	15	15	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.13	15	16	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.13	15	14	Fibras no uniformes y con nódulos
DISTANCIA	0.12	20	14	Fibras no uniformes
	0.12	25	14	Fibras no uniformes
	0.12	20	16	Fibras no uniformes
	0.12	25	16	Fibras no uniformes
	0.13	20	14	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.13	25	14	Fibras no uniformes
	0.13	20	16	Fibras no uniformes y con nódulos
	0.13	25	16	Fibras no uniformes y con nódulos

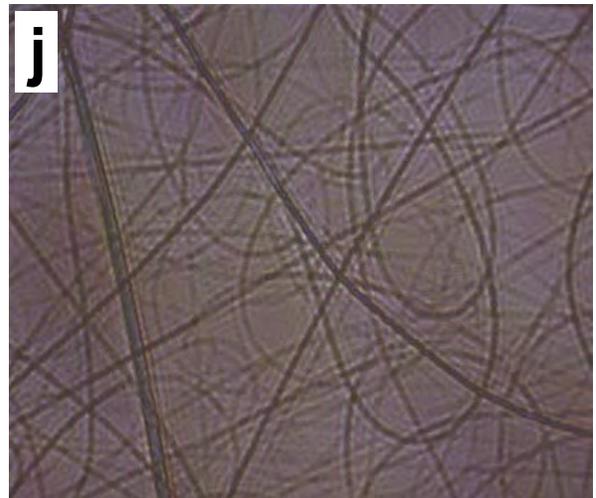
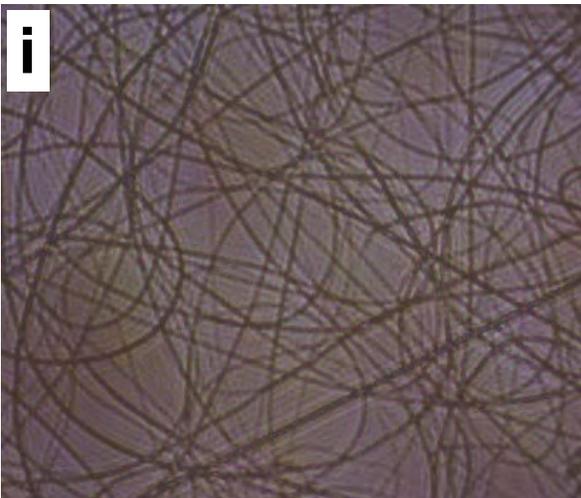
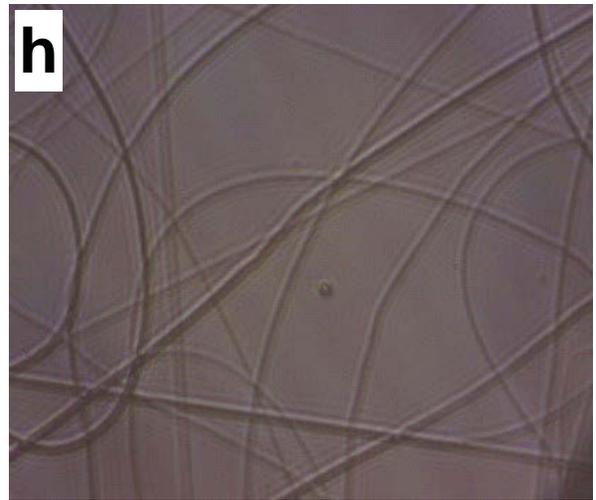
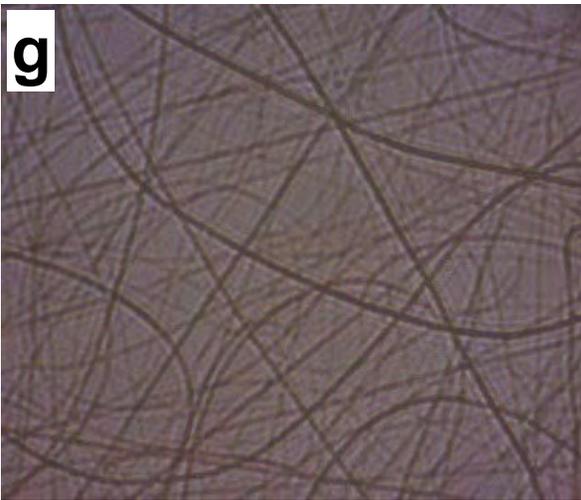
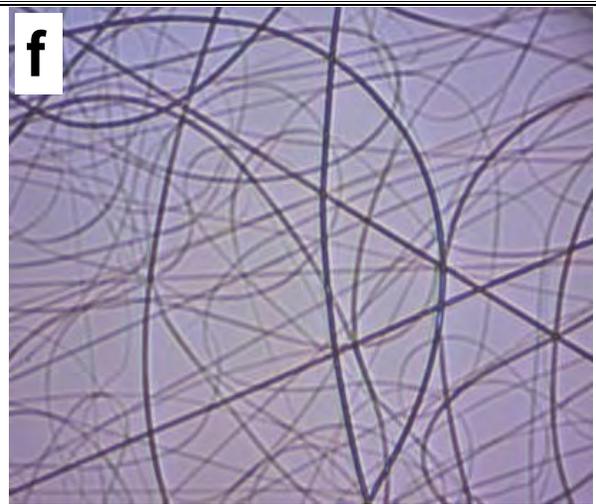
Las condiciones óptimas de electrohilado se obtuvieron con la solución al 2% en peso de QS y 8% en peso de PVA, y a los parámetros de 0.13 ml/h de flujo, 20 cm de distancia y 16 kV de voltaje, ya que con estos parámetros se observaron fibras uniformes como se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones evaluadas para la solución 2% QS al 8% de PVA.

2% QS al 8% PVA	Imagen	Flujo (ml/h)	Distancia (cm)	Voltaje (kV)	Observaciones
FLUJO	a	0.12	15	14	Fibras no uniformes
	b	0.13	15	14	Fibras no uniformes
VOLTAJE	c	0.13	15	15	Fibras no uniformes y con nódulos
	d	0.13	15	14	Fibras no uniformes y con nódulos
DISTANCIA	e	0.12	20	14	Fibras no uniformes
	f	0.12	25	14	Fibras no uniformes
	g	0.12	20	16	Fibras no uniformes
	h	0.12	25	16	Fibras no uniformes
	i	0.13	20	14	Fibras no uniformes
	j	0.13	25	14	Fibras no uniformes
	k	0.13	20	16	Fibras uniformes
	l	0.13	25	16	Fibras no uniformes

La figura 3.1 se presentan las imágenes ópticas de la solución al 2% en peso de QS y 8% en peso de PVA, usando los parámetros presentados en la tabla 3.4, donde se observó que las fibras no son uniformes: algunas fibras son más delgadas que otras y se pueden ver algunos nódulos, a diferencia de lo que se observa bajo las condiciones óptimas mencionadas anteriormente (imagen k).





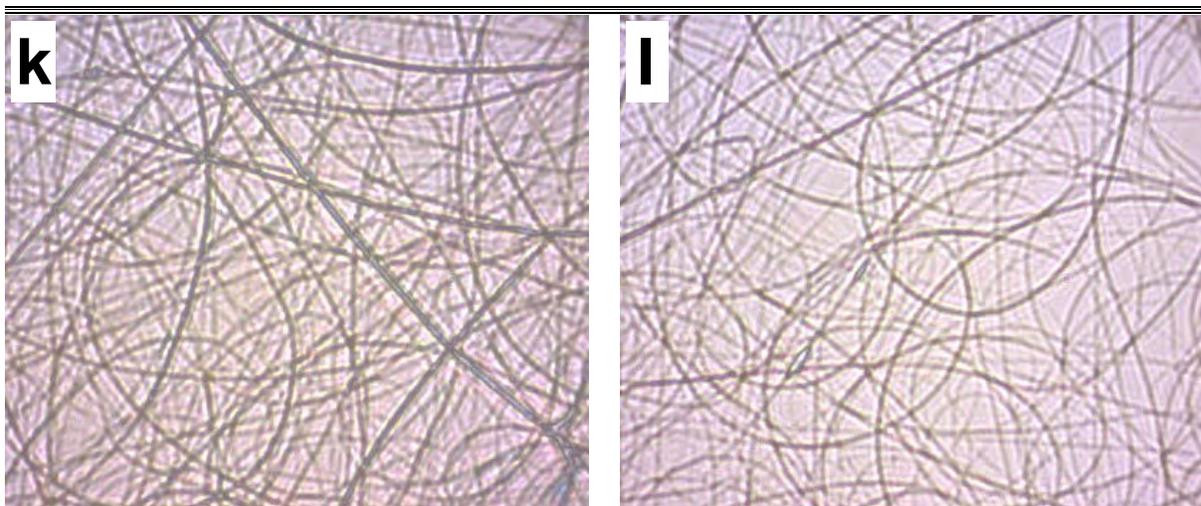
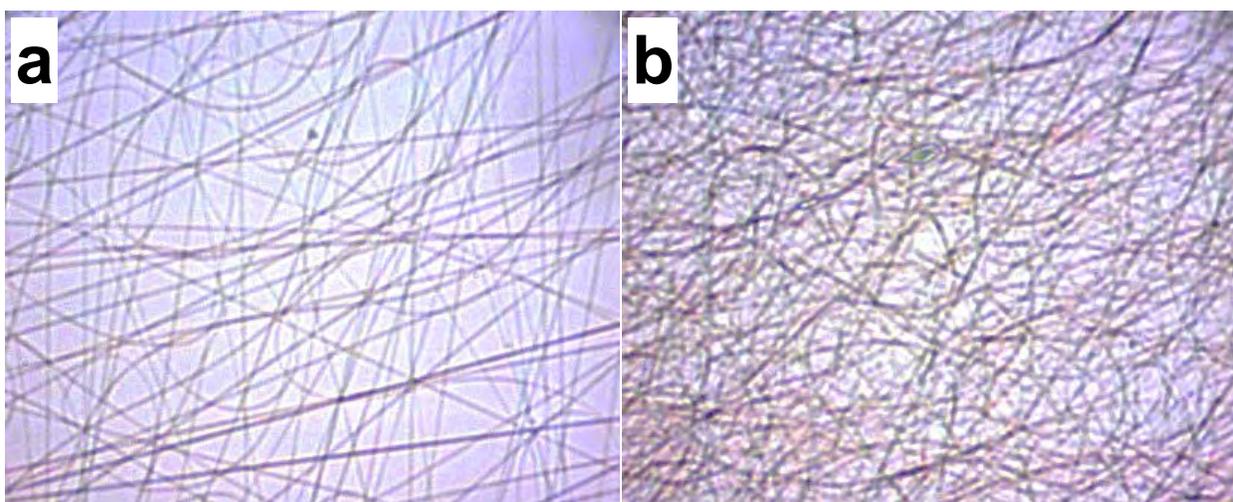


Figura 3.1 Micrografías ópticas de fibras sintetizadas usando una solución de 2% en peso de QS y 8% en peso de PVA (resolución 40 X).

La Figura 3.2 muestra una comparación de imágenes ópticas con 3 composiciones de solución de QS diferentes (0.5%, 1% y 2% en peso), en condiciones óptimas. Se observan fibras no uniformes para 0.5 (a) y 1% en peso (b) de QS. Para una concentración del 2% en peso de QS (c), se obtuvieron fibras uniformes debido al rendimiento máximo de las fibras.



