



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación
Departamento de Ingeniería Química

Nombre de la tesis:
Síntesis, Desarrollo y Optimización
de un Catalizador para la Producción
Verde de Biodiesel

Que Para Obtener el Título de:

Maestro en Ciencias
con especialidad en
Ingeniería Química

Presenta:
Ing. Christian Ignacio Morgan Villela

Directores de Tesis
Dr. Iván Alejandro Córdova Reyes
Dr. Sergio Odín Flores Valle

México, D.F.

Noviembre de 2011





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 12:00 horas del día 18 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"SÍNTESIS, DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE UN CATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN VERDE DE BIODIESEL"

Presentada por el alumno:

MORGAN

VILLELA

CHRISTIAN IGNACIO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	5	2	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS** virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. IVAN ALEJANDRO CORDOBA REYES


DR. SERGIO ODIN FLORES VALLE


DR. JIN-AN WANG YAN


DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

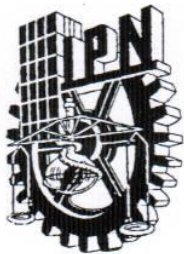

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ


DR. TRINIDAD SALAZAR ÁVILA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
MEXICO, D.F.

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
COMITÉ DE PROFESORES


DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 28 del mes Noviembre del año 2011, el (la) que suscribe Christian Ignacio Morgan Villela alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro B091525, adscrito a Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Iván Alejandro Córdova Reyes y Dr. Sergio Odin Flores Valle y cede los derechos del trabajo intitulado Síntesis, Desarrollo y Optimización de un Catalizador para la Producción Verde de Biodiesel, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Ing.CIMorgan@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Ing. Christian Ignacio Morgan Villela
Nombre y firma

Resumen

Este trabajo se realizó en dos etapas. Primero se realizó la selección de un catalizador de entre siete catalizadores considerados amigables al medio ambiente (ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 y WO_3) evaluando cada uno en microondas. Se funcionalizó cada uno con sulfatos, fosfatos y cloruros en busca de un aumento de conversión en la evaluación de microondas. los catalizadores se caracterizaron mediante FT-IR para evaluar si la funcionalización fue efectiva y si se presentan cambios en el catalizador.

Se selecciono el mejor catalizador en base a la conversión para realizar . El catalizador seleccionado se estudió y caracterizó para llevar acabo una optimización, modificando su estructura con el propósito de aumentar su actividad catalítica. Las modificaciones a la estructura del catalizador se determinaron mediante técnicas de caracterización físicas como SEM, DRX, área BET y FT-IR. Además de caracterizaciones físicas se realizó quimisorción de amoníaco con la técnica TPD para determinar la acidez del catalizador. Por ultimo se realizó el estudio cinético del catalizador en tubos de ensayo calentados mediante microondas.

Abstract

This work was conducted in two stages. In the first part was made the selection of a catalyst of seven catalysts considered friendly to the environment (ZnO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, MoO₃ and WO₃) evaluating each in a test tube, heated in microwave oven. Besides evaluating the oxides were functionalized each with sulfates, phosphates and chlorides in search of an increase in conversion in the evaluation of microwave. All catalysts were characterized by FT-IR to assess whether the functionalization was effective and if there are changes in the structure of the catalyst.

Once selected, the catalyst was carried out the second stage. The selected catalyst was studied and characterized to carry out the optimization by modifying its structure in order to increase its catalytic activity. The modifications to the structure of the catalyst were determined by physical characterization techniques such as SEM, XRD, BET area and FT-IR. In addition to physical characterizations were performed with the chemisorption of ammonia TPD technique to determine the acidity of the catalyst. Finally the kinetic study was made of the catalyst in test tubes heated by microwaves.

Índice

Introducción	1
-Justificación	3
-Objetivos.....	4
-Hipótesis-	4
-Métodos de Experimentales	4
Capítulo 1 - Antecedentes Generales.....	5
1.1 - Catálisis Heterogénea	5
1.1.1 - Catálisis Ácida.....	7
1.2 -Las Reacciones de Esterificación y de Transesterificación	9
1.3 - Química Verde -	12
1.4 - Aplicación de Microondas en la Síntesis Orgánica.....	13
1.5 - Técnicas de Caracterización	15
1.5.1 - Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	15
1.5.2 - Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	16
1.5.3 - Difracción de Rayos X	17
1.5.4 - Microscopia Electrónica de Barrido.....	18
Capítulo 2 - Selección de un Catalizador	20
2.1 - Síntesis de Catalizadores	21
2.2 - Caracterización por Espectroscopia FT-IR	23
2.3 - Evaluación de los Catalizadores.....	23

Capítulo 3 - Optimización y Estudio del Catalizador Seleccionado	25
3.1 - Optimización de síntesis.....	25
3.2 - Caracterización de los catalizadores.....	27
3.2.1 - Espectroscopia por FT-IR	27
3.2.2 - Difracción de Rayos X	27
3.2.3 - Microscopia Electrónica de Barrido.....	28
3.2.3 - Adsorción de Nitrógeno	28
3.3 - Estudio Cinético	29
Capítulo 4 - Resultados y Discusión.....	30
4.1 - Resultados - Selección de Catalizador	30
4.1.1 - Caracterización por Espectroscopia FT-IR	30
4.1.2 - Evaluación de los catalizadores.....	37
4.2 - Resultados - Optimización del V_2O_5	38
4.2.1 - Caracterización por Espectroscopia FT-IR	38
4.2.2 - Caracterización por Difracción de Rayos X.....	42
4.2.3 - Adsorción de Nitrógeno	46
4.2.4 - Microscopia Electrónica de Barrido.....	47
4.2.5 - Correlación de las técnicas de caracterización.....	60
4.2.6 - Evaluación Cinética.....	65
Conclusiones	71
Recomendaciones	72
Referencias Bibliográficas.....	73

Introducción

La siempre creciente demanda de energéticos han causado una carrera por desarrollar tecnologías de producción de combustibles a partir de fuentes renovables y con bajas emisiones. El biodiesel es una de estas energías alternas, la ventaja de este es la capacidad de utilizarla inmediatamente sin necesidad de modificar las tecnologías actuales de diesel. No solo se puede aplicar en automóviles, también puede aplicarse en otro tipo de motores como bombas y maquinaria de campo e inclusive aviones.

Con el aumento de las legislaciones ambientales y un aumento en la conciencia con respecto a la protección del medio ambiente se creó el concepto de química verde. Este concepto maneja 12 principios que buscan la incorporación de todo los materiales de los procesos químicos a el producto final, la eliminación de los desechos y que las sustancias utilizadas no deben de ser tóxicas o peligrosas. Otro punto que maneja la química verde es la reducción de consumo energético y de sustancias no necesarias para el proceso.

Actualmente ya existen diversos trabajos sobre producción de biodiesel. La gran parte buscan encontrar catalizadores heterogéneos con un alta conversión pero el problema de estos catalizadores es las condiciones de reacción requeridos para alcanzar conversiones de 30 hasta 80%. En la mayor parte, han rendido mejores resultados los catalizadores básicos pero estos son sensibles a la presencia de agua y no funcionan en el caso de ácidos grasos libres, por lo que en esta investigación se optó por trabajar con catalizadores ácidos que se conozca que no sean tóxicos para el medio ambiente.

La investigación realizada se llevó a cabo en dos partes, en la primera parte se realizó la selección de un catalizador de entre 7 catalizadores considerados amigables al medio ambiente (ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 y WO_3) evaluando cada uno en un tubo de ensayo calentado en microondas. Además de evaluar los óxidos, se funcionalizó cada uno con sulfatos, fosfatos y cloruros en busca de un aumento de conversión en la evaluación de microondas. Todos los catalizadores se caracterizaron mediante FT-IR para evaluar si la funcionalización fue efectiva y si se presentan cambios en la estructura del catalizador.

Una vez seleccionado el catalizador se llevó a cabo la segunda parte. El catalizador seleccionado se estudió y caracterizó para llevar a cabo una optimización, modificando su estructura con el propósito de aumentar su actividad catalítica. Las modificaciones a la estructura del catalizador se determinaron mediante técnicas de caracterización físicas como SEM, DRX, área BET y FT-IR. Además de caracterizaciones físicas se realizó quimisorción de amoníaco con la técnica TPD para determinar la acidez del catalizador. Por último se realizó el estudio cinético del catalizador en tubos de ensayo calentados mediante microondas.

En el capítulo 2 se desarrolla la primera parte de la experimentación, el cual comienza en la síntesis general, presentando las preparaciones para cada sistema. Cada sistema se caracterizó por espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) para determinar su funcionalización y posibles cambios a la estructura del catalizador. Para poder llevar a cabo la selección de un catalizador se realizaron a cabo evaluaciones para determinar su actividad en la transesterificación de aceite de canola emulsionada con metanol en tubos de ensayo aplicando microondas. Al final del capítulo 2 se presentan los resultados de las caracterizaciones y las evaluaciones.

La segunda parte de la experimentación se desarrolla en el tercer capítulo. Concluida la primera parte de la experimentación la investigación se enfoca en la optimización del catalizador que presentó los mejores resultados en el primer capítulo. Para el tercer capítulo se presenta un segundo desarrollo de síntesis en el cual se busca encontrar la mejor manera de introducir un grupo funcional ácido que aumente la actividad catalítica del material. Para determinar cambios en la estructura morfológica del material sintetizado se utilizaron técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último se realizaron estudios cinéticos para llegar a una expresión de velocidad que represente el comportamiento de la reacción de transesterificación, variando la masa de catalizador y los tiempos de reacción. Con los datos cinéticos que se obtuvo información de la actividad catalítica. El capítulo 4 se discuten los resultados obtenidos para el catalizador optimizado y culminar el trabajo con las conclusiones a las que se llegó con la investigación.

-Justificación

En la actualidad se vive un aumento en la población mundial y en el desarrollo industrial. Esto ha provocado un alza en la demanda en recursos energéticos y a su vez también una preocupación por el incremento en consumos de hidrocarburos. El gran problema de las emisiones de los motores que consumen hidrocarburos ha sido un objeto de estudio los últimos años.

Muchos investigadores buscan maneras de sustituir los hidrocarburos como fuente de energía de manera sustentable y a su vez amigable con el ambiente. Entre las tecnologías desarrolladas se encuentran los combustibles alternos que utilizan distintas fuentes de energía renovable pero es importante destacar la importancia los costos necesarios para la sustitución de las tecnologías contaminantes.

El biodiesel es una opción viable como combustible alterno por su posibilidad de implementación inmediata sin necesidad de alteraciones a los motores diesel actuales. Los costos de la implementación del biodiesel recaen en su producción, como son las materias primas, catalizadores y requisitos de los procesos. Aun así el mantenimiento de las plantas de biodiesel y los catalizadores homogéneos principalmente utilizados resultan en costos de operación grandes y producen muchos desechos nocivos al ambiente, como sosa cáustica y metanol residual de la transesterificación incompleta de los aceites.

Aplicando los principios de química verde es posible reducir o eliminar varios de los contaminantes del proceso de producción de biodiesel. Si cambiamos los procesos heterogéneos, podemos cumplir con los 12 principios de la química verde y consecuentemente eliminar los desperdicios, además aumentar la selectividad de la reacción con respecto a la catálisis homogénea. Igual si se implemento fuentes alternativas de calentamiento como son las microondas, utilizadas en esta investigación, es posible reducir en gran cantidad los consumos energéticos de los procesos para biodiesel.

-Objetivos

-Objetivo general:

Desarrollar un catalizador ácido no tóxico con base en óxidos metálicos para la síntesis de biodiesel mediante el uso de microondas como fuente de energía de activación en la reacción de transesterificación.

-Objetivos específicos:

- Utilizar óxidos metálicos ácidos (ZnO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₃, MoO₃ y WO₃) para desarrollar un catalizador amigable al medio ambiente.
- Sintetizar y optimizar la funcionalización del catalizador seleccionado con sulfatos, fosfatos o cloratos.
- Realizar una exploración de los parámetros cinéticos.
- Caracterizar el catalizador optimizado mediante DRX, FTIR, SEM, Area BET.

-Hipótesis-

La conversión en la transesterificación de triglicéridos depende proporcionalmente de la acidez y de las propiedades texturales del catalizador.

-Métodos de Experimentales

La investigación realizó se dividiéndolo de tal manera que se llevo acabo por etapas, con el objeto de enfocar el trabajo a medida que se realizaban los avances. Debido a ello la investigación se presenta en este trabajo en tres capítulos. En el primer capítulo se cubren los antecedentes generales acerca de la catálisis heterogénea, sobre los catalizadores que comúnmente son utilizados en las reacciones de transesterificación y los métodos utilizados para cuantificar el producto de interés, el cual es el metil ester de ácido graso o por sus siglas en ingles FAME.

Capítulo 1 - Antecedentes Generales

1.1 - Catálisis Heterogénea

La catálisis heterogénea es un tema muy importante para la industria química, debido a que esta permite la producción de combustibles y otros productos de manera económica, eficiente y benigna al medio ambiente. Los catalizadores heterogéneos son utilizados en una amplia gamma de procesos químicos como son: la refinación, producción de combustibles, farmacéuticos, nanotecnología, biotecnología y en la química verde. La investigación en catálisis heterogénea es necesaria para atender varios de los problemas energéticos y ambientales que enfrenta la industria.

Discutir los principios de la catálisis heterogénea resulta difícil ya que los catalizadores poseen una gran variedad de características y de acuerdo a ellas se les utiliza en aplicaciones en particular. La gran variedad de catalizadores resulta en un estudio multidisciplinario en los cuales resulta necesaria la colaboración entre químicos, físicos, espectroscopistas e ingenieros químicos. La complejidad de los catalizadores industriales yace en su composición química, estructura, morfología, Etc. En algunos casos las características físicas o químicas dependen de variables ocultas o desconocidas.

Un catalizador por definición es un material que convierte reactantes a productos mediante una serie de pasos elementales en los que participa el catalizador pero vuelve a su estado original durante el ciclo catalítico. Los catalizadores trabajan alterando la trayectoria de la reacción pero no cambian la termodinámica. Los catalizadores heterogéneos de los que se encuentran en una distinta fase pueden separarse fácilmente de los productos. Los catalizadores sólidos a diferencia de los catalizadores homogéneos (gas o líquido) trabajan mediante sitios activos los cuales se encuentran sobre la superficie del material. La naturaleza de estos sitios varía de acuerdo a la estructura cristalina de los materiales que constituyen al catalizador.

El modo en el que intervienen los sitios activos en la reacción se lleva a cabo de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Difusión de los reactantes a través de la capa límite que rodea a la partícula.
2. Difusión en la partícula de los reactantes hacia los sitios activos.
3. Adsorción de las especies reactivas sobre los sitios activos.
4. Reacción de las especies adsorbidas.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos en la partícula.
7. Difusión de los productos a través de la capa límite hacia los alrededores de la partícula.

La reacción de la especie adsorbida se lleva a cabo de distintas maneras dependiendo de la naturaleza de la reacción. Las reacciones pueden darse en un solo sitio o en sitios duales en los que reaccionan una o más especies. Este tipo de reacciones siguen cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood ó de Eley-Rideal en la que una especie adsorbida reacciona con especies no adsorbidas.

Cada uno de los 7 pasos que se llevan a cabo en la reacción con un sólido son determinantes en el desempeño del catalizador, por lo que intervienen los fenómenos de transporte en los pasos difusionales. La adsorción y desorción dependen de la actividad del sitio activo, la afinidad que tenga a los reactivos y productos determina la velocidad con la que estos pasos se llevan a cabo. La reacción en sí se lleva a cabo a su velocidad particular, por lo que la velocidad general de todo el proceso será determinado por el paso más lento. Para aumentar la velocidad general en la que se lleva a cabo y aumentar la capacidad de los reactores se lleva a cabo el desarrollo de catalizadores con características óptimas en su estructura.

Los sitios activos son el primer aspecto que se debe de optimizar de un catalizador. Este debe de tener las características para la reacción que se lleva a cabo. Se debe de tomar en consideración que la fuerza con la que se quimisorben las especies sobre el catalizador, debido a que si la interacción del sitio y el producto son muy fuertes no se favorece la desorción y se limitan la cantidad de sitios activos disponibles para

adsorción de reactivos. De la misma manera si no es lo suficientemente fuerte la interacción entre los sitios y los reactivos no será muy buena la adsorción y se vera disminuida la cantidad de reacciones que se llevan a cabo.

Otro aspecto del desarrollo de los catalizadores es la estructura del material. Las estructuras de los catalizadores no solo cambian con su composición, varios compuestos tienen distintas estructuras cristalinas aun cuando poseen los mismos elementos, lo cual se conoce como fase. De acuerdo a la fase, un material posee distintas dimensiones por los cambios en las redes cristalinas, lo que aumenta o disminuye su área superficial. El orden en las fase cambia la geometría del material, por ejemplo, los materiales tales como las hidrotalcitas que poseen una estructura laminar. La geometría de los materiales también afecta la porosidad o estructura porosa. En el desarrollo de algunos materiales, durante su síntesis de utilizan compuestos para controlar los tamaños y geometrías de los poros como en el caso de la MCM-41, la cual posee una geometría definida. En gran parte de los casos se busca que los catalizadores posean una cantidad moderada de poros grandes que permiten acceso a los sitios activos y poros pequeños que se ramifican de los poros grandes para aumentar el área superficial del catalizador.

1.1.1 - Catálisis Ácida

Existen distintas definiciones de la acidez, comúnmente se utilizan las definiciones de Brønsted - Lowry y la de Lewis. Brønsted - Lowry definen a los ácidos y bases en términos de transferencia de protones, siendo los ácidos especies donadoras de protones. En cambio Lewis define a la interacción ácido - base de acuerdo a la transferencia de electrones. Un ácido de Lewis es una especie que forma un enlace covalente aceptando un par de electrones de otra especie. Las especies acidas pueden exhibir el comportamiento de acuerdo a la definición de Brønsted - Lowry o de acuerdo a la definición de Lewis, aun que algunas especies solo exhiben uno de los dos comportamientos.

La medida cuantitativa de la acidez de una especie, es representada por el pK_a , el cual es $-\log_{10}$ de la constante de disociación de un ácido en agua (K_a). Ácidos con valores de pK_a entre -2 y 12 son considerados débiles mientras ácidos con pK_a s menores a -2 son considerados fuertes. En la Tabla T 1.1 - 1 se muestran algunos ejemplos de ácidos y sus respectivos pK_a s en agua.

Ácido	pK_a
HBr	-9
HCl	-8
H ₂ SO ₄	-3
ac. acético	4.76
SiO ₂	7

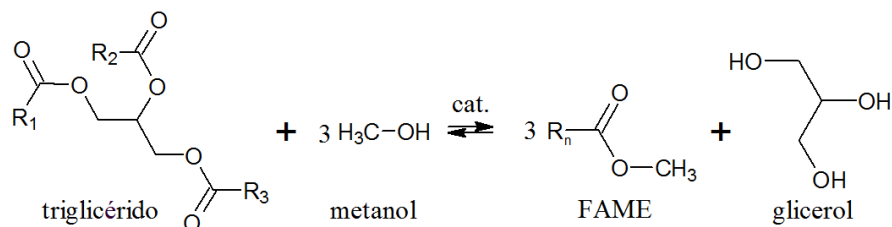
Tabla 1,1 - 1 ejemplos de ácidos

Varias especies químicas sólidas presentan comportamiento ácido sin la necesidad de agua o algún solvente. La acidez se presenta en sólidos que poseen una configuración electrónica que les permite llevar a cabo la donación de un protón o aceptar un par de electrones, de acuerdo a las definiciones de ácidos Brønsted y Lewis.

En la sección anterior 1.1 se menciona que los catalizadores heterogéneos interactúan mediante sitios activos. Los sitios activos en los óxidos de metales de transición, como el Al₂O₃, presentan la configuración electrónica requerida para un comportamiento ácido. Los iones formados por disoluciones poseen un potencial químico suficiente para romper enlaces químicos, un sólido como la γ -Al₂O₃ presenta un potencial químico suficiente para llevar a cabo quimisorciones.

1.2 -Las Reacciones de Esterificación y de Transesterificación

Los metil ésteres de ácidos grasos son producto de la reacción de triglicéridos con un alcohol, generalmente metanol, cuya reacción general es la siguiente:

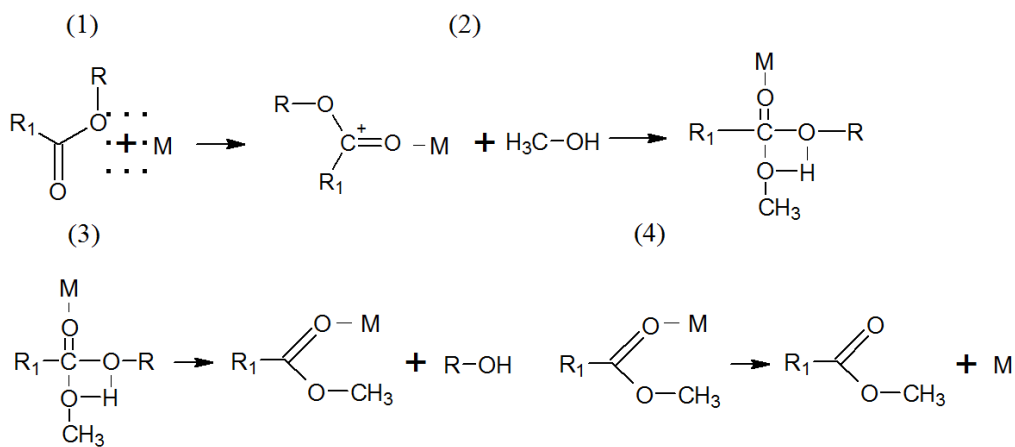


R_n - cadena de ácido graso, FAME - metil éster de ácido graso

Figura 1.2-1 Reacción de transesterificación

En la Figura 1.2-1, el triglicérido se compone de tres ácidos grasos unidos a un grupo glicérido. Los ácidos grasos unidos al glicérido difieren de acuerdo al origen del aceite, los más comunes son ácido palmítico, oleíco y linoleíco.

En la transesterificación se lleva a cabo la alcoholisis de los ésteres carboxílicos unidos a un glicerol para formar metil ésteres de ácido carboxílico. La reacción requiere de un catalizador ácido o básico, para esta investigación se utilizaron ácidos. El mecanismo de reacción utilizando un sólido ácido es el siguiente:



R_1 - ácido graso, R - glicerido, M - sitio ácido

Figura 1.2 - 2 Mecanismos de transesterificación mediante un ácido

En la Figura 1.2-2 se encuentra representado por pasos el mecanismo de reacción comenzando por (1) la quimisorción del carbonilo del éster al sitio ácido formando un carbocatión, los cuales son propensos a ataques nucleofílicos. (2) El ataque nucleofílico lo lleva a cabo el metanol, cuyo oxígeno se une al carbocatión y (3) separa al glicérido del ácido graso, el cual se enlaza al hidrógeno que pertenecía originalmente al grupo alcohol. El producto quimisorbido al sitio ácido es el metil éster. (4) el último paso es la desorción del metil éster permitiendo la adsorción de otro sobre el sitio ácido. El mecanismo en la Figura 1.2-2 se repite 3 veces sucesivamente, el triglicérido se deriva en un diglicérido y sucesivamente en un monoglicérido hasta finalmente formar glicerol.

Los aceites vegetales además de triglicéridos, contienen ácidos grasos libres los cuales se remueven en el proceso de refinamiento de los aceites para la industria alimenticia. Para la producción de biodiesel, es preferible usar aceites crudos de menor costo. Los aceites crudos contienen una mayor cantidad de ácidos grasos libres, los cuales son susceptibles a la esterificación utilizando catalizadores ácidos. En cambio los catalizadores básicos son sensibles a la presencia de los ácidos grasos libres y el uso de catalizadores como el hidróxido de sodio en presencia de agua lleva a cabo la reacción de saponificación. El mecanismo en el cual se esterifican los ácidos grasos libres es el siguiente:

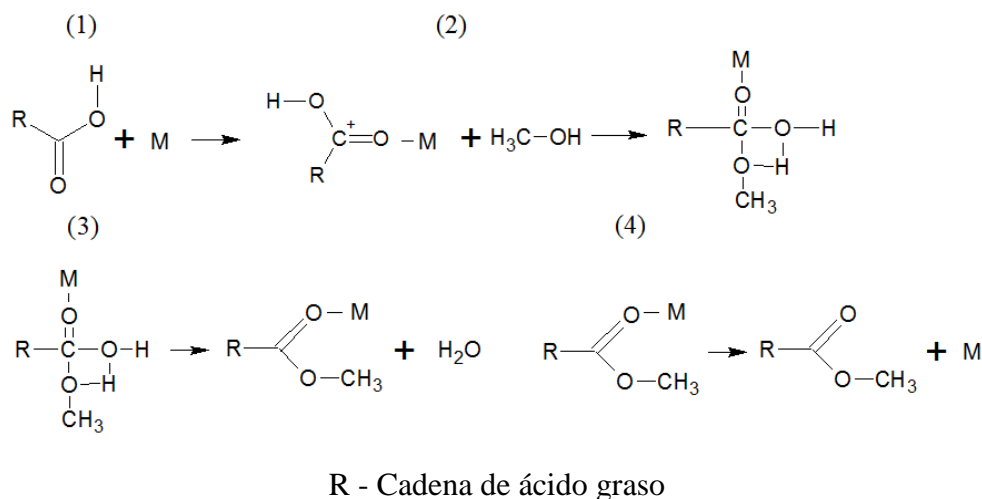


Figura 1.2 - 3 Mecanismo de esterificación de ácidos grasos libres

Siguiendo los mecanismos de los catalizadores sólidos, (1) el grupo carbonilo del ácido graso libre se quimisorbe sobre el sitio ácido formando un carbocatión. (2) El carbocatión es atacado por el hidróxilo del metanol, (3) el cual una vez enlazado sustituye al hidróxilo de grupo carboxílico el cual se separa y formando H₂O con el hidrógeno excedente del hidróxilo del metanol. (4) El producto de la esterificación del ácido carboxílico se desorbe del sitio. En ambas reacciones el equilibrio se desplaza hacia los productos si se utiliza alcohol en exceso. En la tabla 1.2 - 1 se presentan algunos antecedentes y sus resultados.

