

**Modificación de un heteropoliácido para el desarrollo de un catalizador no convencional
aplicado a la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma**

Basantes García, André Omar

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de ingeniería en Petroquímica

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniero en Petroquímica

Dr. Phd. Rodríguez Maecker, Román Nicolay

06 de agosto del 2020



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación **“Modificación de un heteropoliácido para el desarrollo de un catalizador no convencional aplicado a la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma”** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 05 de agosto de 2020



Rodríguez Maecker, Román Nicolay, Ph.D

C. C: 1712082120

REPORTE URKUND



Urkund Analysis Result

Analysed Document: TESIS - PETROQUIMICA - BASANTES ANDRE.docx (D77336818)
Submitted: 7/31/2020 2:49:00 AM
Submitted By: terasalepou@gmail.com
Significance: 2 %

Sources included in the report:

TESIS_Liseth Chacón.docx (D29341682)
<https://www.google.com/patents/WO2013049952A1>
<https://addi.ehu.es/bitstream/10810/15304/3/Gradu>
<https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/10445/TRABAJO%20FINAL%20RRIOS%20-%20EVALUACION%20DE%20CATALIZADOR%20HETEROGENEO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
<https://core.ac.uk/download/pdf/83007483.pdf>

Instances where selected sources appear:

8





DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Basantés García, André Omar**, con cédula de ciudadanía n° 0604114066, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“Modificación de un heteropoliácido para el desarrollo de un catalizador no convencional aplicado a la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 05 de agosto de 2020

Basantés García, André Omar

C. C: 0604114066



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **Basantes García, André Omar**, con cédula de ciudadanía n° 0604114066, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“Modificación de un heteropoliácido para el desarrollo de un catalizador no convencional aplicado a la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 05 de agosto de 2020

Basantes García, André Omar

C. C: 0604114066

DEDICATORIA

A mi madre y hermana

AGRADECIMIENTO

A mis padres quienes son mi fortalece y a quienes debo todo lo soy hoy en día.

A mis hermanos por su enorme paciencia y cariño.

Al Dr. Román Rodríguez por brindar su comprensión, apoyo y conocimiento para el desarrollo del proyecto.

Al Ing. David Luna por sus consejos y ayuda.

A mis amigos quienes me enseñaron la otra cara de la moneda.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA.....	1
CERTIFICACIÓN	2
REPORTE URKUND.....	3
RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA.....	4
AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN.....	5
DEDICATORIA	6
AGRADECIMIENTO	7
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	8
RESUMEN	17
ABSTRACT.....	18
1.1. Antecedentes.....	19
1.2. Planteamiento del problema.....	20
1.3. Justificación e importancia	22
1.4. Objetivos.....	23
1.4.1. Objetivo General	23
1.4.2. Objetivos específicos.....	23
1.5. Hipótesis	23
1.6. Variables dependientes e independientes	23

1.6.1.	Variables dependientes	23
1.6.2.	Variables independientes	24
2.1.	Polioxometalatos (POMs).....	25
2.1.1.	Clasificación de los POMs	25
2.1.2.	Propiedades de los POMs	27
2.1.2.1.	Estabilidad térmica	27
2.1.2.2.	Solubilidad y estabilidad en solución	27
2.1.2.3.	Acidez	27
2.1.2.4.	Propiedades redox	28
2.2.	Heteropoliácidos (HPAs).....	29
2.2.1.	Ácido Fosfomolibdico	31
2.2.2.	Sales de Heteropoliácidos	31
2.3.	Estructura Keggin.....	33
2.4.	Biodiesel	34
2.4.1.	Materias primas para la producción de biodiesel	36
2.4.1.1.	Primera generación	36
2.4.1.2.	Segunda generación	36
2.4.1.3.	Tercera generación	37
2.5.	Aceite de palma	37
2.6.	Transesterificación	40
2.6.1.	Reacción química	41
2.6.2.	Catalizadores utilizados en transesterificación	43
2.6.2.1.	Catálisis homogénea ácida.....	43
2.6.2.2.	Catálisis homogénea básica.....	45

2.6.2.3.	Catálisis heterogénea ácida	47
2.6.2.4.	Catálisis heterogénea básica.....	50
2.7.	Diseño de superficie de respuesta	52
2.7.1.	Diseño Box-Behnken.....	53
3.1	Equipos, materiales y reactivos.....	56
3.1.1.	Equipos	56
3.1.2.	Materia prima	56
3.1.3.	Materiales.....	56
3.1.4.	Reactivos	57
3.2.	Caracterización del HPMo.....	57
3.2.1.	Determinación de la estructura Keggin del HPMo	57
3.2.2.	Análisis termogravimétrico y composición de agua	58
3.3.	Producción de HPA modificado con hierro (FePMo)	59
3.3.1.	Modificación del HPA	59
3.3.2.	Presencia de estructura Keggin en FePMo	63
3.3.3.	Análisis termogravimétrico del FePMo	63
3.4.	Obtención de éster metílico de aceite de Palma (FAMES).....	63
3.4.1.	Diseño experimental para la síntesis de FAMES.....	63
4.1	HPMo.....	66
4.1.1.	Caracterización del HPMo mediante espectrofotometría RAMAN	66
4.2.1.	Caracterización del FePMo mediante espectrofotometría RAMAN.....	68
4.2.2.	Estabilidad térmica del FePMo	71
5.1.	Conclusiones	73

5.2. Recomendaciones	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>De izquierda a derecha, isopolianiones y heteropolianiones</i>	26
Figura 2 <i>De izquierda a derecha, azul de molibdeno y marrón de molibdeno</i>	26
Figura 3 <i>Representación poliédrica de la estructura molecular del pseudo-esférico Keggin</i>	31
Figura 4 <i>Estructura del heteropolianión Keggin</i>	34
Figura 5 <i>Esquema del proceso de producción de biodiesel</i>	41
Figura 6 <i>Mecanismo de reacción de catálisis homogénea ácida</i>	45
Figura 7 <i>Mecanismo de reacción de catálisis homogénea básica</i>	46
Figura 8 <i>Mecanismo de Eley- Rideal usando sitios ácidos de Lewis</i>	48
Figura 9 <i>Mecanismo Langmuire Hinshelwood</i>	49
Figura 10 <i>Mecanismo de reacción catalizada por sitios de Lewis (a) y Bronsted (b)</i>	51
Figura 11 <i>Mecanismo catalizado por una base sólida</i>	52
Figura 12 <i>Representación gráfica de un modelo Box-Behnken de tres factores</i>	54
Figura 13 <i>Espectrofotómetro RAMAN (Ocean Tipics)</i>	58
Figura 14. <i>Analizador Termogravimétrico (Perkin Elmer)</i>	59
Figura 15 <i>Sistema de agitación</i>	60
Figura 16 <i>Sistema de calefacción</i>	61
Figura 17 <i>Proceso de secado al vacío</i>	62
Figura 18 <i>HPA dopado</i>	62
Figura 19 <i>Espectro RAMAN del HPMo</i>	66
Figura 20 <i>Análisis térmico del HPMo</i>	68
Figura 21 <i>Espectro RAMAN del FePMo</i>	69
Figura 22 <i>Espectros RAMAN del HPMo y FePMo</i>	70
Figura 23 <i>Análisis térmico FePMo</i>	72

Figura 24 <i>Espectros termogravimétricos del HPMo y FePMo</i>	72
---	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Constantes de disociación en solución de acetona</i>	28
Tabla 2 <i>Ejemplos de POMs reducibles (Tipo I) e irreducibles (Tipo ii)</i>	29
Tabla 3 <i>Efecto del radio del catión en la superficie de las sales de molibdato</i>	32
Tabla 4 <i>Composición típica de ácidos grasos (% p) en el biodiesel en función de su materia prima</i>	35
Tabla 5 <i>Composición típica de ácidos grasos en el aceite de palma</i>	37
Tabla 6 <i>Composición de triglicéridos en el aceite de palma</i>	38
Tabla 7 <i>Comparación de las propiedades del aceite de palma y biodiesel de palma</i>	39
Tabla 8 <i>Diseño Box-Behnken para tres factores</i>	54
Tabla 9 <i>Niveles de trabajo de las variables independientes</i>	64
Tabla 10 <i>Diseño Box-Behnken para la obtención de FAMES</i>	64
Tabla 11 <i>Picos característicos del HPMo</i>	67
Tabla 12 <i>Picos característicos del FePMo</i>	70

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 <i>Reacción de transesterificación</i>	42
Ecuación 2 <i>Reacción de saponificación</i>	43
Ecuación 3 <i>Hidrólisis de TAG</i>	43
Ecuación 4 <i>Esterificación de FFA</i>	43
Ecuación 5 <i>Dopamiento del HPMo</i>	59

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

FA. Ácidos grasos

FAMEs. Ésteres metílicos de aceite de palma

FePMo. Ácido fosfomolibdico modificado con hierro

FFA. Ácidos grasos libres

HPAs. Heteropoliácidos

HPMo. Ácido fosfomolibdico

POMs. Polioxometalatos

TAG. Triglicéridos

RESUMEN

Se realizó el dopamiento de un heteropoliácido a partir de la reacción de intercambio iónico entre los protones presentes en la estructura Keggin del ácido fosfomolibdico y los iones hierro expuestos en el cloruro férrico, con el fin de obtener la sal del heteropoliácido que posteriormente pueda ser utilizada como un catalizador heterogéneo para la reacción de transesterificación. La caracterización del heteropoliácido y de su sal se efectuó mediante la técnica de espectrofotometría RAMAN y el análisis termogravimétrico de las mismas. La primera técnica de caracterización mostró que los iones hierro pasan a formar parte del ácido y, además, que la estructura Keggin del mismo se mantuvo intacta después del proceso de dopamiento. Los espectros RAMAN y el análisis termogravimétrico de la sal del ácido comprobaron la presencia de protones en la estructura Keggin manifestando que el dopamiento no se efectuó en su totalidad. Finalmente, el estudio planteado del uso de la sal del heteropoliácido aplicado a la obtención de biodiesel no se expone en este estudio, esto debido a las dificultades en la etapa de experimentación por parte de la pandemia del virus COVID-19, sin embargo, se pone en conocimiento el diseño experimental planteado para la obtención de biodiesel con el uso de la sal como catalizador heterogéneo.

PALABRAS CLAVE

- **HETEROPOLIÁCIDO**
- **DOPAMIENTO**
- **KEGGIN**

ABSTRACT

Doping of a heteropolyacid was carried out from the ion exchange reaction between the protons present in the Keggin structure of phosphomolybdic acid and the iron ions exposed in ferric chloride, in order to obtain the salt of the heteropolyacid that can later be used as a heterogeneous catalyst for the transesterification reaction. The characterization of the heteropolyacid and its salt was carried out using the RAMAN spectrophotometric technique and their thermogravimetric analysis. The first characterization technique showed that iron ions become part of the acid and, in addition, that the Keggin structure of the same remained intact after the doping process. The RAMAN spectra and the thermogravimetric analysis of the acid salt verified the presence of protons in the Keggin structure, stating that the doping was not carried out in its entirety. Finally, the proposed study of the use of heteropolyacid salt applied to obtain biodiesel is not presented in this study, this due to the difficulties in the experimentation stage by the COVID-19 virus pandemic, however, it was brings to light the experimental design proposed for obtaining biodiesel with the use of salt as a heterogeneous catalyst.

KEYWORDS

- **HETEROPOLYACID**
- **DOPING**
- **KEGGIN**

GENERALIDADES

1.1. Antecedentes

Uno de los factores principales de la crisis energética y ambiental que vive el mundo en la actualidad es el uso de combustibles fósiles, que además de ser finitos y no renovables presenta un gran efecto en el cambio climático. Desde la perforación del primer pozo petrolífero en 1859 hasta la actualidad, se estiman que se han producido alrededor de 1,5 billones de barriles de petróleo, y esta misma cantidad será necesaria para satisfacer las necesidades dentro de los próximos 25 años, pues se estima que para el año 2030 el mundo entero necesitará un 60% más energía que en la actualidad, teniendo la desaparición de la totalidad de reservas de crudo en menos de 45 años (Khan, Hussain, Prasad, & Banerjee, 2009).

Ahora, desde un punto de vista ambiental el uso de combustibles fósiles afecta al medio ambiente, pues contribuye significativamente a la emisión de gases de efecto invernadero, teniendo como el principal problema al dióxido de carbono, pues las emisiones de este gas han ido en un aumento abrumador durante los últimos años, estimando así que para el año 2030 las emisiones de dióxido de carbono aumentarán a 40 mil millones de toneladas (Ong, Mahlia, & Masjuki, 2011). Por las problemáticas antes mencionadas resulta necesario desarrollar nuevas tecnologías a fin de reemplazar los combustibles fósiles por energías renovables y limpias.

Una de las alternativas para reemplazar a los combustibles fósiles es el biodiesel. Este biocombustible es equivalente al diésel, sin embargo, su producción se basa en materias primas biológicas y renovables cuya transformación se fundamenta en la transesterificación y esterificación de aceites vegetales o animales para obtener así los FAMES mediante el uso de alcoholes de cadena corta y su respectivo catalizador (Ahmad, Yasin, Derek, & Lim, 2011). El uso de este biocombustible presenta varias

ventajas como: una menor dependencia de los combustibles fósiles, combustible renovable y biodegradable, disminución de los gases de efecto invernadero y compuestos nocivos, entre otros.

La producción de biodiesel es comúnmente llevada a cabo mediante catálisis homogénea, usando ácidos o álcalis. Generalmente, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido sulfónico son los preferidos en la catálisis ácida, mientras que, en la catálisis con álcalis, los hidróxidos de potasio y sodio junto con el metóxido de sodio son los catalizadores comúnmente utilizados (Vicente, Martínez, & Aracil, 2004). Sin embargo, el uso de estos compuestos catalíticos puede llevar a ciertos problemas, como el proceso de saponificación al usar los hidróxidos antes mencionados, reduciendo así el rendimiento en la producción del biodiesel y la calidad del mismo, por otro lado, la catálisis ácida conlleva problemas corrosivos, requisitos de neutralización y dificultad en los procesos de separación y purificación del producto (Zhang et al., 2019). El uso de catalizadores ácidos heterogéneos como los heteropoliácidos ha recibido mucha atención debido a su gran estabilidad y acidez, sin embargo, su alta solubilidad en algunos alcoholes es un problema para la producción de biodiesel, debido a los procesos de separación del producto (Gong, Lu, Wang, Liu, & Zhang, 2014).

Por lo mencionado anteriormente, resulta de suma importancia la obtención de un catalizador no convencional a base de un heteropoliácido, que permita obtener buenos rendimientos en la producción de biodiesel y que, además pueda ser recuperado fácilmente del producto después de la reacción a fin de ser reutilizado.

1.2. Planteamiento del problema

La producción de biodiesel comúnmente conlleva el uso de catalizadores básicos y ácidos. El proceso alcalino es el mayormente utilizado haciendo uso de hidróxido de sodio o de potasio, es un proceso muy eficiente y menos corrosivo que la catálisis ácida, sin embargo, es una tecnología con mucha sensibilidad a la pureza de

los reactivos debido a la cantidad de agua en la muestra, puesto que, de presentarse grandes concentraciones de esta última se corre el riesgo de producirse el fenómeno de saponificación para la producción de jabón, lo que conlleva a un consumo de reactivo y la formación de una emulsión (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007). Desde un punto de vista ambiental, el uso de catalizadores homogéneos básicos hace que la recuperación y purificación de las aguas residuales sea sumamente costosa presentando también gran pérdida de energía y recurso hídrico, ya que una planta tradicional de biodiesel produce cerca de 0,2 toneladas de aguas residuales por cada tonelada de biodiesel producido (Fjerbaek, Christensen, & Norddahl, 2009).