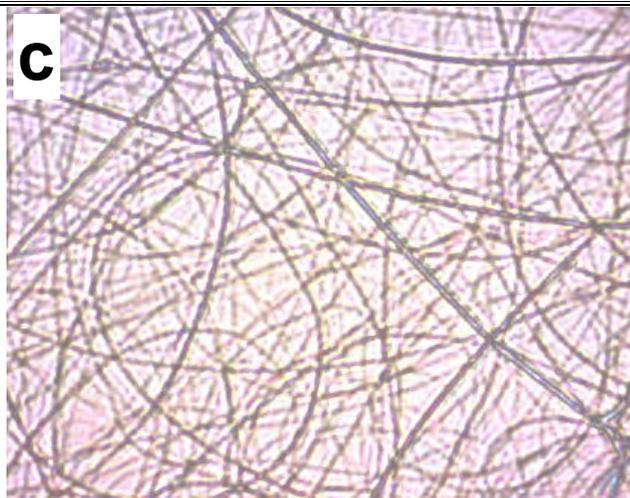


Figura 3.2 Micrografías de fibras sintetizadas con diferentes concentraciones de QS (% en peso) y PVA al 8% en peso: a) 0.5, b) 1 y c) 2 con 0,13 ml / h, 20 cm y 16 kV (resolución 40X).

3.1.2. Viscosidad de la solución.

La viscosidad de la solución aumenta a medida que incrementa la concentración del quitosano, mientras que disminuye al elevar la temperatura y el grado de desacetilación del producto ^[5]. Su solubilidad y viscosidad dependen del grado de desacetilación y degradación del polímero. Estos parámetros también pueden aumentar mediante la adición de formaldehído, cloruros de acilo, anhídridos o sales de metales alcalinos ^[6].

La viscosidad disminuyó un 96.1%, ya que inicialmente se presentó una viscosidad de 10500 cP y llegó a 410 cP a medida que pasaba el tiempo, lo que se debió a la hidrólisis del quitosano como lo indican otros autores. En base a este hecho, las nanofibras electrohiladas se produjeron utilizando una solución recientemente preparada. Los resultados se muestran en la figura 3.13.

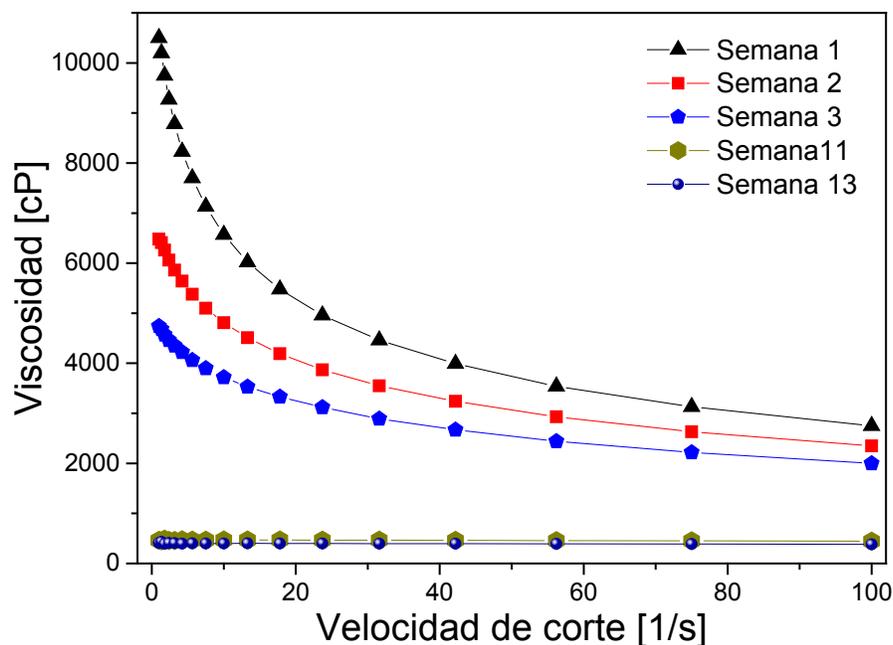


Figura 3.13 Variación de la viscosidad de la solución de PVA al 8% en peso y QS al 2% en peso.

3.1.3. Electrohilado de QS/PVA en muestras recolectadas en carbón vítreo reticulado.

Se realizaron electrohilados de la solución de 2% QS y 8% de PVA a tiempos de 0, 15, 30, 60, 90 y 120 min.

La figura 3.3 muestra las imágenes de las fibras electrohiladas en el soporte de CVR a diferentes tiempos, el CVR se utilizó debido a que es un material conductor, condición que se requiere para la técnica del electrohilado. La deposición de las fibras se observó durante el proceso de electrohilado, y la superficie del soporte CVR se modificó mostrando una coloración blanca debido a la cantidad de fibras electrohiladas.

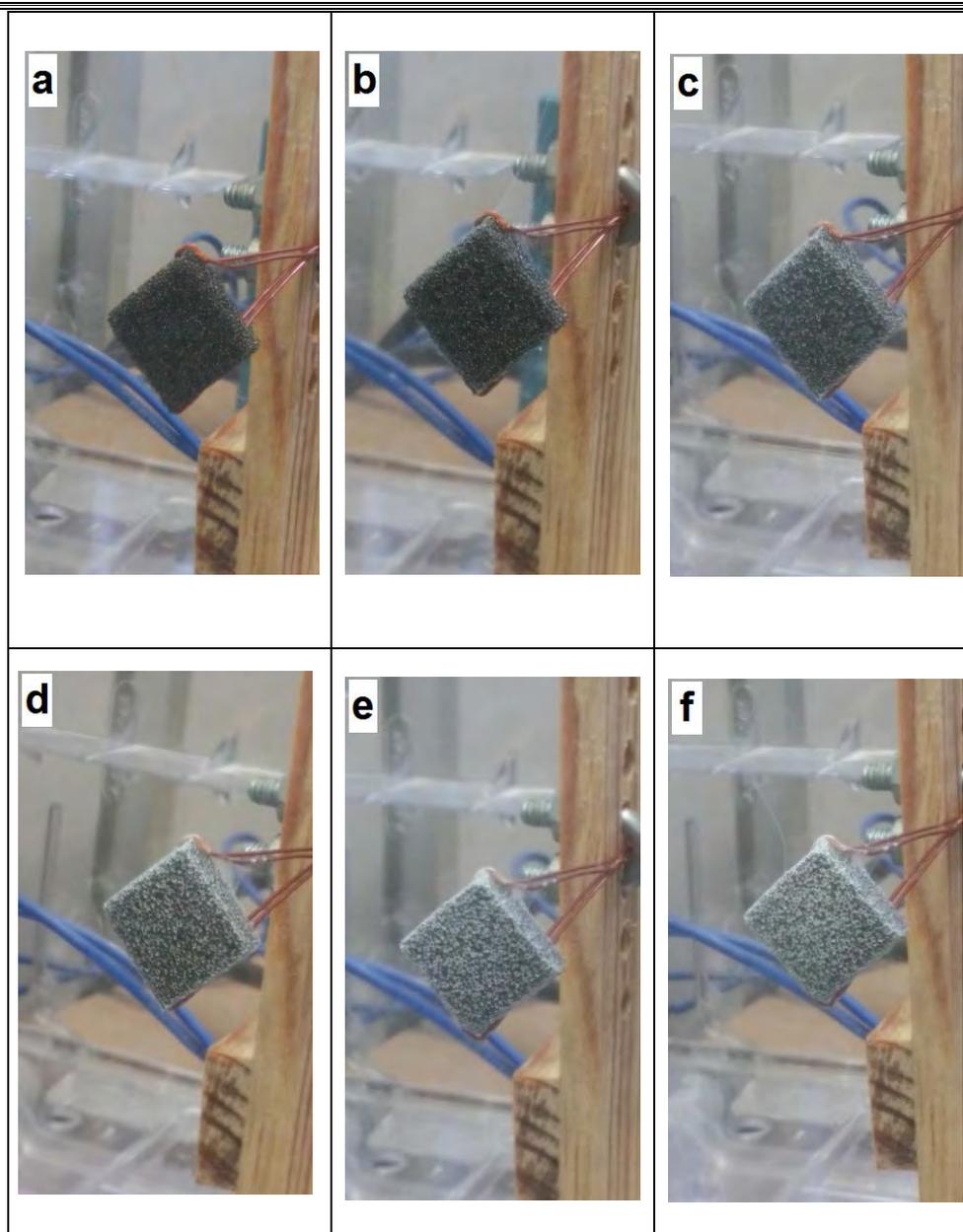


Figura 3.3 Fibras electrohiladas en el soporte CVR: a) 0, b) 15, c) 30, d) 60, e) 90 y f) 120 min.

3.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras QS/PVA en CVR.

El carbono vítreo reticulado (CVR) es una forma polimérica macroporosa de carbono (figura 3.4). Este material se obtiene, por ejemplo, mediante carbonización de polímero en forma expandida o un material generador de vacío ^[1,2].

El carbono vítreo reticulado (CVR) es una espuma sólida constituida por una red de células abiertas compuesta de carbono vítreo, un material con alta conductividad eléctrica y térmica. El adjetivo reticulado significa "construido, arreglado o marcado como una red o parte de una red". El RVC tiene un volumen de vacío y área de superficie notablemente altos. Su estructura rígida tiene baja densidad y soporta bajas temperaturas que se debe tener cuidado para asegurar un potencial uniforme y actual distribución a través del material debido a la conductividad restringida de este material de porosidad muy alto (típicamente cerca del 97%) correspondiente a una densidad relativa de solo el 3% [2].

La figura 3.4 presenta una micrografía del Carbón Vítreo Reticulado tomadas a 50 X.

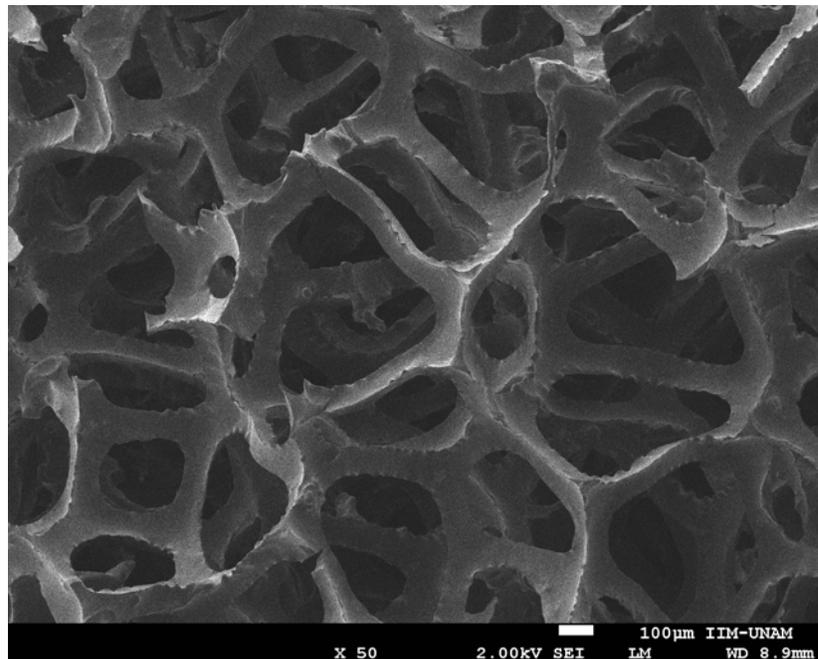


Figura 3.4 Micrografía MEB de carbono vítreo reticulado utilizado como material de soporte.

Las figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 muestran las micrográficas de las fibras electrohiladas en el CVR con 2% QS y 8% PVA, a tiempos de 15, 30, 60, 90 y 120 min, a condiciones de 0.13 ml/h, 20 cm y 16 kV, tomadas a 5000 X. Se observa que la cantidad depositadas de fibras aumenta a medida que incrementa el tiempo, se aprecian muy pocos defectos y una morfología relativamente uniforme. Esto también se debe al tipo de colector propuesto como CVR.