Catalizador	Aceite	Condiciones de reacción	Conversión	Referencia
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /ZnO	aceite de colza	T=200 °C, t=8 h, relación alcohol/aceite=1:1, contenido de catalizador=6%	94%	[26]
VOPO ₄ ·2H ₂ O	aceite de soya	T=150 °C, t=1 h, relación alcohol/aceite=1:1, contenido de catalizador=2%	80%	[27]
ZnO	aceite de palma	T=300 °C, t=1 h, relación alcohol/aceite=6:1, contenido de catalizador=3%	86%	[28]
ZrO ₂ /WO ₃ ²⁻	aceite de girasol	T=200 °C, t=5 h, relación alcohol/aceite=20:1, contenido de catalizador=15%	97%	[29]
Al ₂ O ₃ /PO ₄ ³⁻	aceite de palma	T=200 °C, t=5 h, relación metanol/aceite=5:1, contenido de catalizador=10 g	69%	[30]

Tabla 1.2 - 1 Antecedentes de Síntesis de Biodiesel

1.3 - Química Verde -

La Química Verde se desarrollo para la reducción o eliminación del uso y generación de sustancias nocivas en el diseño producción o aplicación de productos químicos bajo una serie de principios. Los principios bajo los cuales se rige la química verde son los siguientes:

1. La prevención de residuos es mejor que su tratamiento o limpieza
2. La síntesis química debe maximizar la incorporación de todas las materias primas
3. Idealmente la síntesis química deberá utilizar y generar sustancias no peligrosas
4. Los productos químicos deben ser diseñados para ser no tóxicos
5. Los catalizadores son superiores a los reactivos
6. El uso de auxiliares debe reducirse al mínimo
7. La demanda de energética de la síntesis química debe ser minimizada
8. Las materias primas deben ser renovables
9. Los derivados deben reducirse al mínimo
10. La descomposición de los productos químicos deberán ser inocuos al medio ambiente
11. Los procesos químicos requieren un mejor control y monitoreo del proceso
12. Las Sustancias deberán tener un potencial mínimo para accidentes

La aplicación de la Química Verde en la industria implica el desarrollo de nuevos métodos para mejorar la eficiencia de los procesos. Un concepto aplicado para la minimización de desperdicios es la economía del átomo. En economía del átomo por razones económicas y ambientales las reacciones deben de diseñarse atómicamente eficientes, es decir que los átomos implicados en la reacción en su mayoría deben ser incorporados a los productos de la reacción para minimizar desperdicios. Existen reacciones para las cuales actualmente no es posible obtener una eficiencia atómica del 100%, pero mediante investigaciones es posible mantener un alta eficiencia o en vez de generar un desperdicio transformar los residuos en productos agregados.

En el esfuerzo por reducir los desperdicios generados por las reacciones químicas, una propuesta para la sustitución de solventes y reactivos difíciles de separar es la catálisis heterogénea. En el caso de catalizadores ácidos homogéneos existen varias ventajas a favor de los catalizadores heterogéneos. Los sólidos ácidos a diferencia de soluciones como el ácido sulfúrico no corroen las tuberías y su separación de los productos es mucho más sencilla, un sólido puede filtrarse o inclusive puede utilizarse un lecho fijo eliminando la necesidad de una etapa de separación. Algunos diseños de lechos fijos funcionan como membranas para separar los productos del medio de reacción lo cual mejora la conversión desplazando el equilibrio químico a favor de los productos.

Otra propuesta de la Química Verde es la intensificación de los procesos mediante la cual se busca la mejora de tecnologías como son los reactores y operaciones unitarias convencionales. Algunas tecnologías propuestas se encuentran disponibles actualmente como son las microondas con las cuales es posible reducir las pérdidas de calor y el espacio requerido para un proceso de calentamiento.

1.4 - Aplicación de Microondas en la Síntesis Orgánica

Las microondas son una radiación electromagnética con longitudes de onda desde 1 cm hasta 1 m y frecuencias de 1GHz hasta 1THz. Lo que las posiciona entre el espectro de infrarrojo y las ondas de radio frecuencia.

En la Química Verde, un tema de desarrollo son los métodos propuestos para la intensificación de procesos. Para la intensificación de los procesos un método propuesto es el uso de microondas para el calentamiento. Debido al mecanismo por el cual las microondas calientan la materia, los cuales no son por convección o conducción sino por pérdida dieléctrica, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de sustancias en el proceso es transmitida directamente.

La energía contenida en un fotón de microondas se encuentra entre 0.00001 y 0.001 eV. La energía necesaria para romper un enlace de hidrogeno es de 0.04 a 0.44 eV por lo que las microondas no poseen la suficiente energía para romper los enlaces de hidrogeno por lo que no se corren riesgos de alteraciones a la composición de la materia, siendo de menor energía que la luz Infrarroja, las microondas tampoco afecta la rotación y vibración de los enlaces químicos. En cambio la manera en la que trabajan las

microondas es a través de la rotación y torsiones de las moléculas que poseen momento bipolar permanente o inducido. Algunas de las moléculas que son susceptibles a los efectos de las microondas son agua, metanol, dimetil forma amida y dimetil sulfóxido.

Las moléculas polarizadas siguen la orientación del campo eléctrico producido por las microondas, la torsión ejercida por el campo eléctrico induce la rotación de las moléculas. La frecuencia en la cual trabajan los hornos de microondas domésticos y de laboratorio es de 2.45 GHz, por lo que el campo eléctrico generado oscila 4.9×10^9 veces por segundo. Las moléculas no siempre pueden reorientarse a tan rápidamente, por lo que se genera la pérdida dieléctrica.

Los efectos de las microondas en las reacciones son de dos tipos, los efectos térmicos puros y los efectos térmicos especiales. Los efectos térmicos especiales son atribuidos a la formación de puntos calientes o puntos en los que se generan por el efecto de súper calentamiento. Algunos autores reportan y atribuyen las altas conversiones o velocidades de reacción a efectos no térmicos de las microondas.

Los efectos no térmicos de las microondas tienen múltiples orígenes y racionalizándolo tomando en consideración los términos en la ecuación de Arrhenius, resultan en la modificación de los valores que normalmente tomarían las variables de la ecuación.

$$k = Ae^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)}$$

El primero de los valores afectados es el factor pre-exponencial A por el incremento en la probabilidad de colisiones moleculares. El incremento de la probabilidad de colisiones se debe al incremento en el movimiento de las moléculas a causa del efecto de torsión y vibración producido por las microondas.

1.5 - Técnicas de Caracterización

1.5.1 - Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La radiación infrarroja es la porción del espectro electromagnético que abarca desde los 300 GHz hasta los 400 THz. La porción infrarroja del espectro electromagnético se encuentra dividida en tres regiones, el infrarrojo cercano que comprende de los 120 a 400 THz, la región media de 30 a 120 THz y el infrarrojo lejano de 300 GHz a los 30 THz. La energía de la radiación infrarroja es de 0.001 a 1.7 eV y se encuentra en el rango de los estados cuánticos que separan las vibraciones moleculares.

La absorción de los fotones de la radiación infrarroja se lleva a cabo cuando la frecuencia de la radiación es la misma que la frecuencia del modo vibracional normal de un momento dipolar causando un cambio en el momento dipolar. Los cambios en el momento dipolar se manifiestan como vibraciones de los grupos funcionales en la sustancia irradiada. Las vibraciones presentes en una molécula excitada mediante infrarrojo se clasifican en distintos tipos y pueden presentarse más de un tipo de vibración por grupo funcional.

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier o por sus siglas en inglés FTIR es una técnica la cual utiliza principalmente la región media del espectro infrarrojo para la identificación de moléculas. Generalmente se utiliza para la identificación de moléculas orgánicas pero también puede utilizarse para la identificación de moléculas inorgánicas. La constitución de un equipo de FTIR por lo general se compone por una fuente de radiación infrarroja, un interferómetro, un porta muestra, un detector, un amplificador y un convertidor análogo-digital. La preparación de las muestras varía dependiendo del estado de agregación, la técnica que se utilice y el intervalo de longitudes de onda en los que se trabajara el equipo.

1.5.2 - Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear RMN es un efecto producido cuando un núcleo atómico es sometido a un campo magnético estático y excitado mediante ondas de radio. Los equipos de resonancia magnética nuclear trabajan con frecuencias de 100 MHz hasta 1 Ghz dependiendo del diseño del equipo.

Los equipos poseen un imán de con un campo magnético homogéneo en el cual los núcleo de una muestra se alinean a favor o en contra del sentido del campo. Las ondas de radio emitidas en pulsos por la antena del equipo de RMN son absorbidas por los núcleos. La frecuencia requerida para la absorción de las ondas de radio es proporcional a la fuerza del campo magnético por la razón giro-magnética del núcleo que se someterá a resonancia. La incidencia de las ondas de radio causa que el vector sobre el cual gira el núcleo roté hacia la dirección opuesta a la que originalmente se encontraba dentro del campo magnético. La rotación del eje del campo magnético del núcleo es causado por un cambio de estado energético.

La energía necesaria para causar el cambio de estado energético depende de la fuerza del campo magnético utilizado. Una vez excitado el núcleo se permite un tiempo de relajación en la que el núcleo libera la energía absorbida. Los núcleos liberan la energía a distintas frecuencias. Las diferencias se presentan por el entorno químico, los enlaces, los átomos adyacentes y la propia naturaleza del átomo resonante. El entorno químico crea una protección contra el campo magnético y las radiofrecuencias. Las diferencias entre las señales se conocen como desplazamientos químicos.

La energía liberada es recibida por una antena con la cual el equipo registra las frecuencias en las que los núcleos liberan la energía. El decaimiento de energía es registrada como una señal, la cual es procesada mediante transformadas de Fourier para generar el espectro final el cual se grafica con unidades adimensionales. Las frecuencias de los desplazamientos químicos se dividen entre la frecuencia del espectrómetro por lo que las unidades utilizadas son las de partes por millón del campo magnético y son las unidades del eje x. El eje y corresponde a la intensidad de las señales.

El equipo se puede configurar para buscar núcleos resonantes en particular, lo más común es la resonancia de protón H^+ y carbono C^{13} . Los espectros resultantes de un estudio de RMN proporcionan la cantidad de núcleos del tipo de estudio y su

desplazamiento químico. Con el desplazamiento químico se identifican los grupos funcionales a los que pertenecen y cuantificarse cuantos núcleos pertenecen a cada grupo funcional.

1.5.3 - Difracción de Rayos X

Los rayos x son una radiación electromagnética de alta energía con longitudes de onda entre 0.1 y 25 Å. Los rayos X se encuentran en la región entre la luz ultravioleta y los rayos gamma. La energía contenida por los rayos x es suficiente para interactuar con los electrones de un átomo desde ser retro dispersados hasta el punto en el que los electrones son ionizados.

Los rayos x como todas las radiaciones electromagnéticas sufren interferencias constructivas o destructivas cuando los puntos de origen de las cuales son emitidas son del mismo orden que la longitud de la radiación. Por su tamaño los rayos x pasan por los espacios entre los átomos. En la trayectoria a través de la materia los rayos x eventualmente colisionan y son retro dispersados por lo que cada átomo del materia actúa como un punto de origen de los rayos x. Al ser cada átomo un punto de origen se lleva a cabo la difracción. La difracción producida al pasar rayos x por un material produce un patrón único de acuerdo al orden de los átomos que constituyen el material. Para producir un patrón de difracción es necesario que el material posea una orden periódico a nivel atómico.

Los equipos de difracción de rayos x para polvos son diseñados bajo la ley de Bragg. La ley de Bragg considera a la difracción de rayos x sobre una materia como una reflexión. La ley de Bragg postula que un haz de rayos x que incide a un ángulo θ con respecto a una capa del material, los cuales se les designan como planos de reflexión, a un ángulo θ se lleva a cabo una retrodispersión con interferencia constructiva y al cualquier otro ángulo se lleva a cabo la interferencia destructiva. Los fotones que no fueron retro dispersados adentran retro dispersándose sobre capas interiores del material.

Los planos paralelos designados de las capas del material poseen un espacio interplanar por el cual es posible calcularse mediante la ecuación de la ley de Bragg la cual es $n\lambda = 2d \sin \theta$. Siendo n el orden de difracción del material, λ la longitud de onda, d el espacio interplanar y θ el ángulo entre el haz incidente y el plano de reflexión. Utilizando el espacio calculado entre los distintos planos designados a la matriz de átomos de un material es posible localizar los espacios que ocupan.

Los equipos para difracción de rayos x para polvos generalmente traban sobre un plano de 2 dimensiones. Los rayos X son generados colisionando electrones producidos por un filamento de tungsteno sobre una placa objetivo de metal, generalmente de cobre, la cual genera rayos x a longitudes de onda dependientes del metal que se utilice. Los rayos x dejan la fuente através de un filtro por el cual solo pasan rayos x a una determinada longitud de onda. El haz proveniente de la fuente incide sobre un porta muestra el cual posee una inclinación θ con respecto al haz incidente. Se emplea un detector de rayos x que cambia de posición y realiza un barrido en una circunferencia alrededor de la muestra a una distancia fija con cambios en su ángulo con respecto al haz el cual debe de ser igual a 2θ de acuerdo a la ley de Bragg.

La señal producida es procesada por transformadas de Fourier en el cual se grafica el ángulo de medición 2θ contra intensidad del haz. Los picos formados por los máximos en la medición son los reflejos de planos particulares, los cuales son categorizados por el sistema de índices de Miller.

1.5.4 - Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido es una técnica utilizada principalmente en la toma de imágenes de alta resolución. La microscopia electrónica de barrido se desarrollo utilizando electrones libres para formar una imagen a resoluciones y magnificaciones no posibles utilizando luz visible.

El equipo se constituye principal mente por un cañón de electrones, una cámara con soporte de muestra y detectores. Todo el equipo se opera al vacío para evitar interferencias producidas por el aire al proyectar electrones hacia la muestra. El cañón de electrones se constituye por una fuente de electrones dirigida hacia la muestra. La

emisión de electrones pasa por una serie de lentes magnéticas que enfocan los electrones y formar un haz delgado en el cual converge sobre un punto sobre la muestra.

Los electrones del haz colisionan con la muestra y son retro dispersados por choques elásticos. Algunos de los electrones penetran en la muestra y son dispersados en el interior hasta que su energía se disipa. La incidencia del haz principal ocasiona la liberación de electrones de menor energía de la muestra llamados electrones secundarios. Los electrones retro dispersados sufren pérdidas energéticas por las colisiones con la muestra, la energía perdida de esta manera es liberada como rayos x a longitudes de onda características de los elementos presentes en la muestra.

Los electrones dispersados de la muestra son utilizados para formar una imagen através de un detector de electrones. El haz realiza rápidamente un barrido sobre un área de la muestra, cada punto sobre el cual pasa el haz forma un píxel de la imagen digital. Dependiendo de los electrones utilizado para formar la imagen difiere la calidad de la imagen.

Generalmente se utilizan un detector de electrones secundarios para formar la imagen de alta resolución. La cantidad de electrones secundarios emitidos es dependiente de la topografía de la muestra y resulta en un mejor contraste en la imagen.

Las energías emitidas por la muestra durante el barrido son de utilidad por lo que el uso de distintos detectores provee información valiosa de la muestra. Utilizando un detector de rayos x se miden las energías o longitudes de onda de los rayos x emitidos por la muestra. Con la información que provee el detector de rayos x es posible determinar la composición atómica de la muestra.

La microscopia electrónica de barrido en la caracterización de un catalizador heterogéneo proporciona la morfología superficial del sólido. Las imperfecciones que se pueden observar sobre una superficie son de importancia ya que estos pueden ser sitios activos y mediante la detección de rayos x es posible determinar la composición del punto donde se observan la imperfección. Las micrográficas también pueden utilizarse para respaldar los resultados de técnicas como difracción de rayo x. en muchos casos es posible visualizar la geometría de los cristales del catalizador.

Capítulo 2 - Selección de un Catalizador

La experimentación como se menciona en las generalidades se llevo acabo en dos etapas. En la figura 2-1 se muestra el diagrama de flujo de la experimentación y las delimitaciones de el capítulo 2 y 3 delimitados por el recuadro azul de la figura.

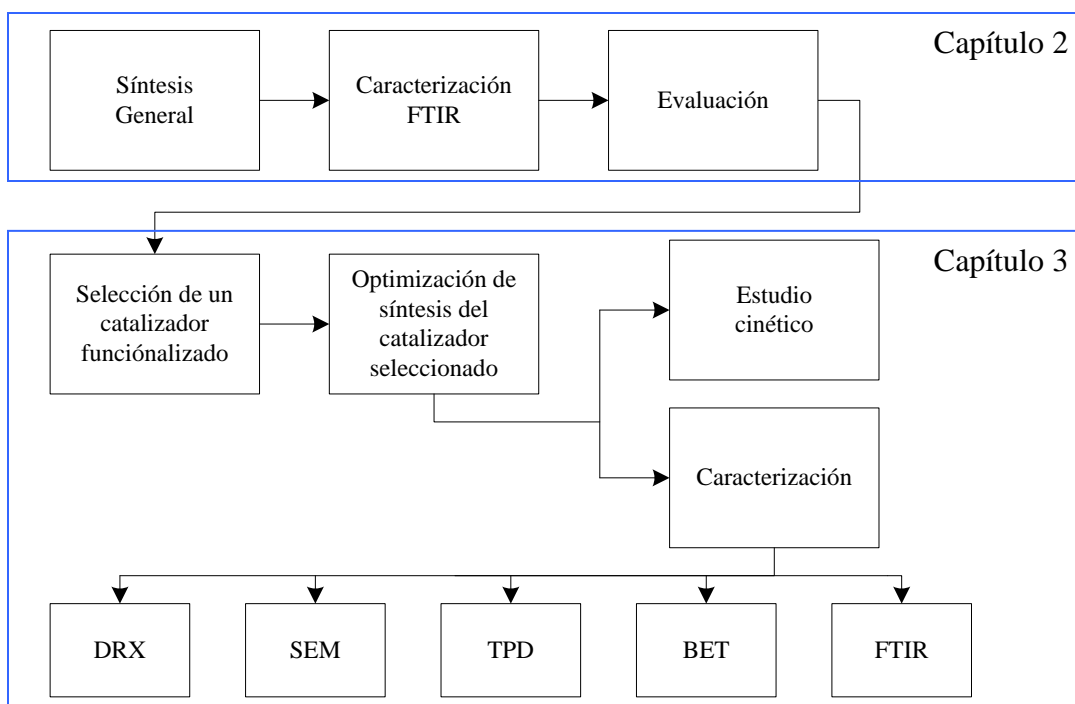


Figura 2-1. Diagrama de flujo de la experimentación

En el capítulo 2 se desarrolla la selección de un catalizador de entre 7 óxidos con características acidas, la selección se llevo acabo en 3 etapas. La primera etapa fue la síntesis de los catalizadores y su funcionalización. La segunda etapa fue la caracterización de los catalizadores mediante espectroscopia de infrarrojo para determinar la presencia de los grupos funcionales agregados en la síntesis a los óxidos. La tercera etapa fue la evaluación de los catalizadores sintetizados en la reacción de transesterificación. Los resultados del tercer paso determinaron el catalizador que se utilizó para los estudios descritos en el capítulo 3.

2.1 - Síntesis de Catalizadores

Los catalizadores caracterizados y evaluados se sintetizaron en cinco rutas como se muestra en la figura 2.1-1.

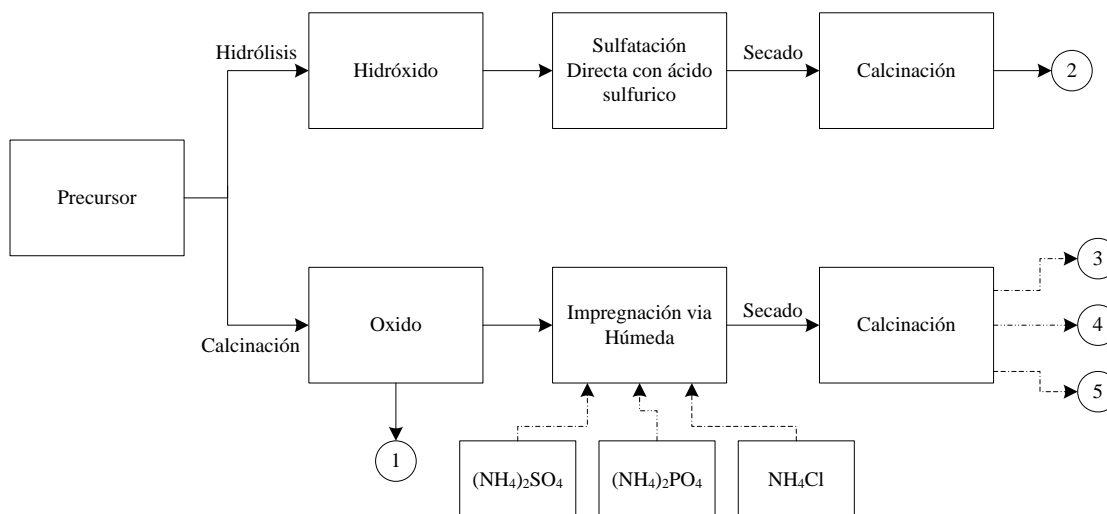


Figura 2.1 - 1 Diagrama de flujo de la síntesis de los catalizadores

La ruta de síntesis 1 de la figura 2.1-1 corresponde a la síntesis de los óxidos en la cual solo se realizó en una sola etapa. Los óxidos se sintetizaron a excepción de Al_2O_3 , TiO_2 y ZnO . La síntesis de los óxidos se llevó a partir de metavanadato de amonio, nitrato de zirconio, ácido tungstíco y ácido molíbdico calcinados a $500^\circ C$ por 8 horas, a excepción del ácido molíbdico que requiere una temperatura de $600^\circ C$ para formar el óxido.

La funcionalización de los óxidos con sulfatos se realizó de dos maneras. La primera sulfatación correspondiente a la ruta 2 de la figura 2.1-1 se realizó hidrolizando el precursor del oxido para posteriormente sulfatarlo con ácido sulfúrico para posteriormente mediante calcinación formar el oxido. En el caso de la Alumina, se opto por sulfatar con ácido sulfúrico directamente al oxido.

La primera hidrólisis realizada fue la de la titania a partir de Isopropóxido de titania. 10 mililitros de de Isopropóxido de titanio se disolvieron en 50 mililitros de alcohol isopropílico y se llevaron a ebullición a 85 °C en un matraz bola a reflujo.

Se adicionó un ml de ácido sulfúrico disuelto en 10 ml de alcohol isopropílico y se dejó la mezcla en ebullición hasta que la solución precipitó. Se retiró todo el alcohol mediante evaporación y los sólidos se molieron y tamizaron en una malla fina # de aberturas de 0.014 mm. Una vez tamizados se calcinaron hasta los 500 °C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 5.6 °C/min.

La síntesis de los catalizadores funcionalizados de ZnO y ZrO₂ se llevaron a cabo utilizando el mismo método. En ambos casos se utilizaron nitratos como precursores. Se disolvieron 2 g de un nitrato en 50 ml de agua en un matraz Erlenmeyer de 1 lt y se agregó por goteo hidróxido de amonio hasta que se precipitó el hidróxido. Se filtró a vacío utilizando papel filtro en un embudo de filtración y un matraz Kitasato. El hidróxido precipitado se calcinó en crisol a 500°C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 5.6 °C/min.

Para la síntesis del hidróxido de vanadio se partió de metavanadato de amonio del cual se diluyeron 2 g en 50 ml de agua y se precipitó la vanadia goteando una solución 1 a 1 en volumen de hidróxido de amonio y agua hasta formar un precipitado rojo. El precipitado rojo se filtró a vacío utilizando papel filtro en un embudo de filtración y un matraz Kitasato. Se diluyeron 0.18 g de ácido sulfúrico en 50 ml de agua y se agregó el hidróxido de vanadio en agitación magnética por una hora. Se decantó el agua y el sólido se calcinó en un crisol a 500°C por 8 h con una rampa de calentamiento de 5.6 °C/min.

En el caso del molibdeno no se hidrolizó, se partió de ácido molibdico disolviendo 2 g en 50 ml de agua. Se agregaron 0.25 g de ácido sulfúrico y se mantuvo en agitación por 1 hora. Se evaporó el agua y el sólido se calcinó en un crisol a 600°C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 5.6 °C/min.

La segunda funcionalización con sulfatos y la funcionalización con fosfatos y cloruros se realizaron usando los mismos pasos en la ruta de síntesis. Las síntesis correspondientes son las rutas 3, 4 y 5. Las tres rutas parten de de el óxido sintetizado por la ruta 1 el cual se impregnó, secó y calcinó. La impregnación se llevó a cabo con sulfato de amonio en la ruta 3, fosfato de amonio en la ruta 4 y cloruro de amonio en la ruta 5.