Por otro lado, el proceso de catálisis ácida es comúnmente llevado a cabo mediante el uso de ácido sulfúrico y ácido sulfónico, en donde se presenta un alto rendimiento, no obstante, estos componentes son altamente corrosivos lo que da lugar a daños en los equipos, y además se presenta una velocidad de reacción lenta en comparación con el uso de catalizadores básicos (Ranganathan, Narasimhan, & Muthukumar, 2008). Entonces, el principal problema del uso de catalizadores homogéneos, tanto ácidos como básicos es que no pueden regenerarse ni ser reutilizados, ya que se consumen en la reacción y además su separación de los productos conlleva procesos y equipos que aumentan los costos de producción del biodiesel (Carrero, Vicente, Rodríguez, Linares, & Del Peso, 2011).

En los últimos años, el estudio de catalizadores ácidos heterogéneos (p.e. HPAs) con estructuras Keggin han recibido mucha atención por su estabilidad térmica y su fuerte acidez, sin embargo, sus grandes ventajas se ven mermadas debido a que son solubles en los alcoholes utilizados para dicho proceso, lo que resulta en problemas para su reutilización y regeneración (Gong et al., 2014). Es por esto que es necesario la búsqueda de nuevas opciones catalíticas que permitan disminuir las dificultades

relacionadas con los catalizadores utilizados en los procesos de producción del biodiesel.

1.3. Justificación e importancia

La producción de biodiesel implica el desarrollo de una nueva fuente de energía sustentable y amigable con el medio ambiente, pero, el proceso para su fabricación conlleva el uso de reactivos químicos que dificultan su elaboración debido a problemas ambientales y operacionales. Este es el caso de los catalizadores homogéneos como bases y ácidos, en donde los primeros presentan problemas relacionados con el fenómeno de saponificación debido a la sensibilidad de los reactivos a la presencia de agua, por otro lado, los catalizadores ácidos muestran problemas de corrosión en los equipos, condiciones operacionales severas y una actividad catalítica débil (Abbaszaadeh, Ghobadian, Omidkhah, & Najafi, 2012). Estos problemas se ven acompañados por la mayor de sus desventajas que es la recuperación y regeneración de los catalizadores.

En la actualidad se han investigado nuevas tecnologías catalíticas, como es el uso de enzimas, no obstante, el uso de estos catalizadores presenta problemas económicos debido a los altos costos y, además, problemas relacionados con su desactivación (Di Serio, Tesser, Pengmei, & Santacesaria, 2007).

Teniendo en cuenta las problemáticas en las tecnologías de producción del biodiesel, se plantea la elaboración de un catalizador heterogéneo a base de HPA que permite solucionar los problemas anteriormente mencionados. El uso del HPA se justifica debido a su fuerte acidez y que dicho ácido es un prometedor catalizador ecológico, sin embargo, este ácido es altamente soluble en la mayoría de los compuestos orgánicos lo que resulta en problemas para su recuperación, de donde nace la necesidad y la importancia de modificar dicho ácido mediante un intercambio iónico con el catión férrico a fin de generar una sal que pueda ser utilizada como

catalizador heterogéneo en química verde para la producción de biodiesel (Zhang et al., 2019).

Por lo tanto, este proyecto está dirigido a la obtención de un catalizador modificado a base de un HPA tomando en cuenta la necesidad de reducir el consumo de recursos y buscar alternativas ecológicas que permitan mejorar las tecnologías actuales en la producción del biodiesel.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Modificar un heteropoliácido para desarrollar un catalizador no convencional aplicado a la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma.

1.4.2. Objetivos específicos

- Dopar el ácido fosfomolibdico con hierro (III) a fin de obtener una sal que sea usada en la preparación del biodiesel.
- Caracterizar el heteropoliácido dopado para demostrar la permanencia de la estructura Keggin presente en el heteropoliácido de partida.
- Obtener biodiesel a partir de la transesterificación del aceite de palma sobre catalizadores dopados de heteropoliácidos.

1.5. Hipótesis

El uso de sales heteropoliácidas como catalizadores en la obtención de biodiesel, permitirá reemplazar a actuales tecnologías que presentan problemas operacionales y medio ambientales.

1.6. Variables dependientes e independientes

1.6.1. Variables dependientes

Metil ésteres de ácidos grasos.

1.6.2. Variables independientes

Tiempo de reacción, relación molar metanol/aceite de palma y concentración de catalizador

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Polioxometalatos (POMs)

Representan la combinación de varios oxoaniones metálicos los cuales se enlazan entre sí al compartir un átomo de oxígeno (Y.-F. Song, 2018). Estos compuestos están constituidos principalmente por metales de transición (vanadio, niobio, tantalio, molibdeno y wolframio) cuyos estados de oxidación son elevados (Miras, Long, & Cronin, 2017). Los POMs presentan gran diversidad estructural y electrónica, además de la gran variedad de funcionalidad, lo cual los hace aplicables a múltiples campos como catálisis, medicina y ciencia de los materiales (Kortz et al., 2009).

2.1.1. Clasificación de los POMs

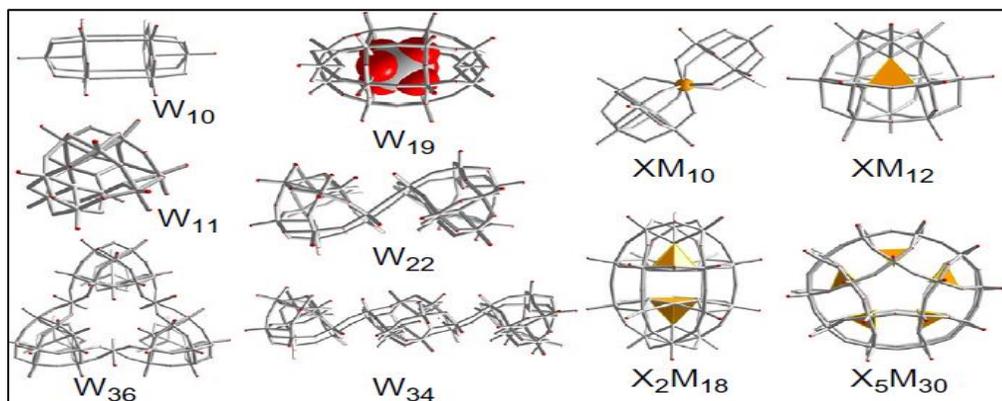
Los POMs pueden dividirse en tres subcategorías tomando en cuenta su estructura y su composición. La primera categoría hace referencia a especies heteropolianiónicas, las cuales son preparadas mediante un óxido de metal que puede ser vanadio, tungsteno o molibdeno y la incorporación de heteroaniones, como fosfatos, sulfatos y silicatos. Este grupo de POMs son los más estudiados haciendo énfasis en sus propiedades catalíticas, ácidas y electrónicas, en especial de las estructuras Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ y las Well-Dawson $[XM_{18}O_{62}]^{n-}$ (en donde $X=PO_4^{3-}$, SO_4^{2-} , SiO_4^{2-}) (van Eldik & Cronin, 2017). Las estructuras de estas especies pueden observarse en la Figura 1.

El segundo grupo, isopolianiones, presentan una estructura de óxido metálico al igual que el primer grupo, no obstante, en estos ya no existe un heteropolianión o heteroátomo lo que da como resultado estructuras más pequeñas que su contraparte (Long, Tsunashima, & Cronin, 2010). Estos compuestos se constituyen por compartición de aristas y vértices de octaedros MO_6 que no son equivalentes sino más bien deformados. Estructuras presentadas en la Figura 1.

El último grupo de los POMs está basado en el metal molibdeno, siendo este reducido para la formación del azul de molibdeno y marrón de molibdeno. Su estructura se presenta en la Figura 2. (Y.-F. Song, 2018).

Figura 1

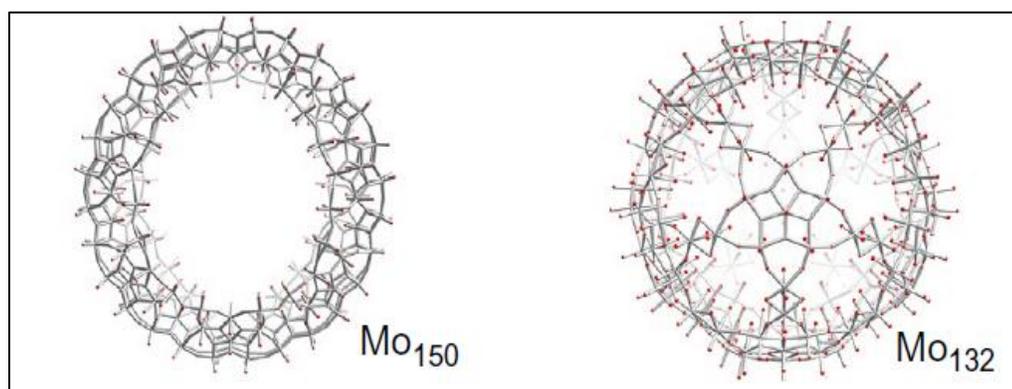
De izquierda a derecha, isopolianiones y heteropolianiones



Fuente: (van Eldik & Cronin, 2017)

Figura 2

De izquierda a derecha, azul de molibdeno y marrón de molibdeno

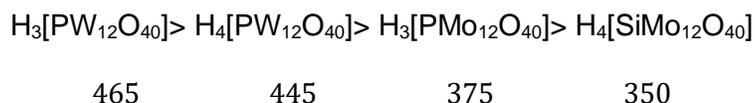


Fuente: (van Eldik & Cronin, 2017)

2.1.2. Propiedades de los POMs

2.1.2.1. Estabilidad térmica

Típicamente las especies POMs con estructura Keggin presentan una mejor estabilidad térmica que las otras especies de la familia, esto resulta de suma importancia en catálisis heterogénea debido a la descomposición del catalizador. Por otro lado, las sales de los heteropoliácidos (HPAs) presentan una mayor estabilidad térmica que las materias de donde provienen dependiendo del catión metálico que posea (Trautwein, 2013). Las especies POMs con estructura Keggin presentan el siguiente orden de descomposición térmica en grados centígrados:



2.1.2.2. Solubilidad y estabilidad en solución

Los HPAs son sumamente solubles en solventes polares y agua, pero no en solventes apolares, sin embargo, las sales de HPAs formadas por cationes orgánicos presentan solubilidad en disolventes orgánicos, pero no en el agua. (El Bakkali, 2016). Esta última característica de insolubilidad de las sales ha permitido que estos compuestos sean ampliamente estudiados en procesos de catálisis heterogénea.

2.1.2.3. Acidez

Como se mencionó con anterioridad, la mayoría de los POMs son solubles en medios acuosos comportándose como ácidos sumamente fuertes, ejemplo de esto es el $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ que presenta mayor acidez que el ácido perclórico y el ácido sulfúrico. Por su gran acidez, estos compuestos son utilizados en catálisis homogénea en lugar de ácidos minerales generalmente utilizados (Ammam, 2013).

Los HPAs con estructura Keggin y de Well Dawson son ácidos fuertes de Bronsted, teniendo así una fuerte actividad catalítica en comparación con los ácidos comunes o de sus heteroátomos como se muestra en la Tabla 1 (Pope, 2003). Esta

mayor acidez puede ser justificada por el gran tamaño de los HPAs y a la presencia de oxígenos externos que permiten la deslocalización de la carga del anión (El Bakkali, 2016). El carácter ácido de los HPAs con estructura Keggin disminuye según lo presentado: $H_3[PW_{12}O_{40}] > H_4[PW_{11}VO_{40}] > H_5[PW_{10}V_2O_{40}] \sim H_4[SiW_{12}O_{40}] > H_3[PMo_{12}O_{40}] > H_4[PMo_{11}Mo^{+5}O_{40}] \sim H_4[PMo_{12}VO_{40}] > H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, con esto se puede comprobar que los ácidos de wolframio presentan mayor acidez que los que contienen molibdeno.

Tabla 1

Constantes de disociación en solución de acetona

Especie	pK1	pK2	pK3
$H_3PW_{12}O_{40}$	1.6	3	4
$H_3SiW_{12}O_{40}$	2	3.6	5.3
$H_3PMo_{12}O_{40}$	2	3.6	5.3
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2.1	3.6	5.0
H_2SO_4	6.6		
HCl	4.3		
HNO_3	9.4		

Fuente: (Pope, 2003).

2.1.2.4. Propiedades redox

Las propiedades redox de los POMs tienen lugar debido a que los átomos metálicos presentes en su estructura se encuentran en elevado estado de oxidación permitiendo que sean capaces de trabajar como agentes oxidantes. Según sus propiedades redox los POMs pueden dividirse en dos grupos, el primero de ellos

denominado Tipo I, los cuales presentan un átomo de oxígeno terminal enlazado a cada átomo metálico, mientras que el segundo grupo, Tipo II, posee dos átomos terminales enlazados al átomo metálico con una posición cis. La diferencia marcada entre estos dos grupos es que los POMs Tipo I se reducen con mayor facilidad en contraste con los de tipo II (Trautwein, 2013). Ejemplos de estos dos tipos de POMs se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplos de POMs reducibles (Tipo I) e irreducibles (Tipo II)

Tipo I	Tipo II
$[\mathbf{M}_6\mathbf{O}_{19}]^{6-}$	$[\mathbf{Mo}_7\mathbf{O}_{24}]^{6-}$
$[\mathbf{XM}_{12}\mathbf{O}_{40}]^{n-}$	$[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$
$[\mathbf{P}_2\mathbf{M}_{18}\mathbf{O}_{62}]^{6-}$	$[\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O}) \text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$	$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$

Fuente: (Pope, 2003)

El átomo central de la estructura Keggin juega un papel muy importante en las propiedades redox, pues al aumentar el número de carga del heteropolianión el potencial de oxidación también disminuye en el siguiente orden: $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-} > (\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-} \approx (\text{GeW}_{12}\text{O}_{40})^{4-} > (\text{BW}_{12}\text{O}_{40})^{5-}; (\text{SMo}_{12}\text{O}_{40})^{2-} > (\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-} > (\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ (Roberts, 2016).

2.2. Heteropoliácidos (HPAs)

Son especies químicas conformados por grupos de aniones de oxígeno de metales de transición temprana, presentando así una gran variedad de tamaños, composiciones y arquitecturas, lo que permite que sean factibles para el estudio de procesos de catálisis homogéneo y heterogéneo, en reacciones ácido-base y oxidación,

siendo esta última una opción factible para la obtención de productos químicos de alto valor agregado directamente de materia prima hidrocarburífera (I. K. Song & Barteau, 2004).

Estos compuestos presentan varias estructuras de polianión con diferentes disposiciones moleculares como son las estructuras de Anderson, Dawson y Keggin. La composición química de esta última viene descrita por $[XMn_{12}O_{40}]^{x-8}$ (donde X=P, Si, B; x=estado de oxidación de X; Y=Mo, W, V), mientras que la estructura Dawson es expresada como $[X_2M_{18}O_{62}]^{2x-16}$ (Roberts, 2016). Las estructuras tipo Keggin presentan fuerte acidez, una menor generación de reacciones secundarias sin obtenerse desperdicio tóxico.

Típicamente los procesos catalíticos basados en HPAs usan primordialmente especies químicas basadas en la estructura Keggin debido a su alta estabilidad térmica y su gran acidez (Alsalmé, Wiper, Khimiyak, Kozhevnikova, & Kozhevnikov, 2010), Esta última característica permite que su actividad catalítica sea mayor a los ácidos protónicos comúnmente usados como el ácido sulfúrico, lo cual se debe a la disminución de la energía de activación al usar HPAs, debido a la estabilización de los intermedios de reacción con carga positiva (Izumi, Hisano, & Hida, 1999). Ejemplos de su uso son procesos como la hidratación de alquenos, esterificación, transesterificación, hidrólisis, acetilación, entre otras, pero, estos HPAs son muy solubles en compuestos orgánicos como agua, alcohol, éter y cetona, de ahí que surge la necesidad de generar sales de HPAs que sean insolubles en el medio de reacción.