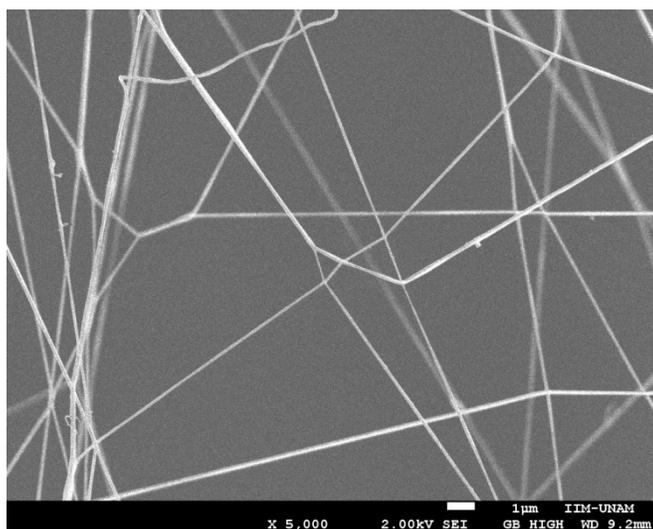


Figura 3.5 Micrografía a 5000 X de las fibras electrohiladas a 15 min.

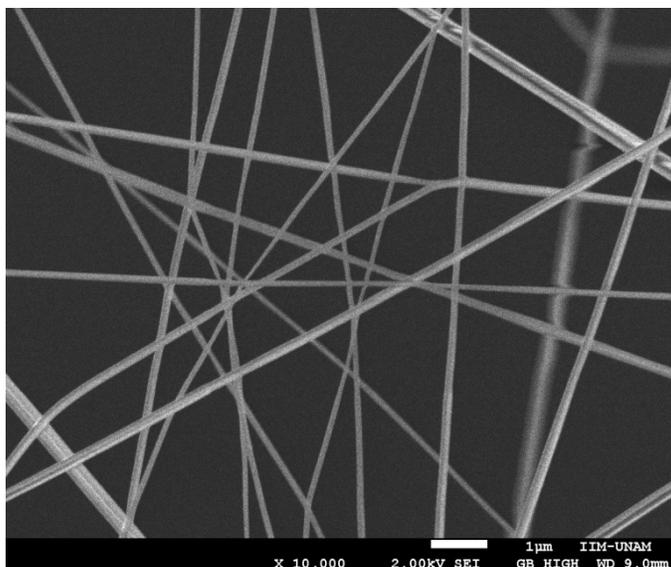


Figura 3.6 Micrografía a 5000 X de las fibras electrohiladas a 30 min.

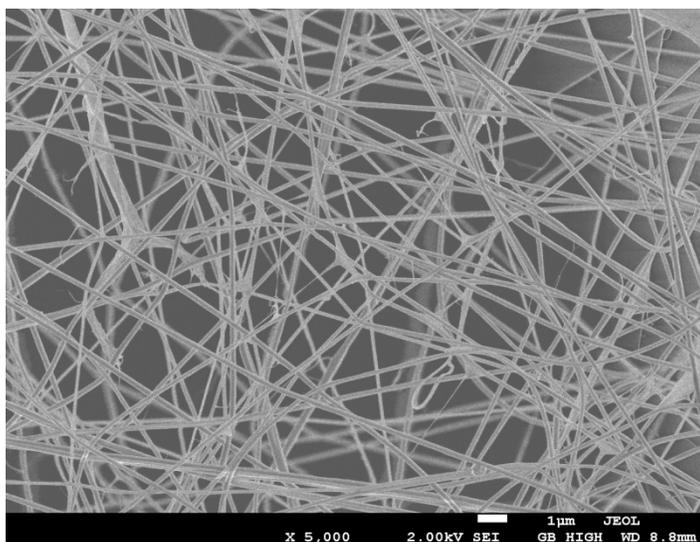


Figura 3.7 Micrografía a 5000 X de las fibras electrohiladas a 60 min.

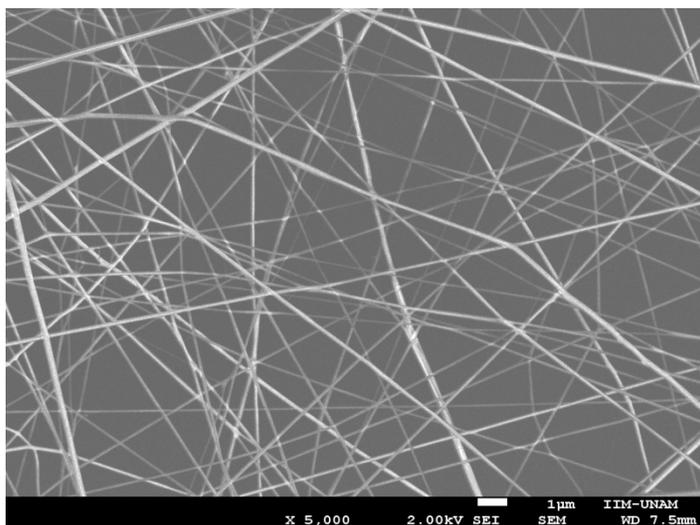


Figura 3.8 Micrografía a 5000 X de las fibras electrohiladas a 90 min.

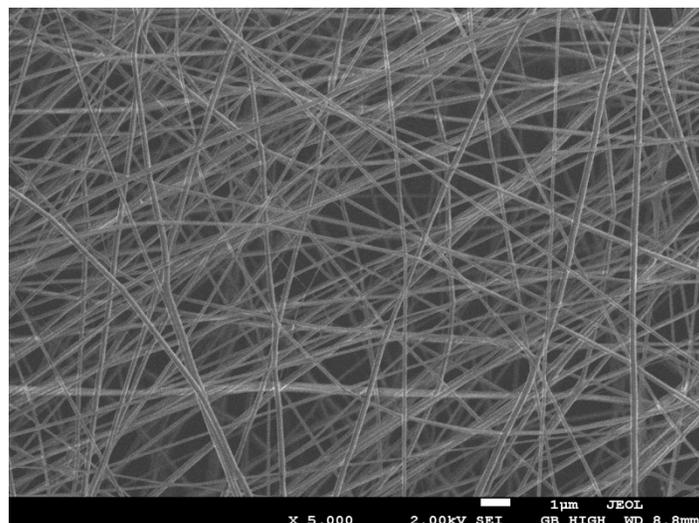


Figura 3.9 Micrografía a 5000 X de las fibras electrohiladas a 120 min.

Paipitak y col. [3] emplearon el método de electrohilado para sintetizar nanofibras compuestas de PVA/QS. Estudiaron el efecto de la concentración del QS y las condiciones de crecimiento. La morfología y el diámetro de las fibras nanocompuestas de PVA/QS caracterizadas por SEM indicaron que el diámetro de la fibra fue de 100 nm.

3.1.5. Diámetro de las fibras electrohiladas de QS/PVA en el soporte de CVR a tiempos de: 15, 30, 60, 90 y 120 min.

Para el diámetro de los histogramas de frecuencia, se analizaron aproximadamente 100 fibras electrohiladas con conteo de partículas utilizando el software Digital Micrograph. La figura 3.10 presenta los histogramas de las nanofibras analizadas anteriormente, donde se observan diámetros desde 90 hasta 390 nm.

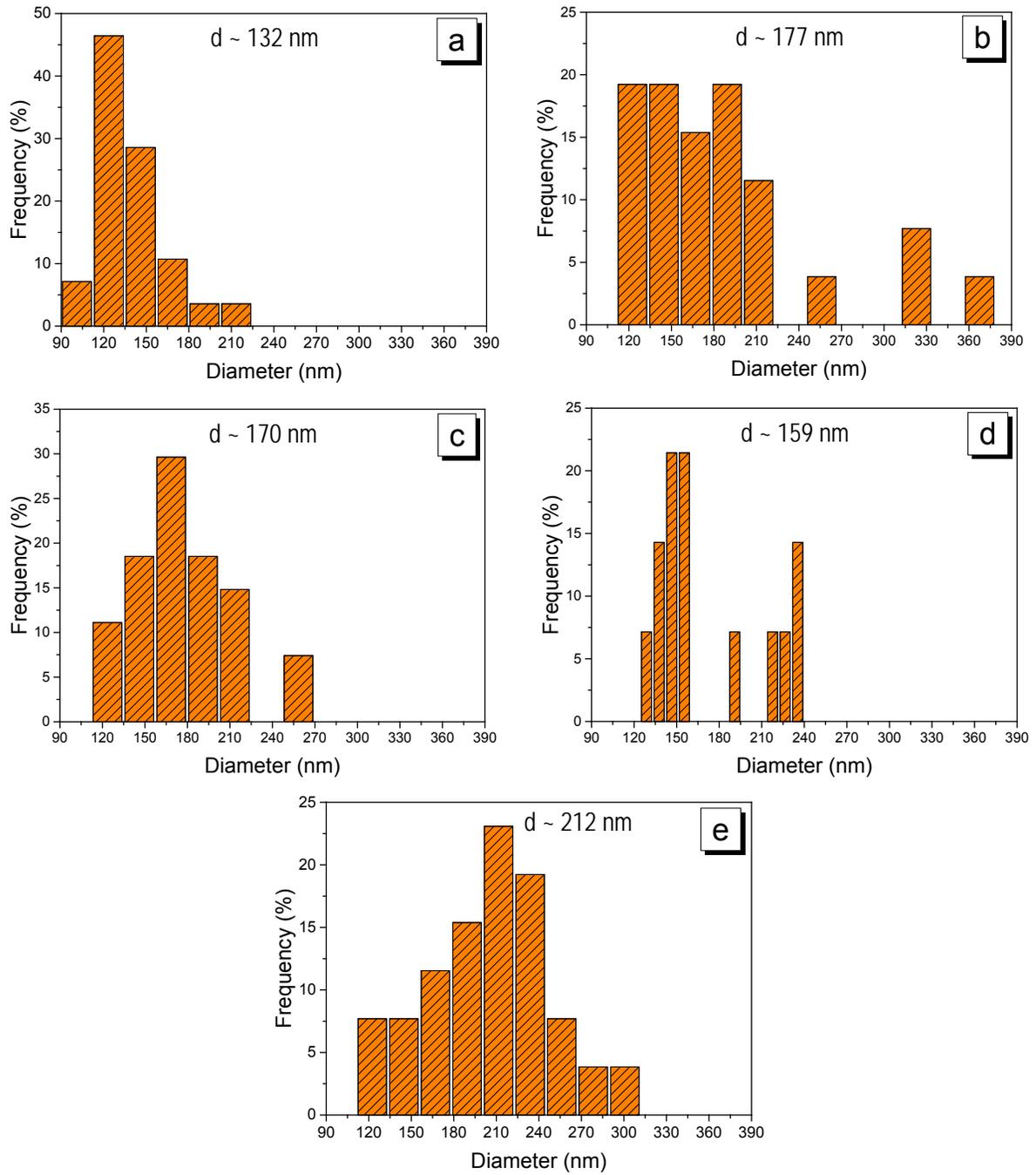


Figura 3.10 Histogramas de los diámetros de las nanofibras en el soporte de CVR: a) 15, b) 30, c) 60, d) 90 y e) 120 min.

Con la finalidad de puntualizar, en la tabla 3.5 se muestra el diámetro de las fibras a tiempos de electrohilado de 15, 30, 60, 90 y 120 min. Se observan diámetros de 132 nm a 212 nm con una desviación estándar de ± 6 a ± 20 nm.

Tabla 3.5 Diámetro de las nanofibras electrohiladas.

	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Diámetro (nm)	132	177	170	159	212
Desviación estándar (nm)	± 20	± 9	± 7	± 11	± 6

3.1.6. Estabilización de Nanofibras QS/PVA

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran las micrográficas de nanofibras QS/PVA depositadas en CVR, obtenidas en dos secciones del CVR, a un tiempo de electrohilado de 90 min, en un tratamiento con solución etanólica de NaOH, con el objetivo de eliminar el PVA y estabilizar las morfologías de las nanofibras de quitosano en medios acuosos. Este tratamiento dio como resultado una disminución en el diámetro de la fibra, lo cual concuerda con los resultados informados en literatura ^[4].

