

**SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA POR EL METODO DE  
COPRECIPITACION PARA ENSAYOS EN REACCION DE  
TRANSESTERIFICACION.**

**JONATTAN SMITH GONZALEZ GUERRA**



**PROGRAMA DE QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA  
MONTERÍA, 2020**

**SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA POR EL METODO DE  
COPRECIPITACION PARA ENSAYOS EN REACCION DE  
TRANSESTERIFICACION.**

**JONATTAN SMITH GONZALEZ GUERRA**

**Director: MARIO BARRERA VARGAS**

M. Sc, PhD

**Director Asociado: ARCADIO ALMANZA BARCASNEGRA**

M. Sc



**PROGRAMA DE QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

**Montería, 2020**

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCION .....</b>	<b>10</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 Objetivo general.....	13
2.2 Objetivos específicos .....	13
<b>3. ANTECEDENTE Y ESTADO ACTUAL .....</b>	<b>14</b>
<b>4. MARCO TEORICO .....</b>	<b>15</b>
4.1 Generalidades sobre el biodiesel.....	15
4.1.1 Desarrollo histórico del biodiesel.....	16
4.1.2 ETAPAS DE PRODUCCIÓN DEL BODIESEL .....	17
4.1.2.1 Transesterificación.....	17
4.1.2.1.1 Principios químicos de la reacción de transesterificación .....	18
4.1.3 Catálisis homogénea.....	20
4.1.3.1 Catálisis básica.....	20
4.1.3.2 Catálisis ácida.....	22
4.1.4 Catálisis heterogénea.....	23
4.1.4.1 Mecanismo de transesterificación básica heterogénea .....	24
4.2 HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDLs).....	<b>26</b>
4.2.1 Características y propiedades .....	27
4.2.2 Óxidos Mixtos.....	29
4.2.3 Aplicaciones de la hidrotalcita .....	29
4.2.4 Métodos de preparación de las hidrotalcitas .....	30
<b>4.2.4.1</b> Método de coprecipitación.....	30
4.2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	32

4.2.5.1	Difracción de rayos (DRX) .....	32
4.2.5.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	32
4.2.5.3	Microscopia electrónica de transmisión (TEM). .....	32
4.2.5.4	Espectrofotometría de absorción atómica (AAB) .....	33
4.2.5.5	Adsorción física de gases .....	33
4.2.5.6	Espectroscopia infrarroja (ei) .....	33
<b>5.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>34</b>
5.1	SÍNTESIS DEL MATERIAL .....	34
5.1.1	Procedimiento .....	35
5.2	FUNCIONALIZACIÓN DEL CATALIZADOR CON CA (OH) <sub>2</sub> 30%.....	36
5.3	ACTIVACIÓN TÉRMICA DEL MATERIAL TIPO HIDROTALCITA.....	38
5.4	CARACTERIZACIÓN DEL LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA.....	39
5.4.1	4.5.1 Análisis térmicos .....	39
5.4.2	Fisisorción de N <sub>2</sub> 77K .....	39
5.5	ENSAYO CATALÍTICO DE LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN .....	40
5.6	CÁLCULO DE LA DENSIDAD: UN MÉTODO FÍSICO PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL.....	42
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION .....</b>	<b>43</b>
6.1	ANÁLISIS TÉRMOGRAVIMÉTRICO .....	43
6.1.1	ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LOS MATERIALES TIPO HIDROTALCITA (HTC-01-N Y HTC-02-F). .....	44
6.2	FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	50

<b>6.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE UN ACEITE COMERCIAL .....</b>	<b>54</b>
6.3.1 Transesterificación de aceite comercial con metanol .....	54
6.3.2 Efecto de la concentración del catalizador en la reacción de transesterificación. ....	55
6.3.3 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE DENSIDAD DEL PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN .....	57
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>8. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>63</b>
<b>9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>64</b>

## LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1: REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	18
FIGURA 2: ETAPAS DE LA REACCIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN.....	19
FIGURA 3 : MECANISMO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CATÁLISIS BÁSICA PARA LOS TRIGLICÉRIDOS. ....	20
FIGURA 4: REACCIONES DE SAPONIFICACIÓN Y NEUTRALIZACIÓN.....	21
FIGURA 5: MECANISMO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CATÁLISIS ÁCIDA.....	23
FIGURA 6: MECANISMO LANGMUIR-HINSHLWOOD (LH) PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS CON ALCOHOL (G. CASTELLAR ORTEGA, 2014).....	25
FIGURA 7: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS CATIONICAS Y ARCILLAS ANIONICAS .....	27
FIGURA 8: MONTAJE DE LA CO-PRECIPITACIÓN A BAJA SOBRESATURACIÓN A PH CONSTANTE. ....	36
FIGURA 9: MONTAJE DE LA FUNCIONALIZACIÓN DEL CATALIZADOR CON CA(OH)2 30%.....	37
FIGURA 10: RAMPA DE CALENTAMIENTO PARA LA FORMACIÓN DE LOS ÓXIDOS MIXTOS. ....	38
FIGURA 11: MONTAJE EMPLEADO PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	41
FIGURA 12: SEPARACIÓN DEL BIODIESEL Y EL SUBPRODUCTO DE GLICERINA.....	42
FIGURA 13: TERMOGRAMA – MS (HTC-01-N) .....	44
FIGURA 14: TERMOGRAMA – MS (HTC-02-F).....	45
FIGURA 15: CURVA DE CALOR EMITIDO O ADSORBIDO (DSC) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DEL HTC-01-N .....	49

FIGURA 16: CURVA DE CALOR EMITIDO O ADSORBIDO (DSC) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DEL HTC-02-F .....	49
FIGURA 17: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA FISISORCIÓN DE NITRÓGENO DE LA MUESTRA HTC-01-N .....	50
FIGURA 18: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA FISISORCIÓN DE NITRÓGENO DE LA MUESTRA HTC-03-C .....	51
FIGURA 19 : ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA FISISORCIÓN DE NITRÓGENO DE LA MUESTRA HTC-02-F.....	51
FIGURA 20: RENDIMIENTO DE CONVERSIÓN DEL CATALIZADOR HTC-01-N .....	55
FIGURA 21: RENDIMIENTO DE CONVERSIÓN DEL CATALIZADOR HTC-02-F	56
FIGURA 22: RENDIMIENTO DE CONVERSIÓN DEL CATALIZADOR HTC-03-C .....	56

### **LISTA DE TABLAS**

TABLA 1: PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL BIODIESEL DE PALMA .....	15
TABLA 2. REACTIVOS USADOS EN LA SÍNTESIS DE LAS HDT. ....	39
TABLA 3: NOMENCLATURA EMPLEADA PARA LOS MATERIALES PREPARADOS .....	40
TABLA 4: DATOS DE LA PÉRDIDA DE PESO DE LOS HDL .....	46
TABLA 5: ÁREA SUPERFICIAL, DIÁMETROS Y VOLÚMENES DE PORO .....	52
TABLA 6: CONDICIONES DE OPERACIÓN EMPLEADAS EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	55
TABLA 7: RESULTADO FISICOQUÍMICO DE DENSIDAD DEL PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL HTC-01-N.....	58
TABLA 8: RESULTADO FISICOQUÍMICO DE DENSIDAD DEL PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL HTC-02-F .....	58
TABLA 9: RESULTADO FISICOQUÍMICO DE DENSIDAD DEL PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL HTC-03-C.....	59

## RESUMEN

El biodiesel es un combustible renovable proveniente de aceites vegetales o grasas de origen animal, que puede ser usado total o parcialmente para reemplazar el combustible diesel de los motores de ignición sin requerir una modificación sustancial de los mismos. Tradicionalmente el biodiesel es obtenido mediante una transesterificación de aceites o grasas, haciendo reaccionar un alcohol de cadena corta (usualmente metanol o etanol), en presencia de un catalizador, usualmente NaOH o KOH, obteniéndose rendimientos relativamente buenos, no obstante, el producto final requiere un largo proceso de lavado adicional. Debido a lo anterior se ha venido estudiando la viabilidad de los materiales tipo hidrotalcita y su potencial como catalizadores sólidos para ser empleados en la transesterificación para obtener biodiesel por vía catálisis heterogénea y con ello suprimir los altos costos y extensos tiempos de producción.

En el presente trabajo se sintetizó materiales tipo hidrotalcita (Mg/Zn/Al) con una relación molar entre cationes divalente y trivalente igual a 3, y una relación molar entre los cationes divalentes igual a 2. La síntesis de los materiales se realizó mediante el método de coprecipitación a baja sobresaturación a pH constante.

Posteriormente una porción del material se impregnó con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 30 %. La muestra impregnada fue calcinada a 500 °C con el fin de originar los óxidos mixtos respectivos que le otorgan las propiedades básicas al catalizador. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante termogravimetría acoplada a masas demostrándose la formación del material tipo hidrotalcita mostrándose pérdidas de naturaleza endotérmica en el intervalo de 25-250°C asociada a deshidratación cristalina e interlaminar y entre 250-580°C debida a las deshidroxilaciones de las láminas, así como a la descomposición de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  de la región interlaminar, este comportamiento es observado para los catalizadores HTC-01-N Y HTC-02-F y

fisorción de nitrógeno, obteniéndose propiedades texturales interesantes de los catalizadores HTC-01-N, HTC-02-F Y HTC-03-C como el diámetro de poro, con un resultado promedio de 30,536323, 47,0475819 y 38,676186nm respectivamente; área específica de 98, 12 y 37 m<sup>2</sup>/g e isothermas del tipo IV con ciclos de histéresis de clase H3, comprobándose que son materiales de tipo mesoporosos.

Se realizó la evaluación catalítica de los materiales en la reacción de transesterificación de un aceite vegetal comercial con metanol para la obtención de biodiesel. Después de la reacción de transesterificación se encontró un rendimiento del 95% y 87% cuando se empleó los catalizadores HTC-01-N, HTC-02-F y para el óxido mixto se encontró un rendimiento del 91%, en un porcentaje de 3 % p/p del catalizador. Se puede concluir que, este estudio abre las puertas a futuras investigaciones en el ámbito de los hidróxidos dobles laminares en la región y en sus posibles campos de aplicación.

**Palabras Clave:** Biocombustibles, Coprecipitación, Hidróxidos dobles laminares, Transesterificación.

## 1. INTRODUCCION

Actualmente, el gasto energético se ha venido incrementando de manera continua; este abastecimiento de energía ha sido producido principalmente por el carbón mineral, el petróleo y el gas, teniendo estos una gran importancia cada vez mayor para satisfacer las necesidades energéticas de todos los países del mundo. (M. Hernández *et al*, 2009; BP, 2016).

Debido al excesivo consumo de estos recursos, este sistema energético no es sostenible a largo plazo debido a los impactos ambientales que se producen, la dependencia geopolítica y la inequidad en su distribución; por esta razón es de gran importancia investigar procesos o mecanismos que nos permitan obtener fuentes alternativas de energía, que sean más económicas y además que se minimicen los impactos ambientales negativos en su generación y utilización (Musa 2016).

Una de las propuestas para contribuir a la solución del problema energético que está avanzando más rápidamente, es la de los biocombustibles líquidos. Estos se definen como aquellos combustibles obtenidos a partir de biomasa que se encuentran en estado líquido en condiciones normales de presión y temperatura. Se emplean en calderas para la producción de calor y electricidad o en motores de combustión interna, en cuyo caso se denominan biocarburantes. (Ballesteros, M. *et al* (2008).

La primera rama de los biocarburantes la constituye el bioetanol obtenido de materias primas azucaradas (caña, remolacha), amiláceas (maíz, yuca) o la celulosa. El proceso a partir de almidón y la celulosa es más complejo que a partir de sacarosa, pues implica procesos adicionales de pretratamiento de la materia prima (algunas veces residuos vegetales de otros procesos), que pueden consistir en una combinación de trituración, pirólisis y ataque con ácidos y otras sustancias, para que la biomasa pueda ser luego atacada por enzimas hidrolizantes en reactores de fermentación [(Ballesteros, M *et al* . (2008).

La segunda rama de biocarburantes en la cual centra su investigación esta tesis, está constituida por el biodiesel, obtenido inicialmente a partir de plantas oleaginosas convencionales, tales como la palma africana, la soja, la colza; o a partir de oleaginosas alternativas (*Jatropha*, *Cynara cardunculus*, higuera, etc.) o los aceites de fritura usados.

Para la elaboración de este novedoso producto se utilizan catalizadores que sirven para acelerar la velocidad de reacción y poder obtener en menos tiempo nuestra sustancia deseada. (Abebe E, *et al*, 2011).

Por años las industrias han estado utilizando catalizadores homogéneos (que se encuentran en la misma fase que los reactivos) para la producción del biodiesel, ya sea por esterificación de ácidos (catalizador de naturaleza ácida), o por transesterificación de triglicéridos (catalizador de naturaleza básica) (Canoira L. *et al*, 2007).

Aunque estos catalizadores conducen a altas conversiones de biodiesel en tiempos relativamente cortos, tienen muchos inconvenientes, ya que no pueden ser recuperados y deben ser neutralizados al final de la reacción; además son sensibles a la presencia de agua y ácidos grasos libres; por este motivo requieren de materia prima de alta calidad para evitar reacciones de hidrólisis y saponificación que influyen en la separación del glicerol. (A. Saydut, *et al*, 2016).