Se propone que el uso de heteropoliácidos en los procesos de transesterificación aumente la velocidad de reacción permitiendo trabajar en condiciones menos críticas que en los procesos en donde se utilizan ácidos líquidos convencionales como los ácidos sulfúrico, clorhídrico y fosfórico (Chai et al., 2007). Esta propuesta se basa en las ventajas que presenta el uso de HPAs en el proceso de

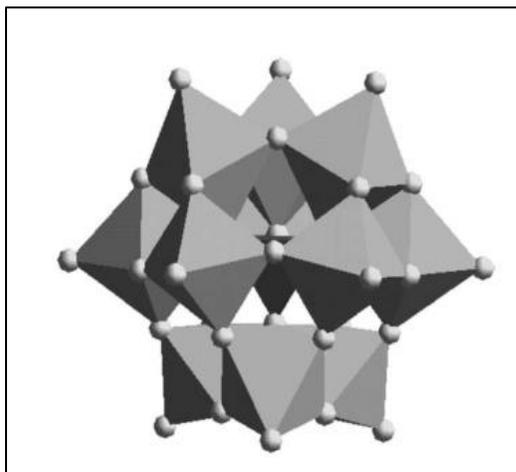
transesterificación: no presentan sensibilidad al contenido de FFA, reacciones de transesterificación y esterificación en simultáneo, no se requiere lavado del producto, mayor rendimiento, menor cantidad de catalizador, amigable con el medio ambiente y disminuye los procesos corrosivos (Talebian-Kiakalaieh, Amin, Zarei, & Noshadi, 2013).

2.2.1. Ácido Fosfomolibdico

Esta especie química presentada en la Figura 3, pertenece a la familia de los HPAs, exhibiendo la estructura Keggin, en donde su heteroátomo pertenece al elemento fósforo localizado en la parte central de la estructura, el cual se encuentra rodeado por 12 octaedros, MoO_6 (I. K. Song & Barteau, 2004).

Figura 3

Representación poliédrica de la estructura molecular del pseudo-esférico Keggin



Fuente: (I. K. Song & Barteau, 2004)

2.2.2. Sales de Heteropoliácidos

Las sales de HPAs surgen de la necesidad de mejorar las propiedades de los compuestos de origen, generando así compuestos que puedan ser utilizados en campos de investigación y desarrollo. Dichas sales se generan mediante un intercambio

de protones entre el HPA y diferentes cationes (p.e. K^+ , Cs^+ , Ag^+), amplificando la reactividad y mostrando una mejor actividad catalítica, ya que estas sales pueden presentar bifuncionalidad o multifuncionalidad y una mayor área superficial (Zhu et al., 2013).

La solubilidad y el área superficial del catalizador de estas sales dependerá del tipo de cationes utilizados en el intercambio iónico pues, si son pequeños (menores a 130 pm) serán solubles en agua y solventes orgánicos, mientras que si son cationes grandes (mayores a 130 pm) se obtendrán sales sólidas insolubles como son las sales de cesio (Coronel & da Silva, 2018). La Tabla 3 muestra los valores de área superficial dependiendo del tipo de catión utilizado en las sales de molibdato.

Tabla 3

Efecto del radio del catión en la superficie de las sales de molibdato

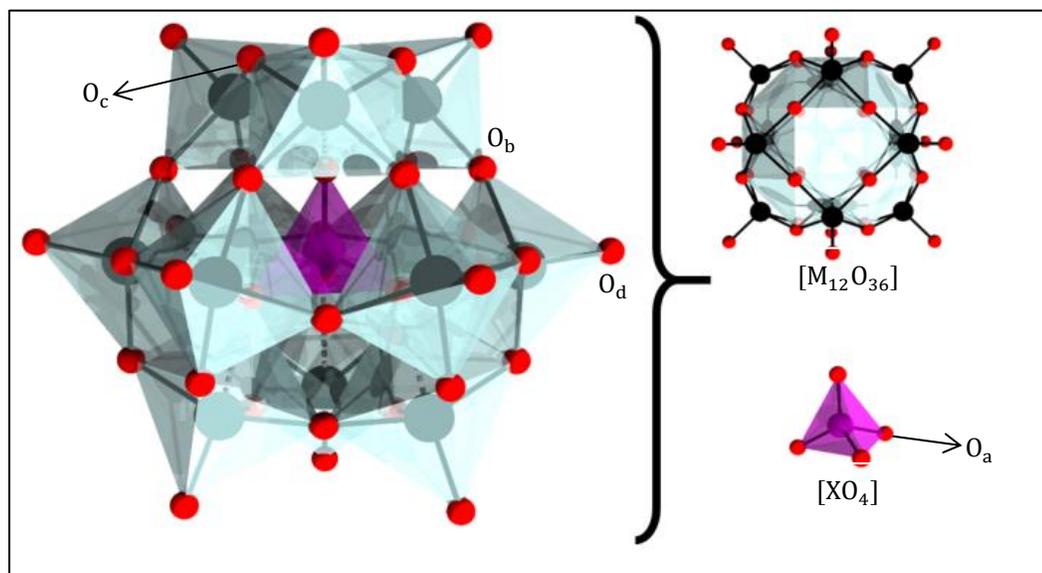
Catión	Radio (pm)	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)	Catión	Radio (pm)	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)
H^+	-	3,8	Ni^{2+}	83	5,6
Na^+	95	95	Cu^{2+}	71	4,1
K^+	152	184	Zn^{2+}	88	2
Rb^+	166	177	Pd^{2+}	100	11,2
Cs^+	169	133	Fe^{3+}	79	2,2
Tl^+	164	179	Al^{3+}	68	3,3
NH_4^+	143	163	Ce^{3+}	1	6,1
Co^{2+}	88	8,3			

Fuente: (da Silva & de Oliveira, 2018)

Actualmente los estudios del intercambio de protones con diferentes cationes han dado como resultado sales insolubles que permiten hacer uso de los HPAs como ácidos sólidos en el campo de la química verde. El uso de sales de HPAs dopados con iones cesio presentan una alta estabilidad a procesos de lixiviación y alta estabilidad catalítica para la transesterificación ácida en metanol supercrítico (Chai et al., 2007). La regeneración y la reutilización de las sales de HPAs son la principal ventaja que presentan al ser utilizados como catalizadores, pues pueden ser recuperados por procesos simples como filtración y centrifugación y, además, no presentan pérdida de actividad catalítica significativa por lo menos hasta el quinto ciclo de uso.

2.3. Estructura Keggin

Se denominan compuestos Keggin a las especies químicas con fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($n = 7 - 3$) donde X es el heteroátomo (B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{5+} , P^{5+} , As^{5+}) y M representa los átomos periféricos de molibdeno u wolframio (Mo^{+6} y W^{+6}) que son los que generalmente se usan, además estos compuestos son heteropoliácidos Tipo I pues cada átomo de M posee solo un átomo de oxígeno no compartido (Nomiya & Miwa, 1984). La Figura 4 presenta la estructura Keggin conformada por un tetraedro en la parte central, XO_4 , cuyos átomos de oxígeno son representados por O_a . Alrededor del tetraedro principal se encuentran cuatro grupos M_3O_{13} conectados a su vez por átomos de oxígeno O_b . Los grupos M_3O_{13} están constituidos por estructuras de octaedros MO_6 los cuales se conectan entre sí por átomos de oxígeno O_c . Además, cada estructura MO_6 contiene un átomo de oxígeno terminal O_d (Palermo, 2012).

Figura 4*Estructura del heteropolianión Keggin*

Fuente: (Kondinski & Parac-Vogt, 2018)

2.4. Biodiesel

El biodiesel representa la mezcla de ésteres de alcoholes simples tales como el metanol o el etanol los cuales son obtenidos a partir de FA provenientes de grasas animales o vegetales con el fin de ser usados como fuentes de energía en motores de combustión diésel o en sistemas de calefacción (Vicente et al., 2004). Tales ésteres de alcoholes son producidos mediante el proceso denominado transesterificación en donde se llevan a cabo reacciones reversibles en las que una molécula de triglicérido se convierte paso a paso en un diglicérido, monoglicérido hasta dar lugar al glicerol (Ramos, Fernández, Casas, Rodríguez, & Pérez, 2009).

Este combustible puede producirse prácticamente por la transesterificación de cualquier materia prima de triglicéridos conteniendo así gran cantidad de FAMES, componiéndose exclusivamente de FA de números pares tal como se muestra en la

Tabla 4, a pesar de ello, el diesel renovable producido con las mismas materias primas contienen FA de números impares debido a la eliminación de un carbono durante la etapa de hidroprocesamiento en la fabricación del mismo (Hoekman et al., 2012).

Tabla 4

Composición típica de ácidos grasos (% p) en el biodiesel en función de su materia prima

Ácido graso	CO	PO	SBO	SFO	COO	CSO	CCO	CF	BT
C6:0							1		
C8:0							7		
C10:0							7		
C12:0							47		1
C14:0		1				1	18	1	4
C16:0	4	45	11	6	11	23	9	25	26
C18:0	2	4	4	5	2	2	3	6	20
C20:0									
C22:0				1					
C16:1						1		8	4
C18:1	61	39	23	29	28	17	6	41	28
C18:2	22	11	54	58	58	56	2	18	3
C18:3	10		8	1	1			1	
C20:1	1								
Otro									14

Abreviaciones: CO, aceite de canola; PO aceite de palma, SBO aceite de soja, SFO aceite de girasol; COO, aceite de maíz; CSO, aceite de semilla de algodón; CCO, aceite

de coco; CF, grasa de pollo; BT, sebo de carne.

Fuente: (Moser & Biology-Plant, 2009)

Este biocombustible puede usarse como fuente de energía para medios de transporte pues, representa una alternativa ecológica altamente biodegradable (Khan et al., 2009). Puede ser usado como un sustituto total o parcial a los combustibles convencionales mostrando mejoras como: capacidad antiespumante, aumento en el número de cetano, constitución química basado en ésteres de cadena lineal, excelente conductividad disminuyendo el riesgo de chispa, baja toxicidad, bajo contenido de azufre, entre otros (Abbaszaadeh et al., 2012).

A pesar de todo este campo de ventajas, este biocombustible también presenta su contraparte pues, ciertas materias primas representan el 80 % del costo de su producción, su almacenamiento puede presentar procesos oxidativos, existe un menor contenido de energía volumétrica, fallos de operación a bajas temperaturas y en algunos casos emisiones de óxidos de nitrógeno (Moser & Biology-Plant, 2009).

2.4.1. Materias primas para la producción de biodiesel

2.4.1.1. Primera generación

La colza, la soja, el aceite de palma son consideradas como primera generación puesto que fueron los primeros cultivos utilizados para la producción de biodiesel, pero su uso conlleva problemas ambientales ya que se necesita gran cantidad de tierra cultivable lo que da lugar a problemas como la deforestación (Ahmad et al., 2011).

2.4.1.2. Segunda generación

Con el fin de mejorar la problemática de las materias primas de primera generación en la producción de biodiesel, se han presentado nuevas alternativas como es el uso de aceites no comestibles. Este tipo de aceites presenta la ventaja de que sus

plantas de origen pueden cultivarse fácilmente y con un bajo costo en comparación con su contraparte y, además, estos cultivos aportan en la reducción de la concentración de CO₂ en la atmósfera (Bhuiya et al., 2014)

2.4.1.3. Tercera generación

En esta generación se encuentran las microalgas. Su uso se debe a que estas pueden producir en un rango de 15 a 300 veces más petróleo para la producción de biodiesel que los cultivos de aceites. Por otra parte, su capacidad de reproducción es elevada lo que disminuye su ciclo de recolección permitiendo cosechas múltiples, continuas y con rendimientos elevados (Dragone, Fernandes, Vicente, & Teixeira, 2010).

2.5. Aceite de palma

A diferencia de muchos aceites comestibles el aceite de palma contiene alrededor de 44% de ácido palmítico. Su composición de FFA se basa en un 50% de FA saturados, y el porcentaje restante de FA insaturados (Tabla 5), de este último un 40% corresponde a monoinsaturados y el 10% restante a poliinsaturados. Aproximadamente de 94 a 98% del aceite de palma consiste en mezclas de TAG esterificados con FA, el otro porcentaje faltante consiste mono y diglicéridos (Lai, Tan, & Akoh, 2015). La composición de TAG en el aceite de palma se muestra en la Tabla 6.

Tabla 5

Composición típica de ácidos grasos en el aceite de palma

Ácidos grasos	% Resultados	% Rango
C12:0	0,5	0-0,4
C14:0	1,7	0,5-2
C16:0	48,7	40-48

Ácidos grasos	% Resultados	% Rango
C16:1	-	0-0,6
C18:0	3,9	3,5-6,5
C18:1	37,1	36-44
C18:2	8,1	6,5-12
C18:3	-	0-0,5
C20:0	-	0-1
C20:1	-	0-0,2
C22:0	-	0-0,1
C24:0	-	0-0,2

Fuente: (Lai et al., 2015).

Tabla 6

Composición de triglicéridos en el aceite de palma

Triglicéridos	% Resultados
MMM	0,4
MPL	2,4
OOL	0,7
MMP	1,8
POL	10,1
PPL	9,8
MPP	0,6
OOO	4,1
POO	24,2

Triglicéridos	% Resultados
PPO	31,1
PPP	5,9
SOO	2,3
PSO	5,1
PPS	0,9
SSO	0,5

Abreviaciones: M, mirístico; P, palmítico; L, linoleico, O, Oleico y S, esteárico.

Fuente: (Lai et al., 2015).

El aceite de palma es considerado como una de las materias primas más prometedoras para la producción de biodiesel, pues, ha permitido obtener un mayor rendimiento entre las plantas productoras de petróleo en Tailandia (Pleanjai & Gheewala, 2009). La Tabla 7 compara las propiedades físicas y químicas entre el aceite de palma y el biodiesel obtenido del mismo.

Tabla 7

Comparación de las propiedades del aceite de palma y biodiesel de palma

Propiedades	Aceite	Biodiesel	Método estándar	Valor estándar
Índice de Yodo (g/g)	47,73	92,33	EN 14214	120 max.
Índice de peróxido (meq/kg)	-	4,83	-	-
Viscosidad cinemática (mm²/S)	126,77	3,68	ASTM-D445	1,9-6

Propiedades	Aceite	Biodiesel	Método estándar	Valor estándar
Índice de acidez (KOH/g)	0,58	0,467	ASTM-D664	0,5 max.
Índice calorífico (MJ/kg)	40,158	44,778	-	-
Glicerol libre (% masa)	-	0,015	ASTM-D6584	0,02
Glicerol total (% masa)	-	0,21	ASTM-D6584	0,24
Contenido de ésteres (%)	-	97,07	EN 14103	96,5

Fuente: (Obadiah, Swaroopa, Kumar, Jeganathan, & Ramasubbu, 2012)

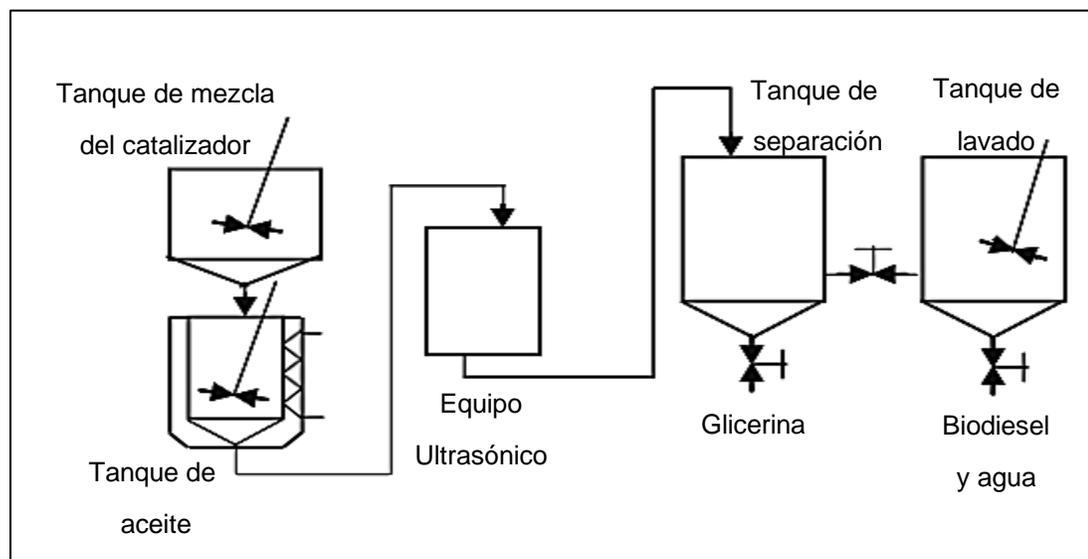
2.6. Transesterificación

En el proceso de transesterificación ocurre un intercambio entre el grupo alcoxi de un éster por otro alcohol para la transformación de una grasa o aceite en ésteres y glicerol, esto ocurre mediante el uso de un alcohol en exceso y un catalizador homogéneo o heterogéneo (Amin, 2009).