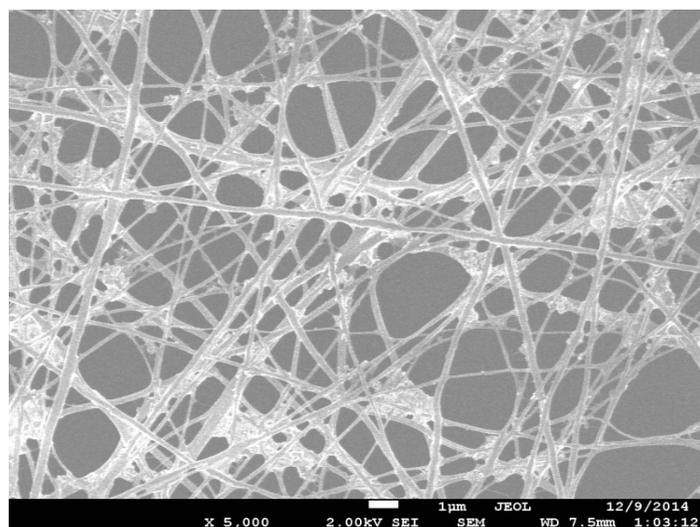


Figura 3.11 Micrografía MEB de nanofibras QS/PVA electrohiladas sobre CVR a un tiempo de 90 min e inmersas en tratamiento con solución etanólica de NaOH cara “a”(resolución 5000 X).

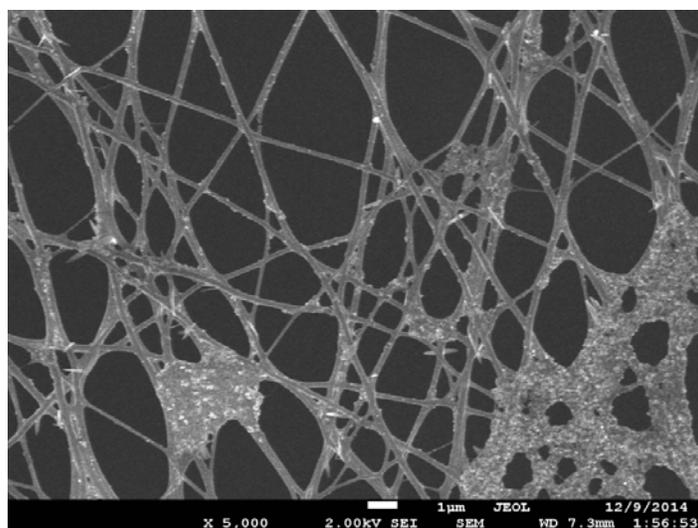


Figura 3.12 Micrografía MEB de nanofibras QS/PVA electrohiladas sobre CVR a un tiempo de 90 min e inmersas en tratamiento con solución etanólica de NaOH cara “b”(resolución 5000 X).

La tabla 3.6 presenta el diámetro de las nanofibras electrohiladas a 90 min antes y después del tratamiento alcalino. Se observó una disminución de diámetro de 44 nm debido al tratamiento alcalino, debido a la modificación de la estructura de las fibras.

Tabla 3.6 Diámetro de las fibras antes y después del tratamiento alcalino.

	(Antes del Tratamiento)	(Después del Tratamiento)
Diámetro (nm)	159	115
Desviación estándar (nm)	±11	±9

3.1.7. Análisis superficial de Nanofibras QS/PVA.

La figura 3.13 muestra las micrografías obtenidas del proceso de electrohilado en CVR, donde se tomó una sección transversal a) y b) y una vista superior para el análisis de MEB. Se observa que las fibras solo se encuentran en la superficie del CVR, lo que confirma el hecho de que no penetraron en los poros, lo que nos indica que para la aplicación propuesta no es favorable ya que la idea era utilizarlo como un filtro para las reacciones de ODS.

Por la falta de reproducibilidad de las fibras y por lo mencionado anteriormente, se optó por preparar perlas en gel de QS, en las siguientes secciones se presentan dichos resultados.

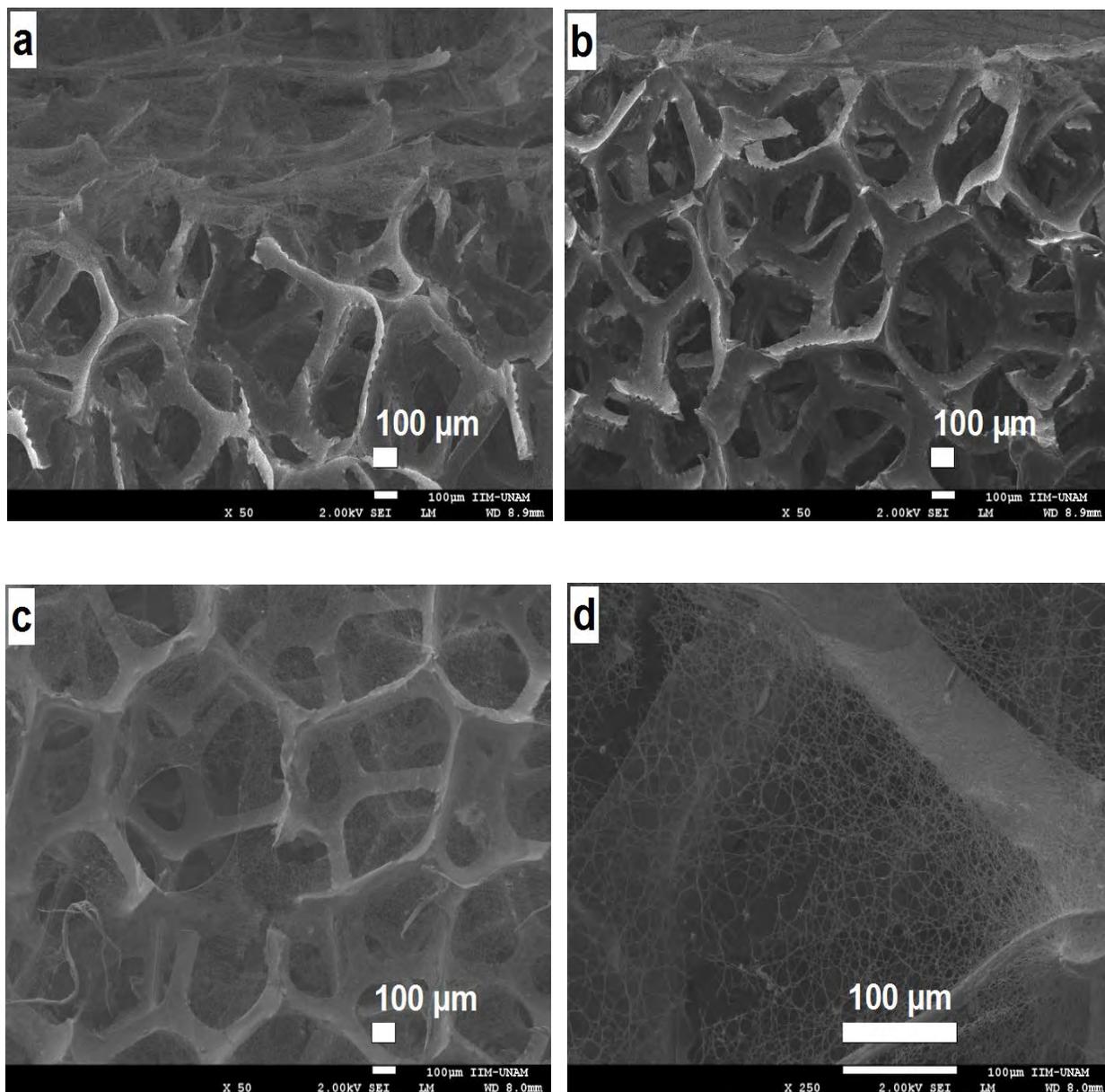


Figura 3.13 Microscopía MEB de nanofibras electrohiladas en CVR (90 min), a) y b) vista en corte transversal; c) y d) vista superior.

3.2. Perlas en gel de QS al 2 %.

3.2.1. Efecto del pH sobre la sorción de iones metálicos Ni(II), Mo(VI) y Ni(II)/Mo(VI).

Partiendo del hecho de que el quitosano empleado en este proceso es comercial con trazas de agua (< 1%) y que las perlas obtenidas poseen una humedad relativa del 95%, se confirma el carácter hidrofílico de las estructuras, esto ofrece una superficie amplia y que dispone de centros de adsorción.

La sorción de metales con quitosano se produce por interacciones entre el ión metálico y el grupo amino del quitosano, este es una base débil y el equilibrio de disociación depende del pH (ecuación 1), algunos autores establecen que a pH 6 ($pK_a \cong 6.20$), se encuentra protonados alrededor del 50% de los grupos aminos en la forma NH_3^+ [7,8].



Se conoce que los iones de níquel pueden extraerse a pH 5 [9,10] y para los iones de molibdeno a pH 1, 3 y 5 [11, 12, 13], teniendo en cuenta estos parámetros en la figura 3.14, el proceso de sorción de Mo(VI) a diferentes valores de pH, se observa que el mayor porcentaje de sorción se logra a pH 3 sin embargo, considerando que la extracción de Ni(II) es a 5 y del quitosano está en 6, se opta por trabajar a pH 5 donde se obtiene la extracción máxima de Ni(II), extracción de Mo(VI) superior al 65%, y la posibilidad de tener al quitosano con un buen porcentaje de sitios activos que propicien la sorción de las especies tanto en sistemas simples como en mezcla.

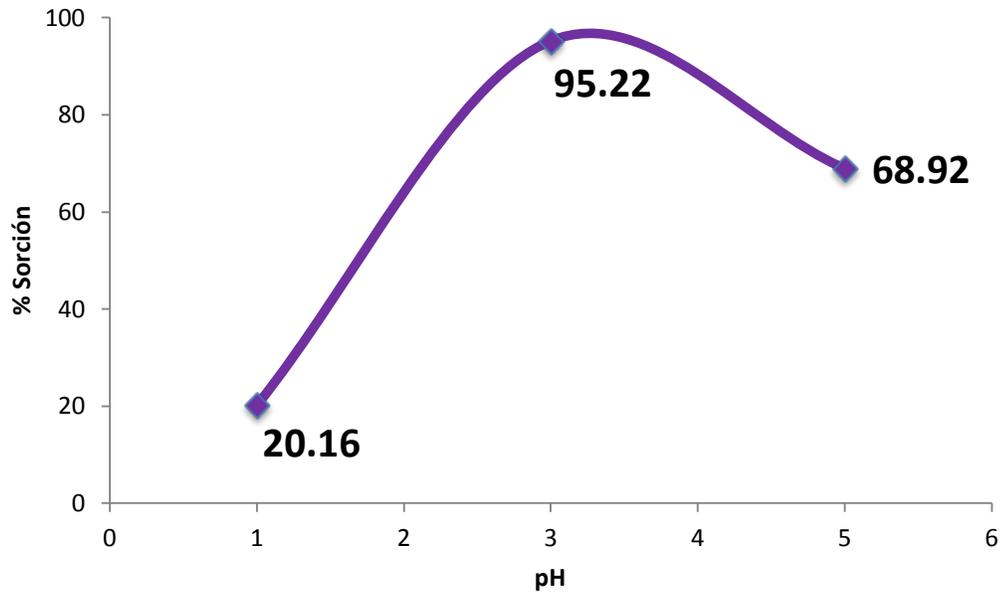


Figura 3.14 Porcentaje de sorción del Mo a 200 ppm a valores de pH de 1, 3 y 5.