Los catalizadores heterogéneos como las hidrotalcitas se presentan como una alternativa más promisorias para la solución integral a muchos problemas operacionales y ambientales que presenta la producción convencional de biodiesel. (L. Costarrosa, *et al*, 2018).

Además, modificando este mineral con metales se produce un aumento importante en la reactividad. (J. L. Shumaker, 2008).

Por eso es fundamental este trabajo de investigación, en el cual, se sintetizó un material tipo hidrotalcita terciaria a base de Mg, Zn y Al, realizándole una funcionalización con  $\text{Ca(OH)}_2$  y calcinación a 500 °C, para su posterior evaluación catalítica en la reacción de transesterificación de un aceite comercial para obtener biodiesel, ya que estos catalizadores pueden ayudar a aumentar la velocidad de

reacción y además disminuir el costo de elaboración de biodiesel y generar menos impacto ambiental para reducir la contaminación en las fuentes hídricas, y minimizar la generación de gases en el proceso.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

- ✓ sintetizar, funcionalizar y caracterizar la estructura de catalizadores tipo hidrotalcitas por el método de coprecipitación para ensayos en reacción de transesterificación

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar hidrotalcitas terciarias de Mg-Zn-Al a partir de sus correspondientes nitratos y carbonato sódico usando el método de coprecipitación.
- ✓ Obtener mediante tratamiento térmico el óxido mixto correspondiente a la arcilla terciaria de Mg-Zn-Al.
- ✓ Caracterizar mediante análisis termogravimétrico (TGA) e isothermas de adsorción la hidrotalcita terciaria de Mg-Zn-Al y su correspondiente óxido mixto.
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los materiales tipo hidrotalcita en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de un aceite vegetal.

### 3. ANTECEDENTE Y ESTADO ACTUAL

A partir del descubrimiento del mineral hidrotalcita a mediados del siglo XIX, diversos minerales isoestructurales con la hidrotalcita, pero de distinta composición elemental, fueron agrupados bajo el nombre general de “compuestos tipo hidrotalcita”. En la década de los años treinta del siglo pasado dichos compuestos fueron sintetizados por Feitknecht y Fischer, (1935) mediante reacción entre disoluciones diluídas de sales metálicas de iones divalentes y trivalentes con bases, y a cuya estructura dio el nombre de “estructura de doble lámina”. La idea de Feitknecht era que los compuestos sintetizados estaban constituidos por capas de hidróxido de los diferentes metales intercalados. Esta hipótesis fue posteriormente refutada por Allmann, 1968; Taylor, (1969) al concluir que los dos cationes estaban localizados en la misma capa y sólo iones carbonato y agua se encontraban en la interlámina.

En la actualidad, se han publicado numerosos trabajos sobre la síntesis, estructura y aplicaciones de este tipo de compuestos debido al creciente interés, no sólo desde el punto de vista académico, sino debido a sus importantes y numerosas aplicaciones que aumentan constantemente. En la naturaleza las arcillas aniónicas no son tan frecuentes como las catiónicas. Sin embargo, son baratas y fáciles de sintetizar (Hernández *et al*, 2009; Rivas *et al* 2017; Vaccari, 1999; Rives, 2002; Wypych y Satyanarayana, 2004; Rives *et al.*, 2010; Parternina L., 2018; Almanza Y., 2018).

## 4. MARCO TEORICO

### 4.1 GENERALIDADES SOBRE EL BIODIESEL

El biodiesel o FAME (Fatty Acid Methyl Ester) es un combustible renovable proveniente de aceites vegetales o grasas de origen animal, que puede ser usado total o parcialmente para reemplazar el combustible diesel de los motores de autoignición sin requerir una modificación sustancial de los mismos (Agarwal, A.K. 2007),( NBB. 2009).

El uso del biodiesel como combustible y aditivo ha sido aprobado en Estados Unidos por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA). Ha sido catalogado como un combustible limpio, siempre y cuando sus características físico-químicas se encuentren dentro de las especificaciones de las normas europeas. La norma estándar es la UNE EN 14214 (en el caso de Norteamérica la norma estándar es la ASTM D6751) (EPA. 2002).

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del biodiesel de palma

Propiedad	Aceite de palma	Biodiesel de palma	Diesel
Densidad a 15°C (Kg/m <sup>3</sup> )	918	871.6	859.3
Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	39.6	4.73	4.33
Punto de Nube (°C)	-	16	-3
Número de cetano	42.0	62	46
% Residuo carbonoso	-	0.02-0.22	0.15
% Azufre	0.02	0.04	0.29
Punto de ignición (°C)	267	155-174	60

La mezcla de biodiesel-diesel más común es la que tiene 20% de biodiesel y 80% de diesel, más conocida como B20. Pero en algunos países industrializados ha sido usado con eficacia en mayores proporciones (B30), e incluso en su forma pura (B100). El biodiesel también se usa como combustible para calefacción (EBB. 2009).

Los aceites vegetales (y también las grasas animales) están constituidos por moléculas (ésteres) de ácidos grasos y glicerol. A este último los aceites y grasas le deben su elevada viscosidad. Mediante la transesterificación se reemplaza el glicerol (alcohol trivalente) por un alcohol monovalente ("más ligero"), usualmente metanol o etanol, formando moléculas más pequeñas (ésteres monoalquílicos o FAME) con una viscosidad similar a la del combustible diesel derivado del petróleo (ver Tabla 1). También se produce glicerina como subproducto, sustancia que tiene numerosos usos en diversas industrias. Como caso particular la Tabla 1 compara las propiedades del aceite de palma con su respectivo biodiesel y un diesel en particular (Benjumea, P, et al. 2009) (Mittelbach, M. et al 2004).

#### **4.1.1 Desarrollo histórico del biodiesel**

La idea de usar aceites vegetales como combustible para los motores de combustión interna data de 1895, cuando Rudolf Diesel desarrollaba su motor. En la presentación del motor diesel en la Exposición Mundial de París en 1900, el Ing. Diesel usó aceite de maní como combustible (Knothe, *et al*, G., 2005)

Sin embargo, la alta viscosidad de los aceites (aproximadamente 10 veces más que en el diesel) fue limitante en su utilización, debido a que esto implicaba una pobre atomización del combustible y se obtenía una combustión incompleta. También debido al alto punto de ignición de los aceites vegetales y su tendencia a oxidarse térmicamente complicó su uso, debido a la formación de depósitos en las boquillas de los inyectores y una disminución de la lubricidad. No obstante, se intentó modificar sus propiedades para aproximarse a las del diesel por medio de otros métodos como la dilución o microemulsión, la pirólisis o la transesterificación. Pero

el bajo precio que por entonces tenía el petróleo hizo que enseguida el diesel ocupase el lugar preferencial y se abandonase el aceite como alternativa (Benjumea, P, *et al.*, 2009).

Paradójicamente, el resurgimiento de la idea de Diesel de emplear aceites vegetales en sus motores, empieza a cobrar fuerza nuevamente hacia finales del siglo XX, esta vez bajo la forma de biodiesel (que no es sino aceite vegetal modificado) impulsado principalmente por preocupaciones ambientales relacionadas con el cambio climático y la necesidad de encontrar alternativas al uso de combustibles fósiles. Hasta hace pocos años era posible identificar otras motivaciones, además de las ecológicas, para impulsar su uso en diferentes regiones; por ejemplo, los excedentes de la producción de soja en los Estados Unidos, o los excedentes de la producción agraria en Europa que impulsaron la política de poner tierras en descanso para no afectar los precios de los productos agrícolas. No obstante, requería aún de importantes subsidios o exenciones tributarias para asegurar su viabilidad, ya que los precios de los aceites vegetales eran sustancialmente mayores que los del diésel (Girard, P. *et al*, 2006).

Fue con la gran subida de los precios del petróleo a partir del 2004, y en julio de 2008 (133.90 dólares el barril de Brent (IndexMundi, 2009) que los precios de los aceites vegetales y las grasas animales se empiezan a equiparar con los del diesel y generan este reciente *boom* de los biocombustibles líquidos a nivel mundial, que incluye también al bioetanol (que es básicamente etanol o alcohol etílico), el cual puede utilizarse como complemento o sustituto de la gasolina.

## **4.1.2 ETAPAS DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL**

### **4.1.2.1 Transesterificación**

Tradicionalmente el biodiesel es obtenido mediante una transesterificación de aceites o grasas, haciendo reaccionar un alcohol de cadena corta (usualmente metanol) en presencia de un catalizador (usualmente NaOH). Las materias primas

más frecuentes para la producción de biodiesel son los aceites de las oleaginosas de producción mundial, tales como girasol, soja, palma africana y otros (Knothe, *et al.*, G., 2005) (Dias, J.M., *et al.*, 2008)

#### 4.1.2.1.1 Principios químicos de la reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación depende principalmente de la naturaleza de la materia prima, la concentración del catalizador, la relación molar alcohol-aceite, la temperatura, la agitación, presión y tiempo de reacción, el contenido de humedad, y de ácidos grasos libres [1], (Mittelbach, M. *et al.* 2004)., (Canakci, M., *et al.*, 2001), (Dorado, M., *et al.*, 2002), (Ma, F.R., *et al.*, 1999)

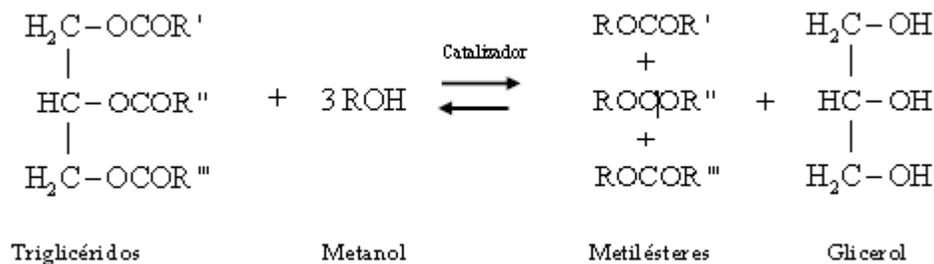


Figura 1: Reacción de transesterificación

En la reacción de transesterificación (Figuras 1 y 2), un mol de triglicéridos reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles de los respectivos alquilésteres, en una secuencia de tres reacciones reversibles donde los triglicéridos son convertidos a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol. El glicerol y los ésteres son productos inmiscibles que se distribuyen en dos fases después de la reacción. Estas fases pueden ser separadas después de decantar o centrifugar.

Existen varios tipos de catálisis para la transesterificación, pero comercialmente para la producción de biodiesel la más comúnmente utilizada es la catálisis

homogénea, que se puede dividir principalmente en alcalina y ácida. También se han utilizado otros tipos de catalizadores heterogéneos (en fase sólida). Otras alternativas interesantes pueden ser la utilización de catalizadores enzimáticos como las lipasas (Haas, M.J. 2005).