La impregnación se llevó a cabo diluyendo 0.05 g de sal de amonio en 20 ml de agua desionizada y agregando 1 gramo del óxido a funcionalizar. Se sometió a agitación con una barra magnética por 1 hora y posteriormente secado en una caja de Petri dentro de una estufa a 80 °C.

Una vez secó el catalizador se molió en un mortero de porcelana y se tamizó en un malla no.100 de aberturas de 0.014 mm. Una vez tamizado se calcinó a 450°C por 8 h con una rampa de calentamiento de 5.6 °C/min.

2.2 - Caracterización por Espectroscopia FT-IR

La segunda etapa realizada fue la caracterización de los catalizadores utilizando espectroscopia de FT-IR. El equipo utilizado fue un Nicolet Nexus 470 y se operó en absorbancia con un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , usando pastillas de bromuro de potasio secado por 24 horas a 90°C. Las pastillas se prepararon moliendo 1 mg del catalizador a medir con 99 mg de KBr en un mortero de ágata. La mezcla se prensó en una pastilladora Perkin Elmer de 15 toneladas manteniendo la presión a 120 kg/cm^2 en el manómetro del equipo y guardada a la misma temperatura de secado hasta su medición.

Los primeros sólidos en medirse fueron los óxidos sin funcionalizar para identificar los picos correspondientes al óxido. Posteriormente se midieron los espectros de los óxidos funcionalizados para determinar los cambios debido a la funcionalización y la presencia de los grupos funcionales en el catalizador.

2.3 - Evaluación de los Catalizadores

Para tomar la decisión de cual catalizador se utilizaría para continuar su estudio y optimización se evaluaron los catalizadores en la reacción de transesterificación haciendo uso de microondas como fuente de energía. Se utilizó aceite de canola comercial marca canoil y metanol anhídrido Fermont grado ACS en la reacción y se emulsionaron antes de realizar la reacción para evitar el uso de cosolventes. La emulsión se preparó mezclando el aceite y metanol en proporciones de 1 a 12 moles en un kettle con tapa de vidrio utilizando una mezcladora IKA RW-20 a 1600 rpm con una propela IKA modelo R 1302 por una hora.

Las evaluaciones se llevaron a cabo en tubos de ensayo Kimax con tapa con rosca y de 13x100 en los que se introdujo 2 ml de emulsión y 0.05 g de catalizador. Los tubos preparados se homogenizan sometiendo a ultrasonido dispersando el catalizador en la emulsión. Una vez homogenizada la dispersión de los catalizadores, se introdujeron a un baño de agua los tubos en el cual se sometieron a irradiación en un microondas casero por 15 minutos y su potencia en 70%. Por seguridad se cambiaba cada 2 minutos el agua del baño para evitar un sobre calentamiento y la presurización en el interior de los tubos de ensayo.

Posterior a la reacción se evaporaba el metanol remanente y se purificaron las muestras utilizando jeringas de 3 ml empacadas con sulfato de sodio anhídrido y algodón. Las jeringas se preparaban removiendo el émbolo y empacando algodón sobre el cual se agregaba el sulfato de sodio. Se vertía la muestra en la jeringa empacada y se volvía a colocar el émbolo. Las muestras se recuperaban en tubos Eppendorf.

De acuerdo con la técnica desarrollada en la referencia [30], se utilizó resonancia magnética nuclear para la cuantificación la conversión a metil ésteres de ácido graso. Las muestras se prepararon en 0.7 ml de cloroformo deuterado en un equipo varian de 300 MHz midiendo las muestras por H^+ a 32 barridos en un intervalo de -0.5 a 9 ppm. Para calcular la conversión a metil ésteres se utilizó la ecuación de Knothe.

$$\text{conv.} = \frac{2(O - CH_3)}{3(\alpha - CH_2)} \times 100 \quad \text{Ecuación(2.3 - 1)}$$

Donde (O - CH₃) es la integración del singulete correspondiente a un metil éster el cual se ubica a 3.6 ppm y (α - CH₂) es la integral de el carbono adyacente al grupo éster, sea un metil éster o un gliceril éster, su señal corresponde al grupo de picos ubicados a 2.3 ppm.

Capítulo 3 - Optimización y Estudio del Catalizador Seleccionado

En la Figura 2-1 del capítulo anterior se muestran los pasos de la experimentación llevada a cabo correspondiente al capítulo 3. En este capítulo se enfoca la investigación que se realizó enfocada a la optimización, caracterización y cinética del catalizador seleccionado, el cual fue la vanadia.

La optimización de la síntesis de la vanadia se enfocó a su sulfatación, cambiando la ruta de síntesis y la fuente de sulfatos. Los sólidos sintetizados se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia FT-IR, microscopia electrónica de barrido y se midieron sus áreas superficiales mediante adsorción de nitrógeno. Mediante la caracterización se determinarían los cambios en las estructuras de acuerdo a la ruta de síntesis utilizada. Se evaluó la actividad de los catalizadores llevando a cabo un estudio cinético de los catalizadores variando tiempo y masa de catalizador en la conversión de aceite de canola a metil ésteres de ácidos grasos.

3.1 - Optimización de síntesis

La sulfatación de la vanadia se realizó utilizando 5 rutas de síntesis de las cuales 3 son impregnaciones vía húmeda de dos distintas fuentes de sulfatos, sulfato de amonio y sulfato de vanadilo. En la figura 3.1-1 se muestran las rutas de síntesis de los catalizadores llevadas a cabo.

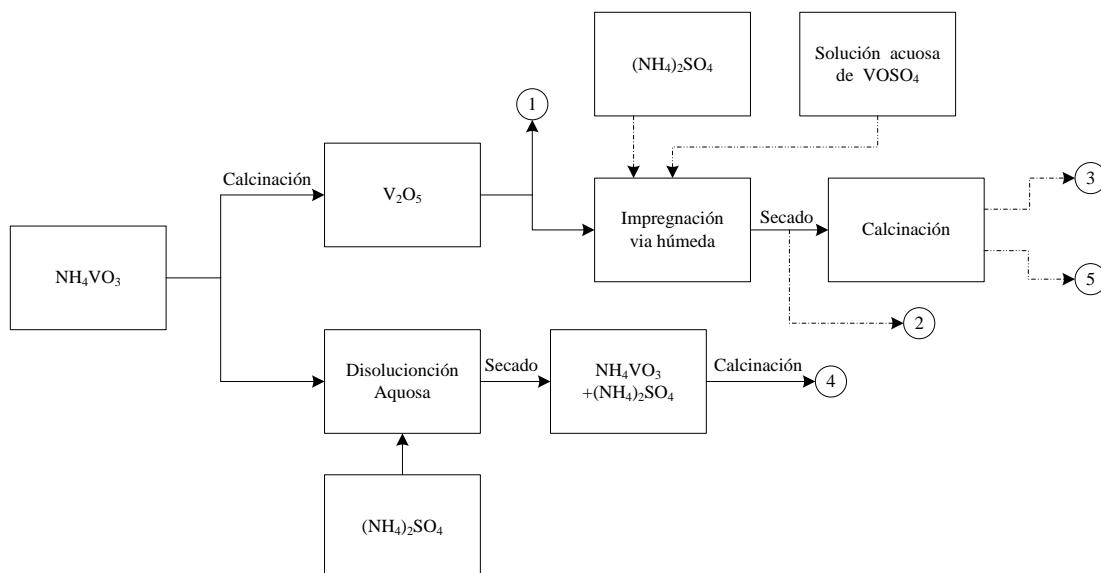


Figura 3.1-1. Diagrama de flujo para la síntesis de vanadia sulfatada

Dos de las rutas de síntesis llevadas a cabo en la optimización se llevaron a cabo en las síntesis del capítulo anterior, la ruta 1, 2 y 3. La ruta 1 del capítulo anterior y este capítulo consisten en la calcinación de un precursor para la formación de un óxido, particularmente para este capítulo es el metavanadato de amonio para formar vanadia. La ruta 2 lleva a cabo la misma impregnación que la ruta 3 del capítulo 2 excepto que se omite la calcinación posterior a la impregnación. En el caso de la ruta 3 se calcina el catalizador impregnado por la ruta 2 a las mismas condiciones de calcinación usadas en el capítulo anterior.

La cuarta ruta de síntesis se llevó a cabo preparando una disolución acuosa de 1 gramo de metavanadato de amonio y 0.05 g de sulfato de amonio en 20 ml de agua desionizada a 40 °C. La solución se trasladó a una caja de petri y se sometió a 80 °C por 24 horas para evaporar toda el agua. Se molieron los sólidos en un mortero de porcelana y se tamizaron con un tamiz ficsa no.100 de aberturas de 0.014 ml. Una vez tamizado se calcinaron los sólidos en un crisol a 450 °C con una rampa de 5.6 °C/min por 4 horas.

La ruta 5 utilizó una fuente de sulfatos distinta, se utilizó sulfato de vanadilo para impregnar la vanadia. El sulfato de vanadilo se sintetizó partiendo de vanadio (V) metálico. Se pesaron 5.90 g en tiras de vanadio (V) y se agregaron a un matraz de 500 ml Erlenmeyer con 100ml de agua desionizada. Se gotearon 30 ml ácido sulfúrico al 97.1% diluidos a 100ml con agua desionizada, resultando en una solución verde - azul cristalina. La solución se dejó reposar por 12 hr a 80 °C. De la solución preparada se tomaron 30ml

y se agregaron 20 ml de peróxido de hidrógeno. Se impregnó 1 g de vanadia con el precursor del sulfato de vanadilo goteando la solución al sólido calentado a 90 °C hasta formar una pasta roja. La pasta roja se calcino en un crisol a °C con una rampa de 5.6 °C/min por 4 horas. El sólido se molió en un mortero de porcelana y tamizado en una malla ficsa # 100 de aberturas de 0.014 ml.

3.2 - Caracterización de los catalizadores

Los 5 catalizadores de vanadia sintetizados se caracterizaron por distintas técnicas para conocer a detalle los cambios ocasionados por las diferencias de las rutas de síntesis. Las técnicas utilizadas para caracterizar los sólidos fueron espectroscopia FT-IR, difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido y adsorción de nitrógeno.

3.2.1 - Espectroscopia por FT-IR

La preparación y el equipo utilizados fue la misma que se utilizo en el capítulo 2. Además de los catalizadores se analizo la solución de preparada para sulfatar con sulfato de vanadilo y verificar la composición de la solución. Para medir la solución se preparo una pastilla de KBr con el mismo método de preparación que el usado para los catalizadores excepto que la pastilla se preparo sin muestra. La solución se agrego a la pastilla utilizando una jeringa de 3 ml esparciendo una gota de solución sobre la pastilla.

3.2.2 - Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción se obtuvieron en un equipo GBC modelo MMA operando a 35 kV y 28.4 mA. La fuente utilizada para la medición fue de cobalto con un

filtro de hierro. Los catalizadores de vanadia se midieron en polvos en un intervalo de 12 a 70 ° en la escala 2θ con una velocidad de paso de 2° por minuto. Los parámetros de medición se eligieron de acuerdo con la tarjeta ICPDF scher(9-387) que corresponde a la shcherbenita sintética.

3.2.3 - Microscopia Electrónica de Barrido

Las micrografías de los catalizadores se realizaron en un equipo FEI modelo sirion SEM - FEG. Las muestras se prepararon adhiriéndolas a porta muestras con cinta de carbón. El equipo se opero con una distancia de trabajo de 5.3 a 5.8, un punto de trabajo de 3.0 y un voltaje de aceleración de 5 kV, utilizado el detector de electrones secundarios. Además del detector de electrones secundarios se utilizo el detector de rayos x para determinar la composición atómica de las muestras. Las magnificaciones utilizadas para las micrográficas fueron de 250x, 1000x, 4000x, 16000x y 32000x.

3.2.3 - Adsorción de Nitrógeno

El área BET de los catalizadores 1, 3 y 5 se midió en un equipo micromeritics autochem chemisorption analyzer. Se pesaron 12 milig de cada catalizador para su medición. Para realizar la corrida se cargo en el reactor los 12 milig de uno de los catalizadores con una lana de cuarzo empacada. La corrida se inicio con un pretratamiento arrastrando humedad y contaminantes con gas argón en una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a 250°C, manteniendo la temperatura por 1 hora.

El equipo después de terminar el pretratamiento cambia la corriente de argón a

una mezcla relación 30 de nitrógeno - helio como carrier y referencia respectivamente. Posteriormente el equipo pide que el usuario siga una serie de pasos para llevar a cabo la saturación de nitrógeno de la muestra usando un baño de nitrógeno líquido, después de el tiempo programado pide que se cambie el baño de nitrógeno líquido por uno de agua y empieza a tomar mediciones cada 0.1 segundos. El equipo repite el mismo experimento 2 veces más antes de reportar los valores de área BET y total de poro

3.3 - Estudio Cinético

La actividad de los catalizadores en la producción de ácidos grasos de metil éster se evaluó mediante un estudio de cinética variando masa de catalizador y tiempo de los catalizadores sintetizados por la ruta 1, 3 y 5. Las masas usadas para las evaluaciones fueron de 10, 50 y 100 milig evaluando la conversión en intervalos de 10 minutos de irradiación hasta llegar a los 60 minutos. Los reactivos y métodos de preparación, reacción, purificación y cuantificación utilizados en el estudio cinético fueron los mismos descritos en la sección 2.3 del capítulo anterior.

Para cada intervalo se evaluó individualmente, llevando a cabo 6 evaluaciones por cada masa de catalizador usado. Se llevó a cabo la evaluación de cada catalizador preparando 6 tubos de ensayo con la misma masa y se sometieron a reacción por irradiación de microondas. Durante el transcurso de la irradiación cada 10 minutos se retiraba un tubo y se enfriaba en un baño de agua helada para su purificación y medición por RMN. Se realizó el mismo procedimiento usando las distintas masas de catalizador mencionadas para cada uno de los catalizadores. Se construyeron tres gráficas con tres series de datos, una serie por masa de catalizador usado.

Capítulo 4 - Resultados y Discusión

4.1 - Resultados - Selección de Catalizador

4.1.1 - Caracterización por Espectroscopia FT-IR

Con el fin de incrementar las propiedades ácidas del catalizador a emplear en la reacción de transesterificación del aceite de canola, se seleccionaron y se caracterizaron mediante espectroscopia infrarrojo los siguientes óxidos/catalizadores en estado puro; Al_2O_3 , ZnO , WO_3 , V_2O_5 , MoO_2 , TiO_2 y ZrO_2 . Los óxidos se funcionalizaron con los aniones SO_4^{2-} con H_2SO_4 concentrado y con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, PO_4^{3-} y Cl^- por medio de rutas de síntesis descritas en el capítulo 2 y se comparan cualitativamente en los espectros infrarrojos las bandas vibracionales atribuidas a la presencia de los grupos funcionales en los óxidos analizados.

En la figura 4.1.1-1 se muestran los espectros infrarrojos del Al_2O_3 puro (a), del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ (b y c), del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PO}_4^{3-}$ (d) y del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}^-$ (e). En el espectro del Al_2O_3 en estado puro (a) se observa las señales espectrales características que se presentan a 757 y a 566 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones de extensión $\nu_{(\text{Al-O})}$. Los máximos de onda que

se exhiben a 3432 y a 1630 cm^{-1} corresponden a los grupos hidroxilos de agua adsorbida en la alúmina.

Al funcionalizar la alúmina con H_2SO_4 (b) se presentan cambios en las intensidades de las bandas de absorción a 755 y a 646 cm^{-1} , lo que indica la presencia en bajas cantidades del anión SO_4^{2-} sobre el Al_2O_3 . En cambio al sulfatar con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se presenta un mayor grado de sulfatación indicado por la señal en forma de hombro a 1143 cm^{-1} en el espectro (c). La funcionalización con los aniones PO_4^{3-} y Cl^- no son apreciables en los espectros correspondientes (d) y (e), cambios notables en el perfil de las señales.

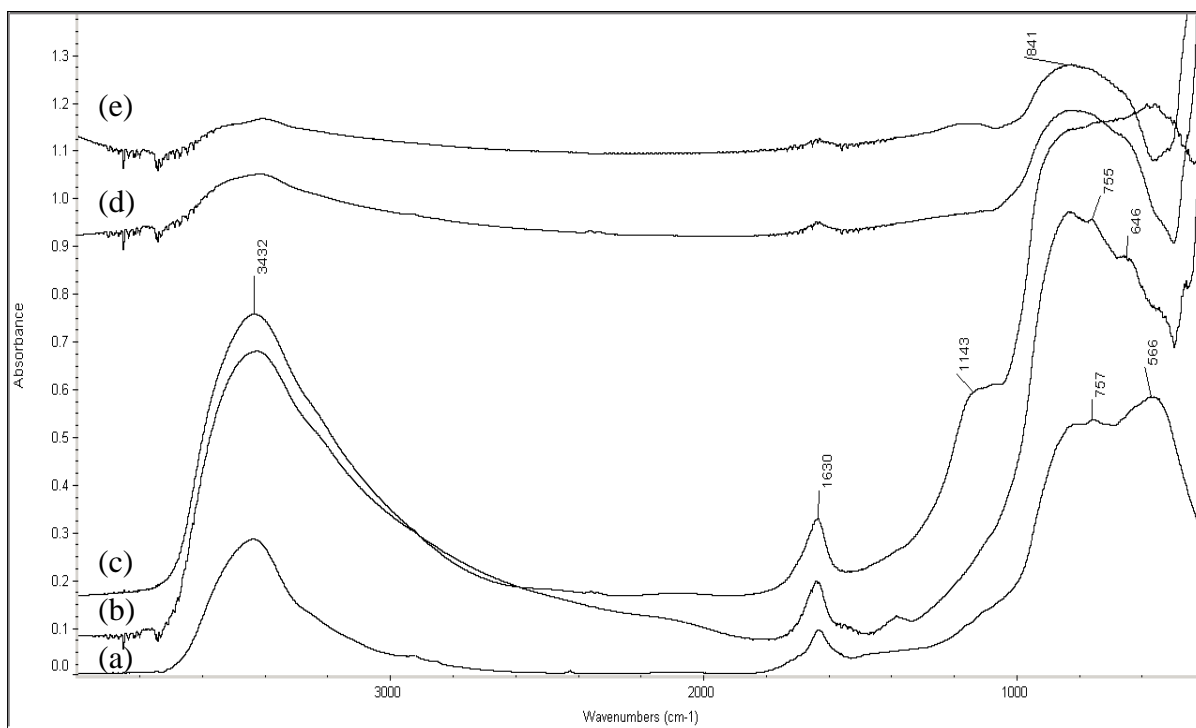


Figura 4.1.1-1 Espectros FT-IR de: Al_2O_3 (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (b), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ (c), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PO}_4^{3-}$ (d), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}^-$ (e).

En el espectro (a) de la figura 4.1.1-2 se presentan a 676 y 508 cm^{-1} los máximos de absorción característicos correspondientes a TiO_2 . La funcionalización del TiO_2 con los aniones sulfatos, espectros (b) y (c), solo mediante la sulfatación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (c) se exhiben las señales a 1635 , 1436 y a 1121 cm^{-1} que corresponden al grupo sulfato además, el componente de la señal a 508 cm^{-1} sufre un aumento en su intensidad por el traslapamiento de la señal del grupo sulfato.

La fosfatación del TiO_2 (d) se confirmó con los cambios en las intensidades y posiciones de las bandas espectrales del TiO_2 , además se presentaron señales a 786, 652 y 579 cm^{-1} que se atribuyen al grupo PO_4^{3-} . El espectro del TiO_2 clorado (e) no presentó cambio alguno en sus señales.



Figura 4.1.1-2 Espectros FT-IR de: TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ (b), $\text{TiO}_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ (c), $\text{TiO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ (d) y $\text{TiO}_2\text{-Cl}^-$ (e)

El óxido de zinc puro presenta 2 bandas intensas a 502 y a 432 cm^{-1} , figura 4.1.1-3, atribuidas a la vibración de extensión $\nu_{(\text{Zn-O})}$, espectro (a). En el espectro (b), se muestra el perfil de máximos de absorción del ZnO funcionalizado con el anión SO_4^{2-} . En la región característica para el grupo sulfato de 1130 a 1080 cm^{-1} aparecen 2 señales intensidad media a 1127 y 1063 cm^{-1} que se atribuidas a vibraciones de extensión del anión sulfato.

Las señales a 609 y a 400 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de extensión del ión $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$, lo que indica que al sulfatar con ácido sulfúrico no se obtiene la especie ZnO. La formación del ión $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$ se corrobora además por el aumento de intensidad de las bandas exhibidas a 3438 y a 1630 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de extensión $\nu_{(\text{O-H})}$ y de flexión $\delta_{(\text{O-H})}$ respectivamente.

Al sulfatar el ZnO con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, se presenta en el espectro (c) multiples bandas de baja intensidad centradas a 1197, 1155, 1060 cm^{-1} pertenecientes al grupo sulfato, lo que infiere que la sulfatación del ZnO fue mínima.

En el caso de la fosfatación del ZnO (d), se presentan 3 bandas de baja intensidad a 1158, 1109 y a 1045 cm^{-1} del grupo fosfato lo que indica una baja fosfatación. El espectro del ZnO funcionalizado con el anión Cl^- (e) no presenta cambios que indiquen una cloración.

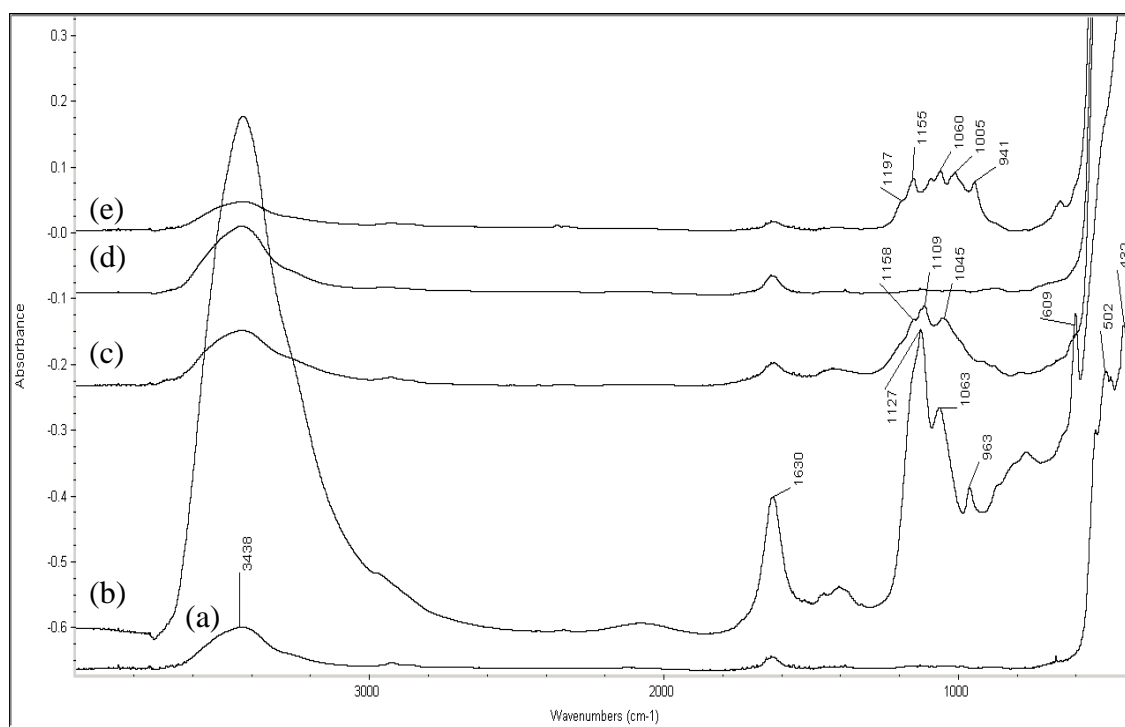


Figura 4.1.1-3 Espectros FT-IR de: ZnO(a), ZnO- H_2SO_4 (b), ZnO- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (c), ZnO- PO_4^{3-} (d) y ZnO- Cl^- (e)

Las bandas pertenecientes a la vibración de alargamiento $\nu_{(\text{Zr-O})}$ del ZrO_2 (a), figura 4.1.1-4, aparecen a 438 cm^{-1} y se observa además la presencia de un hombro a 576 cm^{-1} correspondiente también al ZrO_2 .

En los espectros (b) y (c) se presentan la sulfatación del ZrO_2 con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ respectivamente. En el caso de emplear $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se logro una mayor sulfatación, esto se atribuye a que las señales situadas a 1255, 1167 y a 1069 cm^{-1} son mas intensas en comparación a la sulfatación con H_2SO_4 . La fosfatación (d) y cloración

(e) del ZrO_2 no presentaron cambios atribuibles a una funcionalización en el perfil de señales con respecto al espectro del ZrO_2 puro.