3.2.2. Modelos de Freundlich y Langmuir Ni (II) y Mo (VI)

El modelo de Langmuir describe el proceso de adsorción en monocapas sin interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, esto debido al equilibrio adsorción-desorción, en el otro lado, el modelo de Freundlich considera que las interacciones están en una superficie energéticamente heterogénea. En las ecuaciones 2 y 3, ambos modelos se presentan como una función de la capacidad de sorción del quitosano.

$$q = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.2}$$

$$q = K_f C_{eq}^{1/n} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.3}$$

donde q es la capacidad de sorción ($\text{mg M}^+ \text{g}^{-1}$ o $\text{mmol M}^+ \text{g}^{-1}$) en equilibrio con C_{eq} ($\text{mg M}^+ \text{L}^{-1}$ o $\text{mmol M}^+ \text{L}^{-1}$), qm es la capacidad de sorción a la saturación de la cobertura monocapa ($\text{mg M}^+ \text{g}^{-1}$ o $\text{mmol M}^+ \text{g}^{-1}$), b es el coeficiente de afinidad (L mg^{-1} o L mmol^{-1}), Kf es el coeficiente de capacidad y n es el coeficiente de intensidad. Los parámetros del modelo se han obtenido por regresión no lineal con el fin de disminuir el sesgo estadístico, en comparación con el método de linealización/regresión lineal [14]. La figura 3.15 muestra el modelado de datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich utilizando los valores de los parámetros resumidos en la tabla 3.7.

Las isotermas de adsorción se obtuvieron evaluando concentraciones iniciales de Ni, Mo y NiMo de 50, 200, 300, 500, 1000 y 2000 ppm.

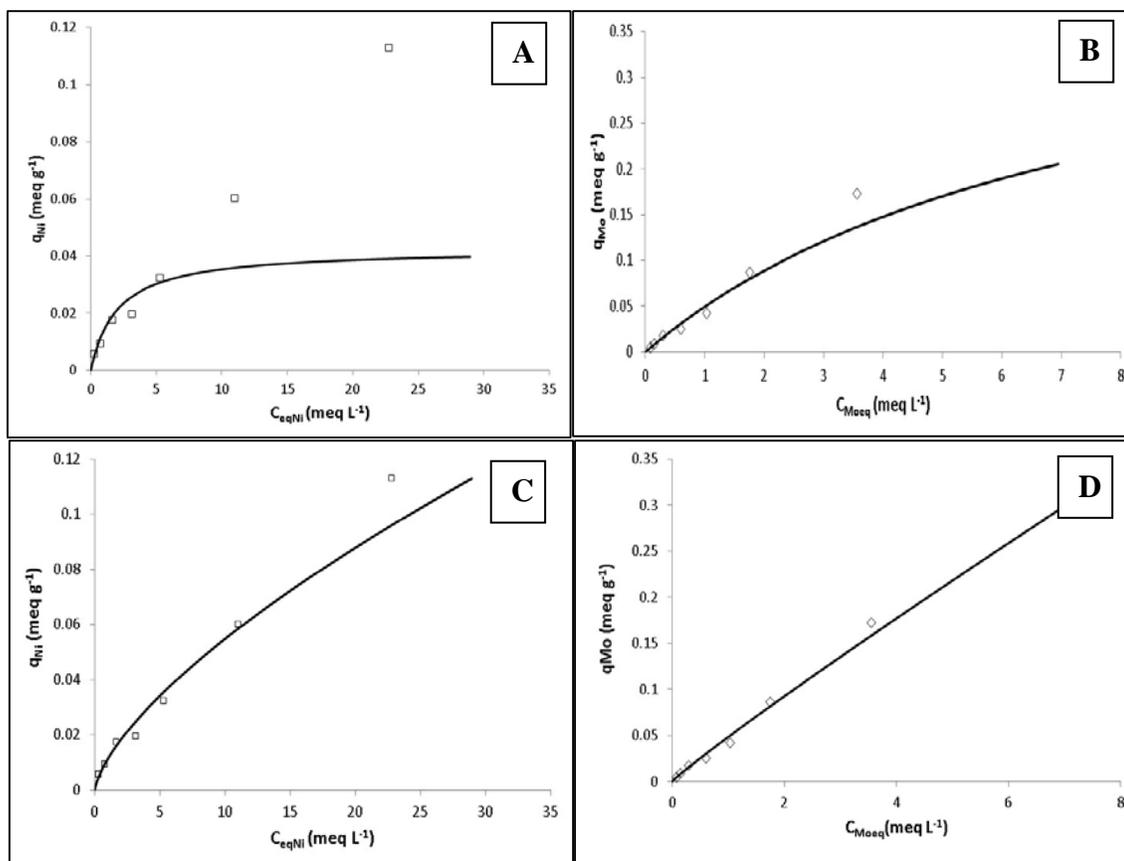


Figura 3.15 Isotermas de sorción de Ni y Mo A) Modelo Langmuir Ni, B) Modelo Langmuir Mo, C) Modelo Freundlich Ni y D) Freundlich Mo.

De acuerdo con las figura 3.15 el proceso de adsorción de Ni (A y C) y de Mo (B y D) sobre perlas de quitosano se ajusta de forma más precisa a Freundlich (figura 3.15, C y D) con capacidades de adsorción de 2.49 mg g^{-1} para Ni y 41.84 mg g^{-1} para Mo, diferentes autores reportan que los procesos de adsorción de metales de transición están regidos por Langmuir [15, 16, 17] los valores de la coeficiente de correlación (R^2) no muestran diferencias sustanciales como para descartar la posibilidad de que se tengan comportamientos combinados, es decir que se asemejen a Freundlich, en este caso se observa en la figura 3.15 (A- D) a bajas concentraciones de los metales el ajuste a ambos modelos es adecuado y es precisamente en este punto donde ambos modelos coinciden, por otro lado a altas concentraciones tenemos que Freundlich presenta un mejor ajuste con menores desviaciones del coeficiente (R^2). Con estos resultados se establece que la adsorción sobre las perlas de quitosano es en un sistema de monocapa pero que presenta sitios de alta energía cuando se trabaja a concentraciones elevadas.

Tabla 3.7 Parámetros de equilibrio para sistemas simples.

Quitosano	Langmuir			Freundlich		
	$q_m (\text{mg M}^+ \text{g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	R^2	K_f	N	R^2
Ni (II)	2.49	0.0084	0.95	0.0426	1.473	0.98
Mo (VI)	41.84	0.0013	0.99	0.0642	1.067	0.99

En cuanto al proceso extractivo de los metales, en la Tabla 3.7, se observa que la capacidad de carga para el Mo (41.84 mg g^{-1}) es mayor que la del Ni (2.49 mg g^{-1}), de modo que la superficie es aprovechada de forma más efectiva por el molibdeno, esto es debido al tamaño del ion que se extrae, es decir de la especie extraída dependiendo de las condiciones del estudio, en este caso el $\text{pH} = 5$, que ha sido reportado por diferentes autores como el idóneo ya que la mayoría de los centros activos del quitosano están disponibles para el proceso. Bibliográficamente [7,18] se conoce el número total de sitios activos del quitosano ($\cong 90\%$ del total de los

sitios disponibles) y que sugiere además que el mecanismo de extracción del Ni y Mo es por intercambio iónico.

3.2.3. Modelos de Freundlich y Langmuir mezclas Ni (II)/Mo(VI)

Para el caso de la sorción de mezclas binarias, el comportamiento es diferente al estudio simple, es posible encontrar mecanismos de enmascaramiento, es decir que se favorezca un metal por encima del otro, o sinergia. Diversos autores han reportado el uso de quitosano para la separación de mezclas de forma selectiva, Matus y col. [19], estudiaron la adsorción de Cu(II) y Hg(II), encontrando que el quitosano aunque adsorbió los dos metales pero está más relacionado con la extracción del Cu(II). Otros trabajos reportan la adsorción de Ni(II) en presencia de Cu(II), con resultados que establecen que la extracción del Cu(II) se favorece por encima del Ni(II) [20]. Por otro lado, Benavente y col. [21], comprobaron que los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr(VI) y Ni(II) se ajustan al modelo de Langmuir, con capacidad máxima de sorción para Ni de 83.31 mg/g quitosano.

Ecuación de Freundlich:

$$q_{M+} = K_{M+}(C_{Ni} + C_{Mo})^{\frac{1}{n(M+)}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.4}$$

$$q_{Ni} = K_{fNi}(C_{Ni} + C_{Mo})^{\frac{1}{nNi}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.5}$$

$$q_{Mo} = K_{fMo}(C_{Ni} + C_{Mo})^{\frac{1}{nMo}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.6}$$

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 3.8, el proceso de adsorción para una mezcla de Ni(II)/Mo(VI) en perlas de quitosano se adjunta en el caso de níquel tanto a Langmuir como a Freundlich, fenómeno que difiere si se trabaja con el metal (Ni(II)) solo, con una capacidad de carga (q_m) del orden de 14.95 mg g⁻¹, superior a la obtenida para la adsorción simple (2.49 mg g⁻¹).

**Tabla 3.8 Parámetros de equilibrio para sistemas combinados
Ni(II)/Mo(VI).**

Quitosano	Langmuir Ni(II)/Mo(VI)			Freundlich Ni(II)/Mo(VI)		
	q_m (mg M ⁺ g ⁻¹)	b (mg M ⁺ g ⁻¹)	R ²	K _f	N	R ²
Ni (II)	14.95	0.0043	0.99	0.1314	1.3941	0.98
Mo (VI)	-3.10	-0.02933	0.71	0.0429	0.6308	0.92

Por otro lado, el molibdeno solo se ajusta a Freundlich tanto individualmente como en mezcla con el Ni(II). Con el resultado obtenido se puede establecer que mientras el Ni(II) se adhiere al quitosano en un sistema de monocapas, el incremento de su concentración afecta energéticamente al sorbato, mientras que el molibdeno parece ajustarse al hecho de que su proceso de adsorción se da sobre una superficie energéticamente heterogénea.

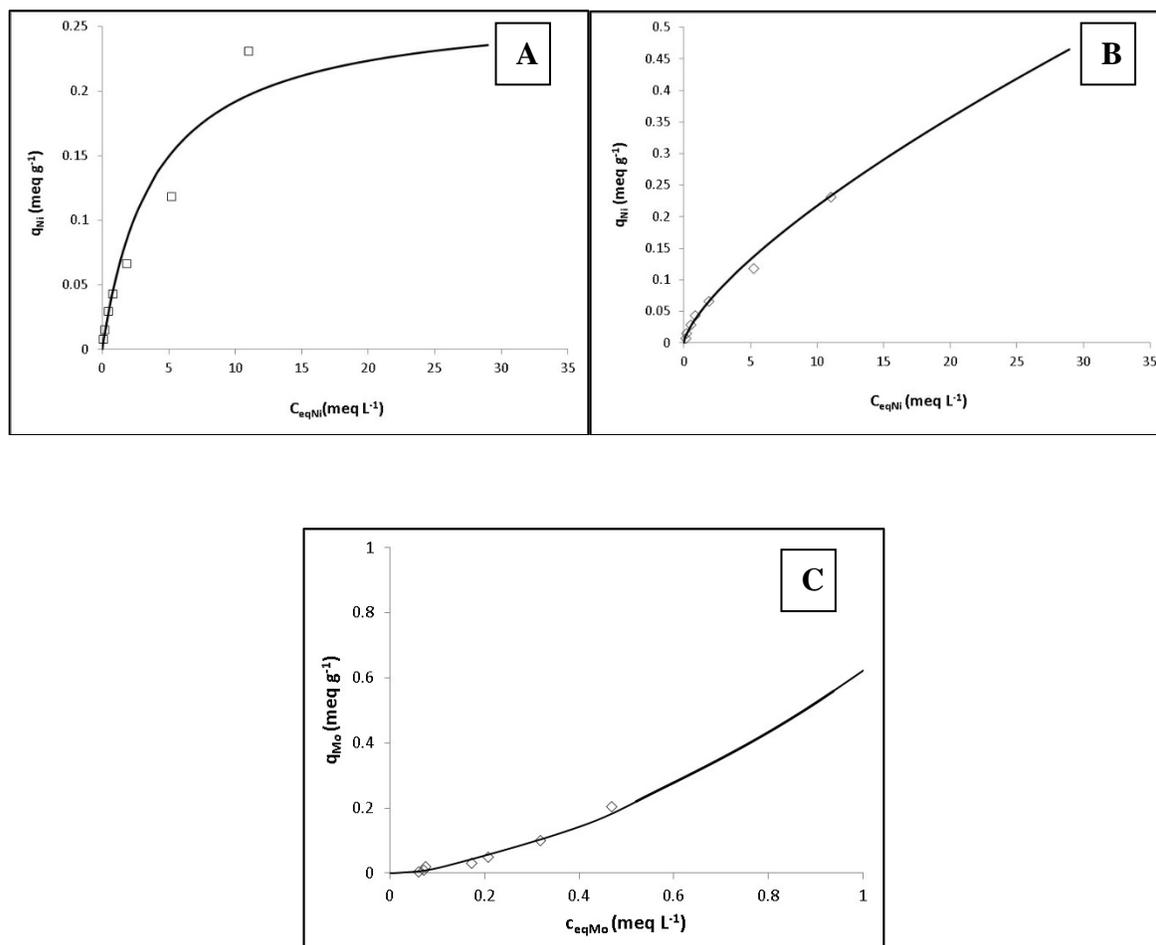


Figura 3.16 Isothermas de sorción de Ni y Mo A) Modelo Langmuir Ni, B) Modelo Freundlich Ni, C) Modelo Freundlich Mo.