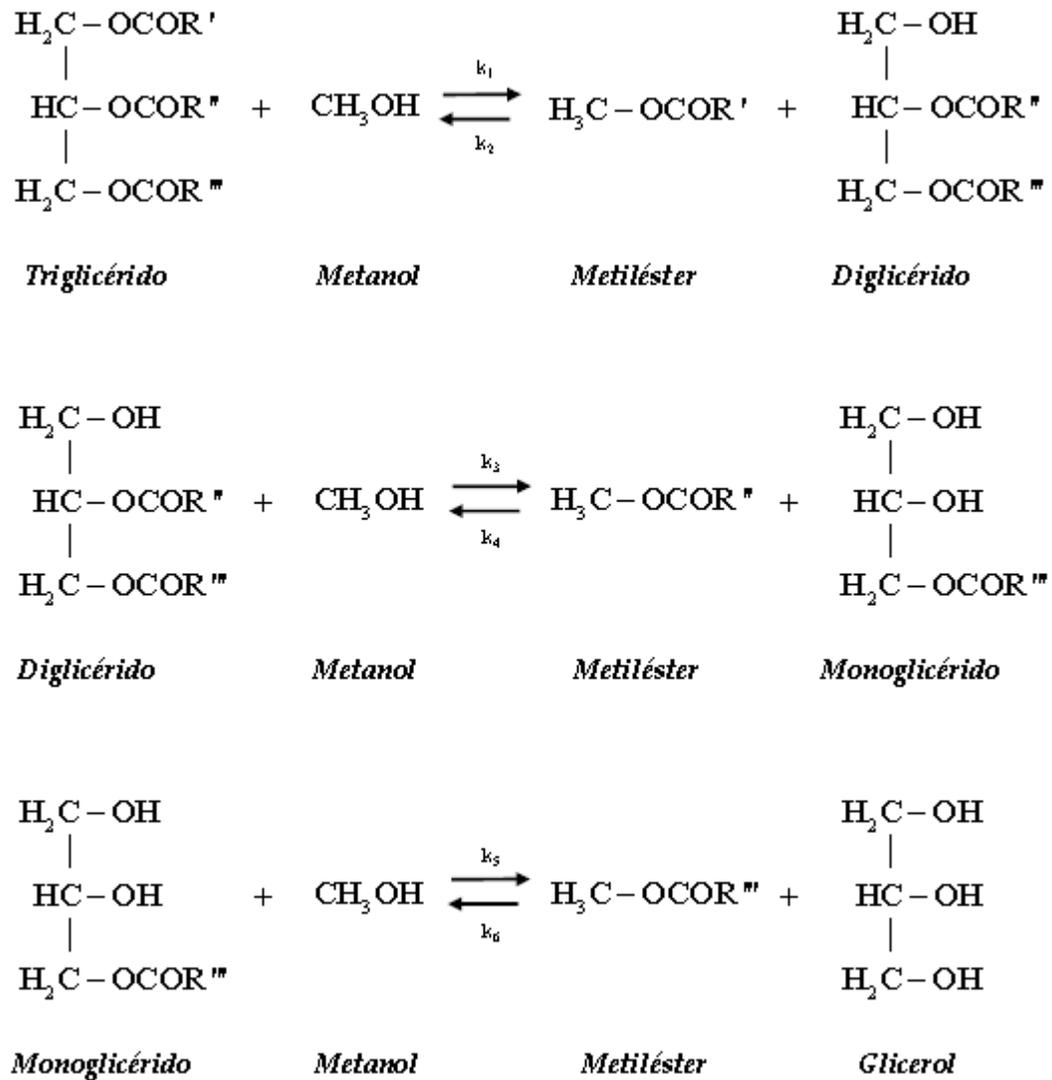
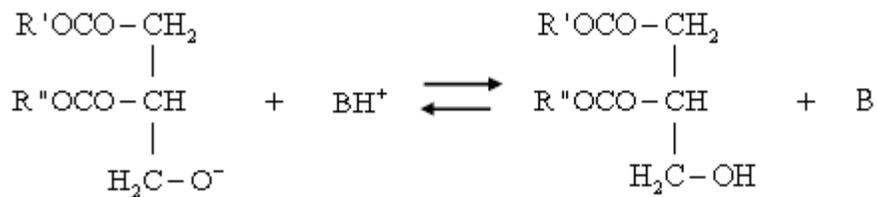
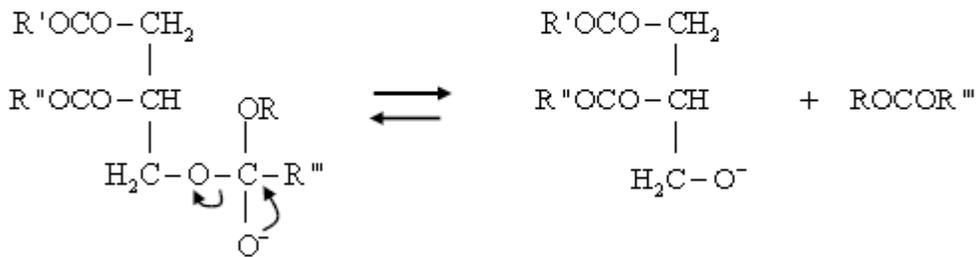
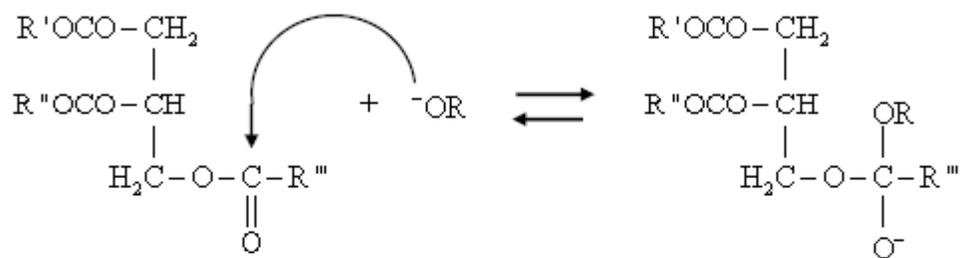


Figura 2: Etapas de la reacción de la transesterificación

### 4.1.3 Catálisis homogénea

#### 4.1.3.1 Catálisis básica



ROH: Alcohol

B: Catalizador básico

R, R', R'' y R''': Cadenas alifáticas

Figura 3 : Mecanismo de la transesterificación con catálisis básica para los triglicéridos.

En la Figura 3 se explica el mecanismo de la reacción de la transesterificación alcalina para los triglicéridos. Monoglicéridos y diglicéridos reaccionan con el mismo mecanismo (Schuchardt, U., (1998), (Meher, L.C., 2006).

La transesterificación alcalina homogénea es el proceso preferido por la industria para producir biodiesel. Generalmente es más rápida y menos costosa cuando la comparamos con la ácida u otros tipos de catalizador. Las bases fuertes como el NaOH y el KOH son los catalizadores más usados. Estos hidróxidos presentan altas conversiones a condiciones moderadas y tiempos de reacción cortos, además son menos corrosivos para los equipos industriales y requieren pequeños volúmenes de alcohol, lo que representa reactores económicos y de menor tamaño ( Agarwal, A.K. 2007), (Mittelbach, M. *et al.*, 2004), (Moser, B.2009) Sin embargo para funcionar óptimamente se requiere de una materia prima de alta calidad, es decir de aceites con una concentración baja de ácidos grasos libres, sin gomas ni impurezas. También es indispensable que su humedad sea mínima, de lo contrario se presentarán reacciones secundarias de saponificación o de neutralización (ver Figura 4) [(Knothe, *et al.*, G., 2005), (Rashid, U et al 2008), Canakci, M, *et al.*, (2001).

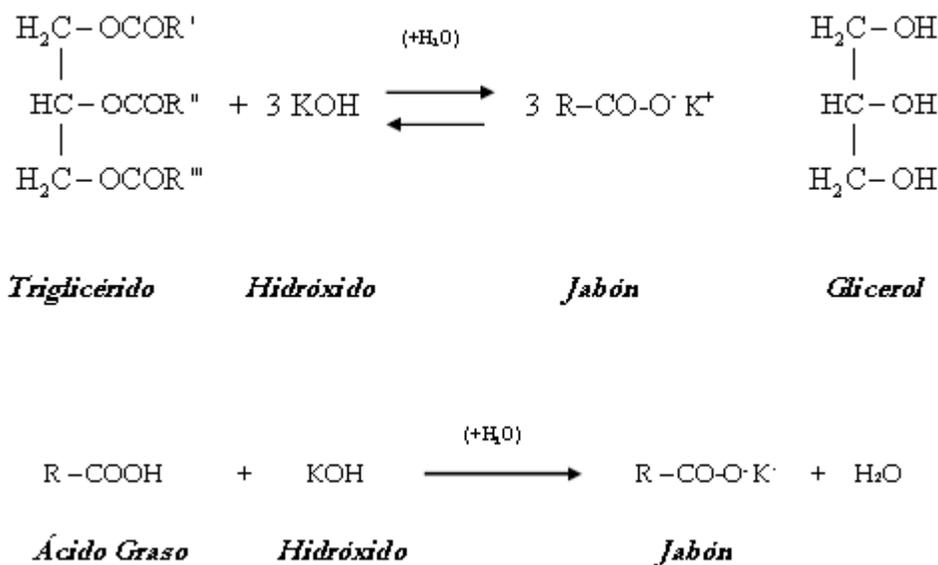


Figura 4: Reacciones de saponificación y neutralización.

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en estado anhidro. Debe evitarse su contacto prolongado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono (EPA. 2002). También se acostumbra a usar metóxido de sodio o de potasio para obtener mejores rendimientos debido a que no forman agua sobre la reacción con los alcoholes, como sí sucede con los hidróxidos (Dias, J.M., *et al.*, 2008). Sin embargo es más tóxico e inflamable, y se puede presentar la formación de otros subproductos además de su mayor costo. Otros alcóxidos, tales como el etóxido de calcio han sido utilizados para la producción de biodiesel, aunque con mayores demandas de alcohol y de catalizador (Liu, X.J., 2008)

Además, NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub> y KOCH<sub>3</sub> han sido usados por muchos (Dorado, M., *et al.*, 2002), para la transesterificación de aceites usados y refinados, pero sin uniformidad en sus resultados y sus preferencias, debido a que cada aceite tiene un comportamiento diferente, así sea de la misma especie. Los valores más frecuentes van desde 0.4% hasta 1.5% p/p, haciendo obligatoria la optimización en cada caso.

#### **4.1.3.2 Catálisis ácida**

Los ácidos más utilizados son los ácidos fosfórico, sulfúrico, sulfónico y clorhídrico (Helwani, Z., *et al.*, 2009). Los catalizadores ácidos son recomendados para transesterificar aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres tales como el aceite de palma o los aceites reciclados (May, C.Y. 2004). La catálisis ácida también se emplea para pretratar algunos aceites como una etapa previa a la transesterificación básica, debido a que también esterifica los ácidos grasos libres contenidos en las grasas y los aceites consiguiéndose altos rendimientos Pinzi, S., *et al.*, (2009). Sin embargo, la reacción es lenta y requiere temperaturas y presiones más altas, y de igual manera demanda mayores cantidades de alcohol. Al igual que la catálisis básica la reacción es fuertemente afectada por la presencia de agua,

disminuyendo el rendimiento de la transesterificación (Moser, B. 2009). En la Figura 5 se puede observar el mecanismo de la reacción (Schuchardt, U. *et al.*, 1998).

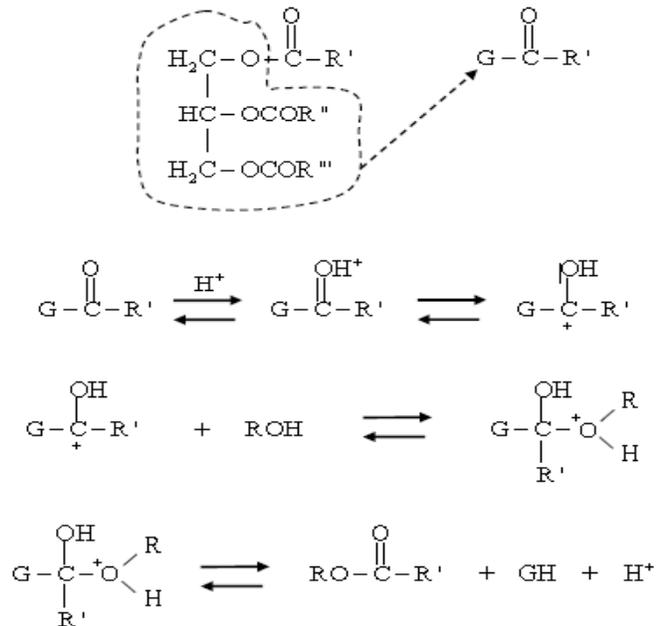


Figura 5: Mecanismo de la transesterificación con catálisis ácida

#### 4.1.4 Catálisis heterogénea

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los reactantes, es decir que no se encuentran disueltos en el alcohol o en el aceite, sino que son sólidos y son fácilmente recuperables por decantación o filtración al final de la reacción (Helwani, Z., *et al.*, 2009).

La transesterificación llevada con la catálisis homogénea presenta problemas como son la formación de jabones y la necesidad de purificación y eliminación de subproductos de la reacción, el tratamiento de efluentes residuales, además de la corrosión inherente en el caso de catalizadores ácidos (Meng, X., *et al.*, 2008).

Se han utilizado catalizadores heterogéneos como hidrotalcitas (Trakarnpruk, W., et al. 2008) carbonato de calcio, óxidos de estaño, magnesio y zinc, entre otros. Esta catálisis sólo requiere de la evaporación del metanol sin producción de efluentes residuales, además también se obtiene un glicerol puro sin contaminantes (Melero, J.A., et al., 2009) Sin embargo su elevado costo debido a la necesidad de elevadas condiciones de temperatura y presión como también de grandes volúmenes de alcohol, no permiten todavía una aplicación comercial en la producción de biodiesel (Mittelbach, M. et al., 2004).

#### **4.1.4.1 Mecanismo de transesterificación básica heterogénea**

El mecanismo por el cual ocurre la reacción de transesterificación vía catálisis heterogénea se basa en principios similares a los que se presentan en la catálisis homogénea bien sea en sistemas ácidos o básicos. De igual manera las características ácidas y básicas en catálisis heterogénea son propiedades importantes en la transesterificación de triglicéridos. Sin embargo, a diferencia de los sistemas homogéneos, en la catálisis heterogénea la adsorción de especies y la desorción de productos se llevan a cabo en la superficie del catalizador sólido (A. Endalew, et al., 2011).

En la Figura 6 se muestra la reacción de transesterificación en medio básico, describe bajo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. El mecanismo está construido por cuatro pasos importantes. Los pasos 1(a) y 1(b) hacen referencia a la adsorción de ambos reactantes en la superficie del catalizador. En el paso (2) se genera intermediario tetraédrico producto de la reacción del grupo alcóxido. Un éster del ácido graso se produce en el paso (3) y un di glicérido es el producto en el último paso (G. Castellar Ortega, et al., 2014).