El esquema de este proceso catalizado por un álcali se presenta en la Figura 5, en donde previamente el aceite tiene que ser calentado para eliminar la presencia de agua. Un proceso paralelo a la eliminación de agua del aceite sucede en el tanque de mezcla del catalizador, en donde el hidróxido de sodio se mezcla con el metanol para la producción del metóxido de sodio, dicho compuesto se mezclará con el aceite. La mezcla resultante pasará a un equipo ultrasónico para mejorar la mezcla de los compuestos y producir el biodiesel. Los productos son llevados a una operación de separación en donde por un juego de densidades se separa el diésel y la glicerina, obteniendo así el biocombustible.

Figura 5

Esquema del proceso de producción de biodiesel



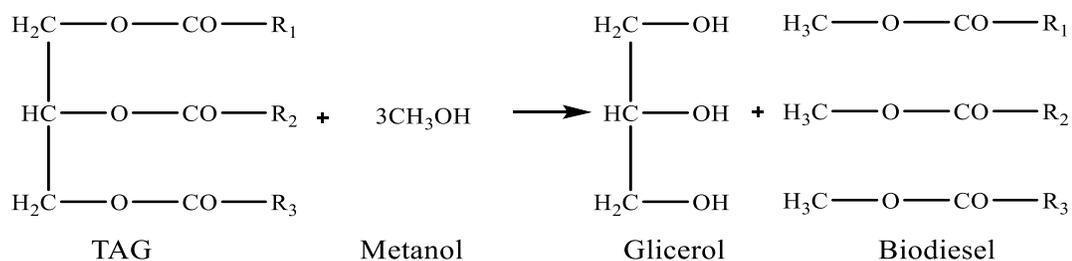
Fuente: (Amin, 2009).

2.6.1. Reacción química

Los TAG presentes en los aceites vegetales o grasas animales son ésteres de ácidos monocarboxílicos los cuales pueden reaccionar con un alcohol mediante el uso de un catalizador adecuado para que se produzca la reacción de transesterificación. Cuando ocurre dicha reacción los TAG reaccionan con el alcohol para convertirse de glicéridos altos a glicéridos bajos y posteriormente la obtención de glicerol junto a un mol de éster metílico de cada glicérido reaccionado. Se puede hacer uso de diferentes tipos de alcoholes, pero el comúnmente utilizado es el metanol debido a su bajo costo y a su disponibilidad industrial (Borges, Díaz, & Reviews, 2012).

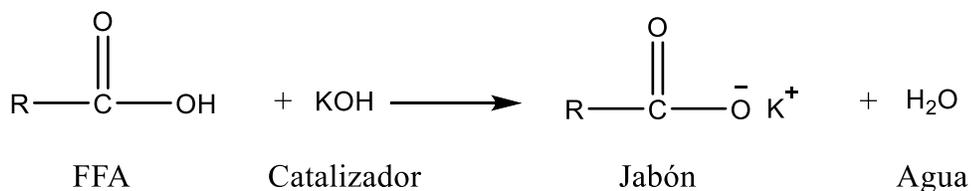
Ecuación 1

Reacción de transesterificación

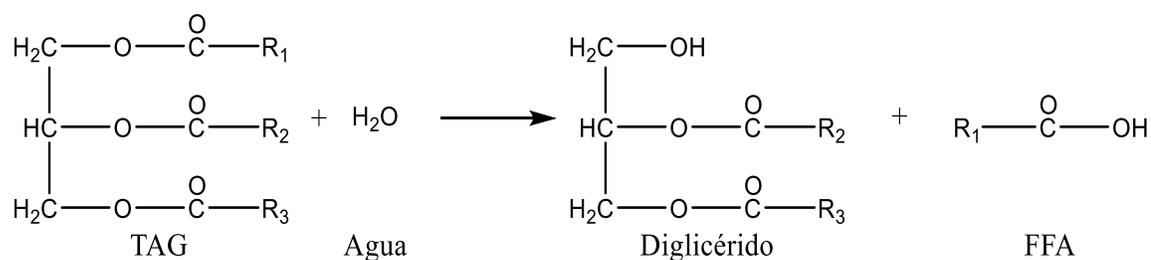


Fuente: (Yan, Salley, & Ng, 2009)

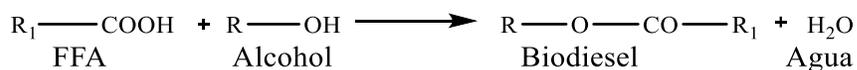
El uso de catalizadores alcalinos produce reacciones desfavorables como la saponificación presentada en la Ecuación 2, esto debido a que la materia prima posee grandes cantidades de FFA y agua, generando así pérdida del catalizador y formación de agua (Ghesti, de Macedo, Parente, Dias, & Dias, 2009). La presencia o formación de agua en la materia prima produce la reacción hidrolítica mostrada en la Ecuación 3, aquí los TAG se hidrolizarán para dar lugar a la formación de mono o diglicéridos junto con FFA. Es por esta razón que se usa alcohol en exceso para garantizar la formación del biodiesel, puesto que los FFA producidos en la reacción de hidrólisis reaccionarán con dicho alcohol en un medio ácido (ácido sulfúrico), en un proceso denominado esterificación para así obtener el biocombustible, tal como se muestra en la Ecuación 4 (Leung, Wu, & Leung, 2010).

Ecuación 2*Reacción de saponificación*

Fuente: (Borges et al., 2012)

Ecuación 3*Hidrólisis de TAG*

Fuente: (Leung et al., 2010)

Ecuación 4*Esterificación de FFA*

Fuente: (Leung et al., 2010)

2.6.2. Catalizadores utilizados en transesterificación**2.6.2.1. Catálisis homogénea ácida**

En esta tecnología el alcohol acidificado reacciona directamente con el aceite para generar el proceso de transesterificación en un solo paso a diferencia del proceso

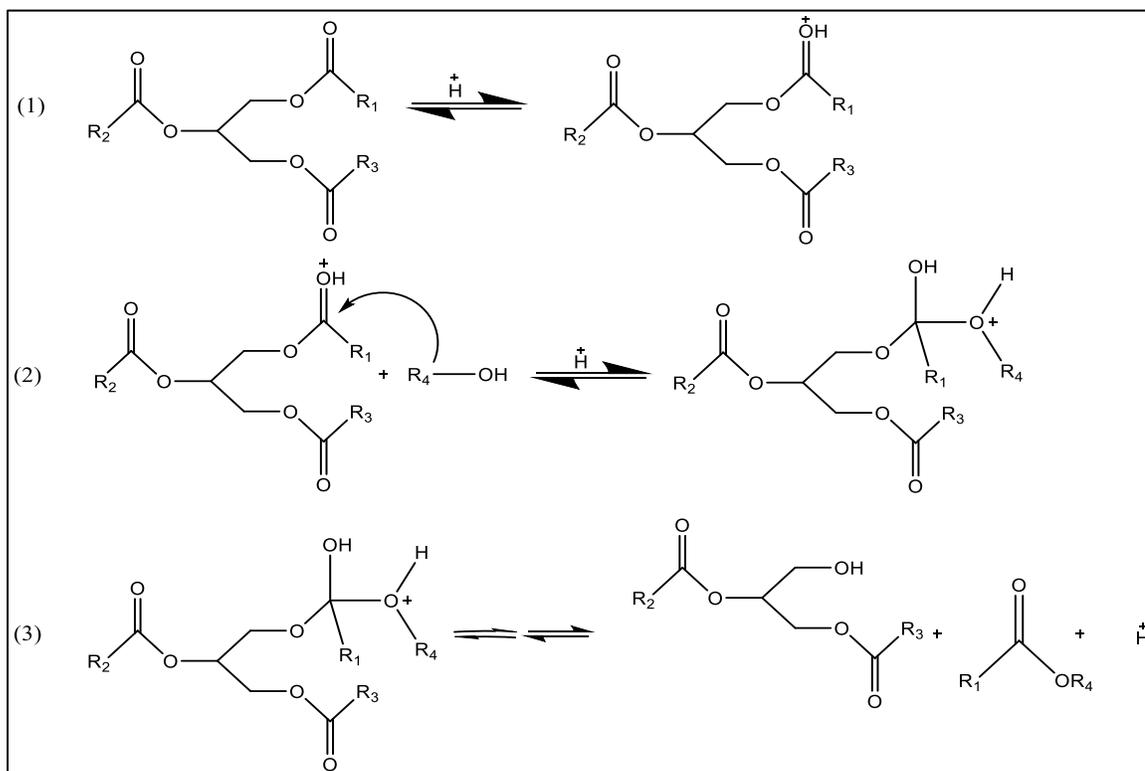
catalítico básico. El ácido sulfúrico, clorhídrico y sulfónico son los primordiales ácidos para esta tecnología (Abbaszaadeh et al., 2012). Desventajas de este proceso son la presencia de corrosión en los equipos, temperaturas y tiempos de reacción elevados, velocidad de reacción débil y desechos de neutralización (Karmakar, Karmakar, & Mukherjee, 2010). De mucha importancia en este tipo de catálisis es el contenido de agua en la mezcla de reacción que, de presentar grandes cantidades puede darse la formación de ácidos carboxílicos por la reacción del agua y el grupo carbonilo protonado (D.-W. Lee, Park, & Lee, 2009).

El uso de estos catalizadores presenta rendimientos muy altos, sin embargo, para alcanzar una conversión completa se requiere de altos valores de temperatura y tiempos de reacción, aproximadamente de 100°C y 3 h respectivamente. El mecanismo del proceso de transesterificación se presenta en la Figura 6, en donde el catalizador permite la protonación del grupo carbonilo del éster presente en el TGA que, luego de mostrar un ataque nucleofílico por parte del alcohol dará como resultado un intermediario tetraédrico que eliminará la parte del glicerol, obteniendo así FAMEs y el catalizador regenerado (Schuchardt, Sercheli, & Vargas, 1998). Este mecanismo se repetirá para cada una de las escisiones de éster de ácido graso presente en el TAG.

La protonación del grupo carbonilo es el paso principal dentro de este mecanismo de reacción, pero, este tipo de catálisis aumenta la electrofilicidad del átomo de carbono adyacente lo que conlleva a la aparición de moléculas intermedias que puedan ser susceptibles a un ataque nucleofílico. Por otra parte, en la catálisis homogénea básica se produce inicialmente un ion alcóxido que funciona como nucleófilo fuerte. Esta diferencia de formar electrófilos y nucleófilos es la responsable de la diferencia catalítica en la reacción de transesterificación (Lam, Lee, & Mohamed, 2010).

Figura 6

Mecanismo de reacción de catálisis homogénea ácida



Fuente: (Loterio et al., 2005)

2.6.2.2. Catálisis homogénea básica

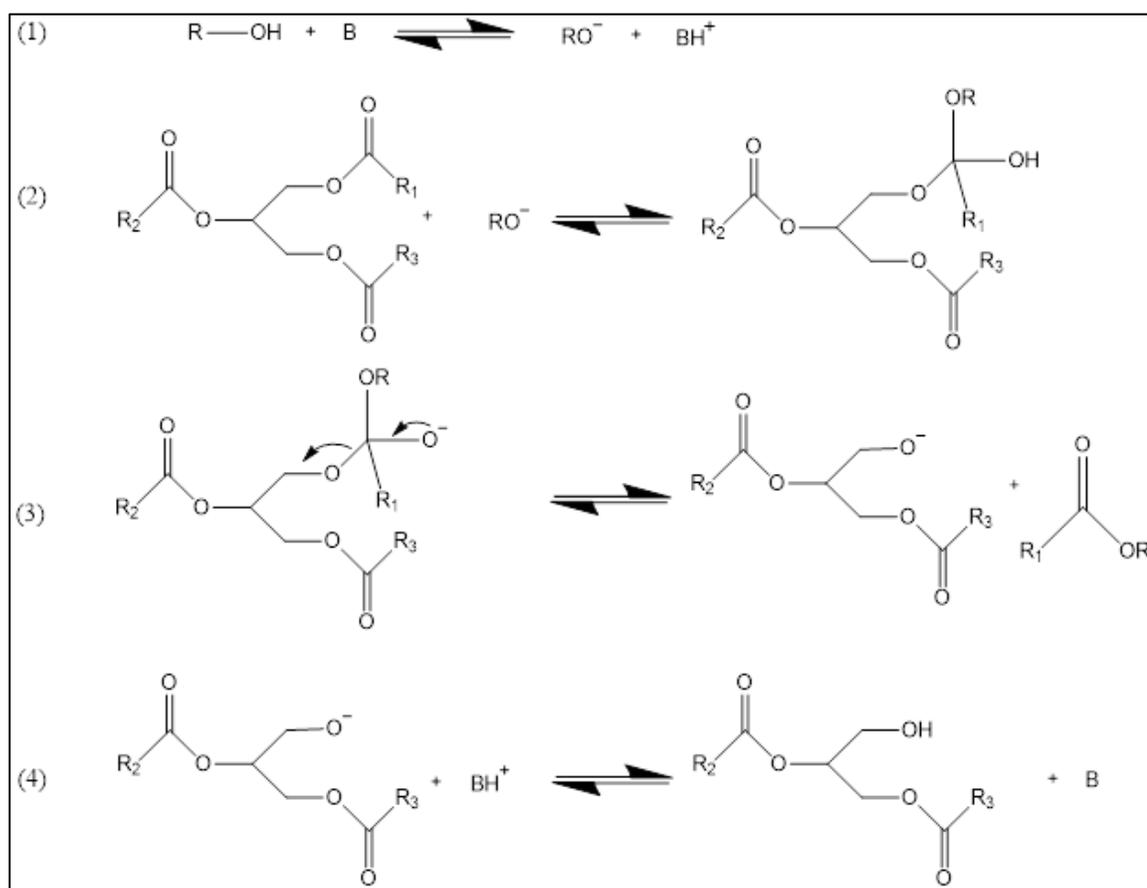
Los catalizadores básicos comúnmente utilizados son el hidróxido de sodio y de potasio, así como sus respectivos metóxidos. El uso de hidróxidos presenta dificultades debido a la formación de agua y jabón lo que da como resultado un consumo excesivo del catalizador, a diferencia del uso de metóxidos en donde no se forma agua (Sharma & Singh, 2009). Este tipo de catálisis presenta ventajas sobre la catálisis ácida pues es menos corrosiva y posee una mayor velocidad de reacción, sin embargo, puede mostrar problemas de saponificación debido a la cantidad de FFA presentes en la mezcla de reacción reduciendo así el rendimiento y dificultando el proceso de recuperación del glicerol (Ranganathan et al., 2008).

El mecanismo de reacción para este tipo de catálisis se muestra en la Figura 7.

El primer paso del mecanismo consiste en la reacción de la base con el alcohol produciendo con esto un alcóxido y el catalizador protonado. Posteriormente, el grupo carbonilo en el TGA será atacado por el alcóxido dando como resultado un intermediario tetraédrico que dará lugar al FAME y el anión correspondiente del diglicérido, el cual desprotona al catalizador y regenera la especie activa (Schuchardt et al., 1998).

Figura 7

Mecanismo de reacción de catálisis homogénea básica



Fuente: (Lotero et al., 2005)

2.6.2.3. Catálisis heterogénea ácida

Este tipo de catalizadores presentan gran cantidad de sitios activos en comparación con los catalizadores ácidos homogéneos, no presentan sensibilidad a la cantidad de FFAs en la muestra ya que exhibe la capacidad de realizar las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente, son fáciles de separar del producto y presentan menores problemas corrosivos que sus homólogos homogéneos (Abbaszaadeh et al., 2012).