Los resultados de sorción de los iones Ni(II), Mo(VI) y la mezcla Ni(II)/Mo(VI) con perlas de quitosano mostraron que ambos iones son extraídos, obteniéndose porcentajes de extracción del orden 36.64% para Ni(II) y 68.9% para Mo(VI), (figura 3.17). Por otro lado para el caso de la mezcla se reporta un porcentaje del 74.22% este resultado que se muestra por encima de los valores de extracción individual arroja un proceso sinérgico, observado por otros autores para sistemas que involucran al Ni(II) [19], es importante tomar en cuenta las condiciones del sistema

además de los iones involucrados. Obteniéndose la extracción más eficiente para el Mo(VI) en sistema simple, esto se ratifica con el valor de capacidad (q_m) obtenida del modelo.

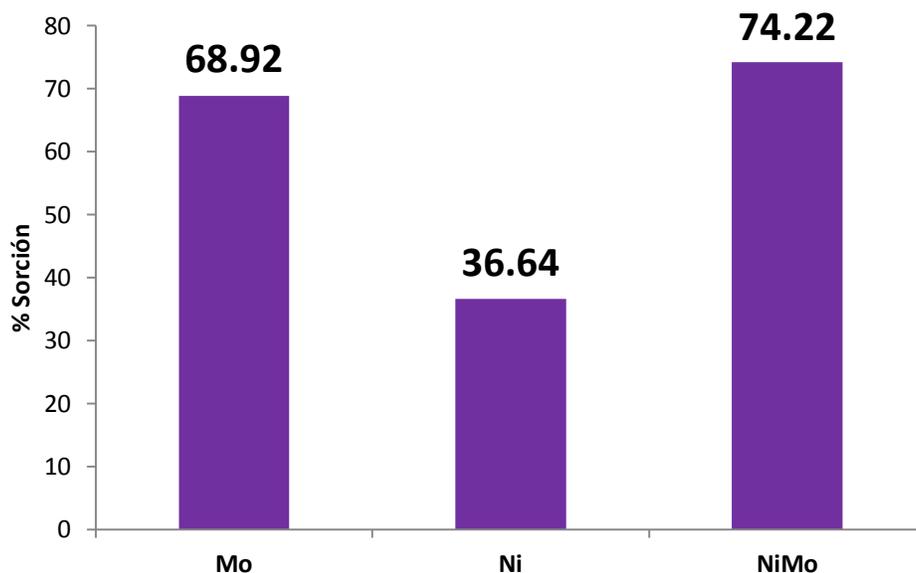


Figura 3.17 Porcentajes de extracción de Ni (II), Mo (VI) y la mezcla Ni (II) / Mo (VI) a 200 PPM a pH=5.

3.2.4. Cinética de sorción de los iones metálicos Ni (II) y Mo (VI).

Las figuras 3.18 y 3.19 muestran la cinética de adsorción de los iones metálicos Ni y Mo, se observa que conforme aumenta el tiempo de adsorción la concentración de los metales disminuyen, hasta llegar al punto que se estabiliza. Sin embargo el Mo adsorbe 271.9 ppm a diferencia del Ni que se observa una caída a un tiempo de 15 min, esto se debe a la difusión intraparticular de las especies del Ni.

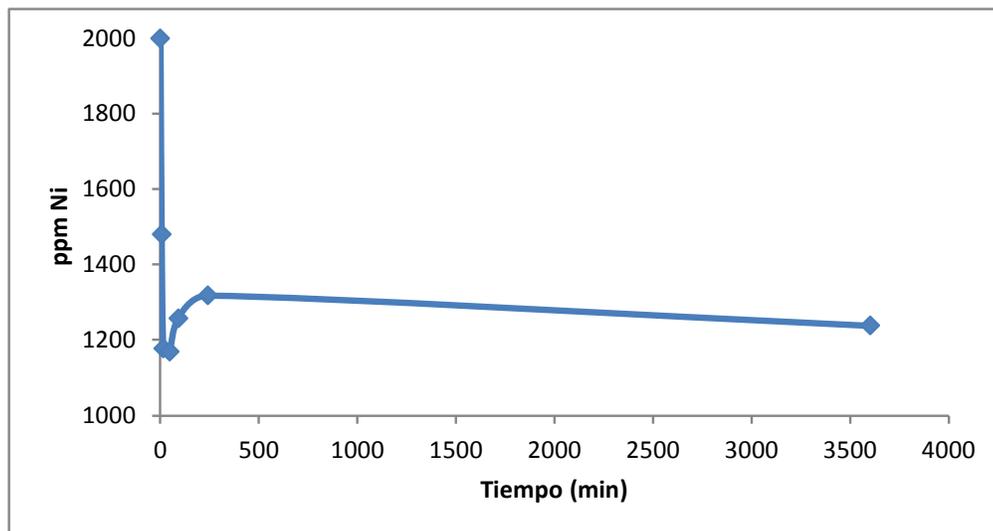


Figura 3.18 Cinética de adsorción de Ni (II).

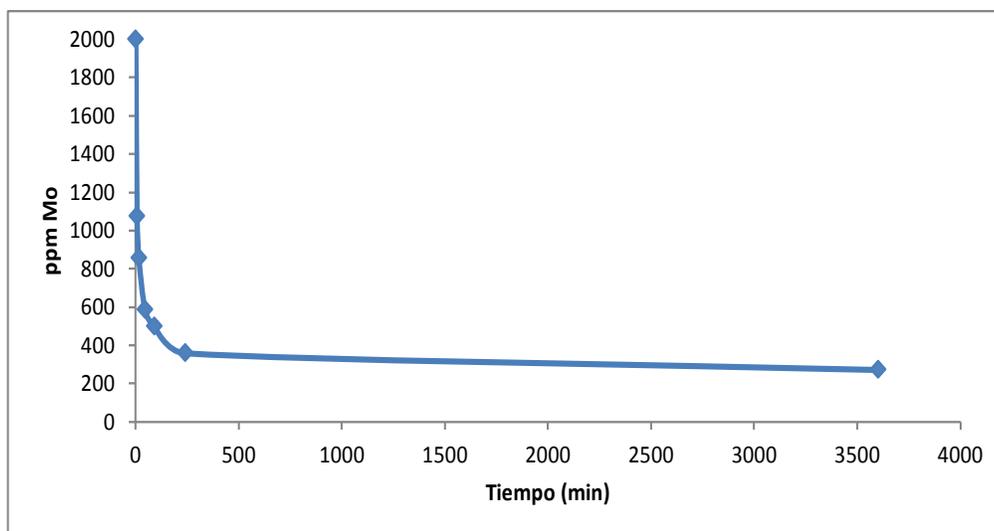


Figura 3.19 Cinética de adsorción de Mo (VI).

3.2.5. Cinética de sorción de modelos combinados de los iones metálicos Ni (II) y Mo (VI).

En cuanto a los modelos combinados de NiMo, también se observa que ambos iones son extraídos, sin embargo la extracción más eficiente es con el Mo con 19.6 ppm a un tiempo de 3600 min, esto se puede corroborar en las isotermas de adsorción, donde se mencionó que el proceso de adsorción del Mo se da sobre una superficie energéticamente heterogénea. En el caso del Ni se adhiere al quitosano en un sistema de monocapas. De la misma manera que en el sistema simple en el caso del Ni se observa una caída a un tiempo de 45 min.

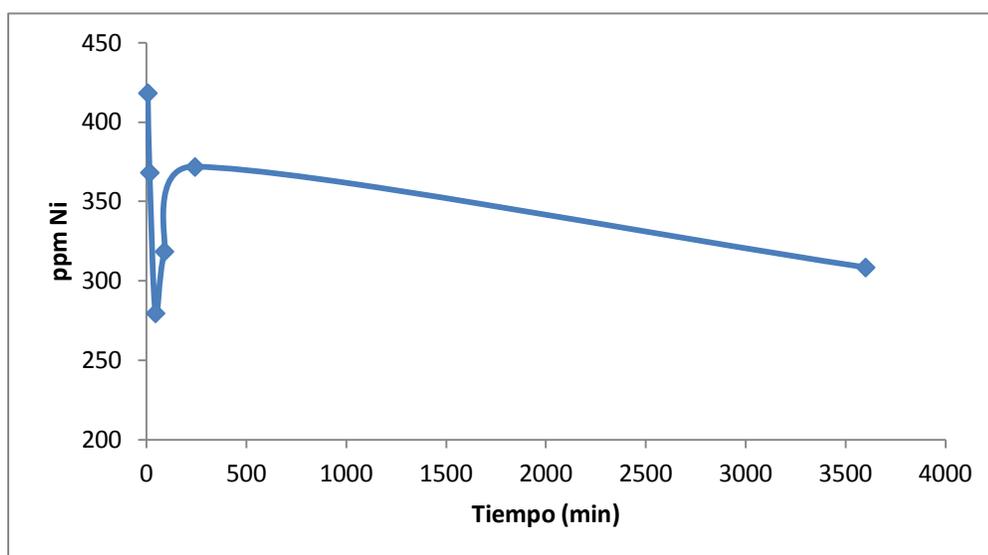


Figura 3.20 Cinética de adsorción de Ni(II) en modelos combinados.

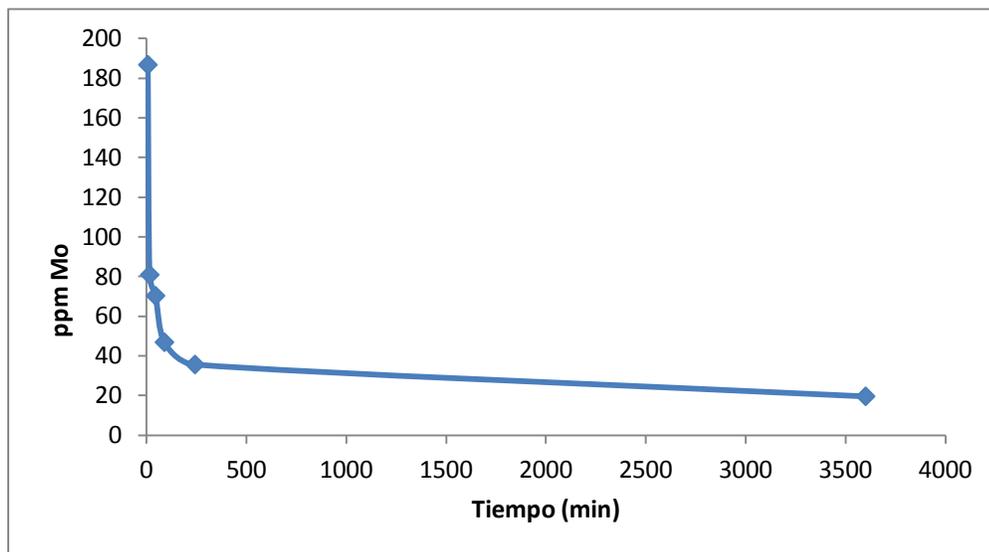


Figura 3.21 Cinética de adsorción de Mo (VI) en modelos combinados.