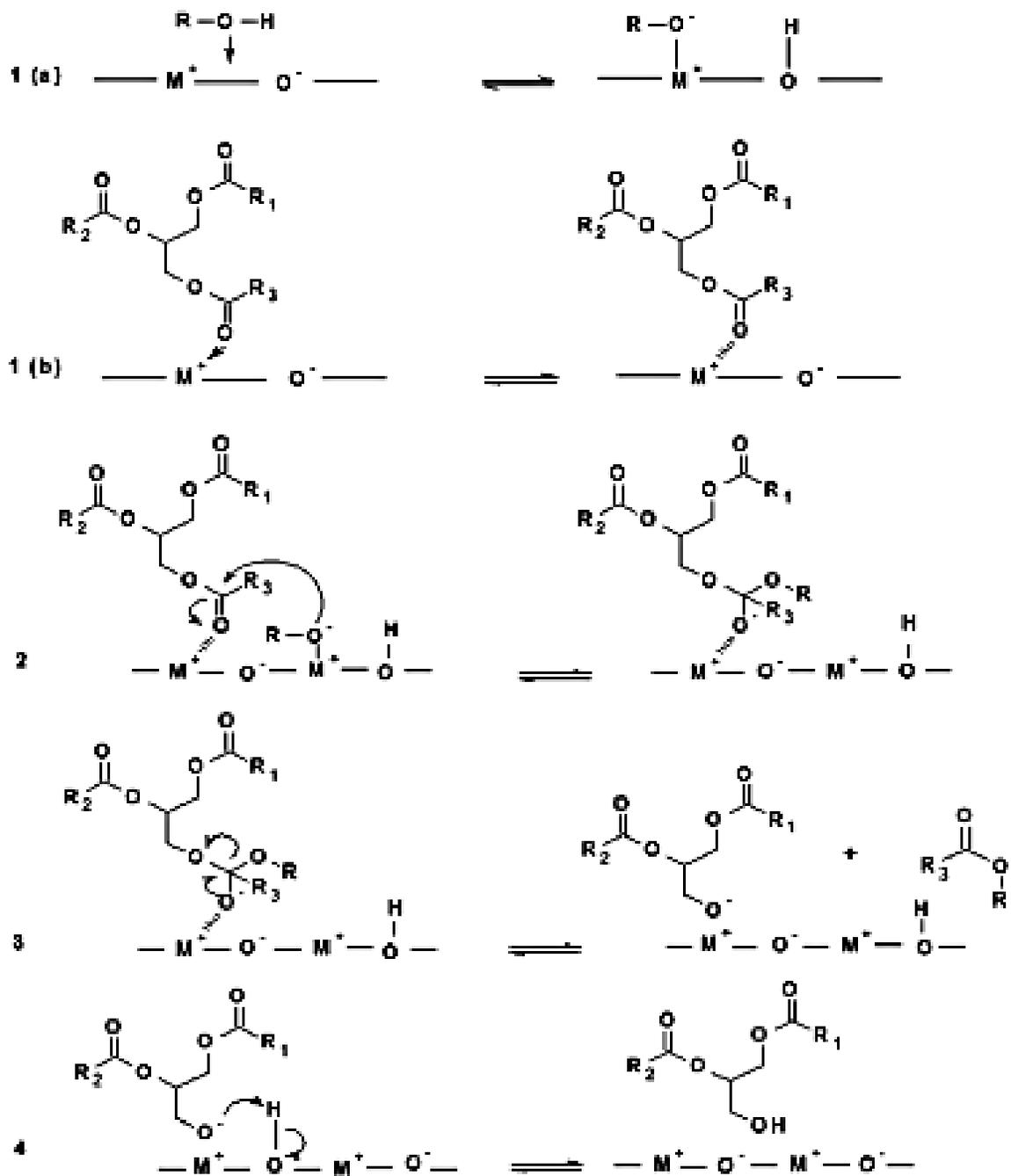
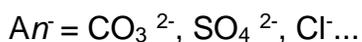
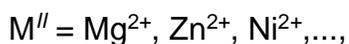


Figura 6: Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) para la transesterificación de triglicéridos con alcohol (G. Castellar Ortega, 2014).

## 4.2 HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDLS)

Los “Hidróxidos dobles laminares” (abreviadamente HDLs), denominados genéricamente como materiales tipo “hidrotalcita” (HT), por su semejanza de composición, estructural, propiedades, etc. con el mineral hidrotalcita, un hidroxicarbonato de Mg y Al que fue descubierto en Suecia en el año 1842. También se conocen estos materiales con el nombre de arcillas aniónicas debido a la similitud de alguna propiedades que comparten con las arcillas catiónicas.

Los HDLs o arcillas aniónicas son sólidos básicos bidimensionales de composición  $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2] A^{n-} / n \cdot mH_2O$  donde



$x$  varía entre 0.22 y 0.33 (Cavani *et al.*, 1991).

Están formadas por capas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente debido a sustituciones isomórficas de cationes divalentes por cationes trivalentes y con aniones en la región interlaminar, es decir, una situación inversa a la que presentan las arcillas catiónicas, cuyas láminas están cargadas negativamente debido a sustituciones de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  y de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ , principalmente, y cuya interlámina contiene especies catiónicas (*Figura 7*).

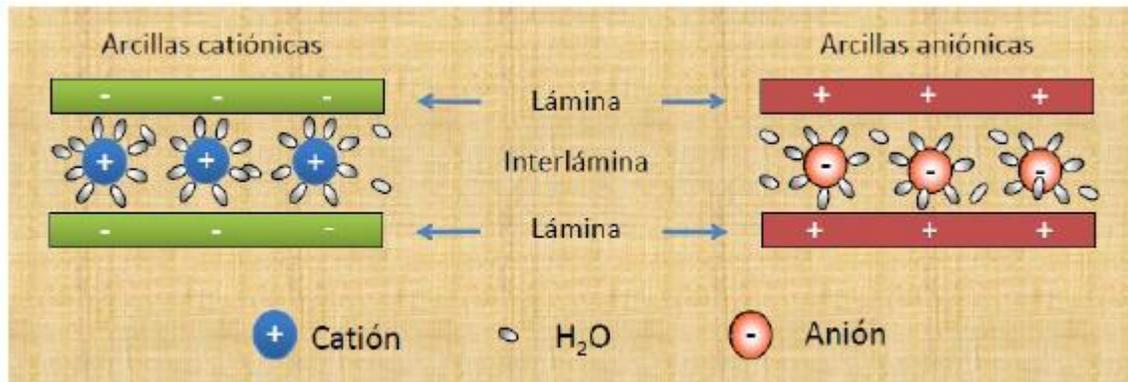


Figura 7: Representación esquemática de la estructura de las arcillas catiónicas y arcillas Aniónicas

#### 4.2.1 Características y propiedades

La hidrotalcita es estable hasta aproximadamente 400°C, temperatura a la cual se descarbonata, formando  $Mg_3AlO_4(OH)$  (Salgado H. A. 2011).

Este proceso es reversible en presencia de agua y aniones, particularidad que puede aprovecharse para utilizar este material como secuestrante de aniones. La selectividad para aniones divalentes (cromato, sulfato, etc.) es mayor que para los monovalentes (cloruro, nitrato, etc.). Por encima de 600°C se forma irreversiblemente una mezcla de óxidos que puede evolucionar por calcinación a mayor temperatura hasta  $MgAl_2O_4$  (estructura de espinela) y óxido de magnesio,  $MgO$ .

A continuación, se mencionan algunas de las propiedades más interesantes que caracterizan a los productos calcinados de los C TH, y que les confiere un carácter innovador y versátil para la creación de materiales potencialmente aplicables en los procesos industriales de muy diversa forma.

A) Área superficial elevada (100 — 300 m<sup>2</sup>/g).

B) Efecto memoria, el cual permite la reconstrucción de la estructura laminar original, tras ser calcinada a 5000C, mediante el contacto con disoluciones acuosas en presencia de determinados aniones.

C) Distribución homogéneas de los iones metálicos en los productos de calcinación, térmicamente estables, con formación mediante reducción de metales cristalinos muy pequeños y estables.

D) Propiedades ácido-base de los C TH ajustables en función de la presencia de diferentes metales en la lámina.

E) Alta capacidad de intercambio aniónico (González F. 2010).

La descomposición térmica de un C TH tiene lugar en dos etapas. En la primera de ellas una deshidratación interlaminar, sobre los 2000C, y en la segunda se produce la pérdida simultánea de los aniones interlaminares y la deshidroxilación de las láminas. En los C TH de Mg/Al, se obtiene un óxido mixto, que se suele representar como con un fuerte carácter básico de Lewis. Este tipo de materiales presenta, por tanto, propiedades interesantes para posteriores aplicaciones en catálisis básica. Los óxidos mixtos obtenidos a partir de estos C TH presentan pares ácido-base, centros ácidos de Lewis (debido a la presencia de cationes  $A1^{3+}$ ) y distintos tipos de centros básicos (Márquez M. 2008).

Centros  $O^{2-}$  directamente unidos a los metales (basicidad fuerte).

Centros  $O^{2-}$  enlazados a átomos adyacentes de los centros metálicos (basicidad media).

Grupos  $OH^-$  en superficie (basicidad débil).

Según la aplicación en la que se pretenda emplear estos materiales, es necesaria una fuerza básica distinta.

### **4.2.2 Óxidos Mixtos**

Al someter los CTH a un tratamiento térmico ocurren diversos cambios en el material; el primer cambio da como resultado un colapso de las láminas del material dando lugar a una mezcla a nivel atómico de óxidos metálicos, los cuales tienen en sus propiedades alta área superficial y alta dispersión homogénea. La temperatura a la que ocurre este cambio depende de los metales que integran al material y se determinan experimentalmente.

En este proceso de descomposición térmica de los CTH se pueden observar dos principales transiciones endotérmicas: la primera correspondiente a la pérdida de agua interlaminar se da en el intervalo de temperatura entre 77 – 297 °C y una segunda transición a mayores temperaturas producto del desprendimiento de los grupos hidroxilo de las láminas del material y de los aniones interlaminares.

### **4.2.3 Aplicaciones de la hidrotalcita**

El diseño y la caracterización de catalizadores es en la actualidad un área de gran interés, puesto que entre el 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho, en los países industrializados, el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del PIB (Producto Interior Bruto). También está relacionada con el uso de catalizadores, la implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía o para la protección del medio ambiente. Los estudios en este campo buscan aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes (Rodríguez A. 2011).

Los compuestos tipo hidrotalcita o arcillas, son en la actualidad materiales de gran importancia, debido a que tienen grandes aplicaciones tanto en la industria farmacéutica, así también en la industria química que son utilizados como: soportes catalíticos y catalizadores entre otras más.

Los CTH son usados como: antiácidos para el intercambio de iones y como absorbentes, como sitios activos de los catalizadores y soportes catalíticos debido a su alta área superficial, además de sus propiedades básicas superficiales, su estabilidad estructural, en la oxidación de mercaptanos, en reacciones de condensación aldólica, reacciones de isomerización, reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, alquilación y reformación de nanas.

En la actualidad, este tipo de compuestos se usan como precursores y soportes catalíticos, en la petroquímica y principalmente en las unidades de craqueo catalítico fluidizado, para la hidrodesulfuración de las gasolinas provenientes de estas unidades, lo que representa un eficiente catalizador para la eliminación del azufre de las gasolinas, en la preparación de los catalizadores utilizados en la hidrodesulfuración de las gasolinas, se han utilizado como soportes, los compuestos tipo hidrotalcitas de Mg-Al, Cu-Al y Zn-Al (Martínez G. 2007).

#### **4.2.4 Métodos de preparación de las hidrotalcitas**

La síntesis de materiales tipo hidrotalcita ha sido motivo de diversas publicaciones que han sido revisadas y en donde se puede consultar en detalle los métodos para su obtención. Cabe hacer notar que recientemente, para obtener hidrotalcitas se ha reportado un procedimiento novedoso en el cual la velocidad de agitación y el tiempo de adición de la sal de Mg son los parámetros más importantes. Mediante este procedimiento, la distribución de microporos y mesoporos es similar a las hidrotalcitas convencionales, pero la cantidad de macroporos es mucho más elevada (López E, 2000).

##### **4.2.4.1 Método de coprecipitación**

Los primeros métodos de síntesis de estos compuestos comienzan con los trabajos de Feitknecht y Fischer, (1935) y Feitknecht, (1942), haciendo reaccionar disoluciones muy diluidas de  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$  con disoluciones básicas diluidas.

Variando las proporciones de los cationes metálicos y el anión interlaminar pueden prepararse una amplia diversidad de materiales. Este método es denominado de “coprecipitación” o síntesis directa.

Posteriormente, este método fue desarrollado en la literatura de manera amplia con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción y las propiedades del producto obtenido. Así, se idearon metodologías mediante las cuales se obtuvieron cantidades relativamente grandes de hidrotalcitas, en un tiempo muy razonable, controlando parámetros como la concentración de las sales metálicas, el tipo de reactivos, la temperatura de reacción, las condiciones de lavado y secado, el pH, el tiempo de envejecimiento, etc. (Miyata y Hiros, 1978; Miyata, 1980; Reichle, 1986). En muchos casos, la optimización del valor del pH de la coprecipitación y el tiempo de envejecimiento no conduce a una hidrotalcita bien cristalizada, mientras que un tratamiento hidrotermal posterior, suele producir un aumento de la cristalinidad de la muestra. Esta técnica consiste en calentar un reactor de acero con revestimiento de teflón que contenga la suspensión acuosa de la hidrotalcita a una temperatura seleccionada en función de la naturaleza de los cationes metálicos (Bish y Brindley, 1977).