Si bien es cierto que existe gran cantidad de sólidos ácidos como sílicas mesoporosas, polímeros ácidos, resinas y residuos de ácidos sólidos derivados del carbón que podrían ser usados como potenciales catalizadores para la reacción de transesterificación, existe un grupo especial denominado HPAs que ha llamado la atención de muchos investigadores para el proceso de transesterificación (A. F. Lee, Bennett, Manayil, & Wilson, 2014). Los HPAs en su forma natural no pueden ser usados como catalizadores heterogéneos debido a su solubilidad en compuestos polares, sin embargo, mediante un intercambio iónico con cationes metálicos se puede mejorar su estabilidad hacia la disolución al formar sus respectivas sales (A. F. Lee & Wilson, 2015).

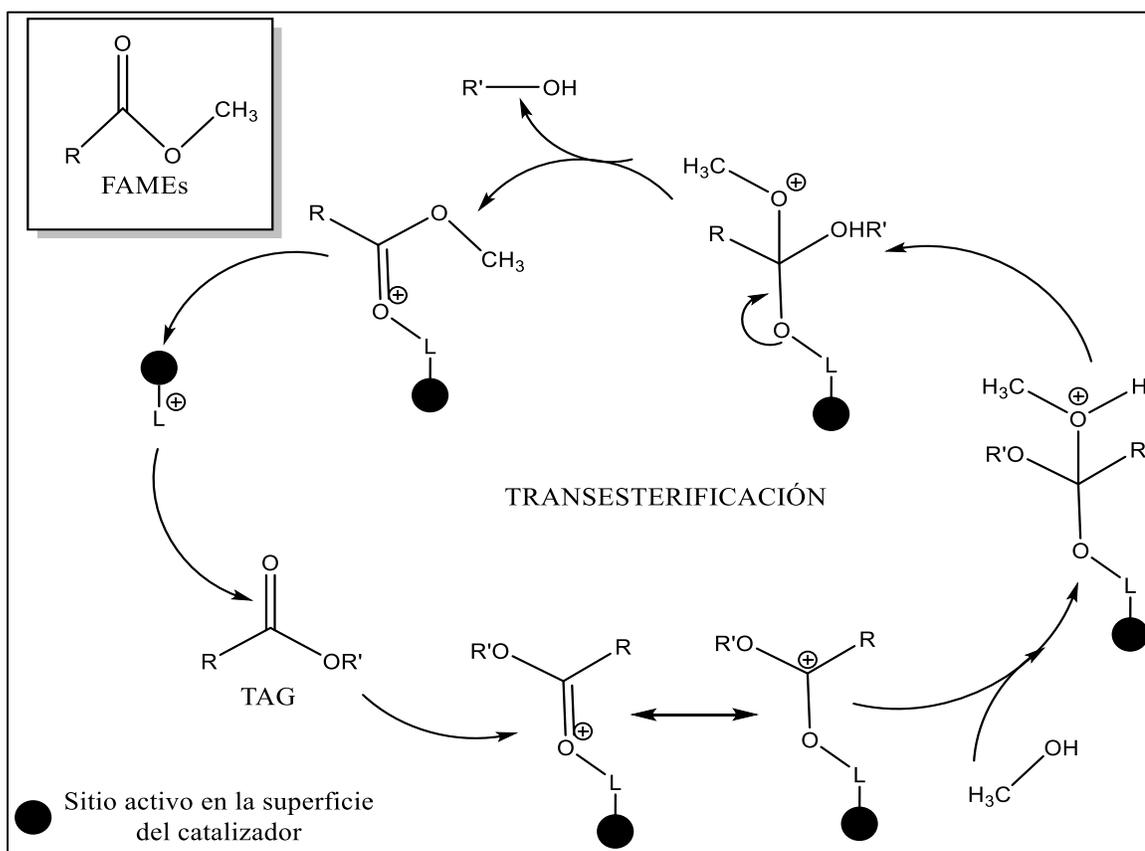
Se han propuesto dos mecanismos para la reacción de transesterificación catalizada por un ácido sólido: el mecanismo Eley- Rideal (tipo ER) que es de un solo sitio y el mecanismo de doble sitio denominado Langmuire Hinshelwood (modelo LH) (Endalew, Kiros, Zanzi, & bioenergy, 2011).

El mecanismo Eley-Rideal supone que uno de los reactivos se une con un sitio activo y procede a reaccionar con la otra materia prima presente en la fase a granel, dando como resultado un producto unido al sitio activo y el otro en la mezcla reactante (Davison et al., 2013). La transesterificación puede promoverse en sitios catalizadores Bronsted o Lewis. La Figura 8 presenta el uso de sitios activos ácidos de Lewis, en

donde el carbocatión es formado por la interacción del oxígeno carbonílico del monoglicérido con el sitio activo del catalizador, luego el ataque nucleofílico del alcohol ocurre, produciendo el intermediario tetraédrico que eliminará el diglicérido produciendo FAMEs (Kulkarni, Gopinath, Meher, & Dalai, 2006). Al utilizar sitios ácidos de Bronsted estamos proponiendo que el alcohol será quien se adsorba en la superficie del catalizador, mientras que el TAG se mantiene en la mezcla de reacción.

Figura 8

Mecanismo de Eley - Rideal usando sitios ácidos de Lewis



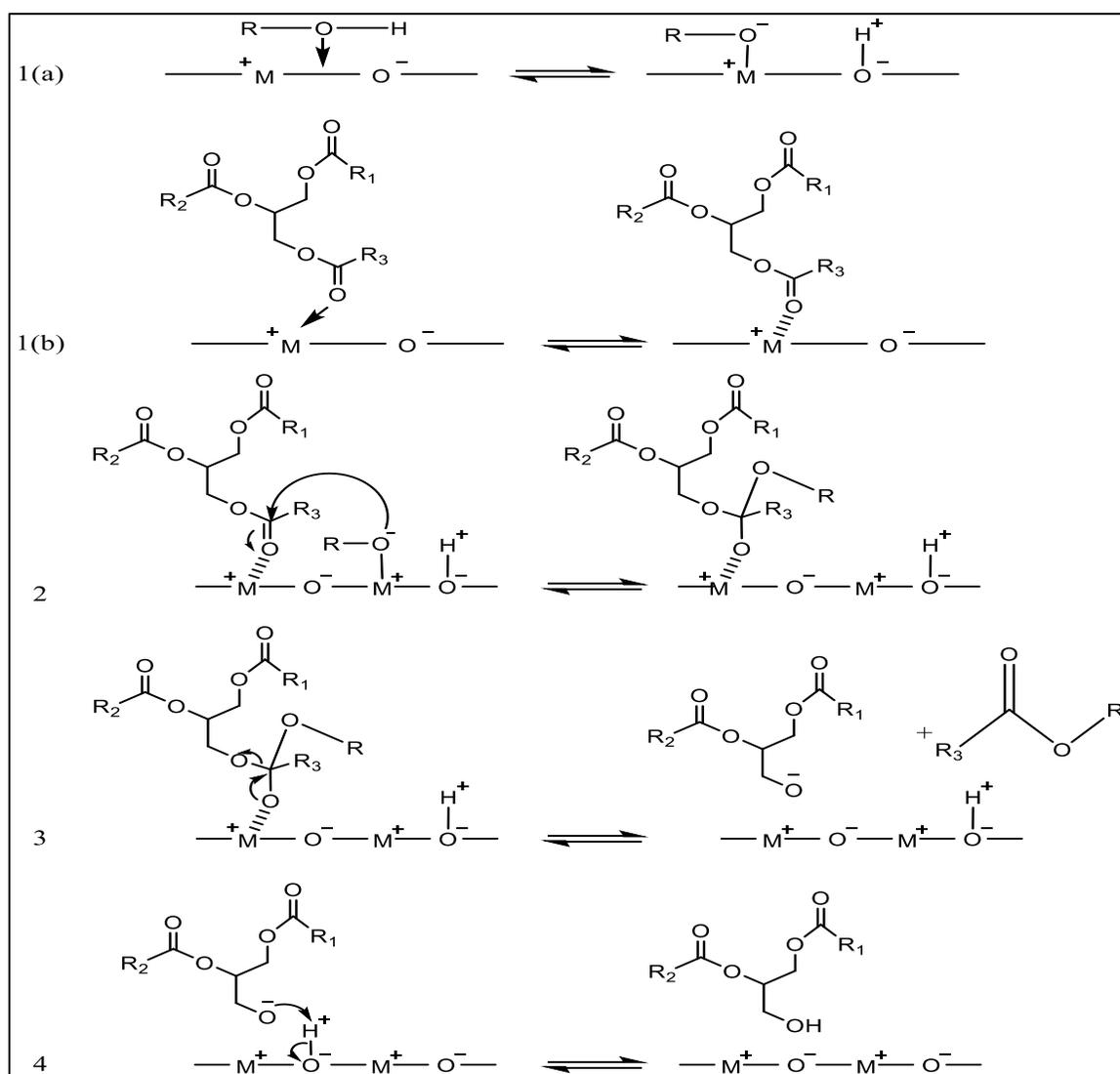
Fuente: (Kulkarni et al., 2006)

El modelo Langmuire Hinshelwood implica que los dos reactivos, TGA y alcohol, son adsorbidos en la superficie del catalizador, activando los mismos y permitiendo la

reacción de transesterificación, de ahí que se trate de un modelo de doble sitio (Shamshuddin & Nagaraju, 2007). Dicho modelo implica la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, seguido de la reacción de los mismos para obtener el intermediario tetraédrico que dará lugar al FAME y a su respectivo diglicérido. La Figura 9 muestra el modelo Langmuire Hinshelwood para el proceso de transesterificación.

Figura 9

Mecanismo Langmuire Hinshelwood



Fuente: (Castellar Ortega, Angulo Mercado, & Cardozo Arrieta, 2014)

Alcoholes con alto contenido de carbono prefieren el mecanismo Langmuire Hinshelwood, mientras que alcoholes de cadena corta prefieren el mecanismo de un solo sitio, por lo tanto, el modelo Eley-Rideal es el modelo más probable a ocurrir en el proceso de transesterificación usando metanol (Endalew et al., 2011)

2.6.2.4. Catálisis heterogénea básica

Las problemáticas de neutralización del producto y separación del catalizador de la mezcla de reacción presentes en la catálisis homogénea pueden ser mermados mediante el uso de catalizadores básicos heterogéneos, en donde los procesos de filtración y decantación son los mayormente utilizados para la recuperación del catalizador. Además, este tipo de catálisis tienen un carácter menos corrosivo, presenta operaciones más seguras y más amigables con el medio ambiente (Georgogianni, Katsoulidis, Pomonis, Manos, & Kontominas, 2009). Entre los catalizadores básicos sólidos mayormente utilizados están los óxidos alcalinos y alcalinotérreos, metales alcalinos soportados, zeolitas y arcillas básicas como hidrotalcitas y bases orgánicas inmovilizadas (A. F. Lee et al., 2014).

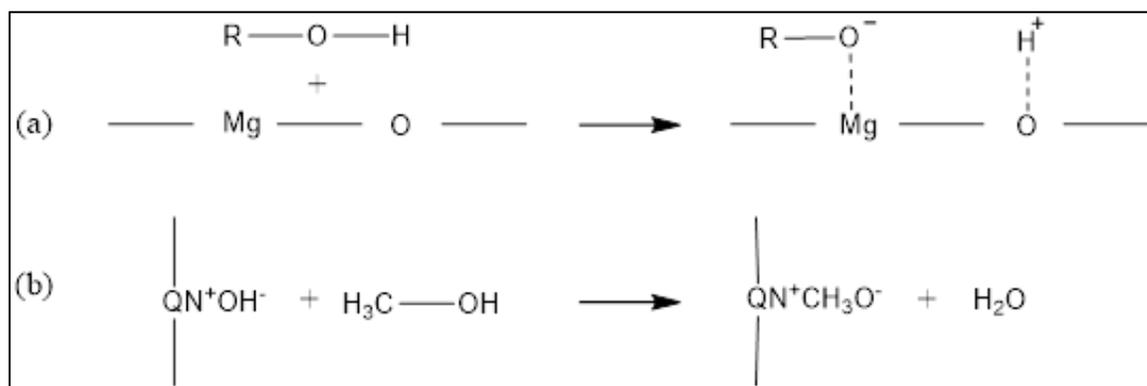
Los óxidos de calcio y magnesio presentan bajo costo, gran disponibilidad, actividad y estabilidad. No obstante, el óxido de calcio presenta filtración en el medio de reacción perdiendo así su propiedad de catalizador heterogéneo, ya que los iones metálicos aún tendrán que ser eliminados del producto mediante consecutivos lavados (Abbaszaadeh et al., 2012). El metóxido de calcio presenta la ventaja de ser insolubles en solventes orgánicos, pero, el uso de estos catalizadores genera tiempos de reacción elevados debido a la mezcla trifásica que se genera (aceite-alcohol-catalizador), por lo cual se hace necesario el uso de tetrahidrofurano para mejorar el fenómeno de transferencia de masa (Karmakar et al., 2010).

Al igual que su homólogo, este tipo de catálisis también puede transcurrir en sitios activos de Lewis o Bronsted tal como se observa en la Figura 10. El primero se

basa en la formación de un alcóxido en la superficie del catalizador, mientras que el segundo basa su principio en la retención de los iones catalíticos en la superficie sólida dando lugar a la reacción entre el metanol adsorbido y el éster del líquido (Di Serio, et al, 2007).

Figura 10

Mecanismo de reacción catalizada por sitios de Lewis (a) y Bronsted (b)



Fuente: (Di Serio et al., 2007)

La Figura 11 muestra el mecanismo de transesterificación catalizada por una base sólida como lo es el óxido de magnesio. El mecanismo sugiere la adsorción de los dos reactivos en la superficie del catalizador, por lo cual es lógico suponer que al igual que su homólogo, este tipo de catálisis también presenta los modelos de mecanismo Eley- Rideal (tipo ER) y Langmuire Hinshelwood (modelo LH)

en dicho diseño cumplen con las especificaciones del proceso, teniendo así los mejores resultados (Anderson & Whitcomb, 2016).

Este tipo de diseño de superficie es comúnmente utilizado en la parte final de la experimentación, es decir, cuando ya se han determinado la relación entre los factores a analizar, permitiendo con esto mejorar la correlación de dichos factores para la obtención de una respuesta óptima. Sin embargo, para la optimización de los resultados es común hacer el uso de por lo menos tres niveles en cada factor estudiado (Lawson, 2010).

Los diseños de superficie permiten:

- Recolección y diseño de datos que permita obtener una ecuación que muestra la relación entre los factores y la variable respuesta.
- Regresión de datos para la obtención de un modelo que describa el comportamiento de los datos recolectados.
- Análisis e interpretación de la regresión mediante el uso de técnicas numéricas y gráficas.

Los diseños de respuesta comúnmente utilizados son:

- Diseño Central Compuesto (CCD)
- Diseño Box-Behnken
- Diseño pequeño Compuesto
- Diseño híbrido

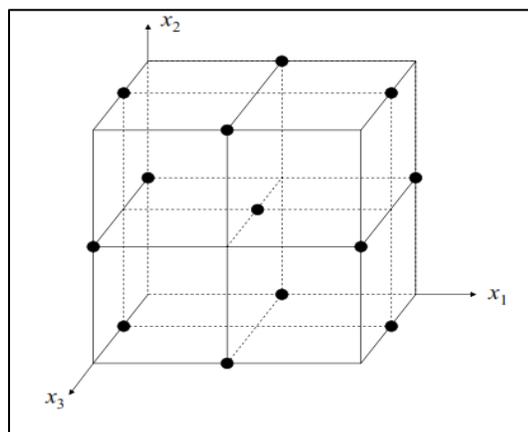
2.7.1. Diseño Box-Behnken

Este diseño experimental es el más utilizado para ajustar modelos de segundo orden. Tal diseño utiliza tres niveles en los parámetros o factores a analizar (Tabla 8), cuya simbología es -1, 0 y 1 (Vining & Kowalski, 2010). La variación de los factores en tres niveles es una ventaja desde el punto de vista económico pues resulta en

experimentación menos costosa durante el proceso, a pesar de ello, una desventaja de este tipo de diseño es que no permite el análisis de todas experimentaciones (esquinas del cubo en la Figura 12) de un diseño 2^3 (Lawson, 2010).