3.3. Reacciones con molécula modelo (Tiofeno).

3.3.1. Concentración del Agente Oxidante en molécula modelo (Tiofeno).

La figura 3.22 se muestran los resultados obtenidos en reacción del agente oxidante con la molécula modelo (tiofeno), se observa que en el caso del Ni y del Mo la relación O/S=30 se obtiene mayor porcentaje del compuesto azufrado adsorbido y para la mezcla NiMo lo presentó la relación O/S=5. Estos análisis se hicieron con la finalidad de conocer la relación O/S adecuada para las reacciones siguientes.

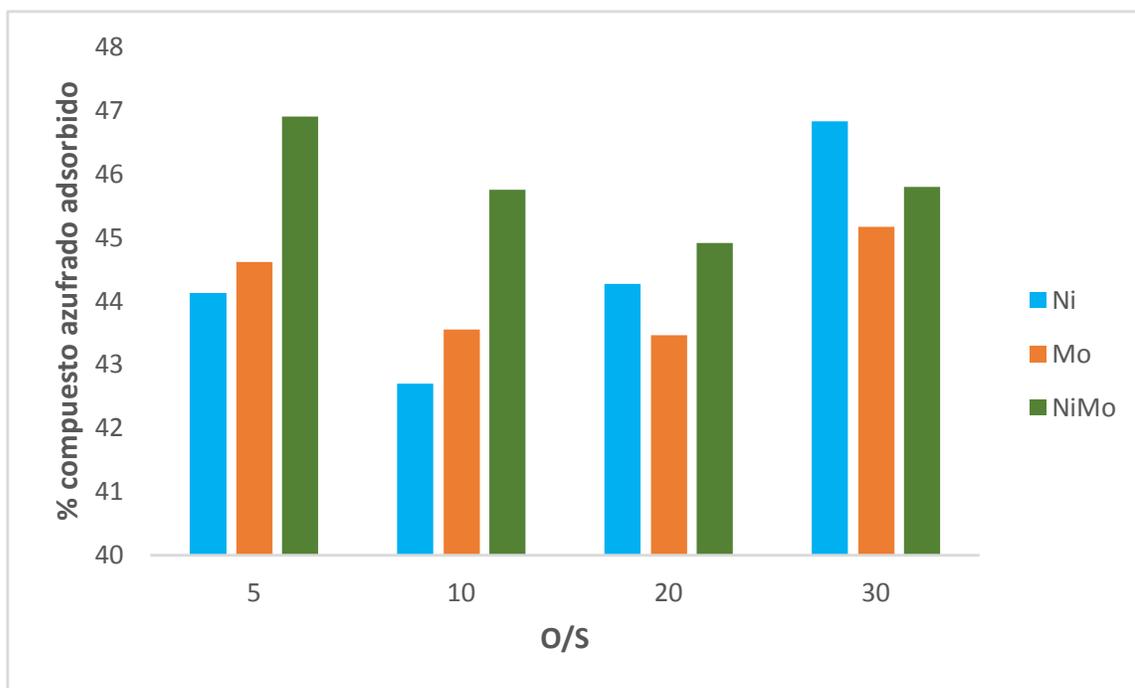


Figura 3.22 Porcentajes de extracción de Ni (II), Mo (VI) y la mezcla Ni (II) / Mo (VI) a 200 PPM a pH=5.

3.4. Evaluación Catalítica en reacciones de Desulfuración Oxidativa (ODS) con gasolina comercial.

La Desulfuración Oxidativa tiene dos pasos principales: Primero, los compuestos que contienen azufre presentes en la gasolina se oxidan a sulfóxidos y sulfonas correspondientes por un agente oxidante, y luego estos sulfóxidos y sulfonas se eliminan de la gasolina por extracción, adsorción o destilación. En este trabajo se eliminaron por un agente extractor como es el acetonitrilo.

Las siguientes secciones muestran los resultados del contenido del porcentaje total de azufre eliminado determinado por el Analizador MultiTek® de Antek, obtenidos en las reacciones con esferas de quitosano a concentraciones de 2000 ppm de los metales de Ni, Mo y NiMo y a una relación en peróxido O/S= 30.

3.4.1. Efecto de las perlas en gel de QS (Ni, Mo y NiMo a 2000 ppm) y agente extractor.

En la figura 3.23 se observa que al utilizar el agente extractor en las reacciones, se obtiene una eliminación de azufre del 13.3% en el caso del Ni, el 7.4% utilizando el Mo, esto se debe al medio con el que esta reaccionado (acetonitrilo), y en la mezcla de ambos metales no se logra la remoción de azufre favoreciendo las reacciones cuando están solos los metales.

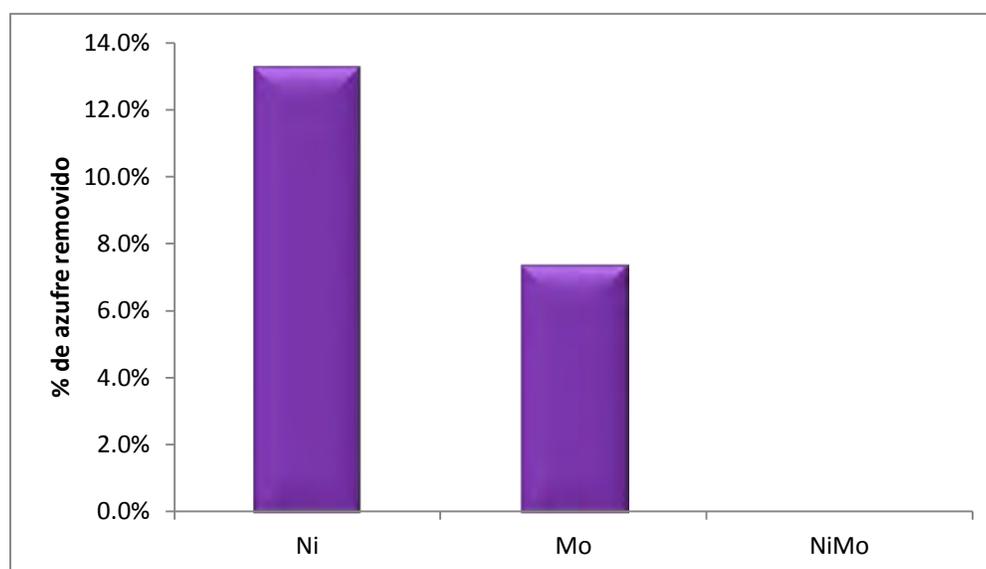


Figura 3.23 Reacciones de perlas en gel de QS (Ni, Mo y NiMo a 2000 ppm) y Agente Extractor.

3.4.2. Efecto de las perlas en gel de QS (Ni, Mo y NiMo) con agente oxidante y agente extractor.

El agente oxidante es el factor más importante ya que contribuye a la conversión de compuestos que contienen azufre en sulfóxidos y sulfonas correspondientes.

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el agente oxidante más comúnmente utilizado debido a su costo asequible, disponibilidad comercial, y particularmente un subproducto inofensivo del oxígeno del medio ambiente y del agua. Más allá de que, peróxidos orgánicos, como DCP (peróxido de dicumilo), BPO (benzoperóxido), BBPV (n-butil-4,4-Di-(tert-butil-peroxi) valerato), BPMC (1,1-Di-(tert-butil-peroxi)-3,3,5-trimetilciclohexano), $HCOOOH$ (formilhidroperóxido), y CH_3COOOH (ácido peroxiacético) y $Ce(SO_4)_2$ (Sulfato de cerio IV), también investigado por algunos autores [22,23].

En las reacciones de esferas de quitosano impregnadas con metales, y añadiendo agente oxidante y agente extractor, se obtuvo un mayor porcentaje de eliminación de azufre con Mo en un 21%, el Ni en un 10.7% y en la mezcla de ambos metales en un 19.8%, es decir, el Ni no ayuda al mezclarse con el Mo; concluyéndose que el Mo presenta mejores resultados en la eliminación de azufre (figura 3.24).

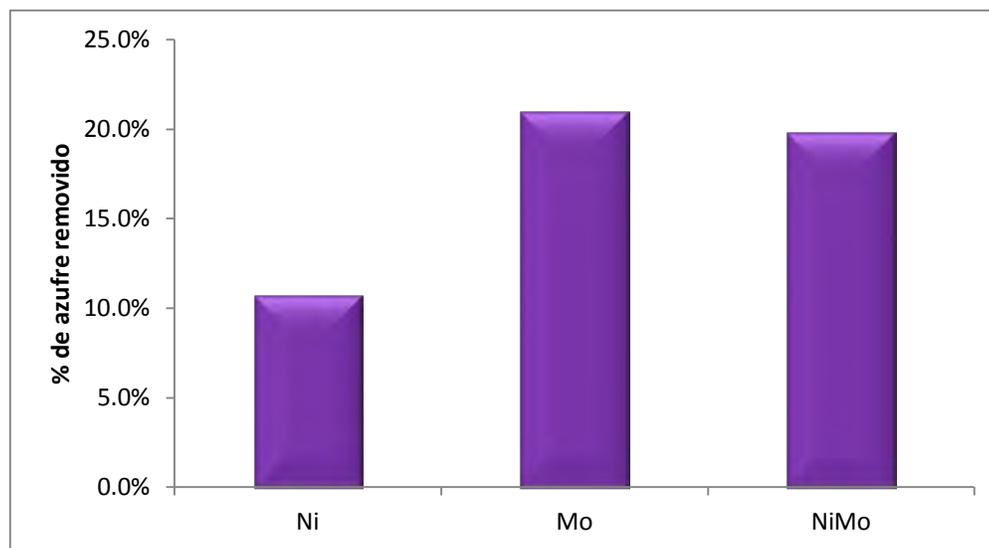


Figura 3.24 Reacciones de las perlas en gel de QS (Ni, Mo y NiMo a 2000 ppm) con Agente Oxidante y Agente Extractor.

3.4.3. Efecto del agente oxidante, agente extractor y perlas en gel de quitosano (NiMo), con gasolina comercial.

En la figura 3.25 se encuentran las reacciones de la gasolina/agente oxidante, gasolina/agente extractante y gasolina/perlas en gel de QS(NiMo). Se observa que el agente oxidante al reaccionar con la gasolina elimina el 16.1% de azufre, en el caso del agente oxidante y agente extractante no existe reducción de azufre, al contrario de las esferas de quitosano con metales NiMo donde se muestra 7.2% de reducción de azufre. Como conclusión y de acuerdo a la gráfica anterior (figura 3.24), es necesario tener agente oxidante, agente extractante y perlas en gel de quitosano con metal para que ocurra el proceso de desulfuración oxidativa y por lo tanto la eliminación de azufre en la gasolina.