En definitiva, este método ha sido ampliamente utilizado para la preparación de hidrotalcita con carbonato como anión interlaminar. Sin embargo, para introducir aniones diferentes al  $\text{CO}_3^{2-}$ , se debe evitar la presencia de  $\text{CO}_2$  en la disolución, que provocaría la intercalación del  $\text{CO}_3^{2-}$  dada la gran afinidad de este anión por el espacio interlaminar de la hidrotalcita (Sato *et al.*, 1986a). Para ello, se toman las precauciones de trabajar en atmósfera de nitrógeno y utilizar agua descarbonatada en la preparación de las disoluciones.

## **4.2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **4.2.5.1 Difracción de rayos (DRX)**

La difracción de Rayos X es una técnica analítica que permite estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos. Se basa en el hecho de que, en función de su estructura interna y de los tipos de átomos que la componen, cada fase cristalina tiene un difractograma propio y característico. Es importante recalcar que no se trata de un análisis químico, sino de la identificación de fases o compuestos cristalinos (Alonso M.L., 2011).

### **4.2.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio Electrónico de barrido es una herramienta que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos y proporciona información morfológica del material analizado, utilizando un haz de electrones para formar una imagen.

Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque simultáneamente una gran parte de la muestra. Su alta resolución posibilita estudiar la morfología de partículas de muy pequeño tamaño (~ 100 Å) y obtener una visión tridimensional, que puede ser identificativa. La morfología se entiende como la forma que adquiere la materia cuando se divide finamente, en función de su estructura y de los procesos de cambio que induce dicha forma (Alonso M.L., 2011).

### **4.2.5.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

En esta técnica, un haz de electrones acelerados a una gran velocidad al aplicarles una elevada diferencia de potencial, atraviesa la muestra, produciéndose la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias. Lo que permite el estudio de la

estructura interna y detalles ultraestructurales de sólidos cristalinos, como las arcillas (pergher, S.B.C. *et al.*, 2006)

#### **4.2.5.4 Espectrofotometría de absorción atómica (AAB)**

Esta se utiliza para determinar la composición química de los sólidos. Se basa en la diferencia de la radiación absorbida por los átomos en estado fundamental existentes en una llama, la muestra a alta temperatura se irradia con una luz a la longitud de onda a la cual el elemento en interés absorbe energía, midiéndose posteriormente la radiación absorbida (pergher, S.B.C. *et al.*, 2006).

#### **4.2.5.5 Adsorción física de gases**

En la caracterización de estos materiales se utilizan diferentes técnicas dentro de las cuales la adsorción de gases es una de las más versátiles, pero sin duda la más utilizada es la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, dado que aporta información fundamental acerca de la estructura porosa del mismo. Mediante las isotermas experimentales y utilizando diferentes métodos y modelos es posible determinar las propiedades texturales del material (área superficial, volumen de microporos, volumen de mesoporos, volumen total de poros y distribución de tamaño de poros) (Villaroel J, 2008).

#### **4.2.5.6 Espectroscopia infrarroja (ei)**

Se basa en la medida de la adsorción de radiación infrarroja por la muestra, esta radiación absorbida corresponde a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra, a los cuales está asociada una variación de momento dipolar. Cuando se adquiere el espectro infrarrojo de muestras que contienen moléculas adsorbidas (moléculas orgánicas, inorgánicas, etc.), por ejemplo, las arcillas, se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos y las concentraciones totales de estos sitios (Brönsted y Lewis) (pergher, S.B.C. *et al.*, 2006).

## 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 5.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL

Para la síntesis del material poroso tipo hidrotalcita:

- ✓ Se determina la relación estequiometría constante de los cationes  $M^{2+}/M^{3+}$  y relación molar entre los cationes divalentes  $M_1^{2+}/M_2^{2+}$ .
- ✓ Como punto de partida se prepararán las soluciones de los reactivos necesarios para ejecutar la síntesis del material en cuestión.
- **SOLUCIÓN A:** Esta solución está compuesta por las cantidades correspondientes de los nitratos en un volumen total de 150 mL
- **SOLUCIÓN B:** solución de carbonato de sodio
- **SOLUCIÓN C:** Solución encargada de regular el pH, es decir, NaOH 2M.

El montaje empleado para la síntesis es el que se observa en la figura 1 consistió en un vaso de precipitado de 600mL que contenía la disolución B, situado sobre un agitador magnético marca VELP SCIENTIFICA, sobre el cual y con ayuda de dos soportes universales y dos pinzas se encuentran dos buretas de 100 mL que contienen cada una de las disoluciones empleadas para la síntesis (disolución A y C). Además, dentro del vaso de precipitado se encuentra sumergido un pH-metro marca HANNA para monitorear el pH de la disolución y una pastilla de agitación para asegurar la homogeneidad.

### 5.1.1 Procedimiento

- ✓ Se ubica las soluciones A y C en buretas independientes de 100 y 50 mL, respectivamente y se inicia el goteo de ambas de forma paulatina, a temperatura ambiente y en agitación constante (a una velocidad aproximada de 1mL/min).
- ✓ Con un pH-metro mantener el pH entre 10-11 con la dosificación de la solución de NaOH 2M.
- ✓ Finalizado el goteo, la suspensión será sometida a un proceso de envejecimiento por un periodo de 18 horas.
- ✓ Transcurrido este tiempo, se filtró el precipitado obtenido empleando un embudo de vidrio con papel filtro marca Boeco de diámetro 125mm y un Erlenmeyer de 100mL.
- ✓ La torta resultante se lavó con abundante agua hasta que se obtuvo un pH aproximado de 7 en las aguas de lavado (aproximadamente 6 lavados de 100mL cada uno), lo que sirvió para eliminar cualquier impureza y los reactivos que pudieron quedar sin precipitar.
- ✓ Por último, el material se secó en un horno marca E & Q a 100°C durante 24 horas
- ✓ una vez transcurrido el tiempo, se empleó un mortero para convertir la torta en un material en forma de polvo fino, luego de esto el material se pesa, etiqueta y guarda en un desecador

La agitación es constante durante la adición de reactivos, y se mantiene a aproximadamente 300 r.p.m.

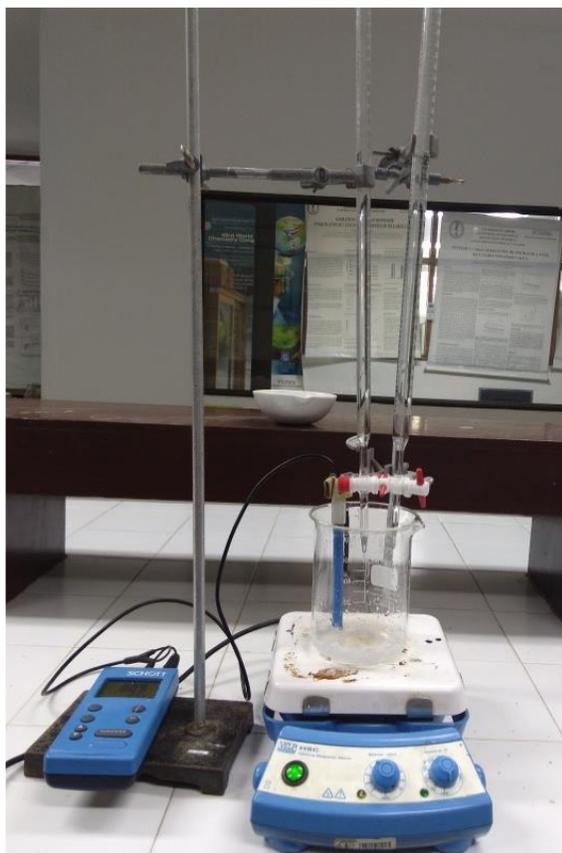


Figura 8: Montaje de la co-precipitación a baja sobresaturación a pH constante.

## 5.2 FUNCIONALIZACIÓN DEL CATALIZADOR CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30%

El catalizador sólido tipo hidrotalcita se funcionaliza por impregnación húmeda con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 30%.

- ✓ Se prepara una solución acuosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 30%
- ✓ Se toma la mitad del catalizador obtenido y se colocó en un crisol.
- ✓ Por otro lado, la solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 30% se vierte en una bureta de 25 mL y se sujeta con una pinza a un soporte universal.
- ✓ El crisol con el material se dispone debajo de la bureta, como si se pretendiese realizar una titulación.
- ✓ Se deja gotear la solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 30% hasta que se observa la saturación total del sólido.
- ✓ El material funcionalizado se secará en una estufa a 85 °C por 4 horas.



**Figura 9: Montaje de la funcionalización del catalizador con  $\text{Ca(OH)}_2$  30%**

### 5.3 ACTIVACIÓN TÉRMICA DEL MATERIAL TIPO HIDROTALCITA

- ✓ El material seco se procede a activar por medio de un proceso de calcinación. Durante este proceso se formarán los óxidos mixtos de, los cuales otorgarán sitios básicos al catalizador fresco y los sitios adicionales producto de la impregnación.
- ✓ La calcinación se llevará a cabo en una mufla Terrigeno modelo FPCA, con control de temperatura MaxThermo y se utilizará una rampa de calentamiento.
- ✓ El proceso de programación de temperaturas para la calcinación de los materiales tipo hidrotalcita, tiene como punto de partida la temperatura ambiente, luego a razón de  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  la temperatura se eleva hasta los  $450^{\circ}\text{C}$  y en este punto permanece constante por 30 minutos. Seguidamente y a razón de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  la temperatura asciende hasta  $500^{\circ}\text{C}$  y se estabiliza por 3 horas en este punto.
  - ✓ Cumplido este lapso de tiempo la temperatura desciende nuevamente a la temperatura ambiente

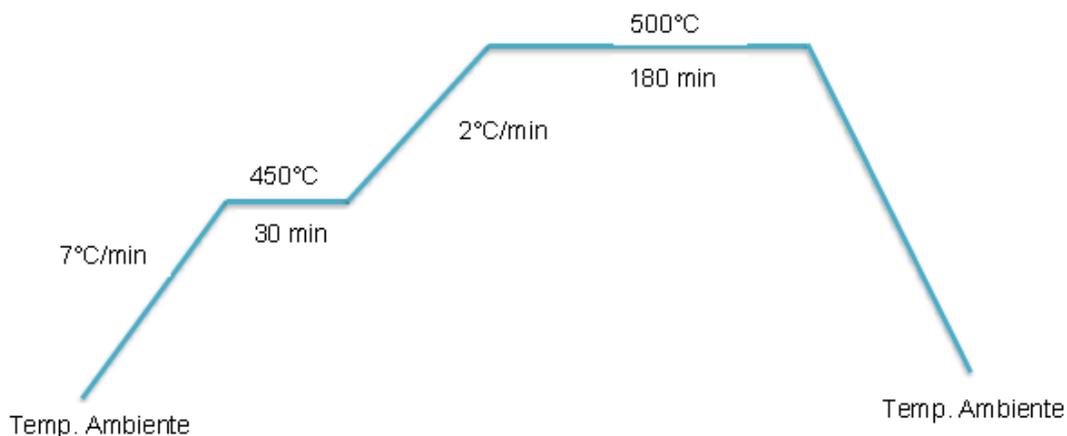


Figura 10: Rampa de calentamiento para la formación de los óxidos mixtos.

**Tabla 2. Reactivos usados en la síntesis de las HDT.**

<b>REACTIVOS</b>	<b>FÓRMULA</b>	<b>PM (g/mol)</b>	<b>PUREZA</b>	<b>MARCA</b>
Nitrato de Aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	95%	MERCK
Nitrato de Zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.49	99%	CARLO ERBA
Carbonato de Sodio	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105.99	99%	MERCK
Hidróxido de Sodio	$\text{NaOH}$	40	99%	MERCK
Nitrato de magnesio hexahidratado	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	98%	MERCK
Hidróxido de Calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74	99%	MERCK

## **5.4 CARACTERIZACIÓN DEL LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA**

### **5.4.1 4.5.1 Análisis térmicos**

Los análisis térmicos de los HDL sintetizados, fueron realizados en un equipo de análisis térmico simultáneo TG-DTA acoplado a un Espectrómetro de masas, en un porta muestra de alúmina, atmósfera de N<sub>2</sub> a 100 mL por minuto, desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, aumentando a razón de 20°C/minuto.

### **5.4.2 Fisisorción de N<sub>2</sub> 77K**

Las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77K, fueron realizadas en un equipo ASAP 2020 V4.00 (V4.00 J).

## 5.5 ENSAYO CATALÍTICO DE LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Los materiales tipo hidrotalcita; fresco e impregnado con Ca (OH)<sub>2</sub> 30%, fueron evaluados en la reacción de transesterificación para obtener biodiesel y una formación poca de glicerina a partir de un aceite comercial.