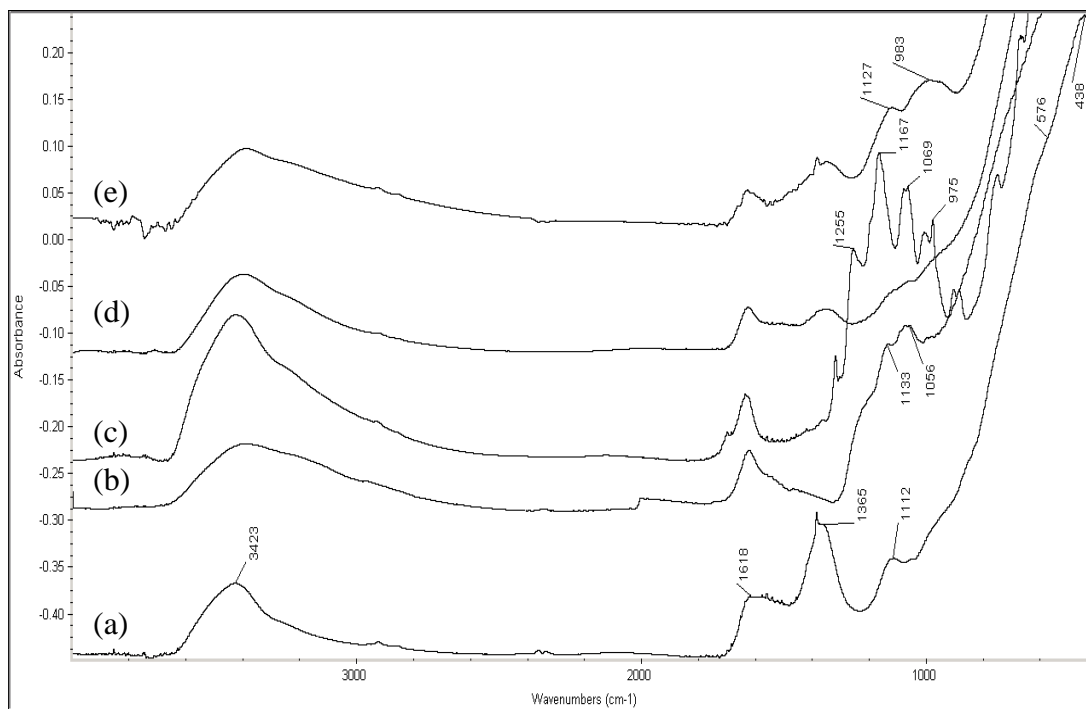


Figura 4.1.1-4 Espectros FT-IR de: ZrO_2 (a), $ZrO_2-H_2SO_4$ (b), $ZrO_2-(NH_4)_2SO_4$ (c), $ZrO_2-PO_4^{3-}$ (d) y ZrO_2-Cl^- (e)

El perfil de señales del V_2O_5 puro (a), figura 4.1.1-5, se presentan en la región de 400 a 1100 cm^{-1} , las vibraciones de extensión $\nu_{(V-O)}$ que se exhiben a 827 y 607 , a 1024 cm^{-1} se encuentra la vibración $\nu_{(V=O)}$. A 475 y 506 cm^{-1} se presentan vibraciones esqueléticas fuera del plano de la estructura del V_2O_5 .

La sulfatación mediante H_2SO_4 (b) no presento cambios en el espectro. Al funcionalizar el V_2O_5 con $(NH_4)_2SO_4$ el espectro infrarrojo (c) presenta las bandas de baja intensidad situadas a 1130 , 963 y a 530 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de extensión del grupo sulfato. A 1400 y 3170 cm^{-1} se presentan las bandas correspondientes a las vibraciones de amonio. En los casos (d) y (e), no se presentan cambios en la posición o intensidad de los máximos de absorción atribuibles a grupos PO_4^{3-} y Cl^- .

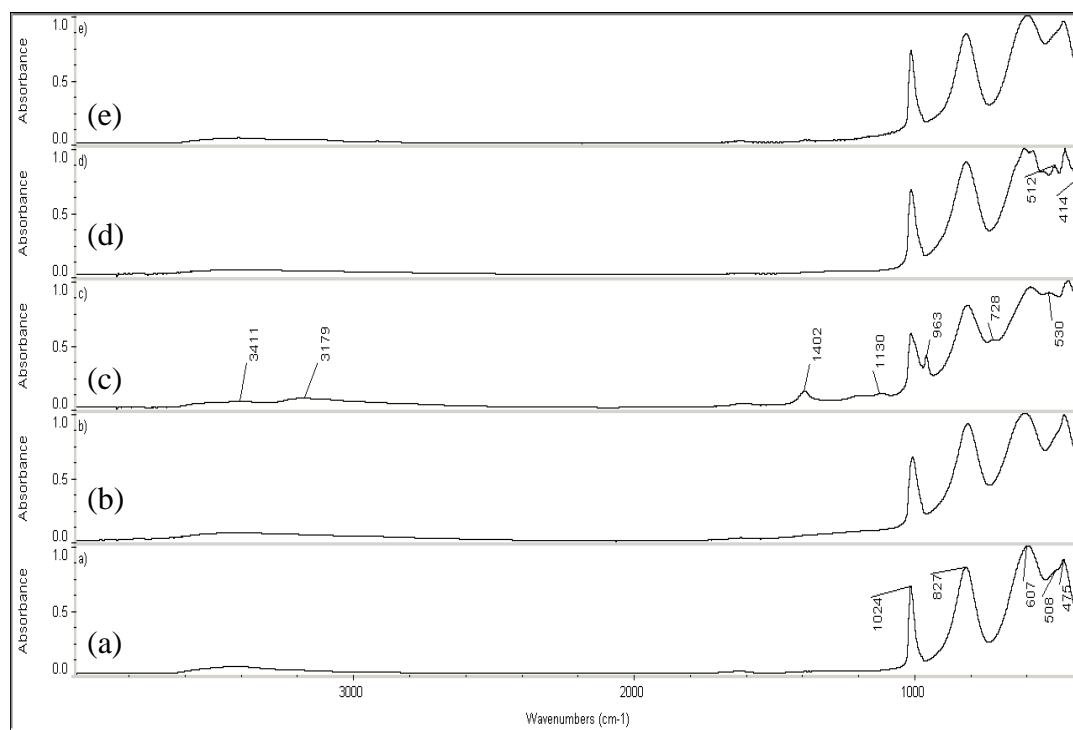


Figura 4.1.1-5 Espectros FT-IR de: V_2O_5 (a), $V_2O_5-H_2SO_4$ (b), $V_2O_5-(NH_4)_2SO_4$ (c), $V_2O_5-PO_4^{3-}$ (d) y $V_2O_5-Cl^-$ (e)

El espectro del MoO_2 puro (a) de la figura 4.1.1-6 presenta sus bandas características de a 989 cm^{-1} pertenece a la vibración $\nu_{(Mo=O)}$ de un oxígeno terminal. La banda a 816 cm^{-1} pertenece al estiramiento del puente O-Mo-O. Las bandas a 862 y 563 cm^{-1} corresponden a estiramientos de los oxígenos unidos a dos y tres átomos de molibdeno respectivamente. La banda a 490 cm^{-1} se atribuye a vibraciones esqueléticas de la estructura del MoO_2 .

La funcionalización con los aniones SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y Cl^- para el MoO_2 , de (b) a (e) respectivamente, no se presentaron en la región de 1130 a 1080 cm^{-1} correspondiente a los aniones SO_4^{2-} y PO_4^{3-} , tampoco se presentó una señal atribuible al Cl^- .

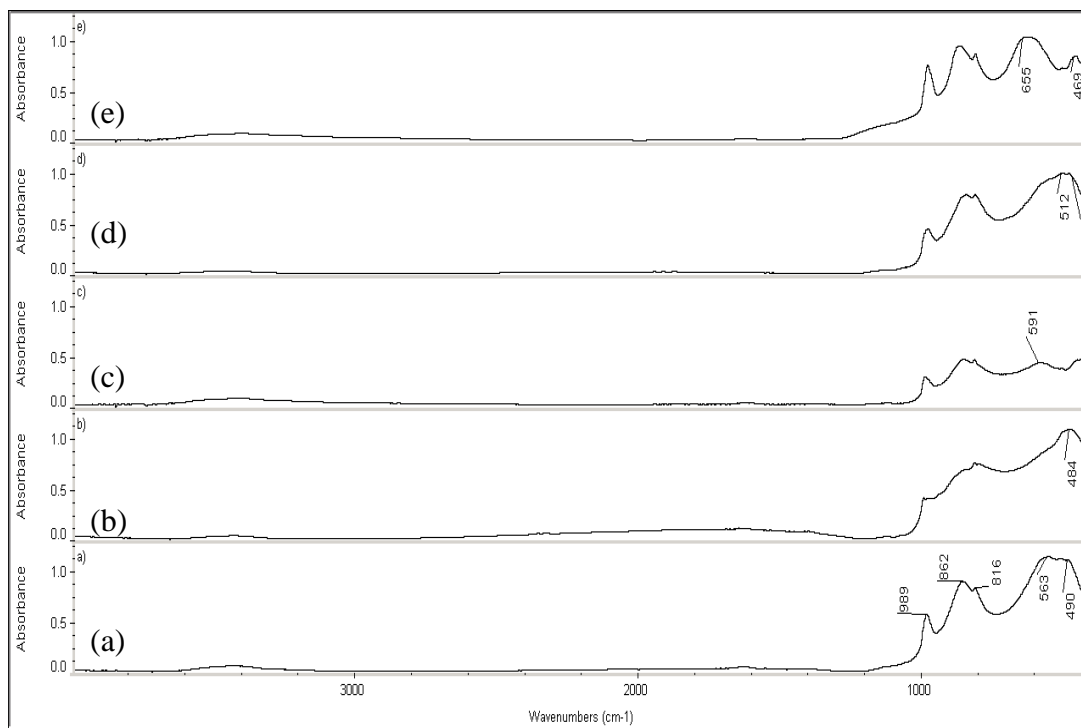


Figura 4.1.1-6 Espectros FT-IR de: MoO_2 (a), $\text{MoO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ (b), $\text{MoO}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$ (c), $\text{MoO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ (d) y $\text{MoO}_2\text{-Cl}^-$ (e)

El espectro del WO_3 puro (a) de la figura 4.1.1-6 presenta sus bandas características de vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces W-O a 817 y 760 cm^{-1} respectivamente. Las bandas a 1043 y 951 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de los puentes de oxígeno W-O-W.

El WO_3 no se logró sintetizar utilizando H_2SO_4 para su funcionalización. La funcionalización con los aniones SO_4^{2-} (b) y PO_4^{3-} (c) debiera presentar bandas de 1130 a 1080 cm^{-1} , en el espectro (c) no es posible identificar alguna señal de un ion Cl^- el cual de estar presente traslaparía las señales del WO_3 cambiando su intensidad, lo cual no se presenta lo que indica que no se cloro el catalizador.

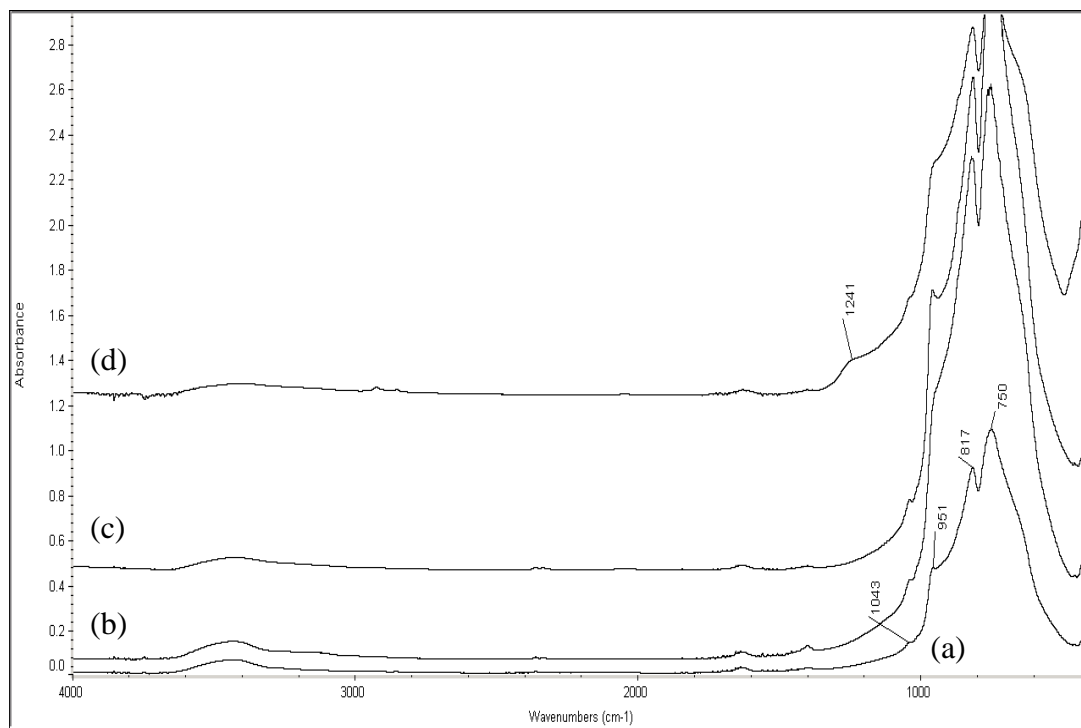


Figura 4.1.1-7 - Espectros FT-IR de: WO_3 (a), $\text{WO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b), $\text{WO}_3\text{-PO}_4^{3-}$ (c), y $\text{WO}_3\text{-Cl}^-$ (d)

4.1.2 - Evaluación de los catalizadores

Los catalizadores puros y funcionalizados, se evaluaron en la transesterificación del aceite de canola a biodiesel como se describe en el capítulo 2. En la gráfica 4.1.2-1 se presentan las conversiones a biodiesel para cada catalizador. Se observa que para todos los catalizadores las conversiones fueron alrededor del 3% a excepción del V_2O_5 que fue del 8%. Las bajas conversiones de los catalizadores analizados en esta etapa de evaluación puede deber a diversos factores. El primero es la naturaleza del sistema de reacción utilizado el cual se llevo acabo sin agitación, limitando la transferencia de masa durante la reacción, otro factor que provoca la misma limitación son las propiedades texturales de los catalizadores. La acidez también puede ser un factor limitante cuando los sitios activos son demasiados fuertes o débiles limitando las etapas de adsorción y desorción de los ácidos grasos.

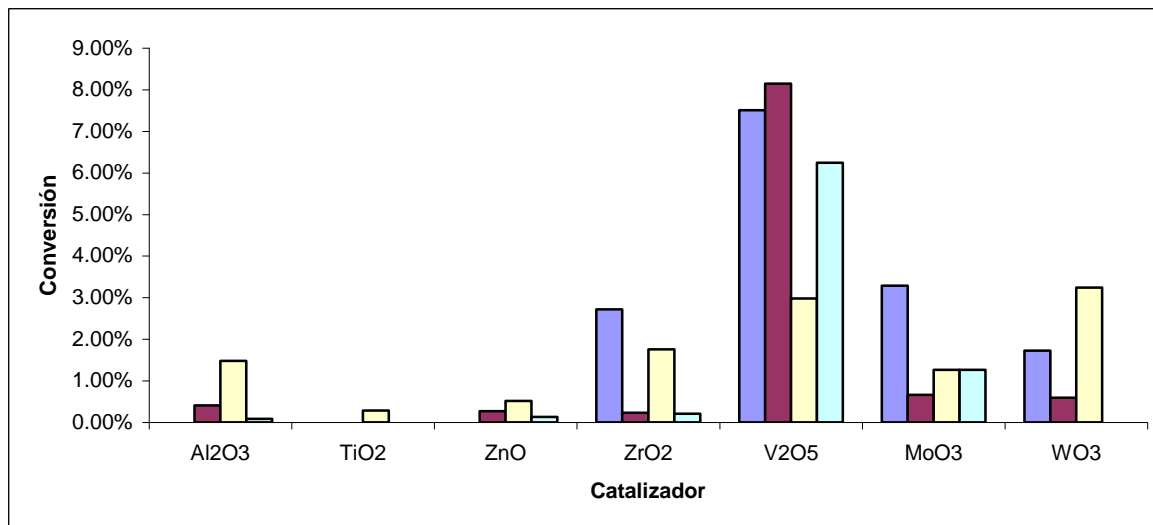


Figura 4.1.2-1 Conversiones

■ - puro, ■ - (NH₄)₂SO₄, ■ - (NH₄)₃PO₄, ■ -NH₄Cl

4.2 - Resultados - Optimización del V₂O₅

4.2.1 - Caracterización por Espectroscopia FT-IR

En la optimización del óxido como se describió en el capítulo 3 se sintetizaron vanadia cinco rutas. La nomenclatura utilizada en esta sección en adelante para diferenciar la ruta utilizada será V- seguido por la preparación utilizado para su síntesis descrita en el capítulo 3, en la Tabla 4.2.1-1 se relacionan los óxidos de vanadio.

Muestra	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5
Preparación	V ₂ O ₅ sintetizado a partir de la calcinación de NH ₄ VO ₃	V-1 Impregnado con (NH ₄) ₂ SO ₄	V-1 Impregnado con (NH ₄) ₂ SO ₄ Calcinado	NH ₄ VO ₃ disuelto con (NH ₄) ₂ SO ₄ en agua, secado y posteriormente calcinado	V-1 Impregnado con VOSO ₄ Calcinado

Tabla 4.2.1-1 Relación de Muestras de vanadia

En este espectro del óxido de vanadio V-1 mostrado en la Figura 4.2.1-1, de acuerdo con la referencia [18] se identificaron las vibraciones de los enlaces de la estructura del óxido de vanadio.

A los 1022 cm^{-1} se presentan la vibración de extensión $\nu_{(V=O)}$. Las bandas en las regiones de 826 y 604 cm^{-1} pertenecen a la vibración de extensión $\nu_{(V-O-V)}$ dentro y fuera de plano respectivamente. La banda a 510 cm^{-1} se presenta como un hombro por el traslape con la banda presente a 479 cm^{-1} , ambos son atribuidos a vibraciones esqueléticas de la estructura del óxido de vanadio.

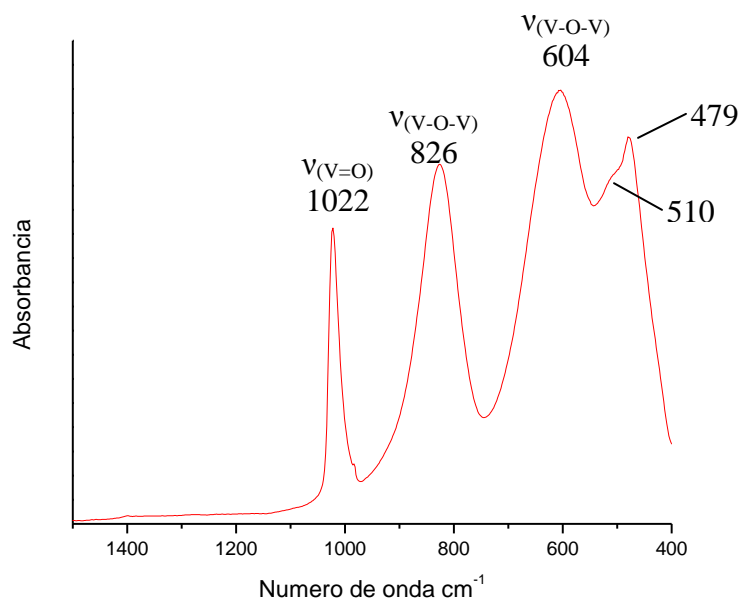


Figura 4.2.1-1 Espectro de FTIR del Óxidos de vanadio V-1

En el caso del óxido de vanadio V-2 figura 4.2.1-2, aparecen en el espectro las 5 bandas correspondientes a V_2O_5 . En la región entre 1100 y 1300 cm^{-1} se observan múltiples bandas pertenecientes a vibraciones correspondientes a un grupo sulfato. A 3189 y 1400 cm^{-1} se presentan las bandas de las vibraciones de extensión $\nu_{(N-H)}$ y de flexión $\delta_{(N-H)}$ de un grupo NH_4 , indicando la presencia de $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$. Entre 400 y 600 cm^{-1} se presentan varias bandas que se encuentran sobre puestos por lo que no es posible identificar exactamente cuantos se presentan.

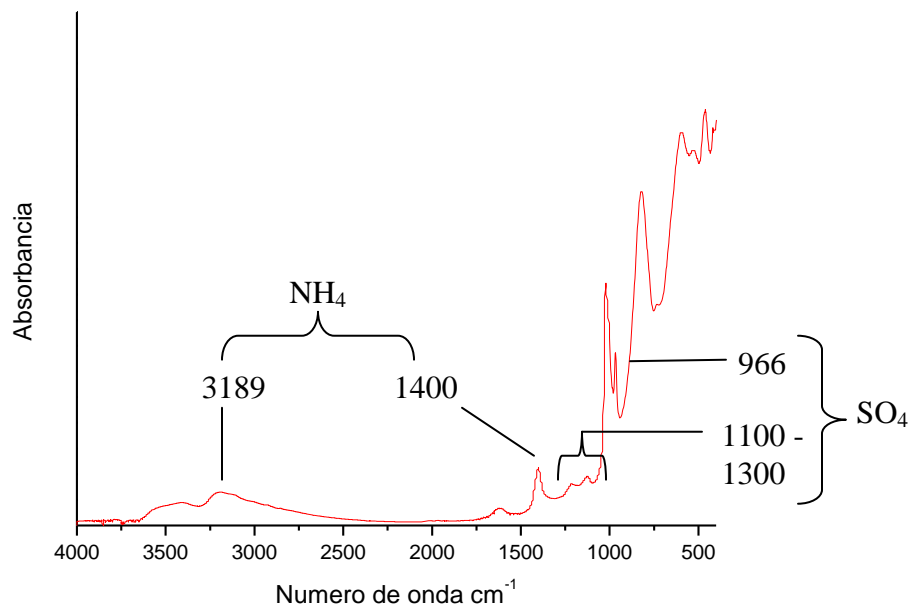


Figura 4.2.1-2 Espectro FTIR del Óxidos de vanadio V-2

El óxido de vanadio V-3, figura 4.2.1-3, en su espectro no presenta mas que las bandas correspondientes a V_2O_5 , lo que indica la perdida total de grupos sulfato y amonio durante la calcinación. En la banda a 475 cm^{-1} que correspondería a una vibración esquelética del óxido de vanadio se observa que la intensidad del pico cambia con respecto a la intensidad del pico a 592 cm^{-1} el cual corresponde a una vibración $\nu_{(\text{V-O-V})}$. Se realizó una corrección de línea base y se determino que no existía cambio en la relación de intensidades de los picos.

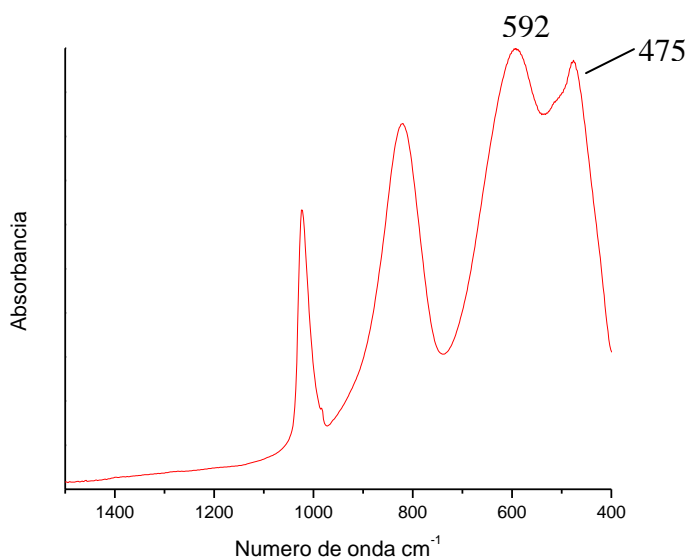


Figura 4.2.1-3 Espectro FTIR del Óxido de vanadio V-3

En el caso de óxido de vanadio V-4, Figura 4.2.1-4, a pesar de no presentar bandas de absorción de $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ al igual que la óxidos de vanadio V-3, si presenta cambios en las intensidades relativas de las bandas a 479 y 520 cm^{-1} . La vibración correspondiente a el estiramiento $\nu_{(\text{V-O-V})}$ a 592 cm^{-1} se desplaza a 602 cm^{-1} .

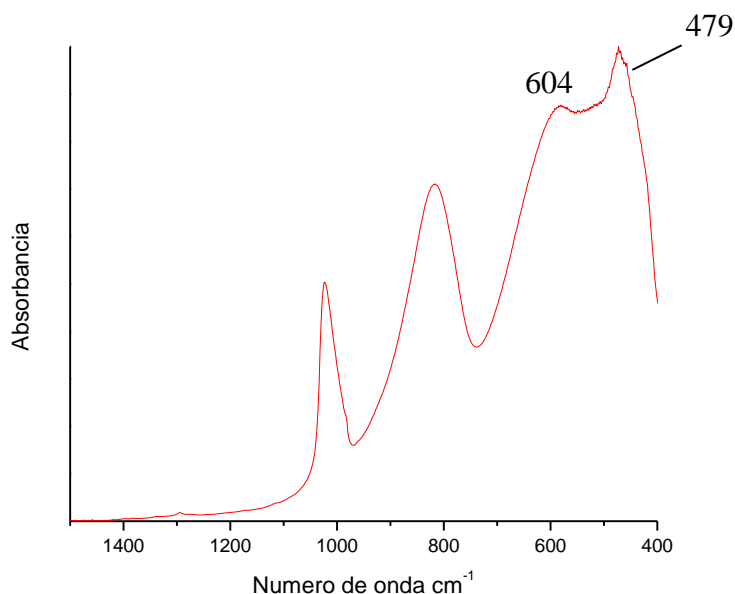


Figura 4.2.1-4 FTIR de la Óxidos de vanadio V-4

Finalmente el espectro del óxido de vanadio V-5 corresponde a la óxidos de vanadio preparado con la solución vanadio IV - H_2SO_4 calcinada a las mismas condiciones que las muestras anteriores. En el espectro de la óxidos de vanadio V-5, Figura 4.2.1-5, encontramos las bandas características del V_2O_5 pero la banda a 1020 cm^{-1} que corresponde a vibración $\nu_{(\text{V=O})}$ cambia de proporción con respecto a los picos correspondientes a las vibraciones V-O. Esto nos indica que existe una cantidad de vanadilos mayor a la que correspondería a V_2O_5 .