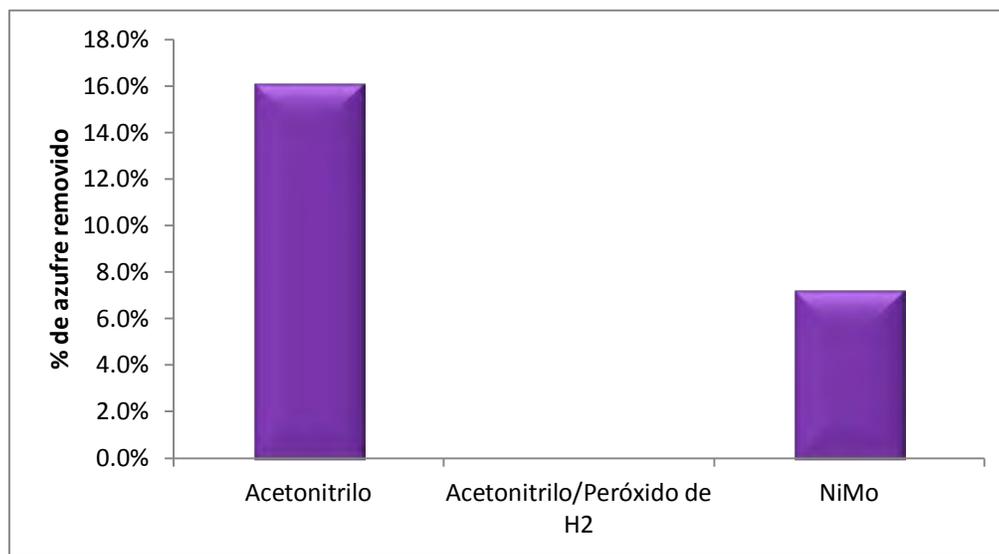


Figura 3.25 Efecto del agente oxidante, agente extractor y perlas en gel de quitosano (NiMo), en gasolina comercial.

3.4.4. Velocidad de reacción de perlas en gel de QS/Mo en las reacciones de ODS.

En la figura 3.26 se incrementó la concentración del Mo a las perlas de QS a 10,000 ppm, además, las reacciones se realizaron en tiempos 0, 20, 40, 60, 90 y 120 min. Se observa que a mayor tiempo de reacción mayor porcentaje de eliminación de azufre logrando una remoción total del 39% a un tiempo de 120 min.

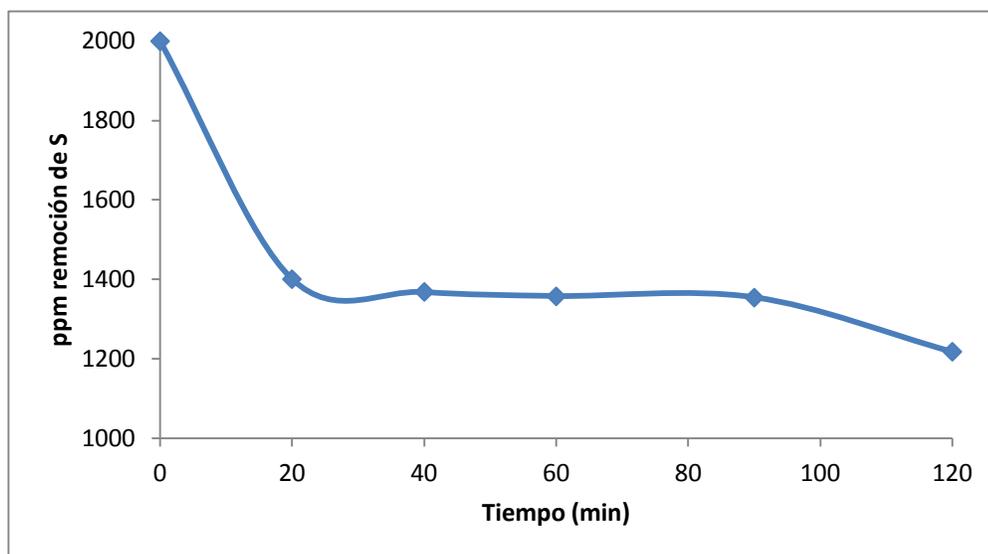


Figura 3.26 Velocidad de reacción de perlas en gel de QS/Mo en las reacciones de ODS.

3.4.5. Efecto de la cantidad de perlas en gel de quitosano y la concentración de metal.

Se incrementó la concentración del metal a 100,000 ppm así como la cantidad de perlas en 0.7gr y 3.5 gr. Se observa que a mayor concentración y mayor cantidad de perlas se obtuvo una remoción total de azufre del 42 %, lo cual es favorable ya que lo que se buscaba era obtener el mayor porcentaje de remoción debido a que el azufre es uno de los mayores contaminantes del planeta.

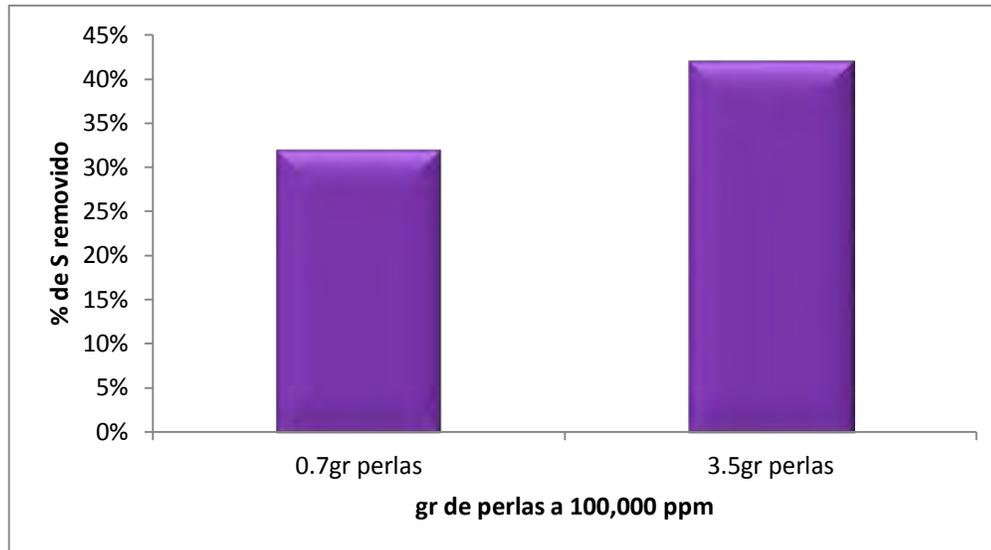


Figura 3.27 Efecto de la cantidad de perlas de quitosano y concentración de metal.

Bibliografía

1. Kim JK, Kim JY, Lee YM, Kim KY, Properties and swelling characteristics of cross-linked poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 45,10, 1711-1717.
2. Habiba U, Siddique TA, Talebian S, Lee JLL, Salleh A, Ang BC, Afifi AM, Effect of deacetylation on property of electrospun chitosan/PVA nanofibrous membrane and removal of methyl orange, Fe(III) and Cr(VI) ions, *Carbohydrate Polymers*, 2017, 177, 32-39.
3. Paipitak K, Pornpra T, Mongkotalang P, Techitdheera W, Pecharapa W, Characterization of PVA-chitosan Nanofibers prepared by electrospinning, *Procedia Engineering* 2011, 8, 101–105.
4. Huang X-J, Ge D, Xu Z-K, Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization, *European Polymer Journal* 2007, 43, 3710–3718.
5. Skaugrud O, Chitosan-New biopolymer for cosmetics and drugs, *Drug Cosmetic Ind.*, 1991, 148, 24-29.
6. Ravi Kumar MNV, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 46(1),1-27.
7. E Guibal, Separation and Purification Technology, 2004, 38, 1, 43-74.
8. JA Flores, AE Navarro, KP Ramos, L Chang, N Ale, M Ly, HJ Maldonado, Rev. Soc. Quím. Perú, 2005, 71, 1, 17-25.
9. L Pivarc̃iova´, O Rosskopfova´, M Galambosˇ, P Rajec, J Radioanal Nucl Chem, 2014, 300, 361–366.
10. M Aliabadi, M Irani, J Ismaeili, H Piri, M Parnian, Chemical Engineering Journal, 2013, 220, 237–243.
11. CY Chen, TH Chang, JT Kuo, YF Chen, YC Chung, Bioresource Technology,2008, 99, 7487–7494.
12. A Kufelnicki, ME Lichawska, KH Bodek, Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114, 1619–1625.

-
-
13. L Zhang, J Xue, X Zhou, X Fei, Y Wang, Y Zhou, L Zhong, X Han, *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114, 514–520.
 14. D Kinniburgh, *Environ. Sci. Technol.* 1986, 20 (9), 895–904.
 15. C Milot, J McBrien, S Allen, E Guibal, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68, 571–580.
 16. C Tejada, A Herrera, E Ruiz, *Revista Ciencia en Desarrollo*, 2016, 7, 31-36.
 17. S Castro, R Cerda, N Betanco, F Canelo, X López, A García, M Benavente. *Revista científica*, 2013, 26, 56-68.
 18. R Navarro, J Guzmán, I Saucedo, J Revilla, E Guibal, *Macromolecular Bioscience*, 2003, 3, 552-561.
 19. I Matus, L Paniagua, M Benavente, *Revista científica*, 2011, 24, 1, 20-32.
 20. I Vold, K Vårum, E Guibal, O Smidsrød, *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54, 4, 471-477.
 21. M Benavente, Licentiate Thesis. The Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, (2008).
 22. J. Ma, C.-S. Wang, Q.-L. Zhang, S.-X. Zhou, *Chem. Online* (2007) 604.
 23. Q. Fei, J. Yang, X. Xu, J. Gao, *Pet. Sci. Technol.* 27 (2009) 764

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Las nanofibras PVA/QS se fabricaron mediante la técnica de electrohilado. En base a los estudios iniciales, se usaron concentraciones de QS de 0.5, 1, 2 y 3% en peso, se encontró que la mejor solución para producir fibras fue la que contenía 2% en peso de QS y 8% en peso de PVA, debido a que las demás concentraciones de QS presentaban una alta o baja viscosidad; condiciones que impedían la formación de las fibras. Posteriormente al evaluar las condiciones de flujo, distancia de la jeringa al colector y voltaje sobre sustratos de vidrio sobre aluminio, los parámetros adecuados para el electrohilado fueron de un flujo de 0.13 ml/h, una distancia de la jeringa al colector de 20 cm y un voltaje de 16 kV, lo que permitió obtener fibras uniformes que fueron observadas por microscopía óptica. El uso del soporte del CVR permite obtener fibras homogéneas con pocos defectos o sin defectos en su caso, con diámetros que oscilan entre 132 y 212 nm, lo que convierte al CVR en un sustrato adecuado para obtener fibras delgadas sin defectos. Sin embargo, el depósito de fibras se produjo solo en la superficie del sustrato. Para obtener nanofibras de quitosano con morfología estabilizada es necesario eliminar la mayor parte del PVA con un tratamiento en solución de NaOH en etanol y agua, lo cual a su vez provocó una disminución en el diámetro de las mismas.

En la parte experimental de las perlas de QS se realizaron los estudios de sorción, que de acuerdo a los estudios de pH se optó por trabajar a pH=5. En cuanto a las isothermas de adsorción, los resultados obtenidos establecen que ambos metales (Ni y Mo), en función de la variación de la concentración, obedecen al modelo de Freundlich con valores de capacidad de carga de 2,49 mg g⁻¹ para Ni y 41,84 mg g⁻¹ para Mo. Los resultados de sorción del Ni Las mezclas (II), Mo (VI) y Ni (II)/Mo (VI) con perlas de quitosano mostraron que se extrajeron ambos iones, obteniendo porcentajes de extracción de 36.64% para Ni (II) y 68.9% para Mo (VI). Para el caso de la mezcla, se presenta un porcentaje de 74.22%. Este resultado, que

se muestra por encima de los valores de extracción individual, produce un proceso sinérgico. Obteniendo la extracción más eficiente para el Mo (VI) en sistema simple, esto se ratifica con el valor de capacidad de carga (q_m) obtenido del modelo.

Para las reacciones de desulfuración oxidativa es necesario tener un agente oxidante y un agente extractante para que ocurra la reacción, y como se mencionó en esta investigación, el contar con el quitosano debido a que es un material con buenas propiedades como adsorbente se obtuvieron excelentes resultados para la remoción de azufre, sin embargo, de acuerdo a los experimentos realizados se presentaron mejores resultados al incrementar la concentración de metales y la cantidad de perlas, teniendo como resultado final una remoción de azufre del 42 %. Cabe mencionar que las pruebas realizadas se hicieron con gasolina altamente azufrada, por lo que en una siguiente etapa se pretende realizar las pruebas con gasolina con el porcentaje permisible requerido en México.