Figura 12

Representación gráfica de un modelo Box-Behnken de tres factores



Fuente: (Lawson, 2010)

Tabla 8

Diseño Box-Behnken para tres factores

X_1	X_2	X_3
-1	-1	0
-1	1	0
1	-1	0
1	1	0
-1	0	-1
-1	0	1
1	0	-1

X_1	X_2	X_3
1	0	1
0	-1	-1
0	-1	1
0	1	-1
0	1	1
0	0	0

Fuente: (Vining & Kowalski, 2010)

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Equipos, materiales y reactivos

El presente proyecto de investigación se realizó en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de la carrera de Ingeniería en Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE extensión Latacunga, con equipos, reactivos y materiales los cuales se detallan a continuación:

3.1.1. Equipos

- Analizador Termogravimétrico – Perkin Elmer -Pyris 1 TGA
- Balanza de Precisión – Sartorius – Modelo ENTRIS124-1S, Máx. 120 g.
- Centrífuga – Boeco – C-28A
- Cromatógrafo de gases- Perkin Elmer
- Espectrofotómetro RAMAN – Ocean Optics
- Estufa de secado al vacío 23 L– Binder – Modelo 14-00308
- Plancha calefactora con agitación magnética – Boeco – Modelo MSH-420.
- Plancha de calefacción con termocupla y agitación magnética – Heidolph

3.1.2. Materia prima

- Aceite de palma

3.1.3. Materiales

- Agitador magnético 6x25 mm
- Anillos de sujeción pequeños y medianos
- Balones de 100 ml de doble boca con base plana
- Bureta de 25 ml
- Embudo de separación de 250 ml y 500 ml.
- Espátula de cuchara pequeña y grande

- Frascos Ambar de 30 ml y 60 ml.
- Micropipetas de 1 – 10 ml, 0.5 – 5 ml y 100 a 1000 μ l
- Papel Parafilm
- Papel pH
- Pissetas plásticas de 500 ml
- Pinzas de sujeción
- Probeta de 25ml, 50 ml y 100 ml.
- Termómetro de mercurio de -10°C hasta 110°C
- Tubos Falcon de 50 ml
- Tubos refrigerantes Allihn
- Varilla de agitación
- Vasos de precipitación de 25 ml, 50 ml y 100 ml.

3.1.4. Reactivos

- Ácido fosfomolibdico – CAS 511429-74-4
- Cloruro férrico hexahidratado – CAS 10025-77-1
- Metanol – CAS 67-56-1
- Agua destilada

3.2. Caracterización del HPMo

3.2.1. Determinación de la estructura Keggin del HPMo

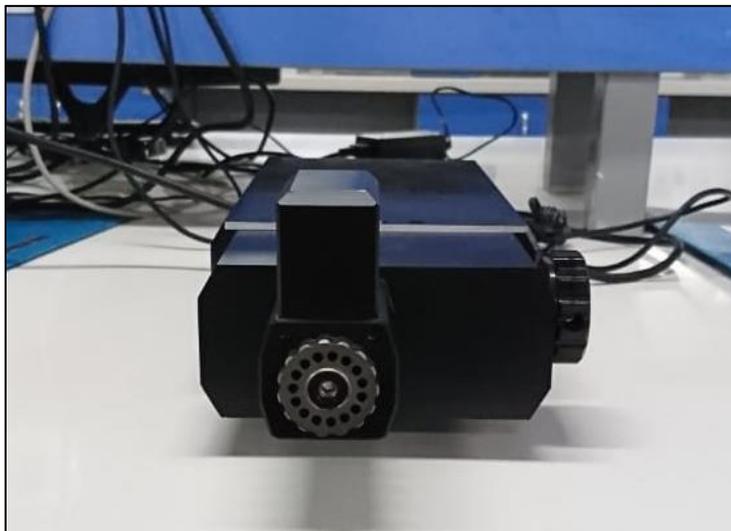
Para corroborar la presencia de la estructura Keggin en el HPMo se utilizó un espectrofotómetro RAMAN (Ocean Tipics) como se muestra en la Figura 13.

Aproximadamente 0,5 gramos de la muestra fue colocada en el vial y el espectro RAMAN fue registrado en el rango de longitud de onda desde 200 a 1100 cm^{-1} a condiciones ambientales con un tiempo de integración de 50 milisegundos y un

promedio de 50 escaneos. El software que se utilizó para la obtención de los espectros fue OceanView.

Figura 13

Espectrofotómetro RAMAN (Ocean Tipics)



3.2.2. Análisis termogravimétrico y composición de agua

La estabilidad térmica del HPMo se determinó mediante el uso del Analizador Termogravimétrico (Perkin Elmer-Pyris 1 TGA) mostrado en la Figura 14. Entre 5 y 10 mg de la muestra fueron pesados en la microbalanza del equipo y el programa establecido para la prueba inició con una temperatura de 30°C por un minuto, posteriormente el sistema se calentó desde 30°C a 600 °C mediante una tasa de calentamiento de 10 °C/min, por último, el sistema se mantuvo a 600 °C durante un minuto. La prueba ocurrió en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 ml/min. El software utilizado para la obtención del espectro y su respectivo análisis fue Pyris Manager.

El contenido de agua presente en la muestra fue determinado por medio del análisis del espectro del HPMo.

Figura 14

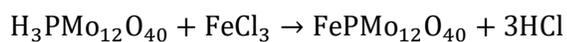
Analizador Termogravimétrico (Perkin Elmer)

**3.3. Producción de HPA modificado con hierro (FePMo)****3.3.1. Modificación del HPA**

La modificación del HPA para la generación de su respectiva sal fue llevado a cabo mediante una reacción de intercambio iónico con iones de hierro (III) como se muestra en la Ecuación 5. El procedimiento a seguir fue presentado por Zhang, Yue, Pu, Yang, Wu & Zhang (2019), el cual se detalla a continuación presentando ligeras variaciones.

Ecuación 5

Dopamiento del HPMo



Fuente: (Zhang et al., 2019)

- En un vaso de precipitación se preparó una solución de HPMo con 0,5 gramos del mismo disueltos en aproximadamente 15 ml de agua destilada. Dicha solución fue colocada en una plancha de calentamiento con agitación magnética para ser agitada durante 5 minutos a 80 rpm.
- Posteriormente, se preparó 15 ml de una solución de cloruro férrico equimolar a la solución de HPMo. Dicha solución fue trasvasada a una bureta de 25 ml.
- Lentamente se añadió la solución de cloruro férrico a la solución de HPMo, en donde esta última permaneció en agitación a aproximadamente 270 rpm. La Figura 15 muestra el esquema de dicho procedimiento. La solución reactante permaneció durante 1 hora en agitación vigorosa.

Figura 15

Sistema de agitación

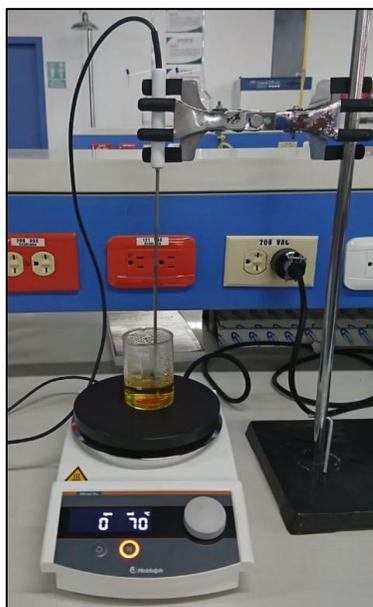


- Luego de haber transcurrido la hora de agitación, la solución reactante fue trasladada a una plancha de calentamiento con termocupla, en donde su

temperatura se mantuvo a 70°C durante 3 horas. Dicho sistema de calefacción se presenta en la Figura 16.

Figura 16

Sistema de calefacción



- Por último, el sistema de reacción fue sometido a un proceso de secado al vacío a 110°C durante 12 horas, con el fin de eliminar la presencia de agua en la muestra y así obtener el FePMo. La Figura 17 muestra el equipo de secado al vacío.

Figura 17

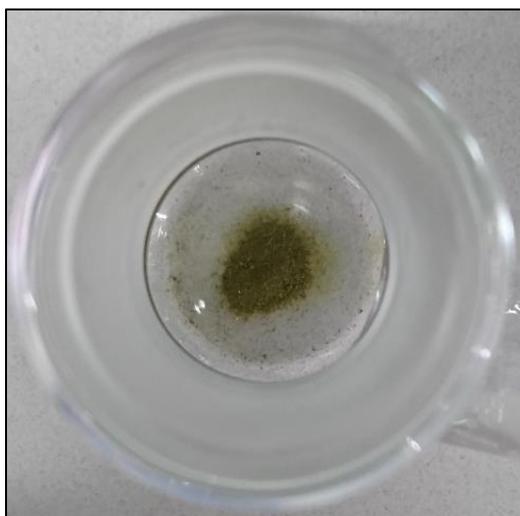
Proceso de secado al vacío



- Luego de las 12 horas de secado el FePMo es recogido del vaso de precipitación mediante el uso de una espátula y almacenado en un recipiente respectivo. El producto obtenido se muestra en la Figura 18.

Figura 18

HPA dopado



3.3.2. Presencia de estructura Keggin en FePMo

Con el fin de corroborar el dopamiento del HPMo y la presencia de la estructura Keggin en el FePMo, se llevó a cabo el análisis de dicha muestra en el espectrofotómetro RAMAN, en donde 0,5 gramos fueron colocados en el vial y analizados en la longitud de onda de 200 a 1100 cm^{-1} con las mismas condiciones de análisis propuestas para el HPMo.

3.3.3. Análisis termogravimétrico del FePMo

La estabilidad del FePMo fue testeada por medio del analizador termogravimétrico mostrado en la Figura 14. El test fue ejecutado con el programa establecido para el análisis termogravimétrico del HPMo en una atmósfera de nitrógeno y con el mismo flujo volumétrico. La cantidad de muestra utilizada para la prueba se mantuvo entre 5 y 10 mg.

3.4. Obtención de éster metílico de aceite de Palma (FAMEs)

3.4.1. Diseño experimental para la síntesis de FAMEs

El diseño experimental de superficie de respuesta, Box Behnken fue el establecido para determinar la influencia de las variables independientes en la variable respuesta, conversión.

Las variables independientes establecidas fueron el tiempo de reacción (A), relación molar metanol/aceite (B) y la concentración del catalizador (C). Cada una de las variables mencionadas presenta tres niveles para el diseño experimental, es decir, alto (1), medio (0) y bajo (-1) tal como se presenta en la Tabla 9. Cabe recalcar que el punto central para el diseño fue establecido de la siguiente forma: tiempo de reacción de 3 horas, relación molar metanol/aceite de 2 y concentración del catalizador de 3 p.%.

Tabla 9*Niveles de trabajo de las variables independientes*

Niveles	Tiempo de reacción (h)	Relación molar metanol/aceite	Concentración del catalizador (p.%)
Bajo (-1)	1	2	0
Medio (0)	3	10	3
Alto (-1)	5	18	6

En la Tabla 10 se presenta la matriz del diseño experimental, en donde se puede visualizar un total de 15 bloques, de las cuales 12 representan un conjunto de combinaciones diferentes y los 3 bloques restantes hace referencia al punto central antes descrito. La matriz y el análisis del diseño experimental fueron llevados a cabo con el software Statgraphics.

Tabla 10*Diseño Box-Behnken para la obtención de FAMES*

Bloque	Tiempo (h)	Relación molar de metanol/aceite	Concentración del catalizador (p.%)
1	1	2	3
2	5	2	3
3	1	18	3
4	5	18	3
5	1	10	0

Bloque	Tiempo (h)	Relación molar de metanol/aceite	Concentración del catalizador (p.%)
6	5	10	0
7	1	10	6
8	5	10	6
9	3	2	0
10	3	18	0
11	3	2	6
12	3	18	6
13	3	10	3
14	3	10	3
15	3	10	3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

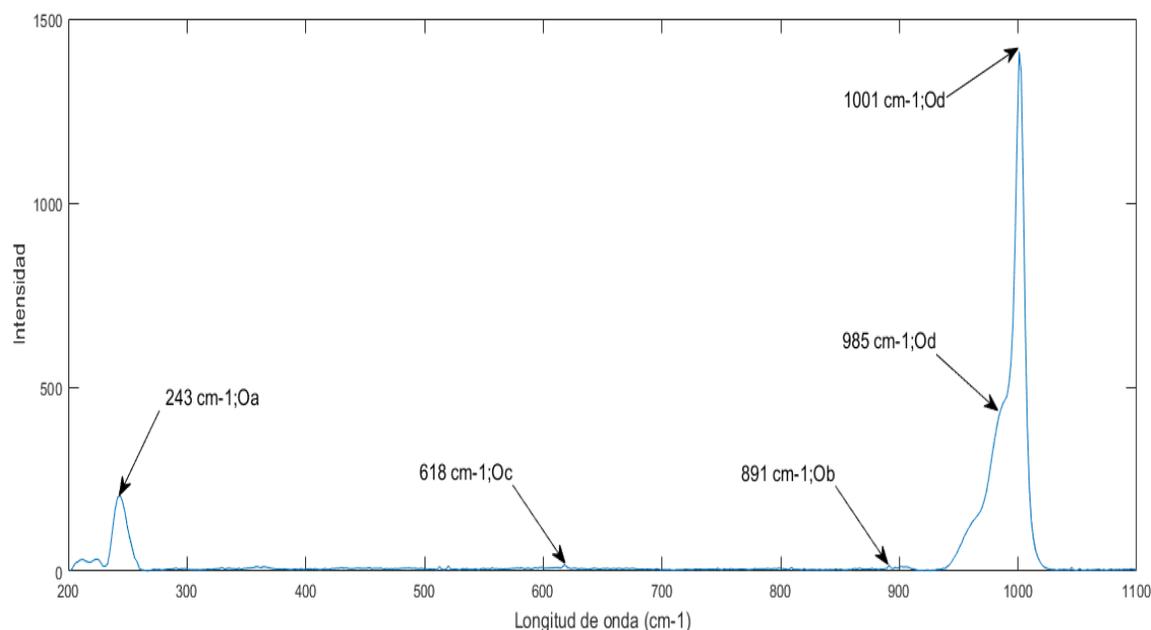
4.1 HPMo

4.1.1. Caracterización del HPMo mediante espectrofotometría RAMAN

Con el fin de garantizar la presencia de la estructura Keggin en el HPMo se utilizó espectrofotometría RAMAN, en donde los espectros obtenidos fueron analizados en el rango de longitud de onda de 200 a 1100 cm^{-1} . El espectro se muestra en la Figura 19.

Figura 19

Espectro RAMAN del HPMo



En la Tabla 11 se detalla las longitudes de onda que son características de la estructura Keggin presentes en el espectro RAMAN del HPMo: los picos en 1001, 891, 618 y 243 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones simétricas (ν_s) y asimétricas (ν_{as}) del oxígeno terminal ν_s ($\text{Mo} = \text{O}_d$), oxígeno que enlaza a los grupos M_3O_{13} ν_{as} ($\text{Mo} - \text{O}_b - \text{Mo}$), oxígeno que conecta a los octaedros MO_6 ν_s ($\text{Mo} - \text{O}_c - \text{Mo}$) y oxígeno del tetraedro principal ν_s ($\text{Mo} - \text{O}_a$) respectivamente (Viswanadham, Srikanth, Kumar, Chary, &

nanotechnology, 2015). Además, el pico en 985 cm^{-1} corresponde a v_{as} ($\text{Mo} = \text{O}_d$) mientras que la vibración correspondiente al tetraedro PO_4 es inactiva en espectrofotometría RAMAN (Dermeche, Thouvenot, Hocine, & Rabia, 2009).