Siguiendo las especificaciones de los materiales sintetizados, estos fueron nombrados como se describe en la Tabla 3

**Tabla 3: Nomenclatura empleada para los materiales preparados**

REFERENCIA	DESCRIPCION
HTC-03-C	Material tipo hidrotalcita, con relación molar Mg/Zn=2 y calcinado a 500°C. Sin impregnar
HTC-02-F	Material tipo hidrotalcita, con relación molar Mg/Zn=2, funcionalizado con Ca(OH) <sub>2</sub> 30%
HTC-01-N	Material tipo hidrotalcita, con relación molar Mg/Zn=2 fresca

La reacción de transesterificación se realizó utilizando aceite de girasol de marca comercial y metanol (grado analítico, proveedor Merck) usando una relación molar alcohol: aceite de 6:1 y 1, 3 y 5% en peso del catalizador respecto a la masa del

aceite. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 60°C, y con agitación constante de 3000 rpm, durante 5 horas.

El procedimiento para la reacción de transesterificación vía catálisis heterogénea se llevó a cabo en un sistema de reflujo constante (ver Figura 11). Inicialmente se vertieron 20 mL del aceite de girasol en el balón de tres bocas fondo plano y se calentaron hasta 60°C por un lapso de 45 minutos con agitación constante. Manteniendo dicha temperatura y constante agitación se agregó la cantidad de catalizador correspondiente a cada relación porcentual y seguidamente 15 mL de metanol. La reacción fue monitoreada durante 5 horas cuidando las fluctuaciones en la temperatura.



**Figura 11: Montaje empleado para la reacción de transesterificación**

Al cabo de terminada la reacción, se desmontó el equipo de reflujo y el contenido del balón se calentó hasta 65°C para evaporar el metanol remanente, finalizada la ebullición del alcohol, se dejó reposar la mezcla para luego pasarla a un embudo de decantación (ver Figura 12), y se dejó en reposo por 24 horas para lograr la separación de las fases (biodiésel y glicerina). La glicerina va al fondo y en la parte superior se encuentra la mezcla de metil ésteres o Biodiésel.



Figura 12: Separación del biodiésel y el subproducto de glicerina

## 5.6 CÁLCULO DE LA DENSIDAD: UN MÉTODO FÍSICO PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL

El procedimiento para esta prueba fue realizado por picnometría, a 15°C por triplicado, y bajo la norma ASTM D1298 expresándose los resultados en gramos por centímetro cúbico. Esta norma establece como rango de densidad 0.860 – 0.900 g/cm<sup>3</sup>.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSION

### 6.1 ANÁLISIS TÉRMOGRAVIMÉTRICO

En este capítulo se ha estudiado el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades y naturaleza de los compuestos formados, con miras a obtener la temperatura adecuada de los mismos.

Los materiales tipo hidrotalcita son importantes precursores de diferentes mezclas de óxidos de gran interés en catálisis debido a sus propiedades como sólidos básicos y a la buena dispersión catiónica del material final. Es por ello primordial, determinar la temperatura de calcinación óptima de estos materiales, para la que se obtienen las mejores propiedades catalíticas y fisicoquímicas de los mismos.

En el presente trabajo, estas técnicas se han utilizado, principalmente, para determinar el contenido en agua y aniones interlaminares de las muestras sometiéndolas a un calentamiento progresivo en un programa lineal, en atmósfera oxidante. La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de peso que tiene lugar a distintas temperaturas según la sustancia de que se trate y de las condiciones de calentamiento. Dichas pérdidas de peso obtenidas y sus temperaturas, correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial (DTG), permiten diferenciar las etapas del proceso de descomposición térmica, así como las pérdidas de peso que se producen en cada una de ellas.

Se ha realizado un estudio en detalle de las propiedades de todos los materiales tipo hidrotalcita sintetizados (HTC-01-N Y HTC-02-F) en función de la temperatura de calcinación de los mismos.

### 6.1.1 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LOS MATERIALES TIPO HIDROTALCITA (HTC-01-N Y HTC-02-F).

Todos los catalizadores muestran la descomposición típica de la estructura tipo hidrotalcita, definida por tres procesos (Fig. 13).

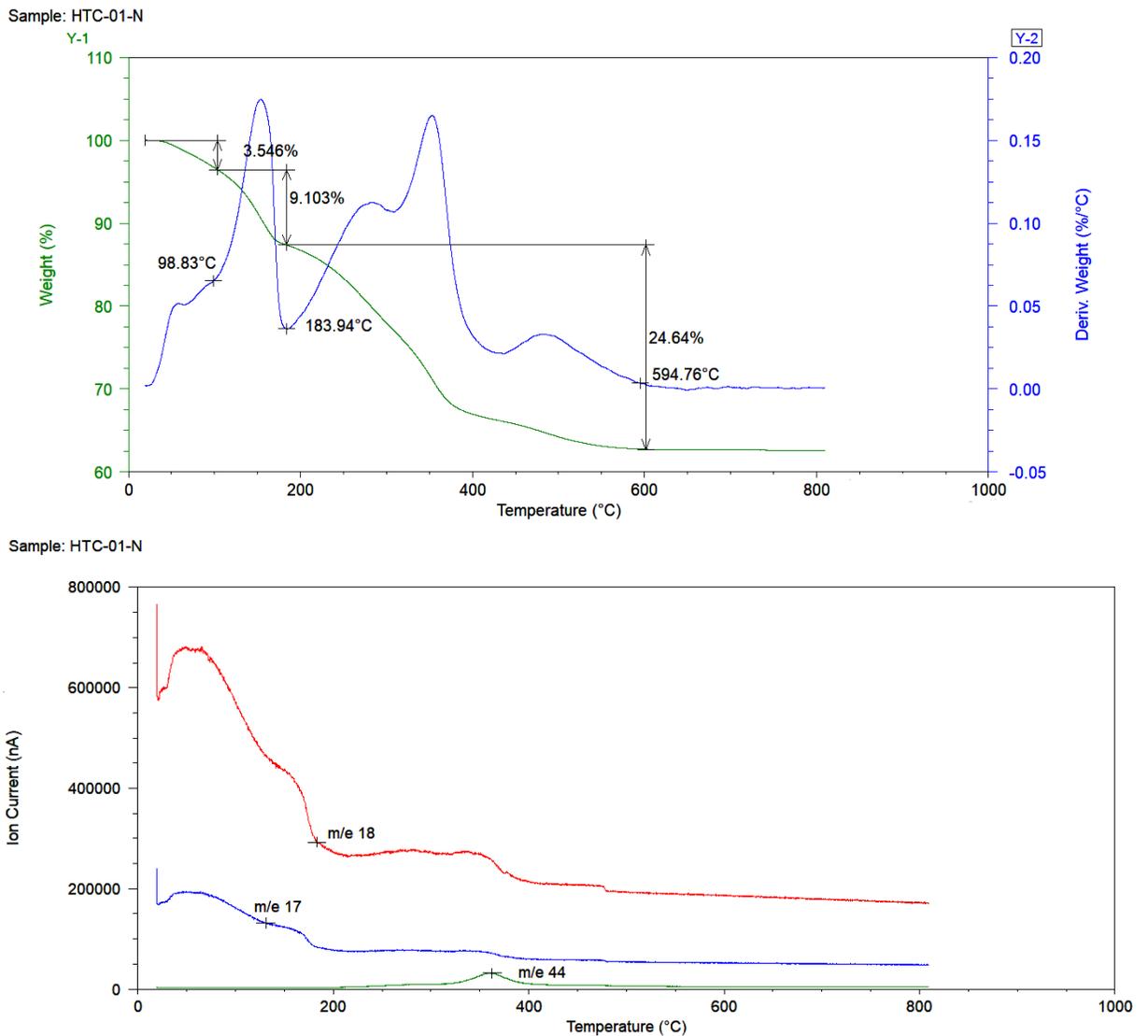


Figura 13: TERMOGRAMA – MS (HTC-01-N)

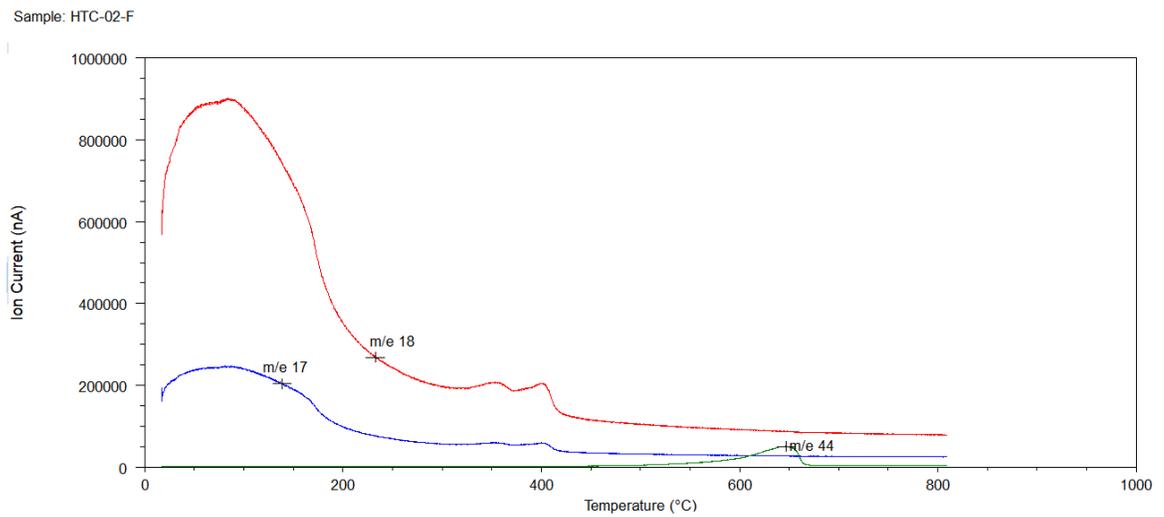
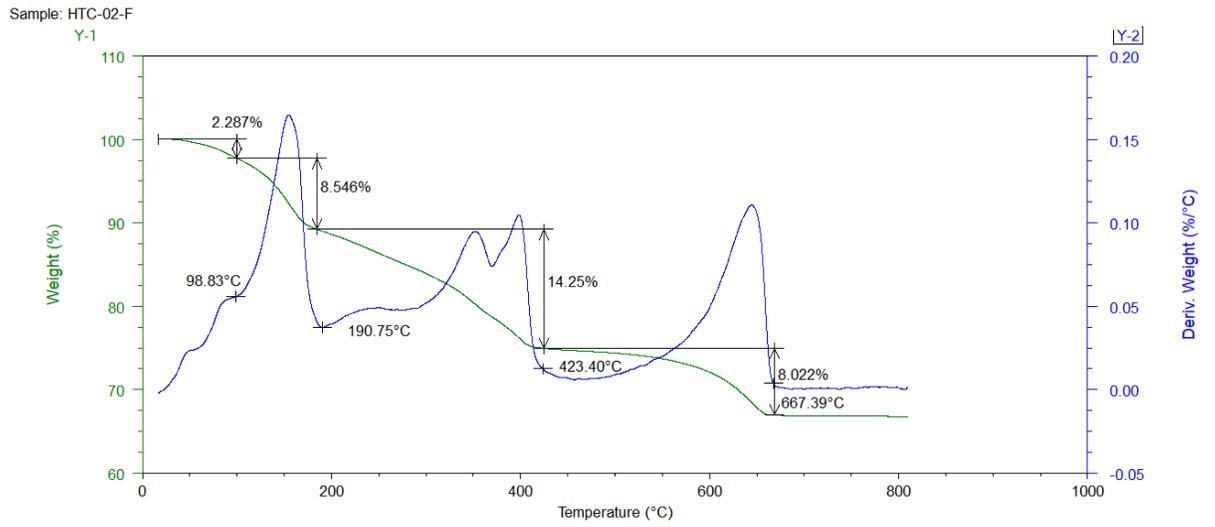


Figura 14: TERMOGRAMA – MS (HTC-02-F)

Tabla 4: Datos de la pérdida de peso de los HDL

Intervalo de temperatura °C	Compuesto	Pérdida de masa %		Máximos °C	
		HTC-01-N	HTC-02-F	HTC-01-N	HTC-02-F
25-120	H <sub>2</sub> O de cristalización	3,546%	2,287%	98,83 °C	98,83 °C
120-200	H <sub>2</sub> O interlaminar	11,26 %	8,546%	183,94 °C	190,75 °C
220-370	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH-	24,57%	14,25%	423,40 °C	594,76 °C
370-700	CO <sub>3</sub> , OH-		8,022%		667,39 °C
	<b>Pérdida total</b>	39.376 %	33.105 %		

Estos procesos son:

1) Pérdida de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> fisisorbido, y de H<sub>2</sub>O interlaminar (25 y 250 °C) de los catalizadores HTC-01-N y HTC-02-F, Supone una pérdida de masa del 14 Y 10 % Respectivamente Atendiendo a los resultados de espectrometría de masas (m/z = 18), esta primera etapa se corresponde fundamentalmente con eliminación de H<sub>2</sub>O. En estos catalizadores pueden observarse dos picos, uno a 98,83 y 98,83 °C y otros a 183,94 °C y 190,75 respectivamente. Los primeros picos es consecuencia de la eliminación del agua extracristalina, es decir fisisorbido o intraparticular, y los dos últimos picos se debe a agua estructural intercalada en el espaciado interlaminar (YUN, S.K *et al*, 1995). Esta suposición viene confirmada por la pérdida de masa significativa de los catalizadores en el rango de 150-200 °C, lo que indica que el agua eliminada no puede provenir del agua superficial interlaminar. La mayor temperatura necesaria para esta eliminación indica una mayor estabilidad térmica.