En la región de 1060 a 1200 cm^{-1} se presentan vibraciones pertenecientes a grupos sulfato. La presencia de las bandas de sulfato en la muestra después de la calcinación indica que estos no son superficiales y se encuentran enlazados a una especie que no se degrada a la temperatura utilizada en la calcinación. Estos resultados nos indican la presencia de sulfato de vanadilo. Es de notar que las bandas a 479 y 510 cm^{-1} pertenecientes a vibraciones esqueléticas se encuentran reducidas en comparación a las muestras anteriores, posiblemente indicando alguna modificación de la estructura del material.

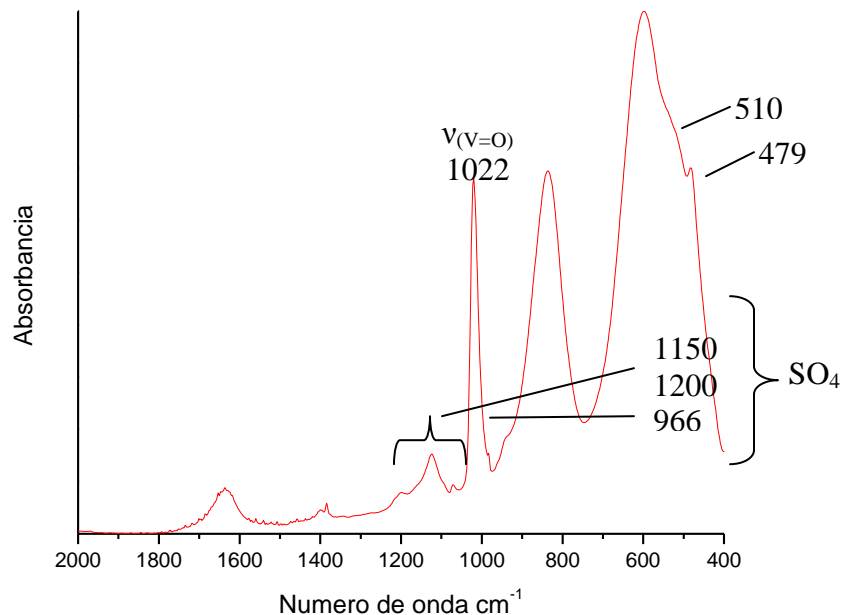


Figura 4.2.1-5 Espectro FTIR de Óxido de vanadio V-5

4.2.2 - Caracterización por Difracción de Rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos x para determinar la estructura cristalina del V_2O_5 y los cambios ocasionados por las variaciones en las síntesis de los catalizadores. La estructura cristalina de acuerdo con J. Haber et. Al., [24] se muestra en la figura 4.2.2-1.

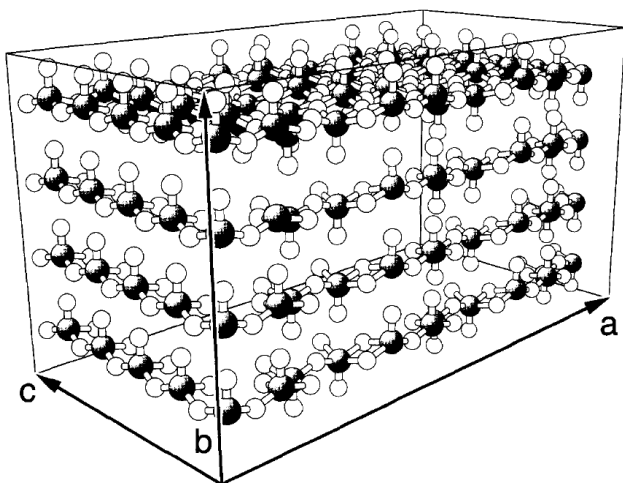


Figura 4.2.2-1 Estructura cristalina del V_2O_5

Los espectros se midieron utilizando una lámpara de cobalto y los patrones estándares corresponden a mediciones con una lámpara de cobre. Los difractogramas se transformaron utilizando la ley de Bragg, ver sección 1.5.3, se transformaron y se compararon como se muestra en la figura 4.2.2-2.

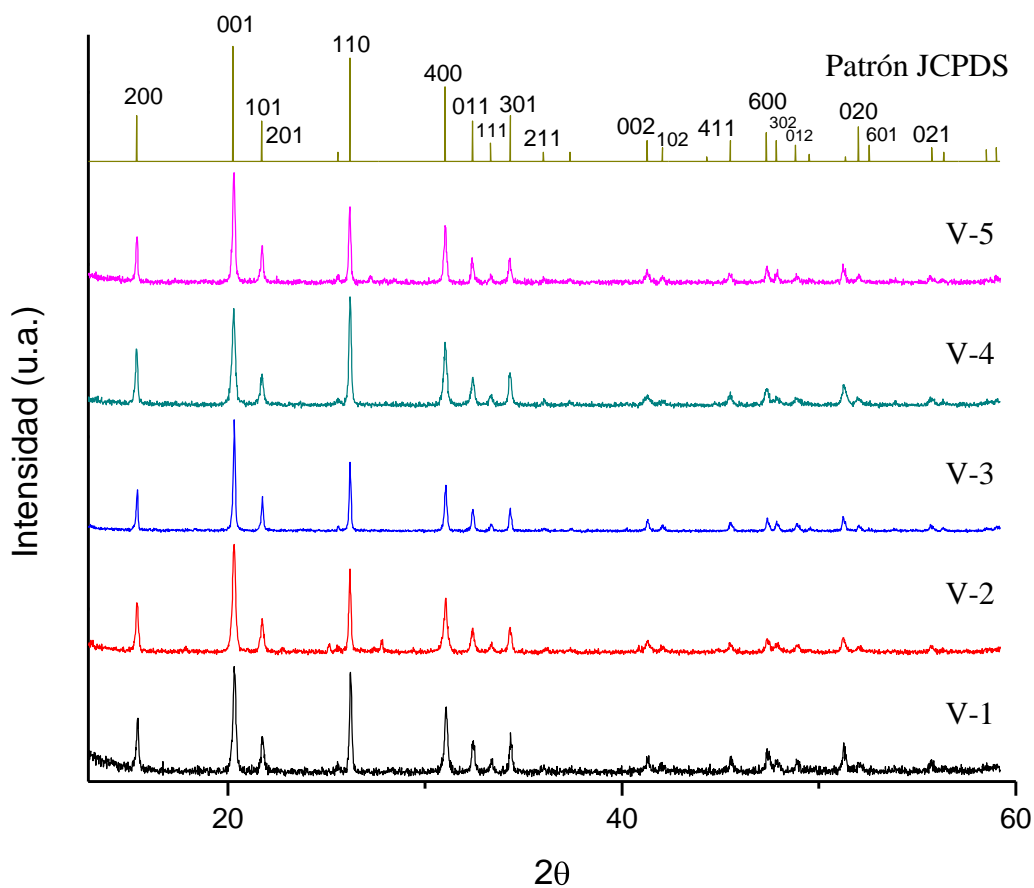


Figura 4.2.2-2 Difractogramas de los óxidos de vanadio sintetizadas

Los patrones de difracción corresponden a la tarjeta schcr(9-387) la que indica que es una estructura ortorrómbica simple con parámetros de red $a=11.51\text{\AA}$, $b=3.559\text{\AA}$ y $c=4.371\text{\AA}$ y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Los anchos de pico indican una alta cristalinidad y tamaños de partícula grandes.

En el difractograma de la óxidos de vanadio V-2, Figura 4.2.1-3, se presenta un pico a 27.84 que se atribuye a la presencia de $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, aunque sólo con este pico no se puede justificar la presencia de una fase del sulfato. Los picos correspondientes en los ángulos 26.22 y 31.11 cambian proporcionalmente con respecto al pico mas intenso en 20.30 lo que nos indica cambios en los crecimientos cristalinicos del V_2O_5 .

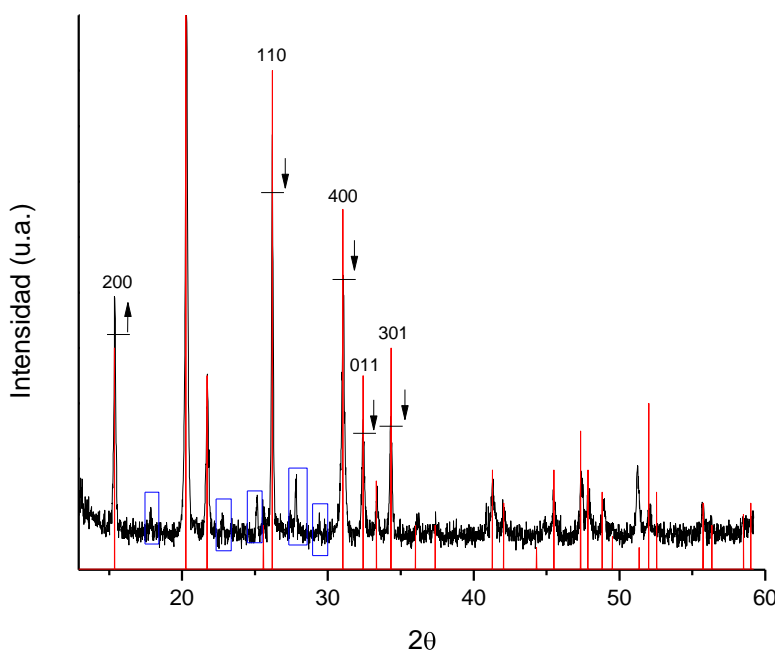


Figura 4.2.2-4 Difractograma del óxido de vanadio V-2

En el difractograma del óxido de vanadio V-3 el cambio de intensidad de los picos mencionados es mas notorio, de una intensidad normalizada de 95 se reduce a una intensidad de 60. Si observamos la figura de la estructura cristalina del V_2O_5 la dirección 001 corresponde al eje c, esta es la dirección hacia donde se forman los llamados listones, la cual corresponde al pico en el ángulo 20.30. Los picos que disminuyen corresponden a las direcciones 110 y 400 respectivamente, al disminuir estos indican que existen menor cantidad de laminas y listones mas delgados en el eje a.

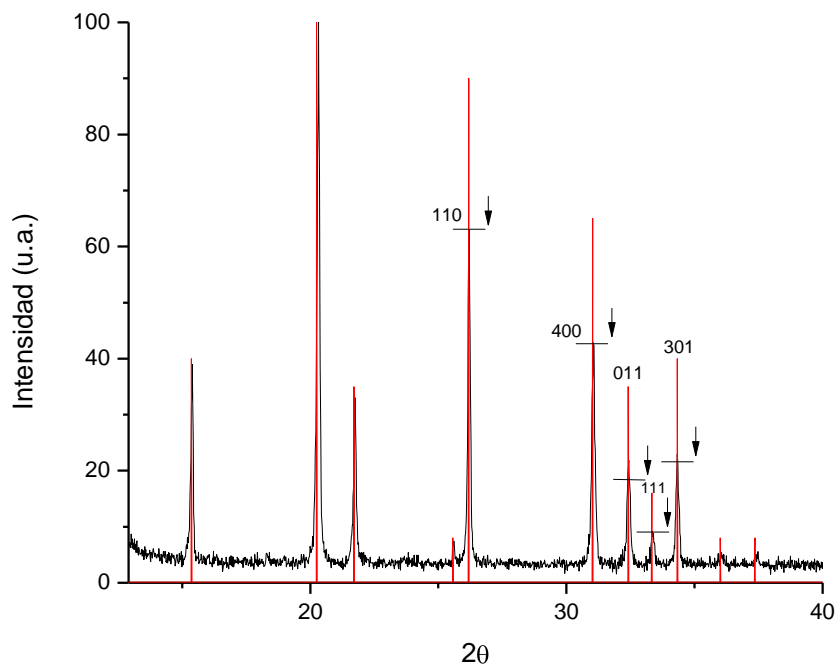


Figura 4.2.2-4 Difractograma del V-3 y patrón del V_2O_5

El óxido de vanadio V-4, Figura 4.2.2-4, presenta un cambio de intensidad en el pico a 20.30 2θ el cual deja de ser el más intenso e inclusive es menor que el pico 110 a 26.22 2θ , esto nos indicando que los listones más cortos en el eje c.

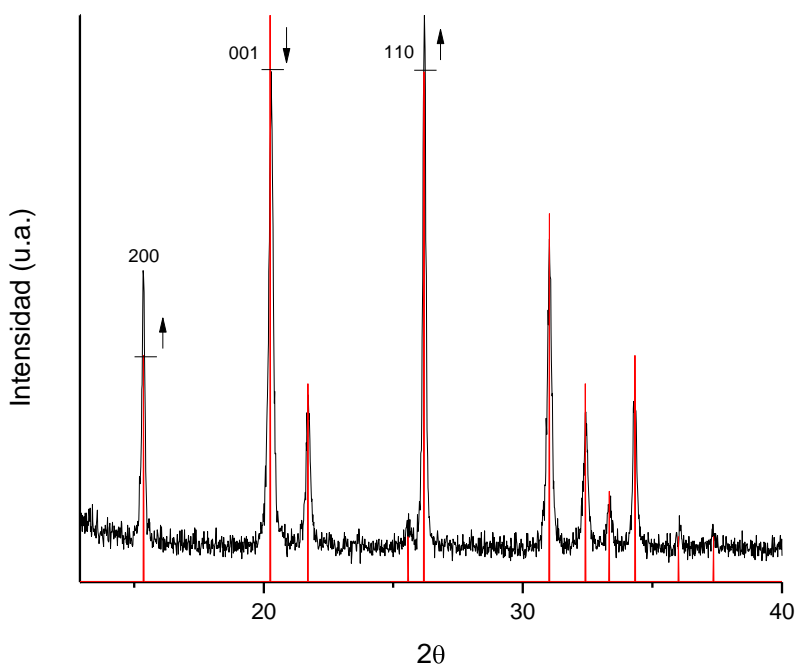


Figura 4.2.2-4 Difractograma del V-4 y patrón del V_2O_5

En la muestra 4 el pico a 20.30 deja de ser el mas intenso e inclusive es menor que el pico 110 a 26.22 indicando listones mas cortos en el eje c. La óxidos de vanadio V-5 presenta un intensidad proporcionalmente mayor en el ángulo 20.30 2θ con respectó al resto de sus reflexiones. Además de la fase de vanadio se presentaron picos característicos de una fase de $VOSO_4$.

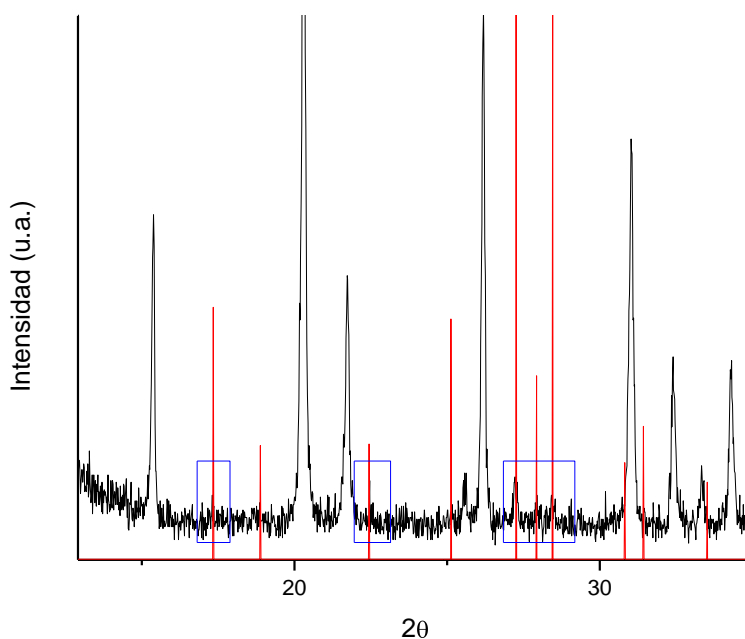


Figura 4.2.2-4 Difractograma del V-5 y patron del $VOSO_4$

4.2.3 - Adsorción de Nitrógeno

Se realizó la adsorción de nitrógeno a los óxidos de vanadios para determinar su área superficial y volumen de poro. En la Tabla 4.2.3-1 se muestran los resultados de las mediciones.

Muestra	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5
Área superficial	171.75 m ² /g	86.93 m ² /g	165.39 m ² /g	39.59 m ² /g	68.80 m ² /g
Superficie de poros	0.079 m ² /g	0.04 m ² /g	0.08 m ² /g	0.02 m ² /g	0.31 m ² /g

Tabla 4.2.3-1 Áreas superficiales y poro de los catalizadores

La óxidos de vanadio V-1 mostró la mayor are superficial y de poro, seguida por la V-3. La muestra V-2 exhibió una área de 86.93 m²/g el cual es aproximadamente la mitad del área correspondiente a v2o5. Esto se atribuye a la oclusión de poros por parte de los sulfatos y la formación de aglomerados. La óxidos de vanadio V-3 que consiste de V-2 calcinada Posee un área superficial y de poro similar a la del V-1. El incremento de área superficial se debe a la perdida de (NH₄)HSO₄ el cual se degrada a 280 °C.

4.2.4 - Microscopia Electrónica de Barrido

Las imágenes tomadas se realizaron en un FEI-FEG Sirion con un voltaje de 5 kV y utilizando el detector de electrones secundarios. Primero se tomó una imagen panorámica del óxido de vanadio donde se observa una textura arenosa.

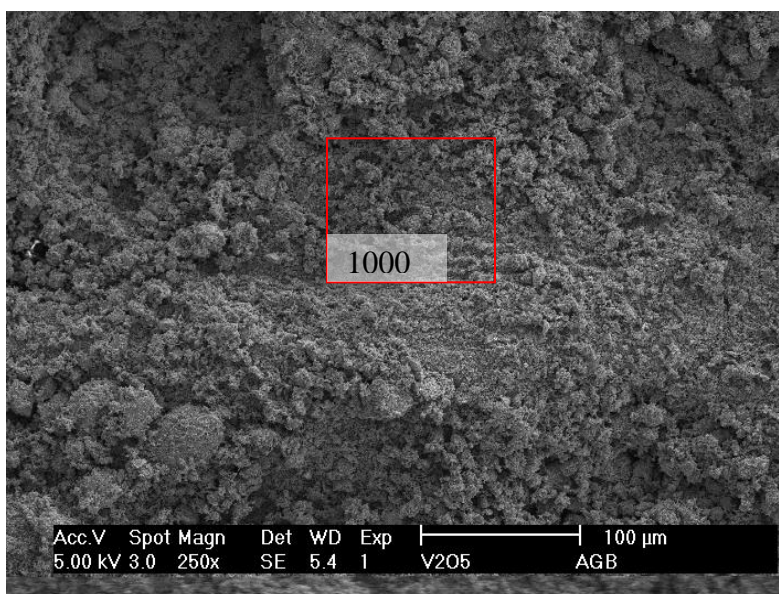


Figura 4.2.4-1 Vista panorámica del óxido de vanadio V-1

En la figura 4.2.4-1 se muestra en un cuadro rojo el próximo acercamiento a 1000 amplificaciones en donde se observa que la estructura del óxido de vanadio es porosa.

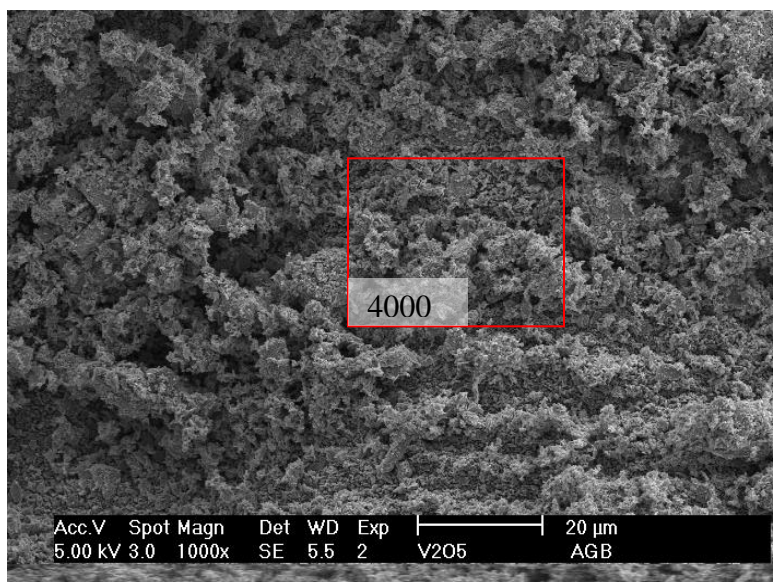


Figura 4.2.4-2 Óxido de vanadio V-1 a 1000x ampliificaciones.

En la siguiente ampliación a 4000x se observan granos porosos cubiertos de cristales más pequeños de forma irregular marcados con un círculo rojo.

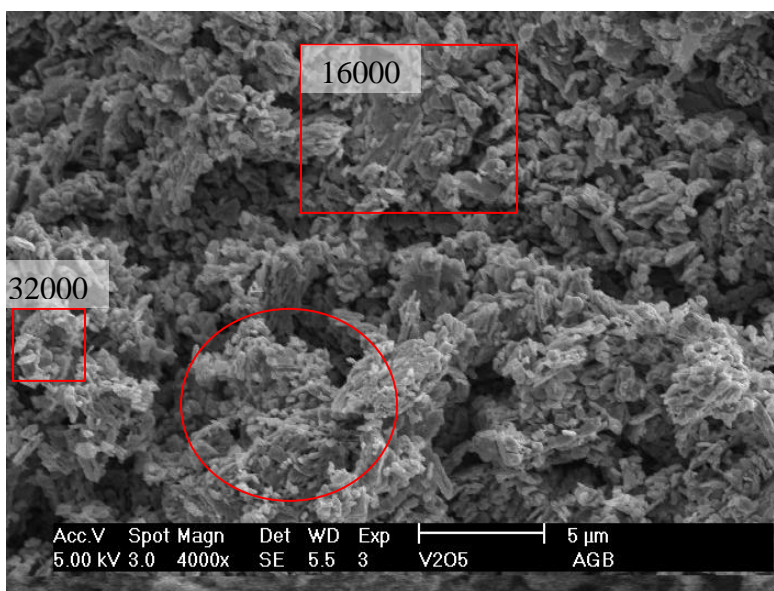


Figura 4.2.4-3. Amplificación 4000x óxido de vanadio V-1

Se realizó una ampliación a un grano el cual tiene una cara plana pero presenta poros sobre su superficie. Los crecimientos sobre esta misma presentan un crecimiento en una dirección en particular.

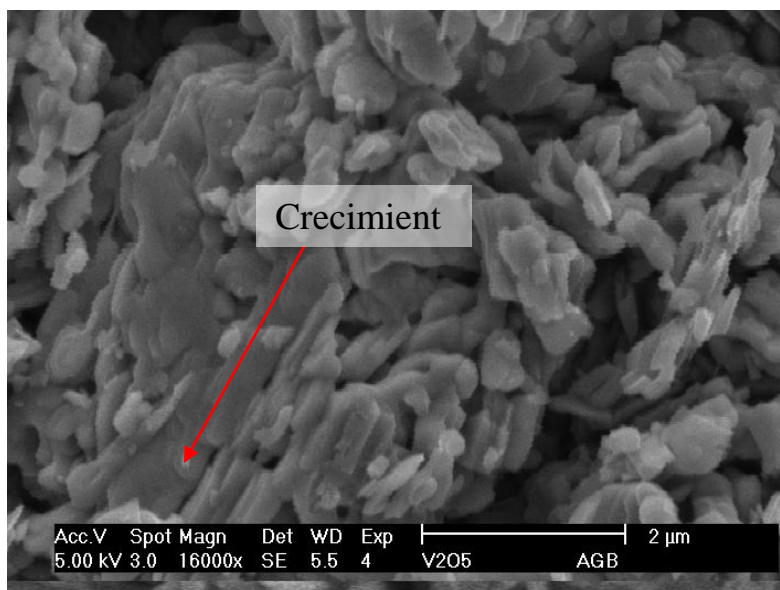


Figura 4.2.4-4. Amplificación a 16000x óxido de vanadio V-1

Moviendo la imagen a otra zona donde se observa varios de los cristales pequeños se realizó una amplificación como se muestra en la figura 4.2.4-3. En esta amplificación se encuentra que estos cristales tienen forma de placa y presentan un crecimiento en una dirección en particular al igual que el grano presentado en la figura 4.2.3-4.