Tabla 11

Picos característicos del HPMo

N° Pico	Longitud de onda (cm^{-1})	Intensidad	Enlace oxígeno
1	1001	1412	$\text{Mo} = \text{O}_d$ (v_s)
2	985	438,4	$\text{Mo} = \text{O}_d$ (v_{as})
3	891	16,88	$\text{Mo} - \text{O}_b - \text{Mo}$ (v_s)
4	618	17,8	$\text{Mo} - \text{O}_c - \text{Mo}$ (v_s)
5	243	205,8	$\text{Mo} - \text{O}_a$ (v_s)

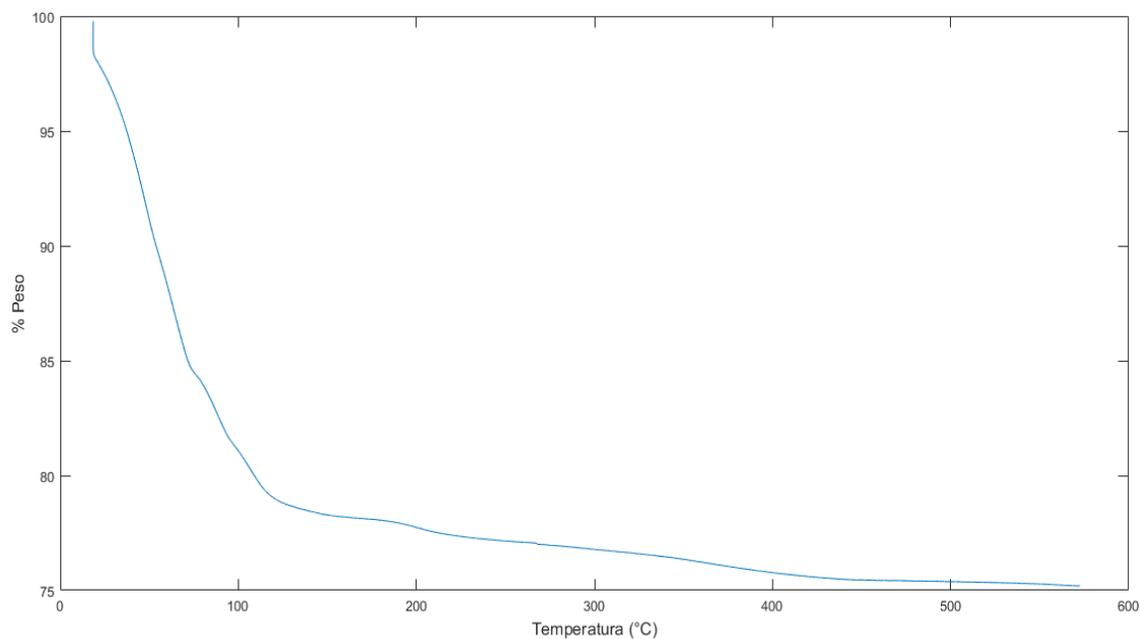
Abreviaciones: v_s (vibración simétrica), v_{as} (vibración asimétrica)

4.1.2. Análisis termogravimétrico del HPMo

El análisis termogravimétrico de la Figura 20 mostró que el HPMo presenta una gran pérdida de masa hasta una temperatura de $121\text{ }^\circ\text{C}$, luego de esto existe una pequeña disminución hasta aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$. La pérdida de masa hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ puede atribuirse al agua de cristalización presente en la estructura Keggin (Benadji et al., 2010). Un total de 28,74 moléculas de agua por unidad Keggin representan el desprendimiento de dichas moléculas. A temperaturas entre 200 y $450\text{ }^\circ\text{C}$ la pérdida de materia corresponde al desprendimiento de agua protónica, es decir, la desprotonación del HPMo con desprendimiento de oxígeno de su estructura dando la formación de dichas moléculas de agua (Predoeva, Damyanova, Gaigneaux, & Petrov, 2007).

Figura 20

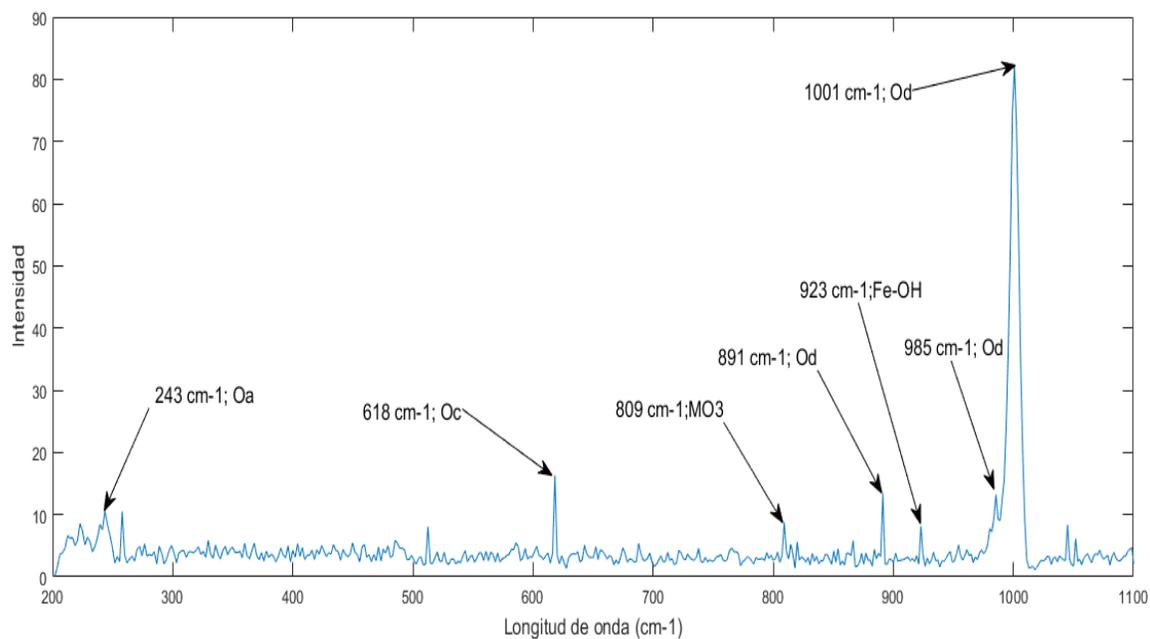
Análisis térmico del HPMo



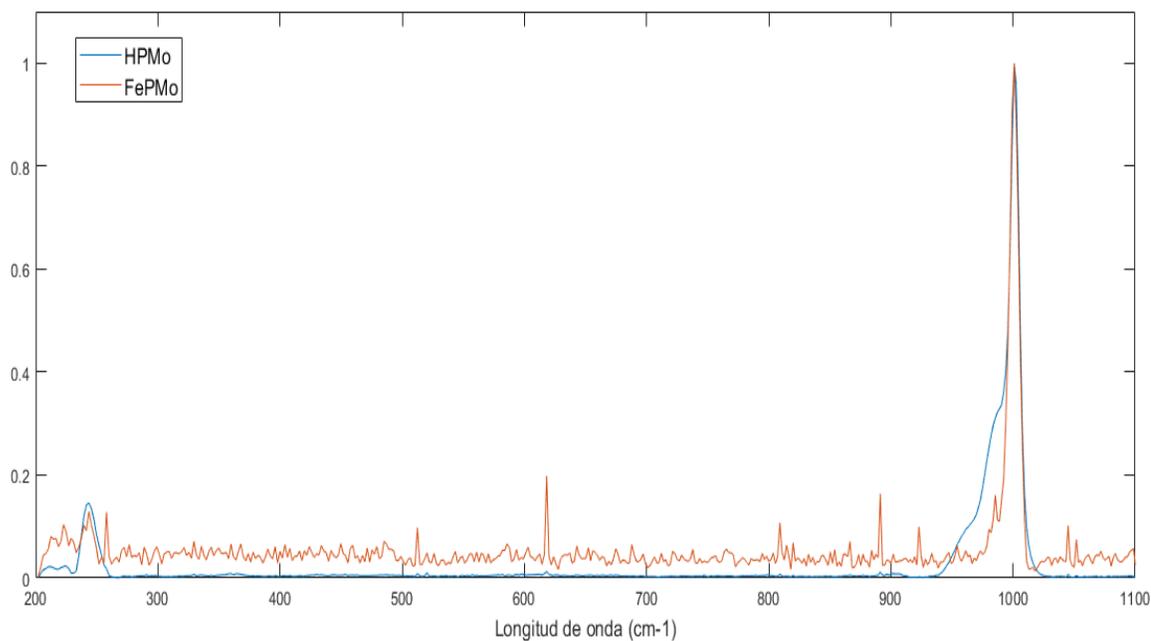
4.2. FePMo

4.2.1. Caracterización del FePMo mediante espectrofotometría RAMAN

La modificación del HPMo para la obtención del catalizador FePMo, se comprobó mediante espectroscopía RAMAN con un rango de longitud de onda de 200 a 1100 cm^{-1} . Los picos característicos del espectro RAMAN para el FePMo se presentan en la Figura 21.

Figura 21*Espectro RAMAN del FePMo*

El espectro presenta picos a 1001, 985, 891, 618 y 243 cm^{-1} que corresponden a los enlaces oxígeno - molibdeno presentes en la Tabla 11. El pico presentado a la longitud de onda de 809 cm^{-1} se atribuye a la formación de MO_3 debido a una degradación parcial del ácido (Atia, Armbruster, & Martin, 2008). A la longitud de onda de 923 cm^{-1} se presenta un nuevo pico correspondiente a la vibración del enlace Fe – OH (Langpape, Millet, Ozkan, & Boudeulle, 1999b). La Figura 22 compara los espectros RAMAN para el HPMo y el FePMo mostrando la retención de la estructura Keggin en el proceso de dopamiento del ácido, pues ambos espectros presentan similitud.

Figura 22*Espectros RAMAN del HPMo y FePMo*

El análisis de los datos de intensidad de la Tabla 12, muestra un gran decremento de los picos presentados a 1001, 985 y 243 cm^{-1} con relación a las intensidades de los picos del HPMo presentados en la Tabla 11, sin embargo, los picos a la longitud de onda de 891 y 618 casi presentan su valor original de intensidad. El decremento en las bandas es propio del proceso de dopamiento pues a medida que aumenta las concentraciones de iones metálicos la intensidad en las mismas disminuye (Langpape, Millet, Ozkan, & Boudeulle, 1999a).

Tabla 12*Picos característicos del FePMo*

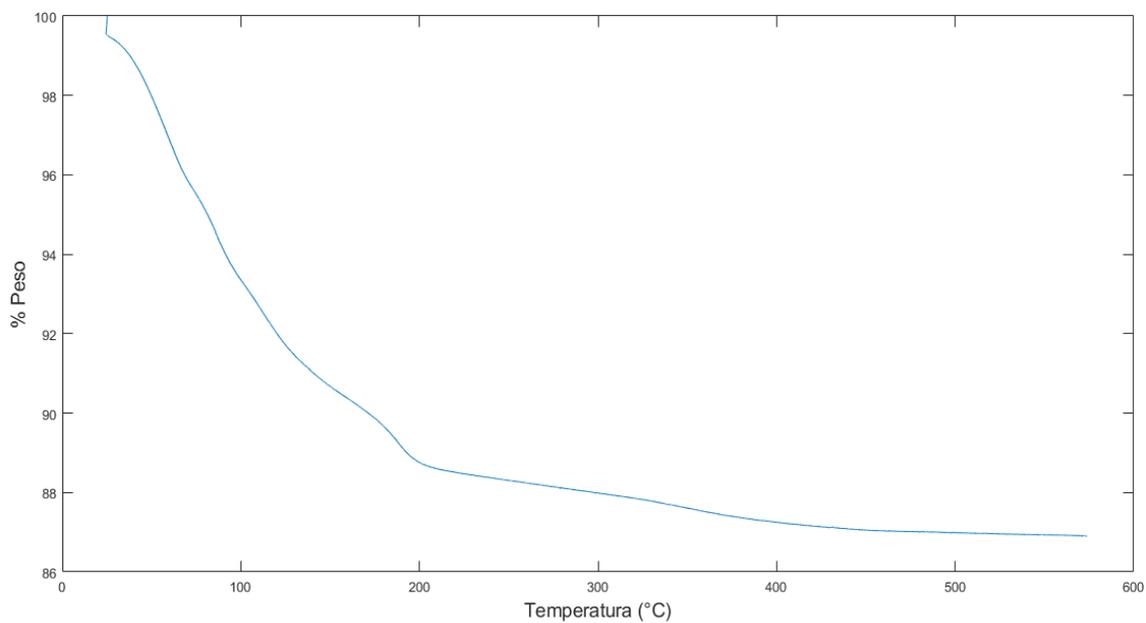
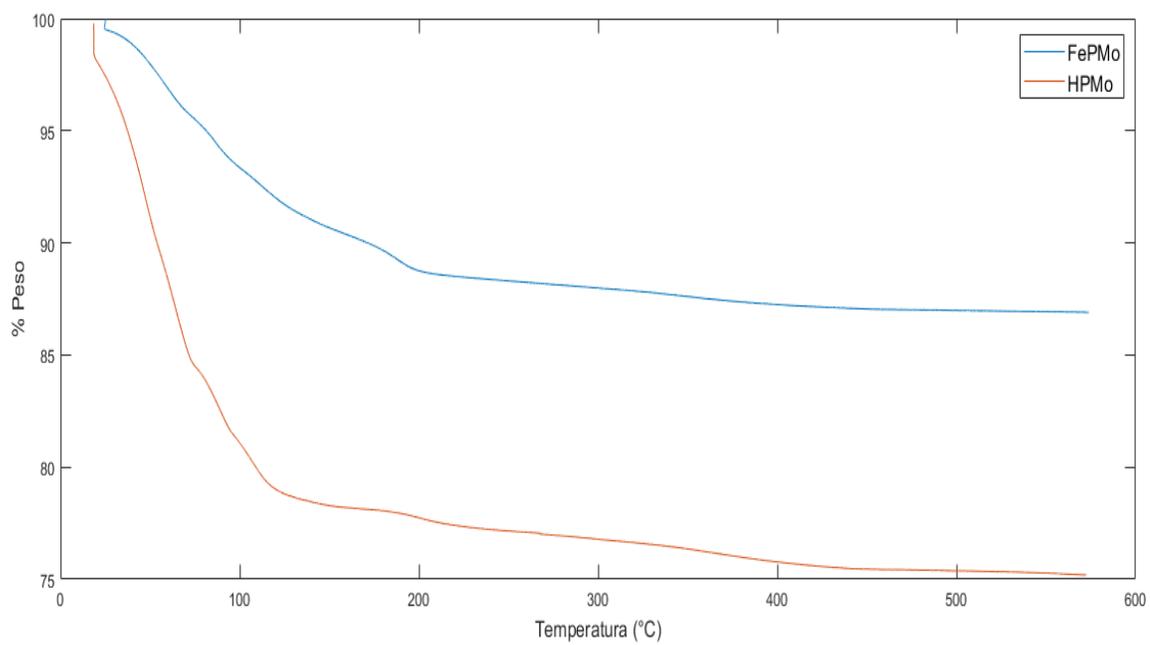
N° Pico	Longitud de onda (cm^{-1})	Intensidad	Enlace
1	1001	82,12	Mo = O _d (v _s)

N° Pico	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Enlace
2	985	13,22	Mo = O _d (v _{as})
3	923	8,18	Fe – OH
4	891	13,42	Mo – O _b – Mo (v _s)
5	809	8,78	MO ₃
6	618	16,3	Mo – O _c – Mo (v _s)
7	243	10,6	Mo – O _a (v _s)

Abreviaciones: v_s (vibración simétrica), v_{as} (vibración asimétrica)

4.2.2. Estabilidad térmica del FePMo

El análisis térmico presentado en la Figura 23 muestra al FePMo con estabilidad térmica a temperaturas superiores a 500°C, en donde la mayor pérdida de peso toma lugar hasta una temperatura aproximadamente de 200 °C, lo que representa un total de 13,2 moléculas de agua de cristalización por unidad Keggin y mostrando también el desprendimiento de agua protónica, no obstante, el FePMo presenta un descenso progresivo del peso hasta 200 °C, muy diferente al HPMo que exhibe pérdida de masa significativa hasta aproximadamente 121 °C y de ahí en adelante pequeñas pérdidas de masa como se puede observar en la Figura 24.