2) Deshidroxilación y pérdida de CO<sub>2</sub> interlaminar entre 250 y 600 °C de los catalizadores HTC-01-N y HTC-02-F. Supone un 24 Y 14 % de pérdida de masa total respectivamente. Si bien en esta etapa se adjudican pérdidas de masa como consecuencia de sub-etapas, la masa que se pierde en cada una de estas (deshidroxilaciones, desnitración, descarbonatación), no es específicamente identificable en los análisis de tipo termogravimétrico, ya que estas pérdidas suelen darse en intervalos de temperatura muy similares y cercanos entre sí, lo que la demarcación o no de las zonas de pérdida de masa y asociación de un porcentaje está ligado a un efecto más cualitativo. En la Tabla 4, se resumen los intervalos de temperatura y las pérdidas de masa en porcentaje de los catalizadores HTC-01-N y HTC-02-F.

Si nos fijamos en la señal del OH ( $m/z = 17$ ) del catalizador HTC-02-F, se observa una banda ancha entre 20 y 200 °C y un pico en los 400 °C lo que indica la presencia de diferentes grupos hidroxilo: (i) OH terminales que se encuentran en los bordes y, por tanto, son los primeros en eliminarse; (ii) OH internos que necesitan mayores temperaturas para ser eliminados (YUN, S.K *et al*, 1995). En el catalizador HTC-01-N, sin embargo, la banda ancha y el pico prácticamente desaparece, lo que indica una estabilización de estos grupos hidroxilo.

Por lo que respecta a la señal del CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), se observa un único pico a 360 °C en el catalizador HTC-01-N, mientras que en el catalizador HTC-02-F se observa una banda más ancha entre 572 y 675 °C aproximadamente, lo que indica la presencia de diferentes tipos de aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>:

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> solvatado y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> enlazados a grupos OH<sup>-</sup> (PALMER, S.J. *et al*, 2009).

La estabilización de los aniones carbonato puede explicarse en el caso del catalizador HTC-02-F al poder estabilizante que le confiere el CALCIO a la hidrotalcita pura. Cuanto mayor es la temperatura a la que se elimina el CO<sub>2</sub>, mayor es la basicidad que se genera tras la calcinación del catalizador (SANCHEZ, J *et al*, 2000).

3) Pérdida de CO<sub>2</sub> quimisorbido en los centros más básicos. Se observa entre 620 y 650 °C. con una pérdida de masa entre 8.022 %. Este proceso se atribuye a la desorción de aniones carbonato que estaban formando oxicarbonatos con los grupos hidroxilos de las láminas de brucita (ABELLÓ, S. *et al*, 2006) Este proceso se observa en el catalizador HTC-02-F por tanto, se puede concluir que la incorporación de CALCIO favorece la formación de oxicarbonatos. La eliminación de este CO<sub>2</sub> se produce a temperaturas superiores (667 °C) cuando se adiciona CALCIO, frente al catalizador sin CALCIO (HTC-01-N) donde se eliminaron a 400°C. Esto puede deberse a la formación de otras especies de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> superficiales que son ligeramente más estables térmicamente, favorecidas por la adición de CALCIO.

En las figuras 15 y 16, se muestra las curvas de calor emitido o adsorbido en función de la temperatura para los materiales tipo hidrotalcita (HTC-01-N Y HTC-02-F). Como se observa, hay un pico endotérmico cercano a 200°C, teniendo en cuenta que los procesos de evaporación y de descomposición son endotérmicos este pico es debido a la eliminación de moléculas de agua de cristalización y agua interlaminar.

Al intervalo de temperaturas entre 210°C y 400°C (mínimo) se le asocian los procesos de eliminación de los carbonatos y de los hidróxidos de la estructura laminar de la hidrotalcita.

Además, podemos observar en la figura 16 (DSC del HTC-02-F) un pico cercano a los 630 °C esto se debe a la eliminación de CO<sub>2</sub> quimisorbido en los centros más básicos esto debido a la adición de CALCIO.

Sample: HTC-01-N

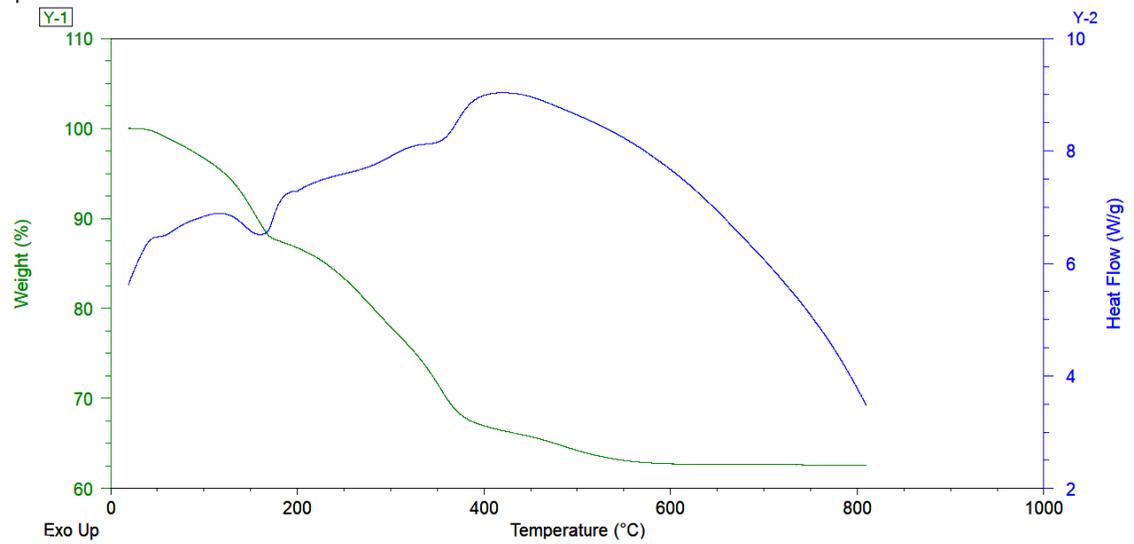


Figura 15: Curva de calor emitido o adsorbido (DSC) en función de la temperatura del HTC-01-N

Sample: HTC-02-F

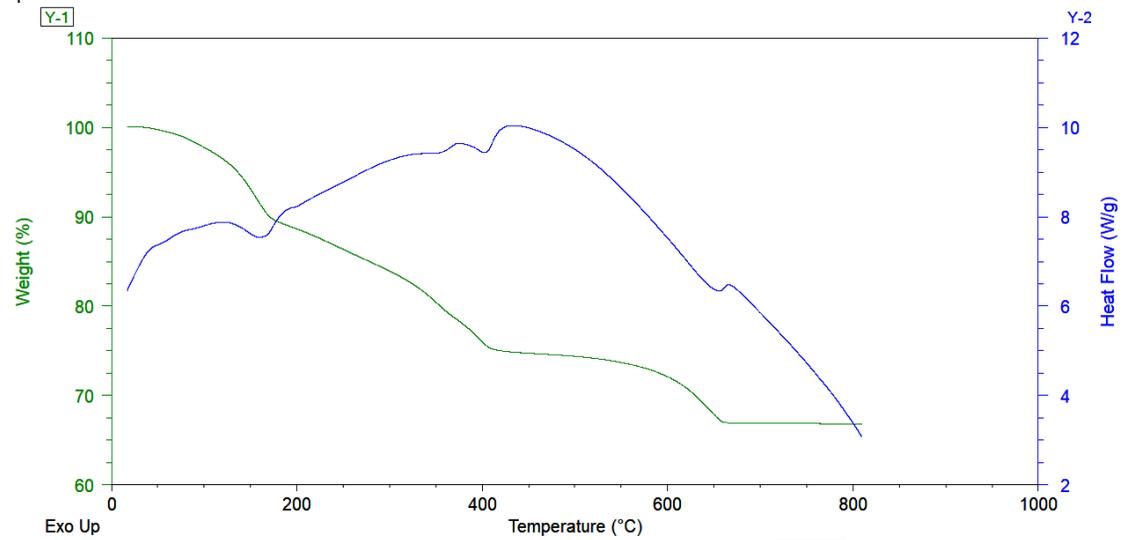


Figura 16: Curva de calor emitido o adsorbido (DSC) en función de la temperatura del HTC-02-F

## 6.2 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.

Las muestras sintetizadas fueron tratadas por fisisorción de nitrógeno esto con el fin de conocer el área superficial y la isoterma.

Las isothermas de nitrógeno de todos los materiales derivados de la hidrotalcita corresponden a isothermas tipo IV con un ciclo de histéresis H3 las curvas de desorción y adsorción no coinciden, siguen diferentes trayectorias, como se observan en las Figuras 14,15 y 16; en la Tabla 5 se muestran los diámetros y volúmenes de poro por el método de fisisorción de nitrógeno (Área superficial multipuntos BET) (Nambo H. A; 2011).

Los catalizadores se encuentran en los materiales mesoporosos como se observa en la Tabla 5, esto se puede comprobar por las isothermas y por el diámetro de poros.

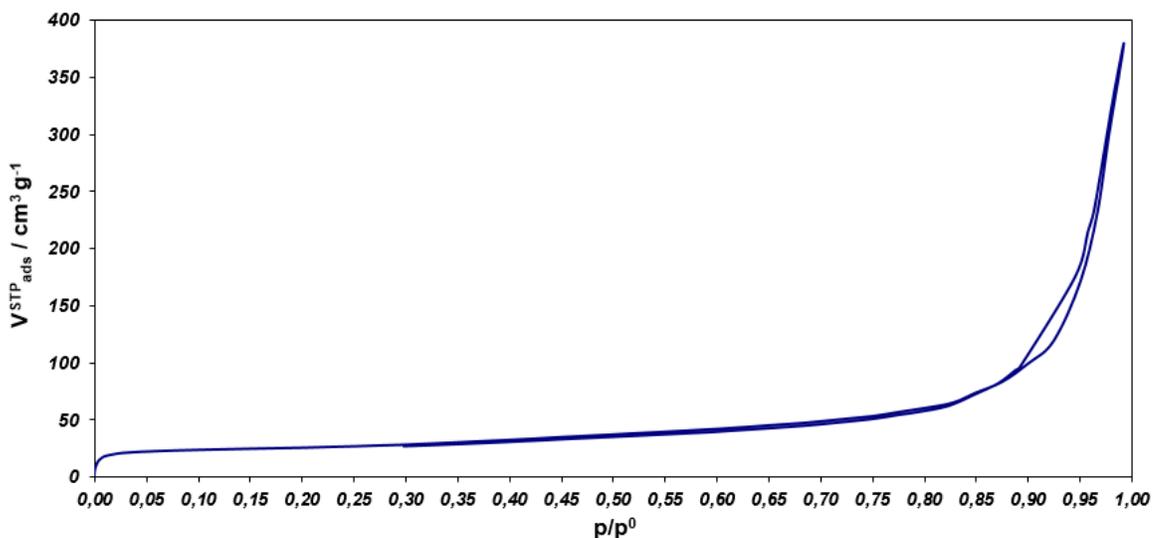


Figura 17: Isothermas de adsorción/desorción de la fisisorción de nitrógeno de la muestra HTC-01-N

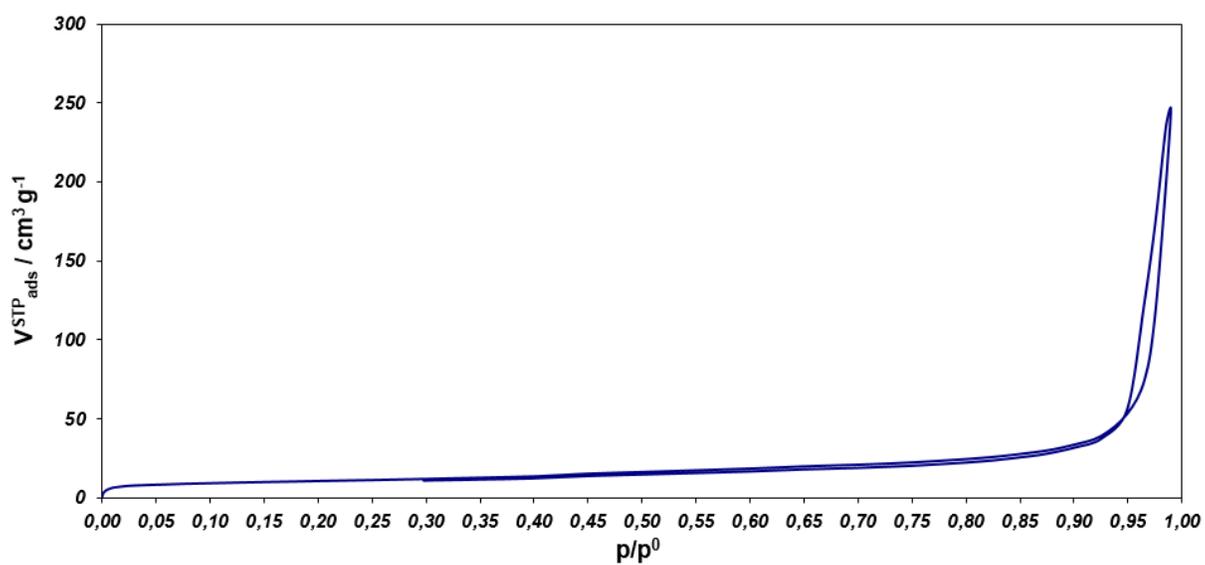


Figura 18: Isothermas de adsorción/desorción de la fisisorción de nitrógeno de la muestra HTC-03-C