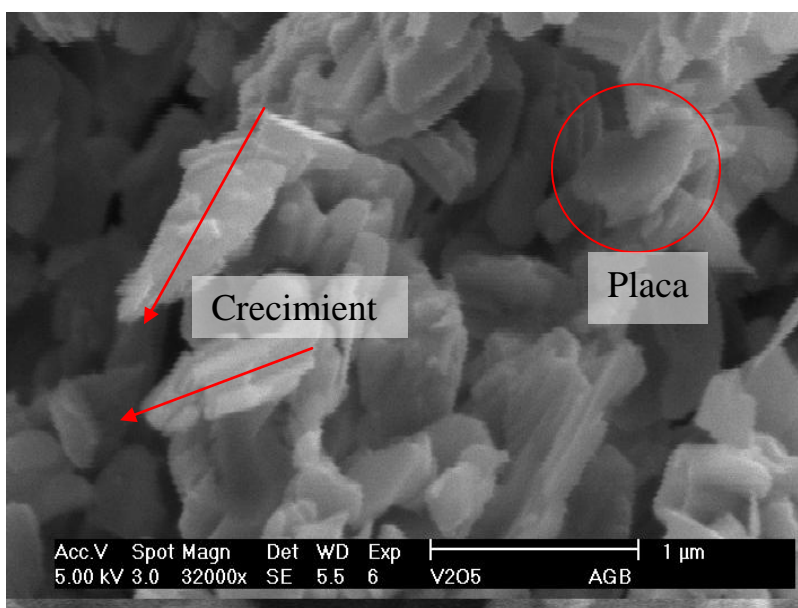


Figura 4.2.4-5. Amplificación a 32000x óxido de vanadio V-1

El óxidos de vanadio V-2 tiene una textura muy similar en general al óxidos de vanadio V-1 al comparar las imágenes a 250x Amplificaciones.

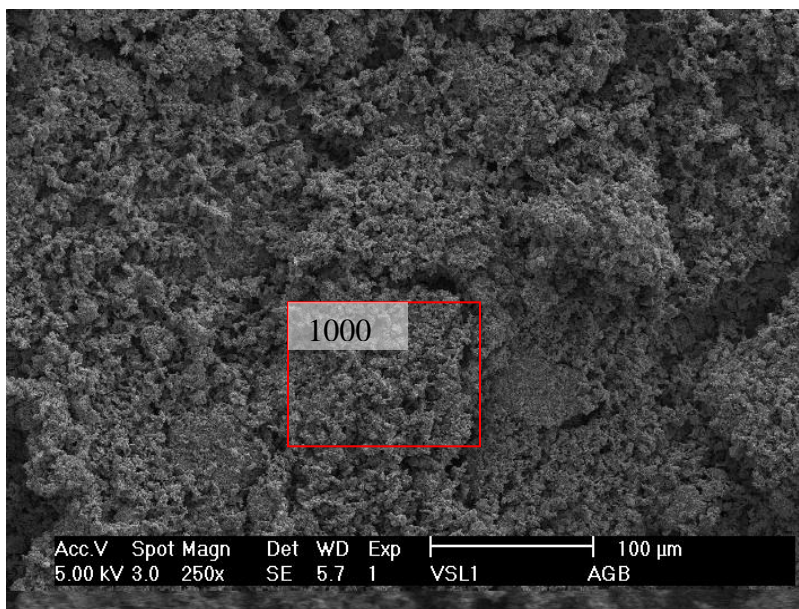


Figura 4.2.4-6. Óxido de vanadio V-2 a 250x

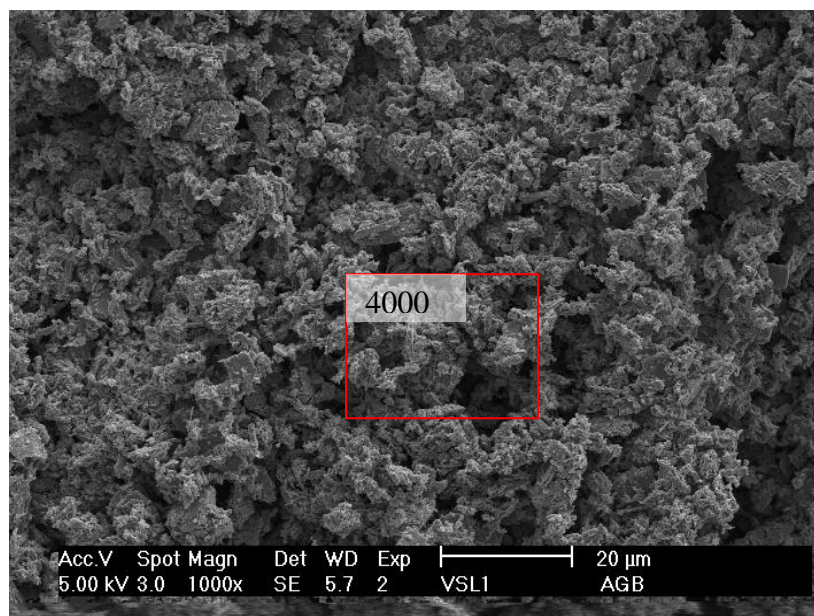


Figura 4.2.4-7. Óxido de vanadio V-2 a 1000x

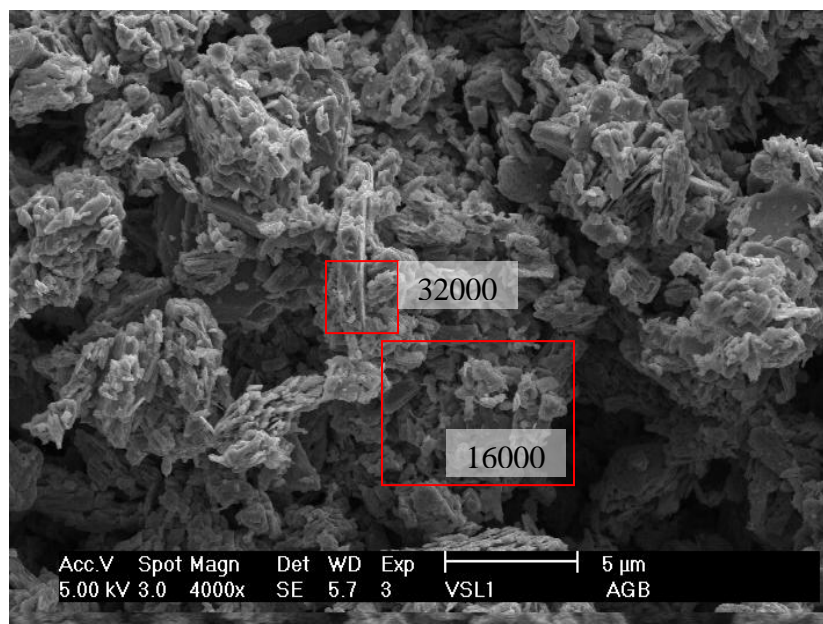


Figura 4.2.4-8. Óxido de vanadio V-2 a 4000x

A partir de las ampliaciones de 16000x a 32000x, se comienzan a apreciar depósitos sobre la superficie de las láminas.

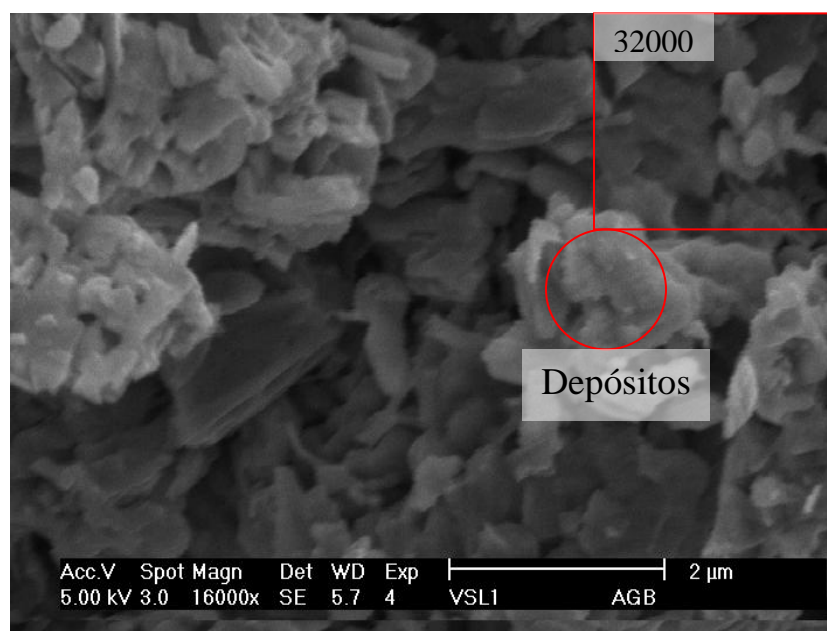


Figura 4.2.4-9. Óxido de vanadio V-2 a 16000x

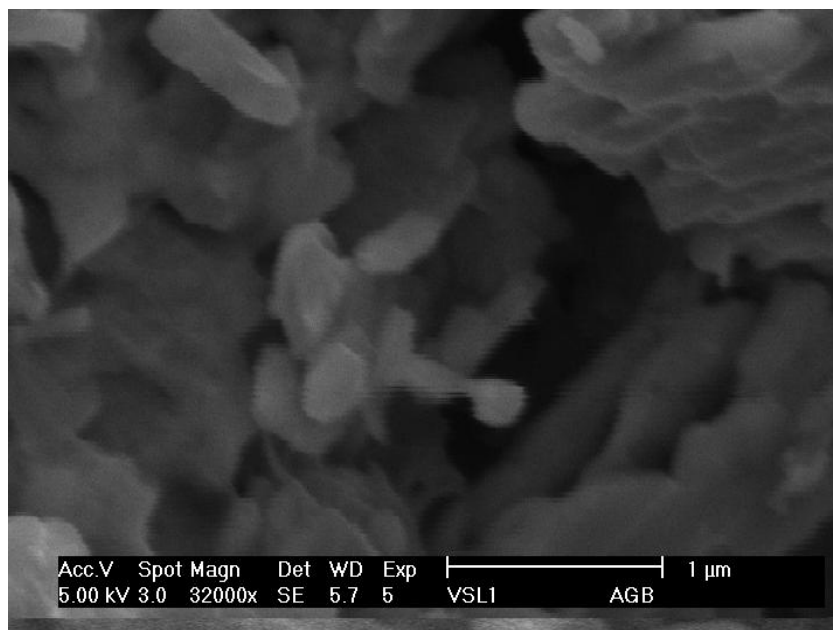


Figura 4.2.4-10. Óxidos de vanadio V-2 a 32000x

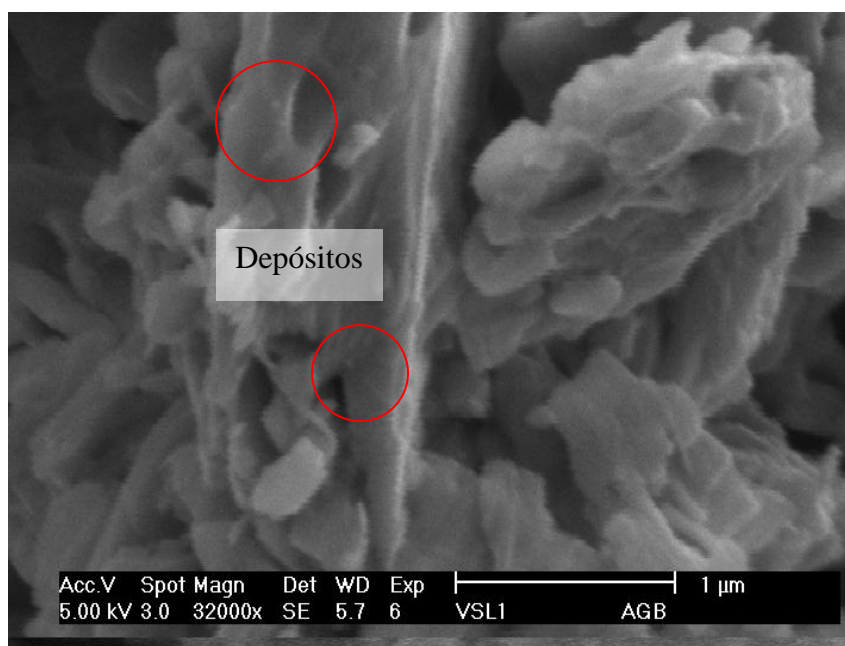


Figura 4.2.4-11. Óxido de vanadio V-2 a 32000x

Para La V-3 al llegar a 4000x amplificaciones se pueden apreciar la disminución general de tamaños de cristales y en la figura 4.2.4-15 en las áreas marcadas con círculos aparecen capas múltiples de láminas en forma escalonada.

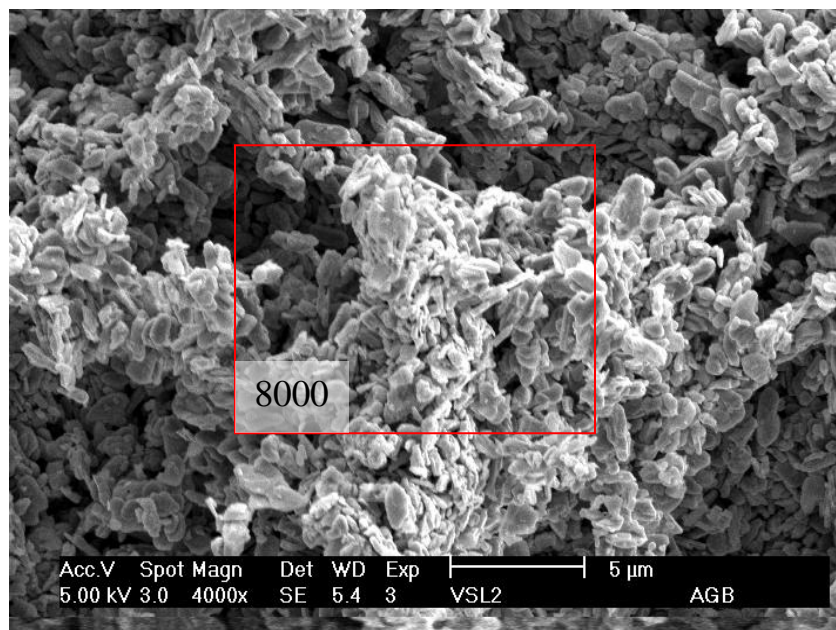


Figura 4.2.4-13. Óxido de vanadio V- 3 a 4000x

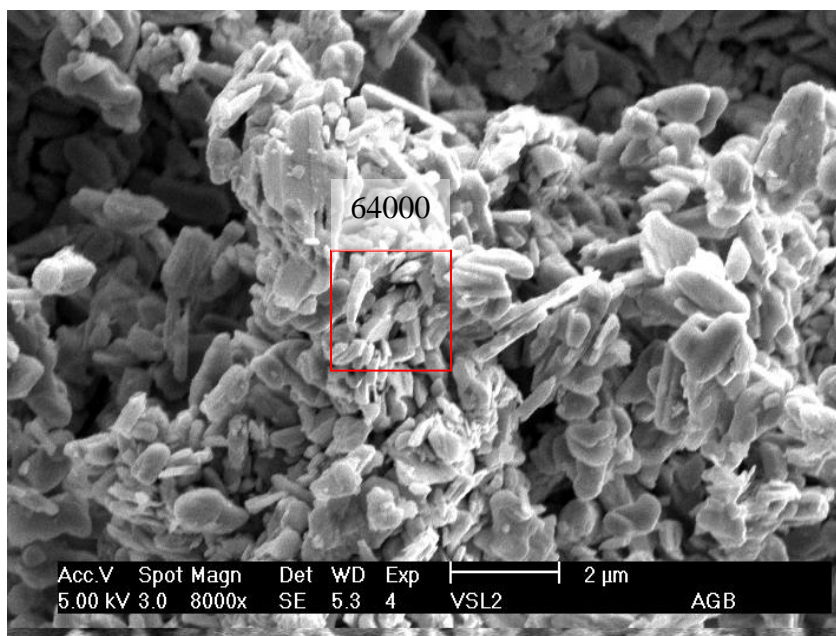


Figura 4.2.4-14. Óxido de vanadio V- 3 a 8000x

En la amplificación de 64000x se observan partículas con varias capas de láminas.

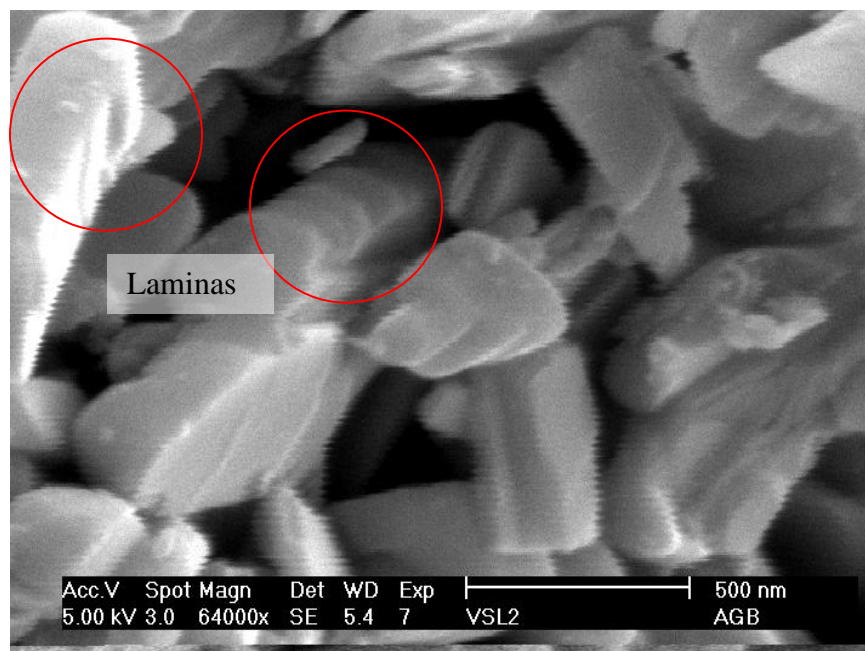


Figura 4.2.4-15. Óxido de vanadio V- 3 a 64000x

La V-4 al realizar acercamientos de 16000x ampliaciones, y mayores, demuestra tener tamaños de partícula menores a 500 nm y en general menores a 1 μm .

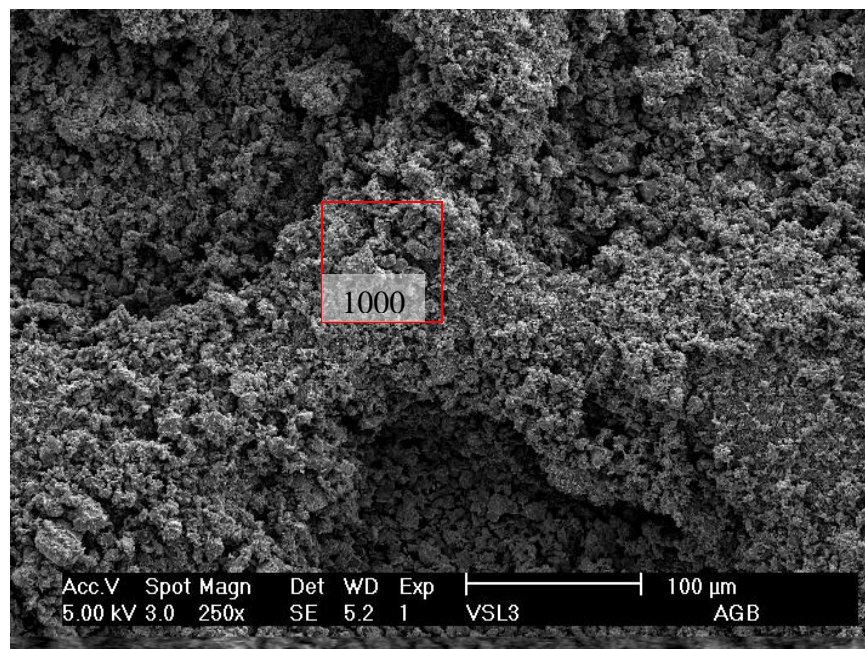


Figura 4.2.4-16. Óxido de vanadio V-4 a 250x

A 1000x ampliaciones se aprecia la porosidad de la muestra.

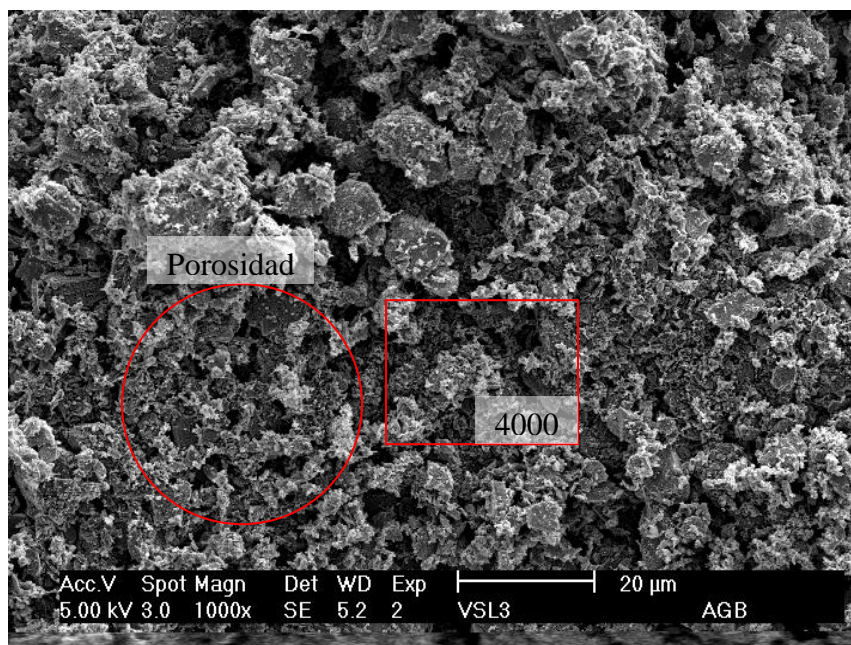


Figura 4.2.4-17. Óxido de vanadio V- 4 a 1000x

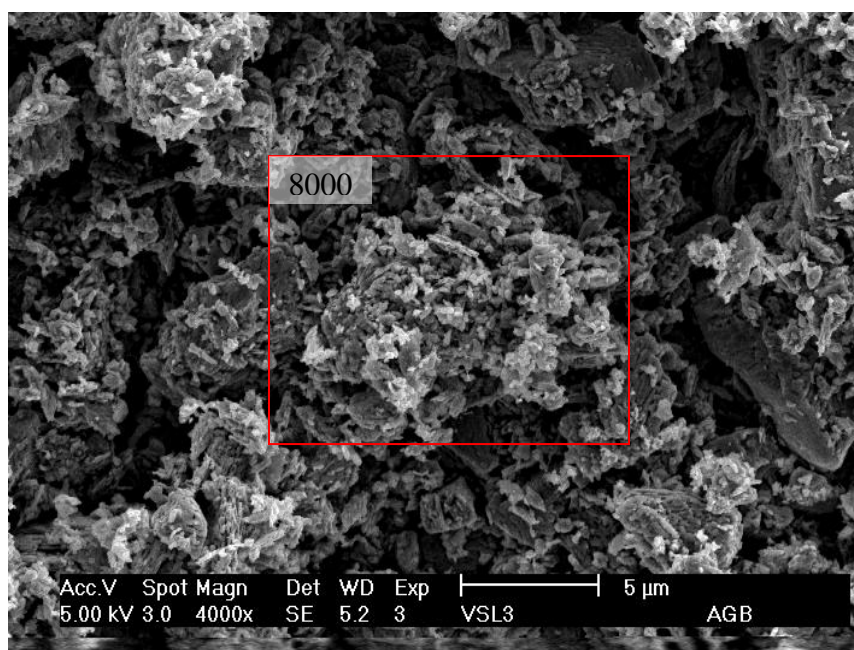


Figura 4.2.4-18. Óxido de vanadio V- 4 a 4000x

Realizando un acercamiento a 16000x se observa que el grano se constituye de cristales con tamaños menores a 0.5 μm .

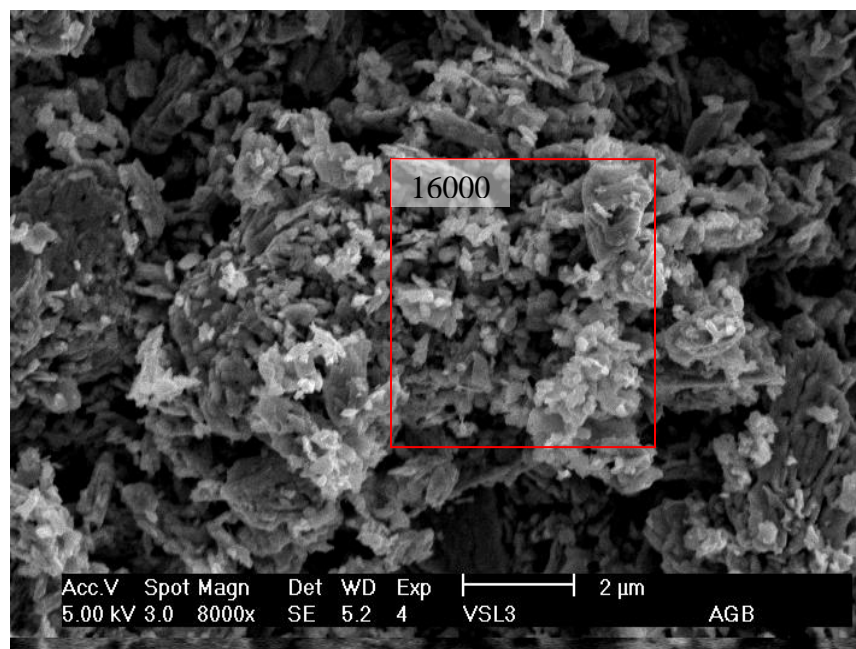


Figura 4.2.4-19. Óxido de vanadio V-4 a 8000x

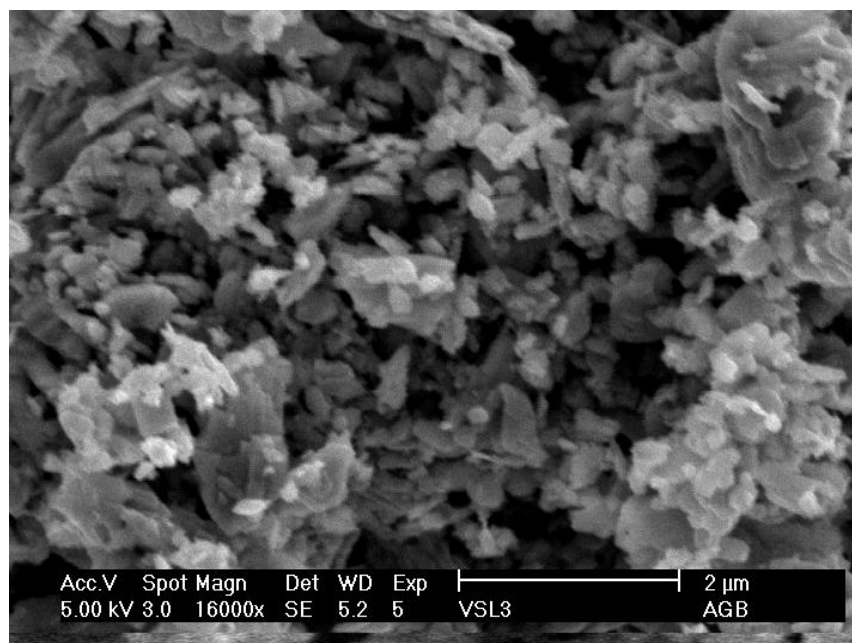


Figura 4.2.4-20. Óxido de vanadio V-4 a 16000x

Cambiando de región se observan granos cúbicos porosos de aproximadamente de 3 μm.