Figura 23*Análisis térmico FePMo***Figura 24***Espectros termogravimétricos del HPMo y FePMo*

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- En base al test RAMAN realizado para el FePMo se pudo determinar que el procedimiento de intercambio iónico planteado para la modificación del heteropoliácido cumplió con su objetivo pues el espectro presenta el pico característico al enlace Fe – OH, demostrando así que los átomos de hierro pasan a formar parte de la estructura Keggin, mostrando enlaces con los átomos de oxígeno.
- La caracterización del FePMo llevada a cabo mediante la técnica RAMAN permitió corroborar que la estructura Keggin permaneció intacta después del dopamiento con iones hierro, presentando los picos característicos correspondientes a dicha estructura con ciertos decrementos en la intensidad de sus bandas. Además, la presencia del pico propio al dopamiento permite constatar la existencia de protones en la estructura Keggin, reconociendo así que la reacción de intercambio iónico no se ha efectuado por completo.
- El análisis termogravimétrico del FePMo y de su precursor confirmó la presencia de 13,2 y 28,74 moléculas de agua de cristalización presentes en la estructura. Esta diferencia puede significar la eliminación de agua de cristalización durante el proceso de secado al vacío del FePMo. También, la pérdida de masa relacionada por sobre los 200°C confirma la presencia de protones en la estructura, corroborando que el dopamiento por intercambio iónico no sucedió en su totalidad.

5.2. Recomendaciones

- El uso de catalizadores amigables con el medio ambiente juega un papel importante en la salud de nuestro ambiente, por lo tanto, se propone incentivar y efectuar mayor investigación sobre sales de heteropoliácidos aplicadas a la obtención de productos con alto valor agregado basándose en los principios de la química verde.
- Se recomienda llevar a cabo un estudio que permita escalar el proceso de obtención de sales de heteropoliácidos, pues en la actualidad solo se han presentado investigaciones con procesos a nivel de laboratorio.
- El análisis bibliográfico presenta un número limitado sobre la obtención de sales de heteropoliácidos por lo cual, se propone llevar a cabo estudios sobre el dopamiento de heteropoliácidos con diferentes tipos de metales, haciendo énfasis en los metales de transición pues, se ha informado que dichos metales pueden poseer bifuncionalidad.
- Se plantea evaluar los posibles impactos ambientales relacionados con la obtención de estas sales, así como también estimar la toxicidad de los subproductos generados en el dopamiento de los ácidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: a comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138-148. Recuperado 09 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- Ahmad, A., Yasin, N. M., Derek, C., & Lim, J. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 584-593. Recuperado 05 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.018>
- Alsalmeh, A. M., Wiper, P. V., Khimyak, Y. Z., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. J. J. o. C. (2010). Solid acid catalysts based on H₃PW₁₂O₄₀ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas–solid interface. 276(1), 181-189. Recuperado 30 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.014>
- Amin, S. (2009). Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management*, 50(7), 1834-1840. Recuperado 05 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.03.001>
- Ammam, M. J. J. o. M. C. A. (2013). Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. 1(21), 6291-6312. Recuperado 28 de marzo de 2019, de <https://doi.org/10.1039/c7ta07529d>
- Anderson, M. J., & Whitcomb, P. J. (2016). *RSM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments*: Productivity press.
- Atia, H., Armbruster, U., & Martin, A. (2008). Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. *Journal of catalysis*, 258(1), 71-82. Recuperado 30 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.027>
- Benadji, S., Eloy, P., Léonard, A., Su, B.-L., Bachari, K., Rabia, C., . . . materials, m.

(2010). Preparation and characterization of HMS supported 11-molybdo-vanado-phosphoric acid for selective oxidation of propylene. *130*(1-3), 103-114.

Recuperado 05 de febrero de 2020, de

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.10.019>

Bhuiya, M., Rasul, M., Khan, M. M. K., Ashwath, N., Azad, A. K., & Hazrat, M. J. E. P.

(2014). Second generation biodiesel: potential alternative to-edible oil-derived biodiesel. *61*, 1969-1972. Recuperado 15 de julio de 2020, de

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.054>

Borges, M. E., Díaz, L. J. R., & Reviews, S. E. (2012). Recent developments on

heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and

transesterification reactions: a review. *16*(5), 2839-2849. Recuperado 27 de

marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>

Carrero, A., Vicente, G., Rodríguez, R., Linares, M., & Del Peso, G. (2011). Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil.

Catalysis Today, *167*(1), 148-153. Recuperado 02 de septiembre de 2019, de

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.058>

Castellar Ortega, G. C., Angulo Mercado, E. R., & Cardozo Arrieta, B. M. J. P. (2014).

Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts. *12*(2), 90-104.

Recuperado 25 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2798-5>

Chai, F., Cao, F., Zhai, F., Chen, Y., Wang, X., Su, Z. J. A. S., & Catalysis. (2007).

Transesterification of vegetable oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *349*(7), 1057-1065. Recuperado 06 de enero de 2020, de

<https://doi.org/10.1002/adsc.200600419>

- Coronel, N. C., & da Silva, M. J. J. J. o. C. S. (2018). Lacunar keggin heteropolyacid salts: soluble, solid and solid-supported catalysts. *29*(2), 195-205. Recuperado 30 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1343-0>
- da Silva, M. J., & de Oliveira, C. M. J. C. C. (2018). Catalysis by Keggin heteropolyacid salts. *7*(1), 26-34. Recuperado 06 de febrero de 2020, de <https://doi.org/10.2174/2211544707666171219161414>
- Davison, T. J., Okoli, C., Wilson, K., Lee, A. F., Harvey, A., Woodford, J., & Sadhukhan, J. J. R. a. (2013). Multiscale modelling of heterogeneously catalysed transesterification reaction process: an overview. *3*(18), 6226-6240. Recuperado 06 de febrero de 2020, de <https://doi.org/10.1039/c2ra23371a>
- Dermeche, L., Thouvenot, R., Hocine, S., & Rabia, C. J. I. C. A. (2009). Preparation and characterization of mixed ammonium salts of Keggin phosphomolybdate. *362*(11), 3896-3900. Recuperado 21 de enero de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.04.049>
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., & Santacesaria, E. (2007). Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels*, *22*(1), 207-217.
- Dossin, T. F., Reyniers, M.-F., & Marin, G. B. J. A. C. B. E. (2006). Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *62*(1-2), 35-45. Recuperado 25 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.005>
- Dragone, G., Fernandes, B. D., Vicente, A. A., & Teixeira, J. A. (2010). Third generation biofuels from microalgae. Recuperado 15 de julio de 2020, de <https://doi.org/10.1055/s-0028-1134195>
- El Bakkali, B. (2016). Catalizadores heterogéneos basados en polioxometalatos: aplicaciones en reacciones de interés industrial y medioambiental. Recuperado 28 de marzo de 2020, de <https://rua.ua.es/dspace/handle/10045/54709>

- Endalew, A. K., Kiros, Y., Zanzi, R. J. B., & bioenergy. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *35*(9), 3787-3809. Recuperado 28 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>
- Fjerbaek, L., Christensen, K. V., & Norddahl, B. (2009). A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. *Biotechnology and bioengineering*, *102*(5), 1298-1315. *102*(5), 1298–1315. Recuperado 02 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1002/bit.22256>
- Georgogianni, K., Katsoulidis, A., Pomonis, P., Manos, G., & Kontominas, M. J. F. p. t. (2009). Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *90*(7-8), 1016-1022. Recuperado 06 de octubre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.002>
- Ghesti, G. F., de Macedo, J. L., Parente, V. C. I., Dias, J. A., & Dias, S. C. L. J. A. C. A. G. (2009). Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. *355*(1-2), 139-147. Recuperado 01 de abril de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.008>
- Gong, S.-w., Lu, J., Wang, H.-h., Liu, L.-j., & Zhang, Q. (2014). Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid. *Applied energy*, *134*, 283-289. Recuperado 03 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.099>
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., Natarajan, M. J. R., & reviews, s. e. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *16*(1), 143-169. Recuperado 31 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>

- Izumi, Y., Hisano, K., & Hida, T. (1999). Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media. *Applied catalysis A: general*, 181(2), 277-282.
Recuperado 04 de septiembre de 2019, de [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00399-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00399-8)
- Karmakar, A., Karmakar, S., & Mukherjee, S. (2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource technology*, 101(19), 7201-7210. Recuperado 05 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.079>
- Khan, S. A., Hussain, M. Z., Prasad, S., & Banerjee, U. (2009). Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2361-2372. Recuperado 05 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.04.005>
- Kondinski, A., & Parac-Vogt, T. N. J. F. i. C. (2018). Keggin Structure, Quō Vādis? , 6, 346. Recuperado 10 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00346>
- Kortz, U., Mueller, A., van Slageren, J., Schnack, J., Dalal, N. S., & Dressel, M. J. C. C. R. (2009). Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties. 253(19-20), 2315-2327. Recuperado 04 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.01.014>
- Kulkarni, M. G., Gopinath, R., Meher, L. C., & Dalai, A. K. J. G. C. (2006). Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. 8(12), 1056-1062. Recuperado 28 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1039/b605713f>
- Lai, O. M., Tan, C. P., & Akoh, C. C. (2015). *Palm Oil: Production, Processing, Characterization, and Uses*: Elsevier Science.

- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. J. B. a. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *28*(4), 500-518. Recuperado 25 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Langpape, M., Millet, J., Ozkan, U., & Boudeulle, M. J. J. o. C. (1999a). Study of Cesium or Cesium-Transition Metal-Substituted Keggin-Type Phosphomolybdic Acid as Isobutane Oxidation Catalysts. *1*(181), 80-90. Recuperado 20 de enero de 2020, de <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2217>
- Langpape, M., Millet, J., Ozkan, U., & Boudeulle, M. J. J. o. C. (1999b). Study of cesium or cesium-transition metal-substituted Keggin-type phosphomolybdic acid as isobutane oxidation catalysts: I. Structural characterization. *181*(1), 80-90. Recuperado 20 de enero de 2020, de <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2217>
- Lawson, J. (2010). *Design and Analysis of Experiments with SAS*: Chapman and Hall/CRC.
- Lee, A. F., Bennett, J. A., Manayil, J. C., & Wilson, K. J. C. S. R. (2014). Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *43*(22), 7887-7916. Recuperado 27 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1039/c4cs00189c>
- Lee, A. F., & Wilson, K. J. C. T. (2015). Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. *242*, 3-18. Recuperado 27 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.072>
- Lee, D.-W., Park, Y.-M., & Lee, K.-Y. J. C. s. f. A. (2009). Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *13*(2), 63-77. Recuperado 27 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1007/s10563-009-9068-6>

- Leung, D. Y., Wu, X., & Leung, M. J. A. e. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *87*(4), 1083-1095. Recuperado 01 de abril de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- Long, D. L., Tsunashima, R., & Cronin, L. (2010). Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems. *Angewandte Chemie International Edition*, *49*(10), 1736-1758. Recuperado 04 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1002/anie.200902483>
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., Goodwin, J. G. J. I., & research, e. c. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *44*(14), 5353-5363. Recuperado 25 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1021/ie049157g>
- Marchetti, J., Miguel, V., & Errazu, A. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *11*(6), 1300-1311. Recuperado 02 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>
- Miras, H., Long, D.-L., & Cronin, L. (2017). Exploring Self-Assembly and the Self-Organization of Nanoscale Inorganic Polyoxometalate Clusters. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 69, pp. 1-28): Recuperado 10 de enero de 2020, de Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2016.12.001>
- Moser, B. R. J. I. V. C., & Biology-Plant, D. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. *45*(3), 229-266. Recuperado 31 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1007/s11627-009-9204-z>
- Nomiya, K., & Miwa, M. J. P. (1984). Structural stability index of heteropoly-and isopoly-anions. *3*(3), 341-346. Recuperado 19 de enero de 2020, de [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)88118-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)88118-8)
- Obadiah, A., Swaroopa, G. A., Kumar, S. V., Jeganathan, K. R., & Ramasubbu, A. J. B. t. (2012). Biodiesel production from palm oil using calcined waste animal bone as

- catalyst. 116, 512-516. Recuperado 31 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.112>
- Ong, H., Mahlia, T., & Masjuki, H. (2011). A review on energy scenario and sustainable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 639-647. Recuperado 05 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.043>
- Palermo, V. (2012). *Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros*. Facultad de Ciencias Exactas,
- Pleanjai, S., & Gheewala, S. H. J. A. e. (2009). Full chain energy analysis of biodiesel production from palm oil in Thailand. 86, S209-S214. Recuperado 31 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.05.013>
- Pope, M. (2003). JJ Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller and M. Pope. In: Springer Netherlands, Dordrecht, Editon edn.
- Predoeva, A., Damyanova, S., Gaigneaux, E. M., & Petrov, L. J. A. C. A. G. (2007). The surface and catalytic properties of titania-supported mixed PMoV heteropoly compounds for total oxidation of chlorobenzene. 319, 14-24. Recuperado 22 de enero de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.11.007>
- Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., & Pérez, Á. J. B. t. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. 100(1), 261-268. Recuperado 31 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.039>
- Ranganathan, S. V., Narasimhan, S. L., & Muthukumar, K. (2008). An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource technology*, 99(10), 3975-3981. Recuperado 02 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.060>

- Roberts, A. P. (2016). *Polyoxometalates: Properties, Structure, and Synthesis*: Nova Science Publishers, Incorporated.
- Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. J. J. o. t. B. C. S. (1998).
Transesterification of vegetable oils: a review. *9*(3), 199-210. Recuperado 25 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>
- Shamshuddin, S. M., & Nagaraju, N. J. J. o. M. C. A. C. (2007). Liquid phase transesterification of methyl salicylate and phenol over solid acids: kinetic studies. *273*(1-2), 55-63. Recuperado 28 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.066>
- Sharma, Y., & Singh, B. (2009). Development of biodiesel: current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *13*(6-7), 1646-1651. Recuperado 02 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.009>
- Song, I. K., & Barteau, M. A. (2004). Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, *212*(1-2), 229-236. Recuperado 04 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.040>
- Song, Y.-F. (2018). *Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials* (Vol. 176): Springer.
- Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. A. S., Zarei, A., & Noshadi, I. J. A. e. (2013).
Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: optimization and kinetic model. *102*, 283-292. Recuperado 30 de marzo de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.018>
- Trautwein, G. (2013). Síntesis de nanopartículas de polioxometalatos para su uso en catálisis heterogénea. Recuperado 04 de septiembre de 2019, de <https://rua.ua.es/dspace/handle/10045/54709>
- van Eldik, R., & Cronin, L. (2017). *Polyoxometalate Chemistry*. Elsevier Science.

- Vicente, G., Martinez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource technology*, *92*(3), 297-305 Recuperado 05 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>.
- Vining, G. G., & Kowalski, S. (2010). *Statistical methods for engineers*: Cengage Learning.
- Viswanadham, B., Srikanth, A., Kumar, V. P., Chary, K. V. J. J. o. n., & nanotechnology. (2015). Vapor phase dehydration of glycerol to acrolein over SBA-15 supported vanadium substituted phosphomolybdic acid catalyst. *15*(7), 5391-5402. Recuperado 21 de enero de 2020, de <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9871>
- Yan, S., Salley, S. O., & Ng, K. S. J. A. C. A. G. (2009). Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *353*(2), 203-212. Recuperado 01 de abril de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.053>
- Zhang, Q., Yue, C., Pu, Q., Yang, T., Wu, Z., & Zhang, Y. (2019). Facile Synthesis of Ferric-Modified Phosphomolybdic Acid Composite Catalysts for Biodiesel Production with Response Surface Optimization. *ACS omega*, *4*(5), 9041-9048. Recuperado 03 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01037>
- Zhu, S., Gao, X., Dong, F., Zhu, Y., Zheng, H., & Li, Y. (2013). Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. *Journal of catalysis*, *306*, 155-163. Recuperado 03 de septiembre de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.026>

ANEXOS