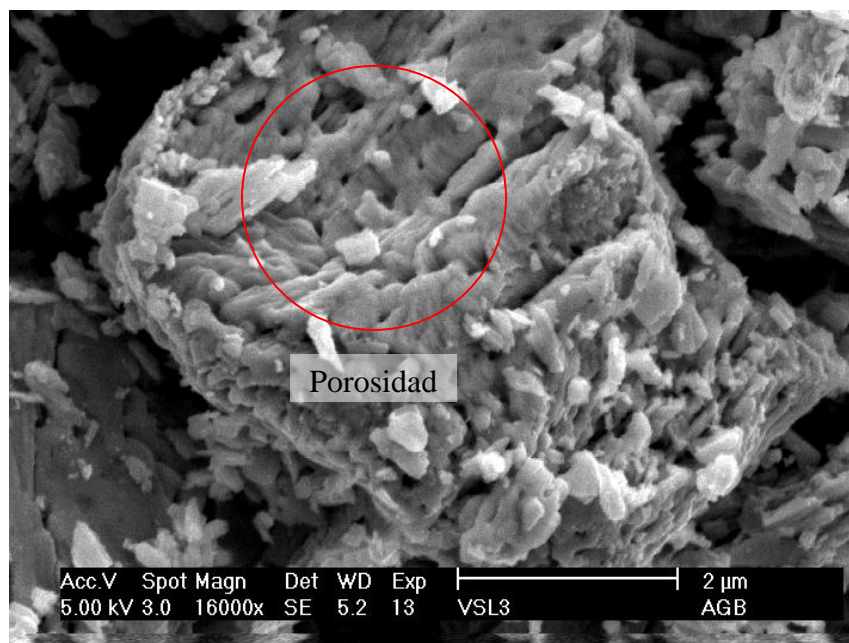


Figura 4.2.4-21. Óxido de vanadio V-4 a 64000x

En el óxido de vanadio V-5 se observa una cantidad considerable de granos de forma alargada con diámetros no mayores a $0.5\ \mu\text{m}$ y longitudes de 1 a hasta $2\ \mu\text{m}$. En algunas regiones se presentan placas con un tamaño de $4 \times 2\ \mu\text{m}$.

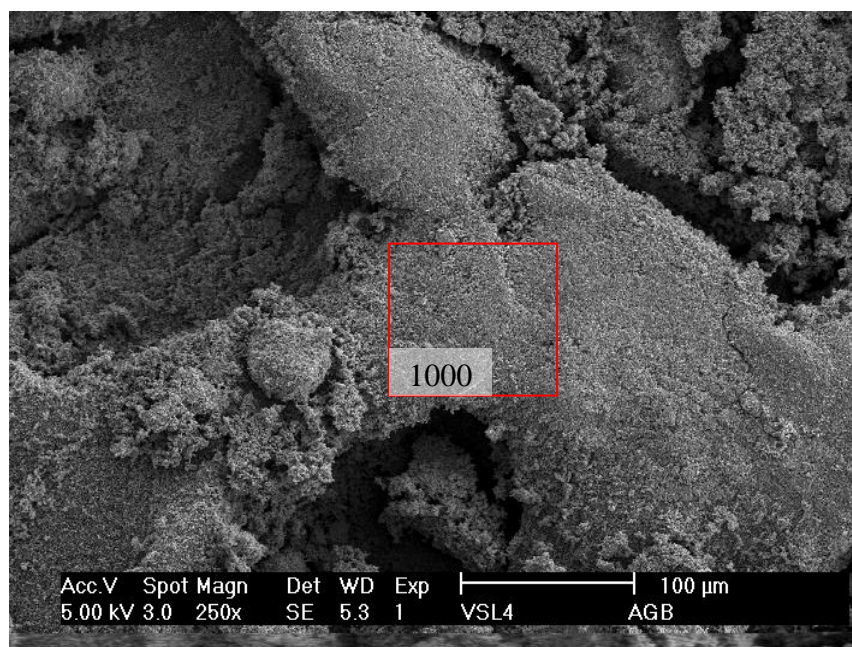


Figura 4.2.4-22. Óxido de vanadio V-5 a 250x

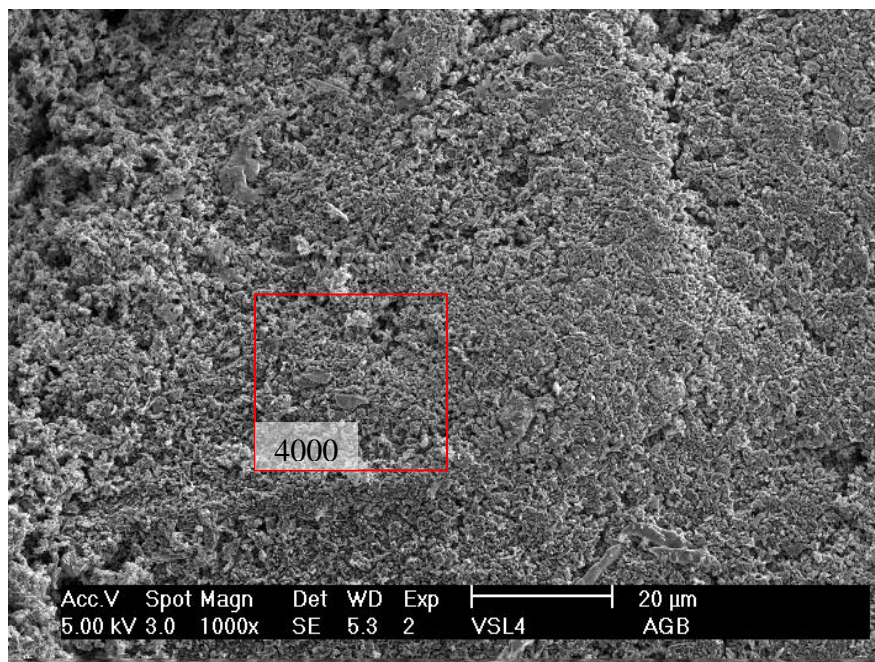


Figura 4.2.4-23. Óxido de vanadio V- 5 a 1000x

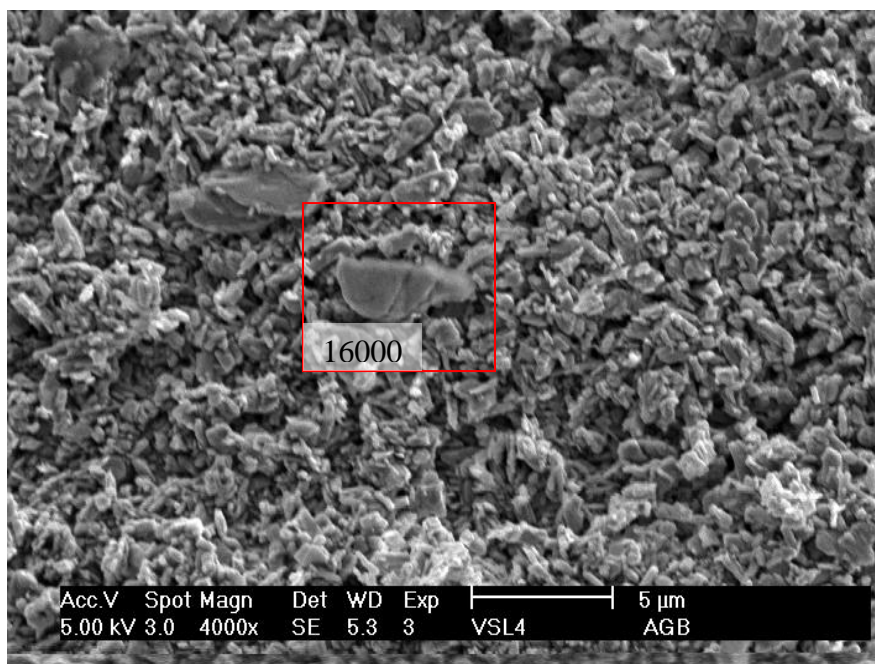


Figura 4.2.4-24. Óxido de vanadio V- 5 a 4000x

En la superficie de esta muestra también se presentan placas en las cuales se presentan de nuevo la característica laminar.

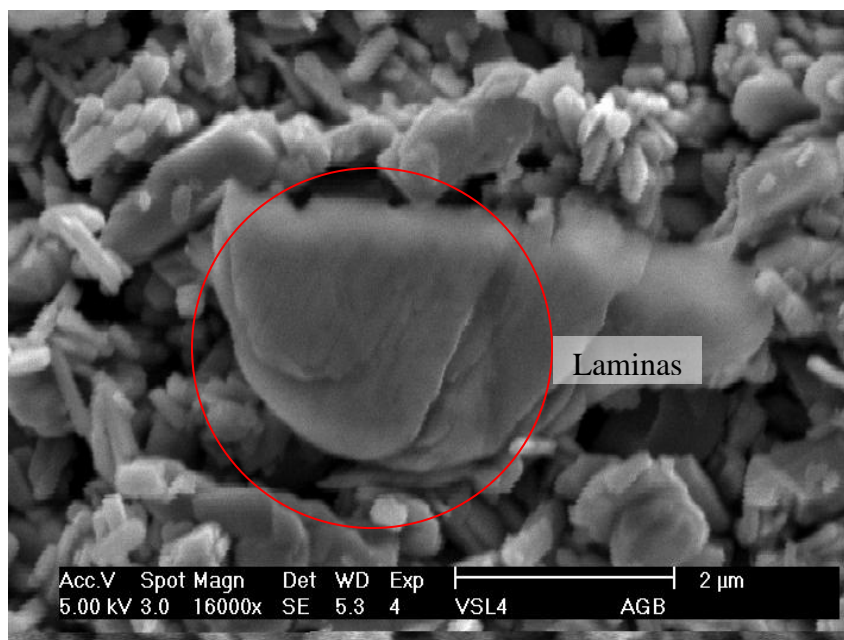


Figura 4.2.4-25. Óxido de vanadio V- 5 a 16000x

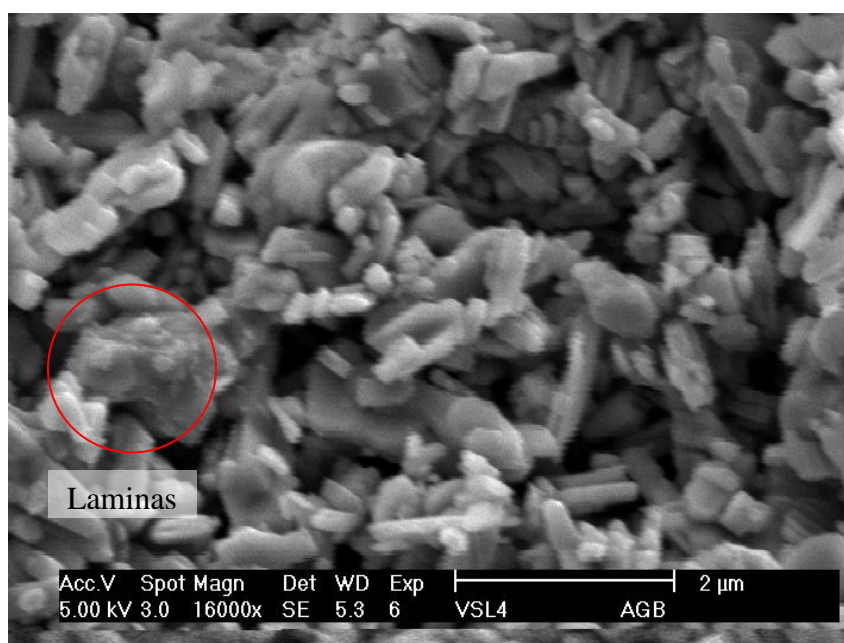


Figura 4.2.4-26. Óxido de vanadio V- 5 a 16000x

4.2.5 - Correlación de las técnicas de caracterización

Se menciona primero la técnica de FT-IR, esto se debe a que esta técnica nos permite conocer los grupos funcionales presentes y en algunos casos se presentan vibraciones particulares del material que se estudie. En el caso del óxido de vanadio estudiado presentará cambios de intensidad de los picos correspondientes a las vibraciones esqueléticas. Comparando los resultados de FT-IR con los difractogramas resultantes de la técnica de DRX se observa una tendencia en los cambios de estructura. Las muestras sujetas a sulfatación mediante $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ poseen una intensidad mayor en los picos correspondientes a las vibraciones esqueléticas en FT-IR pero en DRX los picos correspondientes a la dirección 001 y 110.

En la óxidos de vanadio V-2, Picos de las vibraciones esqueléticas cubren picos de sulfato de amonio y se atribuye el incremento de intensidades a la suma de los picos. Analizando el Difracto grama y comparando con el de la V-1 disminuye el pico correspondiente a la dirección 110 lo contrario al incremento en el espectro de FTIR.

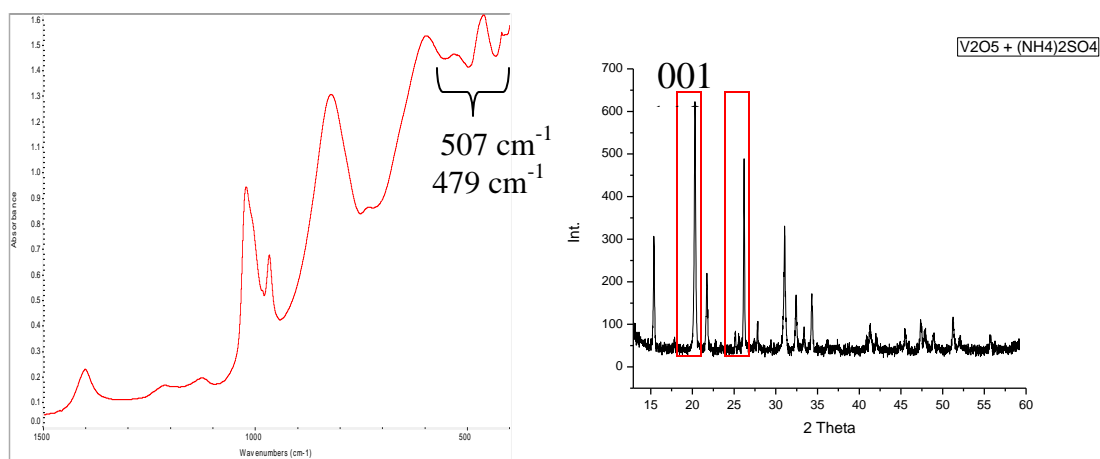


Figura 4.2.5-1 FTIR y DRX del catalizador V-1

A través de la técnica SEM se puede observar que las texturas de la óxidos de vanadio V-2 y V-1 son muy similares lo que apoya la idea de la suma de picos. En el difractograma aparecen picos que no corresponden al óxido de vanadio, se atribuyan a una fase de sulfato de amonio, pero solo uno de los picos corresponde a la fase del

sulfato. Utilizando la técnica EDX acoplada a SEM se determinó la composición la cual consiste de vanadio, oxígeno, azufre y nitrógeno.

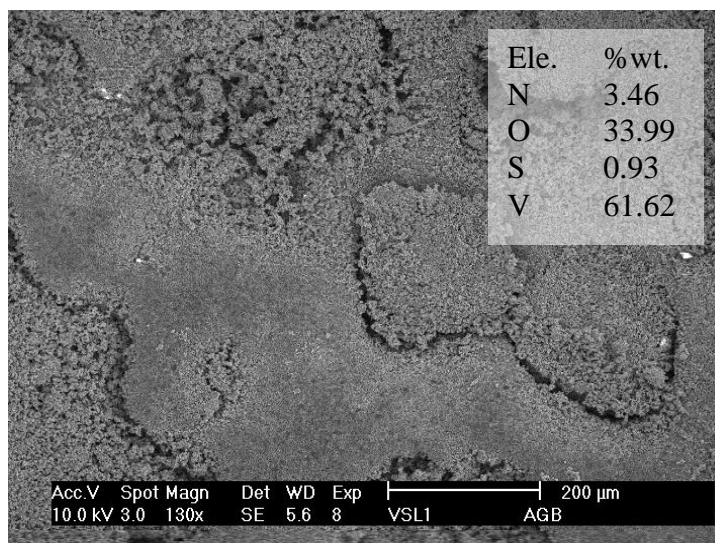


Figura 4.2.5-2. Composición elemental del óxido de vanadio V-2 mediante EDX

La composición elemental y los grupos funcionales determinados mediante FT-IR indican que existen sulfatos en la V-2 los que pueden no ser sulfato de amonio debido a la ausencia de fase en DRX.

La óxidos de vanadio V-3, la cual consiste de óxidos de vanadio de la V-2 calcinada, mediante FT-IR se determino que no posee sulfatos o amoniaco, pero muestra una disminución en intensidad del pico a 507 cm^{-1} pero el pico a 479 cm^{-1} aumenta. De la misma manera en DRX disminuye la intensidad del pico 110, esta relación se atribuye a que el pico a 507 cm^{-1} corresponda a una vibración esquelética fuera de plano y el pico a 479 cm^{-1} a las vibraciones sobre el plano. De acuerdo con la literatura, la óxidos de vanadio tiende a crecer en laminas y se demostró en la técnica SEM donde se encontraron formaciones laminares en los granos. Las características presentadas mediante estas tres técnicas indican que el crecimiento de las laminas se esta llevando sobre el plano de la lamina y la cantidad de ellas apiladas disminuyo.

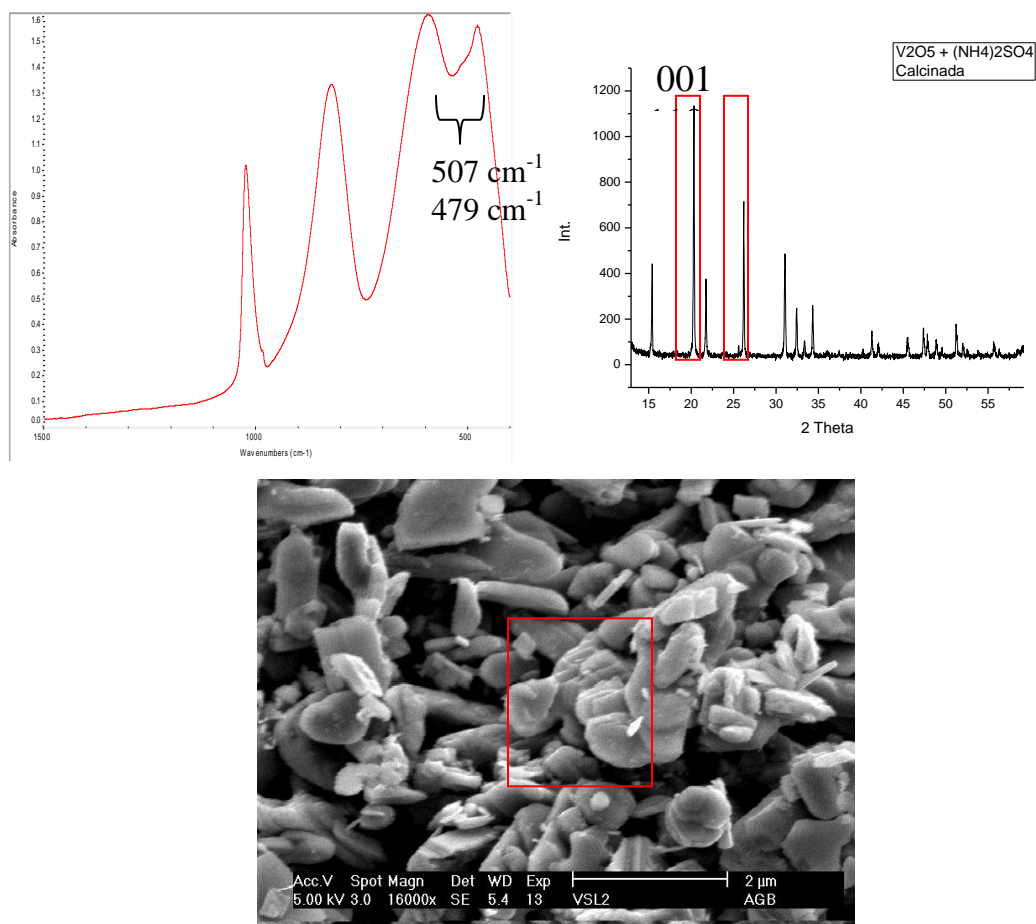


Figura 4.2.5-3. FT-IR, DRX y SEM del óxido de vanadio V-3

El óxido de vanadio V-4 fue preparado agregando el sulfato de amonio al precursor del óxido de vanadio, el cual fue metavanadato de amonio. La calcinación lleva el precursor a la fase de óxidos de vanadio pero elimina el sulfato de amonio como lo demuestra el espectro de IR. El pico a 479 cm^{-1} incrementa su intensidad tal que el pico a 507 cm^{-1} no es visible. Como se mencionó anteriormente los picos que pertenecen a las vibraciones de la estructura cambian de acuerdo con el patrón de DRX.

Aumentan las intensidades de los picos correspondientes al crecimiento fuera del plano de las láminas y disminuyen los crecimientos sobre el plano de la lámina. Utilizando SEM se corrobora lo postulado con DRX y FT-IR. En las micrográficas aparecen menor cantidad de placas, en cambio aparecen mayor cantidad de estructuras rugosas las cuales presentan gran tamaño de partícula y textura porosa.

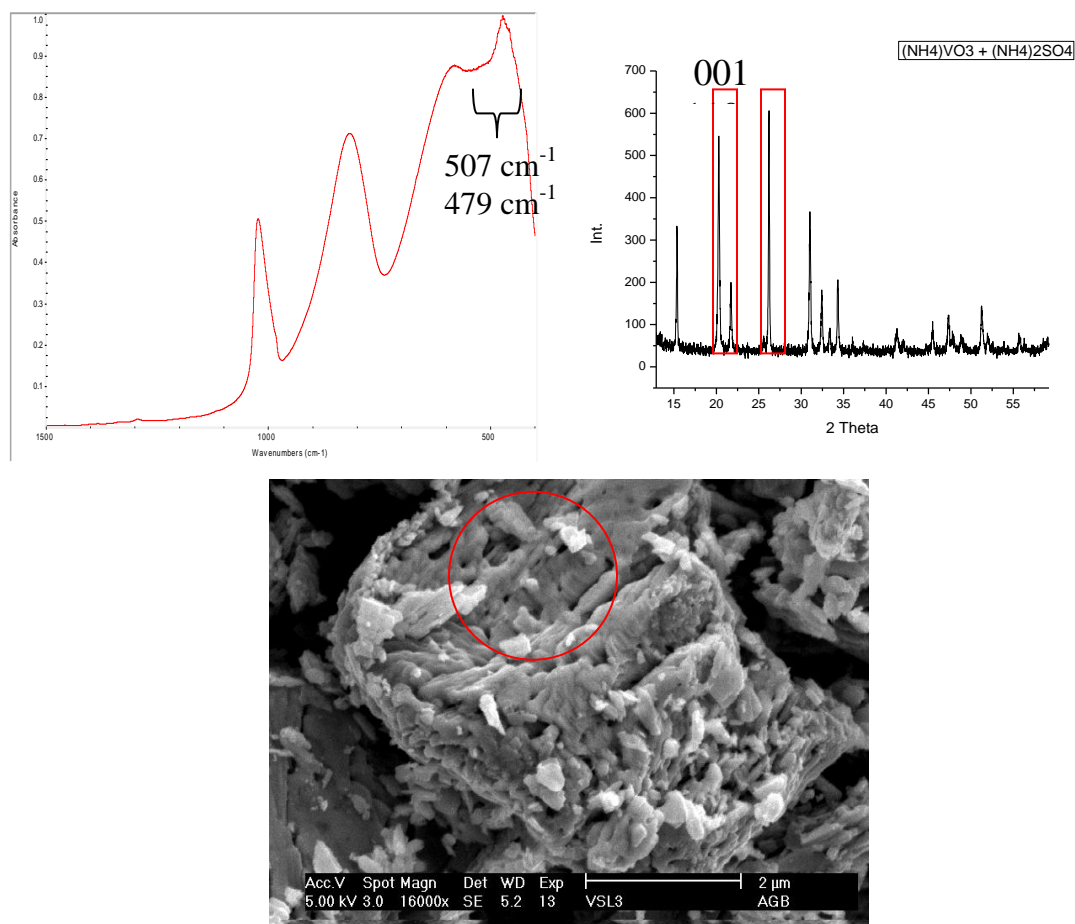


Figura 4.2.5-4. FT-IR, DRX y SEM del óxido de vanadio V-4

La óxidos de vanadio V-5 se preparó impregnando óxidos de vanadio con un precursor de sulfato de vanadilo. Mediante la técnica de FT-IR se determinó que la muestra tenía una mayor concentración de grupos vanadilo y se presentan picos atribuidos a sulfatos lo que indica que no se perdieron los sulfatos durante el proceso de calcinación. Analizando el patrón de DRX se encontraron picos adicionales a los correspondientes al óxido de vanadio, comparando estos con un patrón de difracción de sulfatos de vanadilo, se atribuyen a la presencia de una fase de sulfato de vanadilo.

La técnica de EDX confirma la composición elemental de la muestra la cual contiene vanadio oxígeno y azufre. En las microscopías se encontraron formaciones fuera de lugar en las que aparecen unas placas distintas a las presentes en las muestras anteriores, mediante microanálisis se determinó que existen trazas de aluminio en la muestra las cuales solo aparecen en el microanálisis en el momento de realizarlo sobre la

área específica donde se presenta la formación particular. Una Comparación entre la técnica FT-IR y DRX no es posible con el difractograma que se posee debido a la manera en la que se presenta el patrón, el cual presenta solo un pico prominente y el resto de los picos se ven reducidos en comparación con los patrones de las demás muestras.

La diferencia entre el patrón de la V-5 y el resto de las muestras se atribuye a la diferencia entre los equipos utilizados para realizar el análisis. Para la V-5 se utilizó un difractómetro para películas mientras que el resto de los óxidos de vanadios se realizó en un difractómetro para polvos. Utilizando las observaciones a las muestras anteriores, en el espectro de FT-IR se observa un cambio drástico en el pico a 479 cm^{-1} las cuales se reducen aproximadamente una cuarta parte de la intensidad presentada en la V-1.

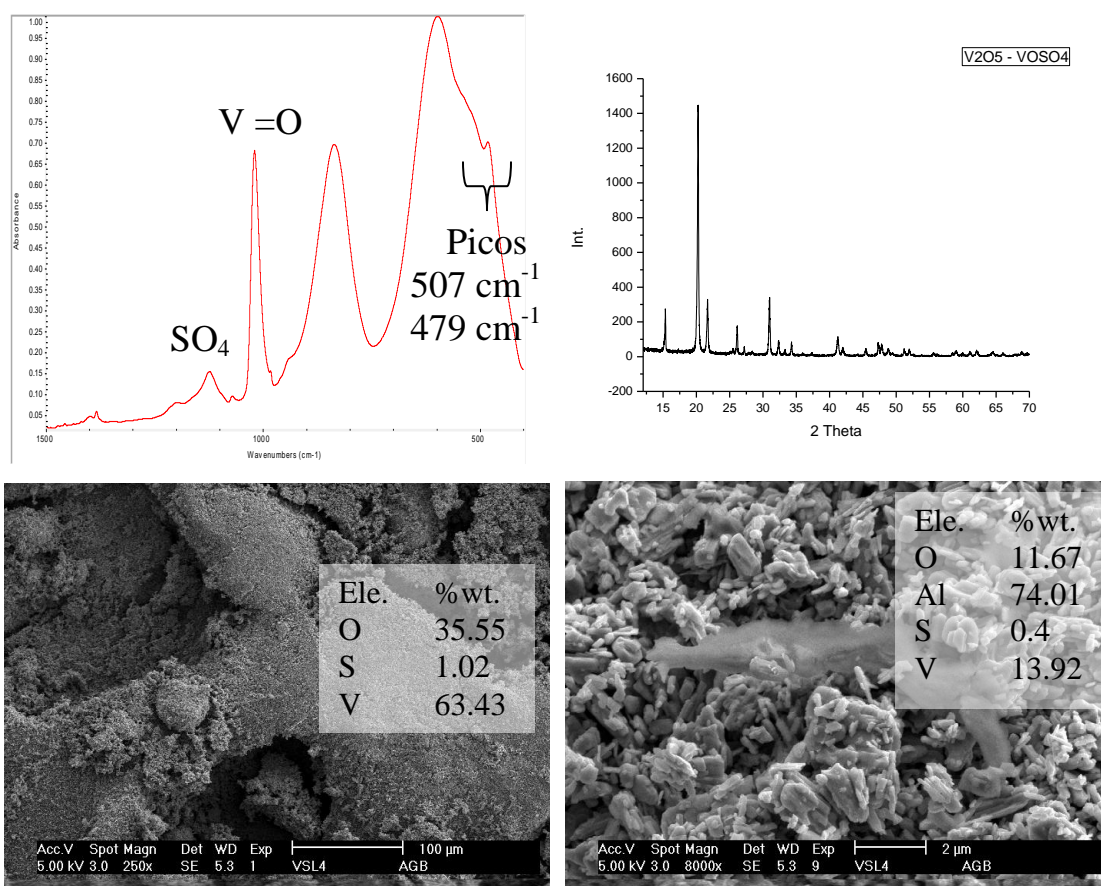


Figura 4.2.5-5. FT-IR, DRX, SEM y EDX del óxido de vanadio V-5

4.2.6 - Evaluación Cinética

Las series de datos producidas por las reacciones se analizaron con una aplicación libre llamado Data Análisis para la evaluación de sistemas de datos experimentales. La regresión se realizó probando parámetros iniciales para un modelo de generación de productos de primer orden. La aplicación utiliza dos métodos de convergencia Newton y McQuardt. Se utilizó en método McQuardt el cual produjo series con R^2 de 0.87 hasta 0.9. El modelo utilizado fue el siguiente:

$$conv. = C_f - \frac{C_f}{e^{kt}} + \frac{C_i}{e^{kt}} \quad (\text{Ecuación 4.2.6 - 1})$$

Donde C_i y C_f son las conversiones iniciales y finales respectivamente, t es el tiempo y k es una constante. En la fig. 4.2.5-1, se muestran las curvas de la cinética de la transesterificación del aceite de canola sobre el catalizador V-1 en función de la masa del catalizador. Se observa que para cada masa de catalizador empleado un incremento en la conversión durante los primeros 20 min. de reacción no obstante, solo para 10 mg de catalizador se encontró que existe una cuasi lineal lo que indica que no presentan efectos difusionales en el sistema ternario.

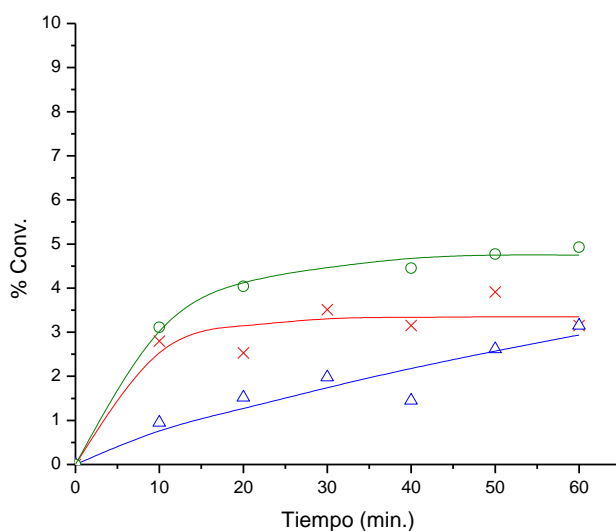


Figura 4.2.6-1 Evaluación del catalizador V-1

△ - 10mg, × - 50mg, ○ - 100mg

En la evaluación del catalizador V-2 (fig.4.2.5-2), se observa que para la masa de catalizador de 10 mg empleada, el comportamiento de la reacción no es lineal durante los 60 min de reacción, lo que implica que a bajas masas de catalizador se manifiestan efectos difusionales en el sistema ternario. En cambio al aumentar la masa de catalizador a 50 mg la reacción presenta una mayor actividad aunque también no es lineal su comportamiento pero al incrementar a 100 mg la actividad nuevamente decrece lo cual se atribuye a que no hubo una buena dispersión del catalizador en la emulsión de aceite/metanol y a mayor masa de catalizador además puede presentarse la formación de aglomerados lo cual impide una buena transferencia de masa.

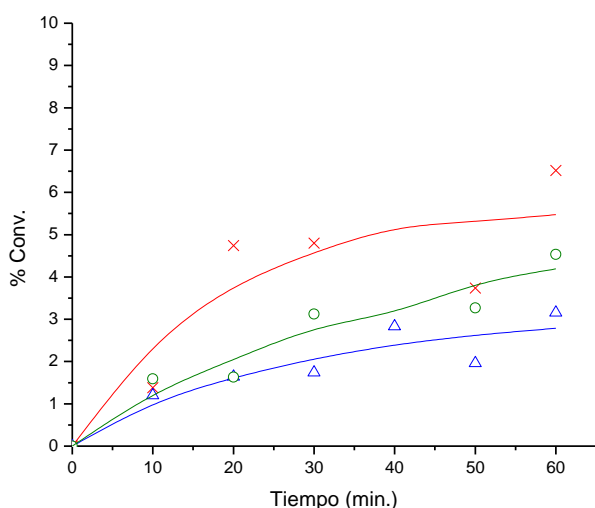


Figura 4.2.6-2 Evaluación del catalizador V-2
 Δ - 10mg, x - 50mg, ○ - 100mg

En el caso de emplear el catalizador V-5, Figura 4.2.6-3, se presentó un comportamiento con tendencia lineal para las masas de 10 y 50mg de catalizador empleadas, lo que evidencia que disminuyen los efectos difusionales dando lugar a una mejor transferencia de masa entre las tres fases. No obstante, al emplear 100 mg de catalizador nuevamente se presenta la formación de aglomerados.

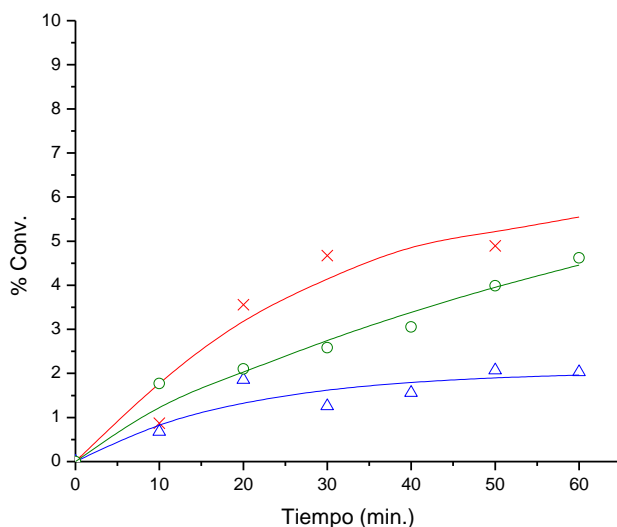


Figura 4.2.6-3 Evaluación del catalizador V-5
 Δ - 10mg, x - 50mg, ○ - 100mg

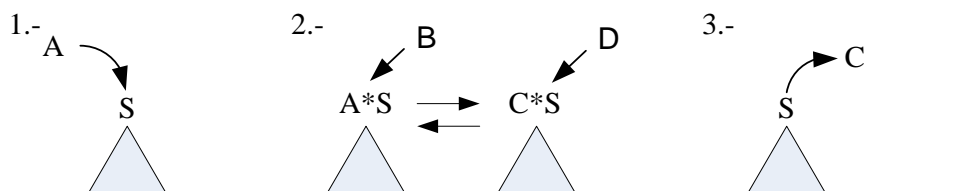


Figura 4.2.6-3 Esquema de las etapas de reacción.

A = adsorbatos, S = sitio activo, B = Metanol, C = ésters metílicos, D = Gliceridos

En la figura 4.2.6-3 se describen las etapas que sigue la reacción de transesterificación la cual ajusta al modelo Eley - Rideal. Durante la primera etapa se lleva a cabo la cinética de adsorción en la superficie del catalizador, la cual se representa con el modelo cinético siguiente:

$$r_a = k_a \left(A S_0 - \frac{S_A}{K_{EA}} \right) \quad \text{(Ecuación 4.2.6 - 2) [34]}$$

En la segunda etapa los reactantes y productos alcanzan el estado de equilibrio de la reacción en la que una especie A se encuentra adsorbida y reacciona reversiblemente a productos C los cuales son los ésteres metílicos y D son especies de glicéridos con dos o menos cadenas de ácidos grasos en su estructura.

El modelo cinético que representa la reacción de transesterificación esta dado por la ecuación 4.2.6-3, considerando que durante las tres etapas de la reacción las constantes k_n aproximadamente tienen un mismo valor.

$$-r = k_1[S_A][B] - k_2 S_C D \quad (\text{Ecuación 4.2.6 - 3}) [33]$$

La última etapa de reacción tiene lugar la desorción de productos y la reacción se rige por el mismo modelo cinético que la etapa de adsorción, ecuación 4.2.6-2.

$$r_D = k_D \left(C S_0 - \frac{S_C}{K_{ED}} \right) \quad (\text{Ecuación 4.2.6 - 4}) [34]$$

De manera similar a como se llevo acabo el desarrollo del modelo cinético se realizaron una serie de suposiciones para llegar a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} -r &= K A \\ K &= k_1 K_A S_A \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 4.2.6 - 5})$$

Para deducir a la ecuación 4.2.6-5 se realizaron las siguientes suposiciones:

1. Las tres reacciones sucesivas de los ácidos grasos se llevan acabo a velocidades similares por lo que se pueden representar por un solo modelo cinético.
2. La reacción superficial es la etapa que rige.
3. Los ésteres metílicos poseen una pobre adsorción sobre la superficie del catalizador por lo que se puede despreciar.
4. Parte de los productos es el glicerol el cual no es miscible con los reactivos por lo que se considera que la reacción es prácticamente irreversible.

Utilizando las curvas ajustadas en las figuras 4.2.6-1, 2 y 3 se calculó su velocidad de reacción para determinar su orden de acuerdo al método grafico descrito en el libro [33]. Todas las reacciones al graficar velocidad contra concentración de triglicéridos muestran un comportamiento lineal lo que indica un comportamiento de primer orden.

Para el catalizador V-1 su velocidades, representadas en la figura 4.2.6-4, al disminuir la concentración de triglicérido disminuye lentamente para la reacción con 10 mg de catalizador mientras que las reacciones con 50 y 100 mg de catalizador reducen su velocidad rápidamente. Se calcularon las pseudo constantes de velocidad las cuales son $8.75E^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la recta de 10 mg, 0.30 y $.17 \text{ min}^{-1}$ para las rectas de 50 y 100 mg respectivamente.

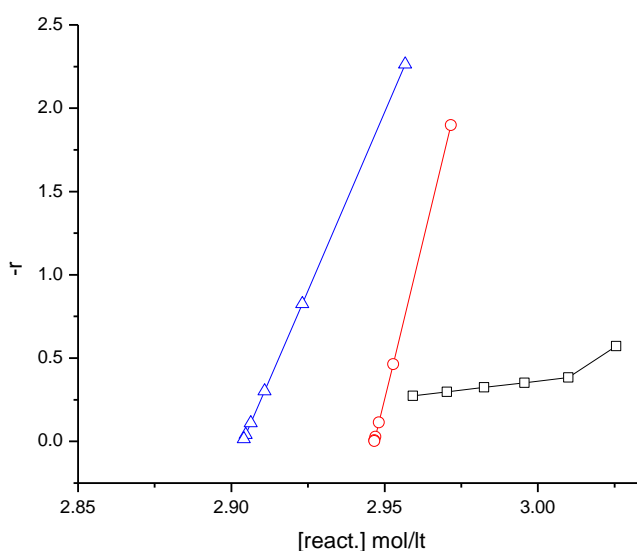


Figura 4.2.6-4 Ajuste a un modelo de primer orden V-1

□ - 10 mg, ○ - 50 mg, Δ - 100 mg

Para el catalizador V-2, figura 4.2.6-5, las velocidades disminuyen a menor grado que las del V-1 y alcanzan mayores conversiones. Sus pseudo constantes son 0.39, 0.73 y 0.02 min^{-1} para 10, 50 y 100 mg respectivamente. Las tres rectas de la grafica presentan inflexiones a mayor concentración, esto se atribuye a algún cambio en las condiciones de reacción posiblemente una diferencia de temperatura modificando la constante de

reacción o un cambio de régimen difusional lo que altera la constante de equilibrio de adsorción.

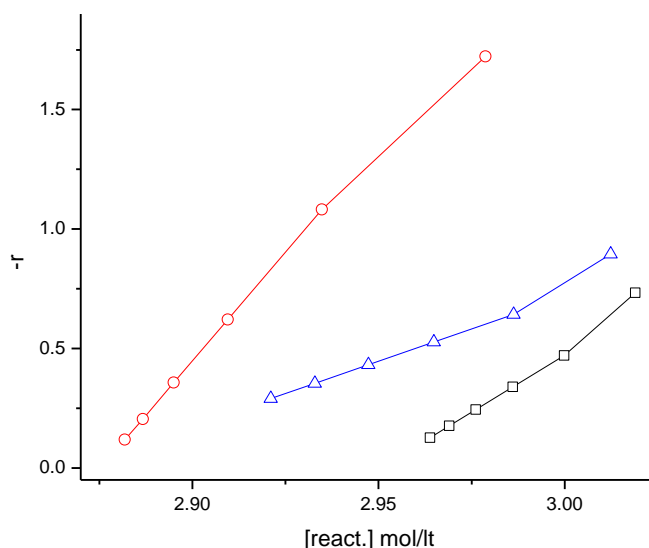


Figura 4.2.6-5 Ajuste a un modelo de primer orden V-2
 □ - 10mg, ○ - 50mg, Δ - 100mg

Para el catalizador V-5 las constantes calculadas son 0.07, 0.05 y 0.01 min^{-1} respectivamente. De manera similar al V-2, las velocidades presentan una inflexión aproximadamente a las mismas concentraciones, esto nos indica que la modificación de la pseudo constante se debe a temperatura y no a un cambio de régimen difusional debido a que los dos catalizadores poseen propiedades texturales distintas como se demostró en la sección 4.2.5.

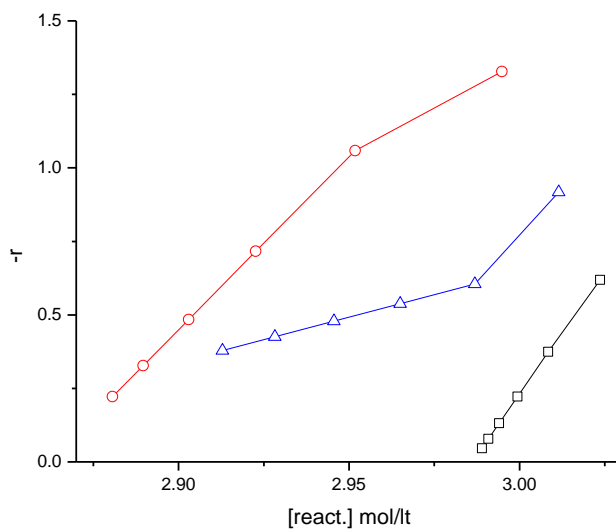


Figura 4.2.6-6 Ajuste a un modelo de primer orden V-5
 □ - 10mg, ○ - 50mg, Δ - 100mg

Conclusiones

- Se sintetizaron y se caracterizaron los siguientes óxidos ZnO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, MoO₃ y WO₃ . Se encontró que el óxido de vanadio presentó la mayor actividad en la transesterificación.
- El sulfato de vanadilo resultó el mejor compuesto para la sulfatación del óxido de vanadio el cual presentó estabilidad a las temperaturas de calcinación utilizadas. El uso de (NH₄)₂SO₄ no es adecuado para la sulfatación debido a su degradación a temperaturas de 280 °C. No se logró una sulfatación mediante la síntesis utilizando ácido sulfúrico.
- La introducción de grupos sulfatos afecta los crecimientos preferenciales del óxido de vanadio, esto afecta directamente su morfología y reduce su área superficial.
- Los grupos sulfato del catalizador de óxido de vanadio sulfatado con sulfato de amonio se enlazan de forma monodentada, bidentada y puenteada al vanadio. En cambio para el óxido de vanadio impregnado con sulfato de vanadilo no mostró más que la banda del grupo sulfato y un incremento en la intensidad de la banda del grupo vanadilo.
- La conversión aumenta al incrementar la masa de catalizador utilizada en la reacción. Gráficamente se determinó el orden y velocidades de la reacción la cual depende linealmente de la concertación de ácidos grasos.
- El catalizador no es efectivo para la transesterificación del aceite

Recomendaciones

- Debido a la baja conversión que se obtuvo con los catalizadores de óxido de vanadio se recomienda el uso de soporte para compensar la baja área superficial del óxido de vanadio.
- El óxido de vanadio comúnmente se utiliza en reacciones de oxidación para la cual existe literatura que reporta buenos resultados por lo que posiblemente los catalizadores sintetizados podrían utilizarse en otras reacciones.
- Para obtener una mejor sulfatación y posiblemente no afectar el área superficial del óxido de vanadio podría utilizarse una técnica distinta a la impregnación utilizando un precursor distinto de sulfato de vanadilo
- Se sugiere evaluar los catalizadores sintetizados en un reactor adecuado con el fin de encontrar una mayor conversión en la transesterificación.

Referencias Bibliográficas

1. Foil A. Miller, Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra,
2. Bert M. Weckhuysen, Daphne E. Keller, *Catalysis Today* 78 (2003) 25–46.
3. Richard D. O'Brien, Oils Formulating and Processing, 2004 CRC Press LLC
4. Rajabathar Jothiramalingam and Ming Kuang Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6162–6172
5. Ulf Schuchardta, Ricardo Serchelia, and Rogério Matheus Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998
6. Martino Di Serio, Riccardo Tesser, Lu Pengmei, and Elio Santacesaria, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 207–217.
7. UNEP Report, Assessing Biofuels 2009, www.unep.org
8. Palligarnai T. Vasudevan and Michael Briggs, *J Ind Microbiol Biotechnol* (2008) 35:421–430
9. Ayato Kawashima, Koh Matsubara, Katsuhisa Honda, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439–3443
10. James Clark and Duncan MacQuarrie, Handbook of Green Chemistry and Technology, 2002 Blackwell Science LTD
11. Nezihe Azcan, Aysegul Danisman, *Fuel* Volume 87, Issues 10-11, August 2008, Pages 1781-1788.
12. G. Perin, G. A' Ivaro, E. Westphal, L.H. Viana, R.G. Jacob, E.J. Lenardaño, M.G.M. D'Oca, *Fuel*, Volume 87, Issue 12, September 2008, Pages 2838-2841.
13. Yuangang Zu, Su Zhang, Yujie Fu Wei Liu, Zhiguo Liu Meng Luo , Thomas Efferth, *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 3, February 2010, Pages 931-936
14. Nicholas E., Leadbeater T., Lauren M. Stencel, *Energy Fuels*, 2006, 20 (5), pp 2281–2283.

15. Nicholas E. Leadbeater, T. Michael Barnard, Lauren M. Stencel, *Energy Fuels*, 2008, 22 (3), pp 2005–2008
16. Pietro Tundo, Alvise Perosa, Fulvio Zecchini, Methods and Reagents for Green Chemistry, 2007 John Wiley & Sons
17. Lidia Nikolayevna Protasova, Development of advanced mesostructured catalytic coatings on different substrates for fine chemical synthesis, ISBN 978-90-386-2409-9
18. Leo D. Frederickson, Jr., Donald M. Housen, *Analytical Chemistry* vol. 35, no. 7, June 1963.
19. LIU Bing-guo, PENG Jin-hui, WAN Run-dong, ZHANG Li-bo, GUO Sheng-hui, ZHANG Shi-ming, *Trans Nonferrous Met. Soc. China* 21(2011) 673-678
20. J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 3-22
21. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganica and Coordination Compunds, Wiley-Interscience 1986
22. Liqiang Mai, Bin Hu, Wen Chen, Yanyuan Qi, Changshi Lao, Rusen Yang, Ying Dai and Zhong Lin Wang, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3712–3716
23. M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. Füglein, and G. Müller, *Chem. Mater.* 1998, 10, 304-310
24. Jerzy Haber, *Catalysis Today* 142 (2009) 100–113
25. Masoud Zabeti, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 770–777
26. B. Delfort, D. Le Penec, C. Lendresse, United State patent 7,151,187 B2 (2006).
27. M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli, E. Santacesaria, *Applied Catalysis A: General* 320 (2007) 1–7
28. J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61–66.
29. S. Ramu, N. Lingaiah, B.L.A. Prabhavathi Devi, R.B.N. Prasad, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, *Applied Catalysis A: General* 276 (2004) 163–168.
30. J. Kaita, T. Mimura, N. Fukuoka, Y. Hattori, United State Patent 6,407,269 B2 (2002).
31. G. Knothe, *American Society of Agricultural Engineers* 2001 Vol. 44(2): 193-200

32. Shuli Yan, Manhoe Kim, Steve O. Salley, John Wilson, and K. Y. Simon Ng,
Reaction Kinetics of Soybean Oil Transesterification at High Temperature, Present at
AIChE Meeting Nov. 16, 2008
33. Margaret Robson Wright, An Introduction to Chemical Kinetics, 2004 John Wiley &
Sons, Ltd
34. H. Scott Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall 2005 4th
edition