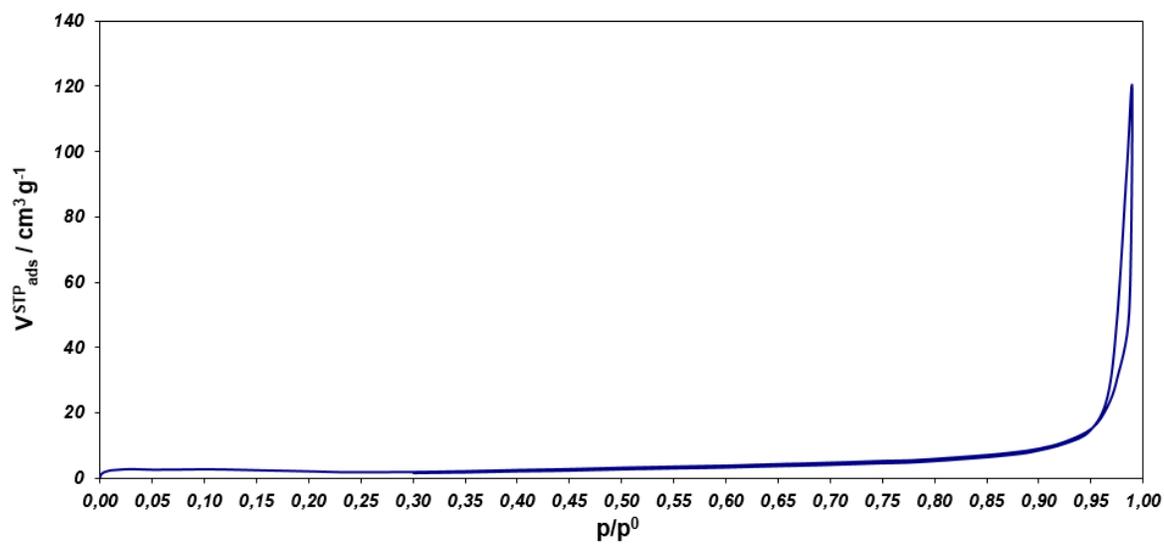


Figura 19 : Isothermas de adsorción/desorción de la fisisorción de nitrógeno de la muestra HTC-02-F

**Tabla 5: área superficial, diámetros y volúmenes de poro**

<b>ADSORBENTE</b>	<b>ÁREA ESPECÍFICA (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>VOLUMEN DE PORO (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>DIÁMETRO DE PORO (nm)</b>	<b>C<sub>BET</sub></b>
HTC-01-N	98	0,67633	30,536323	430
HTC-02-F	12	0,19819	47,0475819	406
HTC-03-C	37	0,41323	38,676186	335

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (presión relativa,  $p/p^0$  versus volumen adsorbido en  $\text{cm}^3/\text{g}$ , a condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés), a 77K en los sólidos estudiados describen isothermas de adsorción del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing et al. 1985). Las características distintivas de estas isothermas son sus ciclos de histéresis tipo H3, que se relacionan con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, lo que da lugar a poros en forma de rendijas. La parte inicial ( $p/p^0 = 0.05- 0.50$ ), de este tipo de isothermas se atribuye a la formación de multicapas de adsorción, ya que sigue el mismo curso correspondiente a una isoterma tipo II obtenida con el gas adsorbible dado. En esta zona de la isoterma, la adsorción se realiza en las paredes de los poros y es similar a la forma clásica que se observa en sólidos porosos reales o con estructuras donde predominan mesoporos.

Con base en la forma de las isothermas (Tipo IV) que presentan este tipo de sólidos y que describen la formación de multicapas, se aplicó en forma satisfactoria la transformada lineal de la ecuación de BET, obteniéndose los valores de área superficial listados en la tabla 5. En donde se observa que los valores de la constante BET ( $C_{\text{BET}}$ ) indicándome que hubo una gran interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

El valor de área superficial del material HTC-01-N sintetizado presenta un valor bajo y con una discrepancia amplia respecto algunos valores reportados en la literatura sobre este tipo de sólidos ( $151.2 \text{ m}^2/\text{g}$  para un material tipo hidrotalcita de relación  $\text{Mg}/\text{Ca}=2$  (M. T. Santos, 2012). Lo anterior puede deberse a factores asociados con la preparación de los materiales, también a cambios bruscos en la temperatura al efectuarse la rampa de calefacción provocando un colapso a nivel estructural y como consecuencia una disminución de las propiedades texturales del catalizador. Por su parte en el catalizador impregnado HTC-02-F (figura 16) esperaríamos que exhibiera un valor de área superficial mucho mayor al del catalizador sin impregnar, pero presento valores mucho menores ( $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ) esto se debe a que la funcionalización por impregnación húmeda del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  provocara taponamiento en los poros del catalizador debido a que los átomos de calcio al presentar un radio muy elevado provoco la obstrucción en la adsorción del nitrógeno disminuyendo así el área superficial.

De igual forma aunque el catalizador calcinado (HTC-03-C) presento mayor área superficial que el funcionalizado (HTC-02-F) fue menor al sin funcionalizar (HTC-01-N) ya que la muestra para la calcinación se tomó de la funcionalizada provocando así que el átomo de calcio impregnado en la superficie del catalizador obstruyera la adsorción del nitrógeno.

### **6.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE UN ACEITE COMERCIAL**

Se evaluó la actividad de los catalizadores en la reacción de transesterificación de un aceite comercial con metanol, en un reactor bajo las siguientes condiciones, temperatura de reacción 60°C, 1, 3, 5 % de los catalizadores respecto a la masa de aceite, relación aceite: alcohol de 6:1, tiempo de reacción 2 horas, agitación 300 rpm mostradas en la tabla 6.

Se aprecia que los valores de conversión son muy altos, siendo el mayor de 95% para el HTC-01-N, le sigue con 91% de conversión el catalizador HTC-03-C, siendo el de conversión más baja el HTC-02-F, quien presenta alteración en su estructura, por lo tanto, provoco poca actividad catalítica para esta reacción, implicando que es necesaria una importante basicidad para lograr la actividad catalítica para esta reacción.

#### **6.3.1 Transesterificación de aceite comercial con metanol**

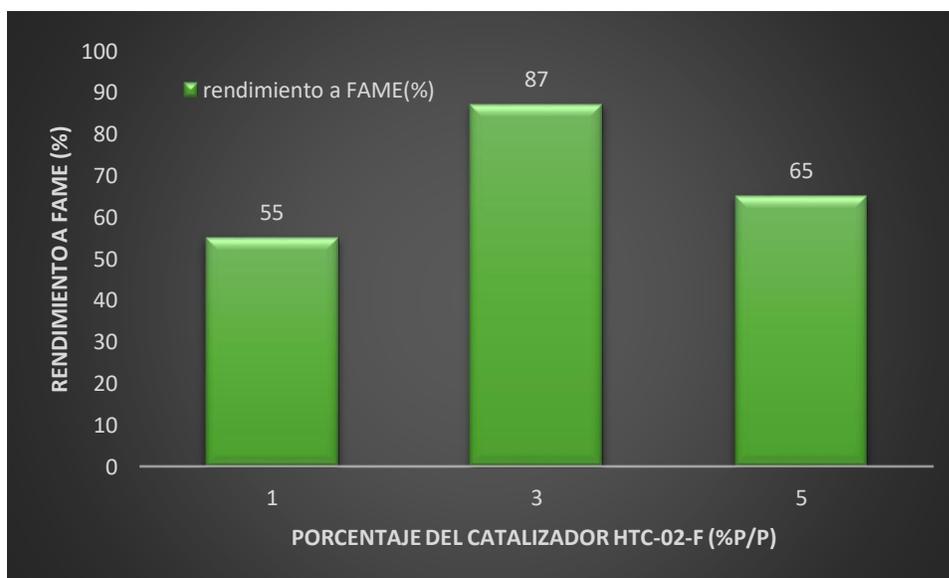
A partir de la reacción de transesterificación entre aceite comercial y metanol, llevada a cabo en las condiciones descritas, fue posible calcular el porcentaje de rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para todos los catalizadores utilizados.

El rendimiento a FAME está expresado como el producto entre la selectividad a FAME y la conversión final de triglicéridos. Los resultados se presentan en las Figuras 20, 21 y 22.

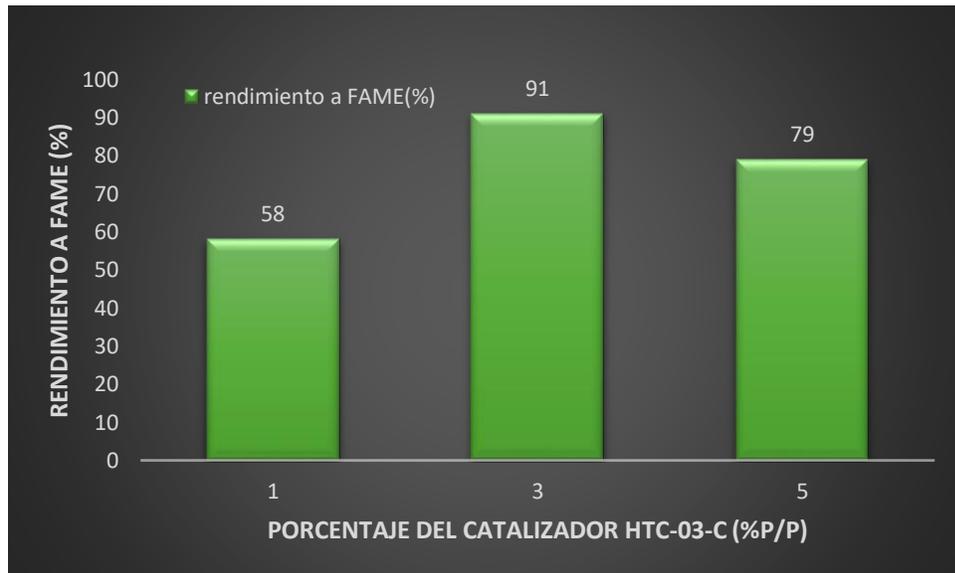
**Tabla 6: Condiciones de operación empleadas en la reacción de transesterificación**

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	
Velocidad de Agitación = 300 r.p.m	Tiempo de reacción = 4 horas
Temperatura = 60°C	Relación metanol: aceite = 6:1
<b>CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR (%P/P)</b>	
	1.0%
	3.0%
HTC-01-N	5.0%
	1.0%
	3.0%
HTC-02-F	5.0%
	1.0%
	3.0%
HTC-03-C	5.0%

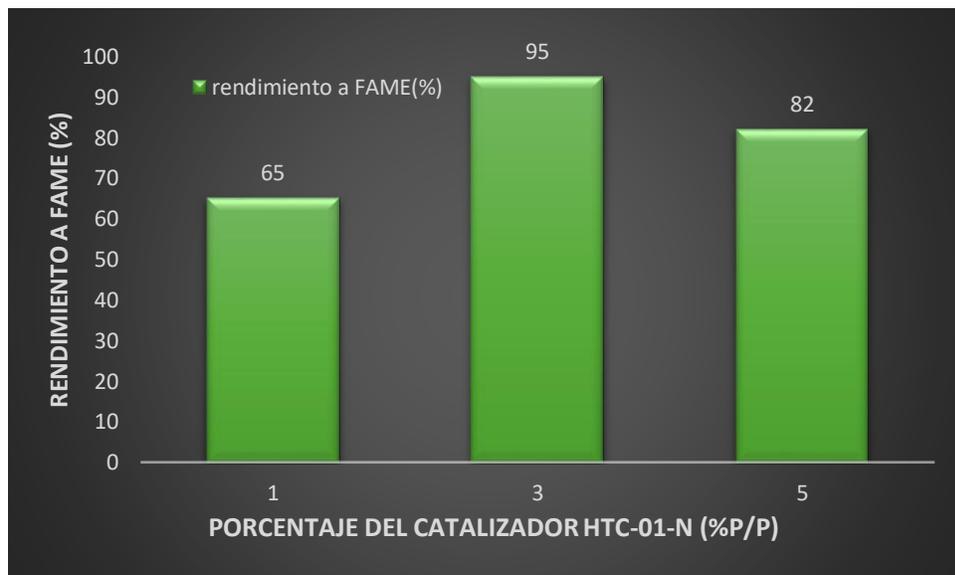
### 6.3.2 Efecto de la concentración del catalizador en la reacción de transesterificación.



**Figura 20: Rendimiento de conversión del catalizador HTC-02-F**



**Figura 21: Rendimiento de conversión del catalizador HTC-03-C**



**Figura 22: Rendimiento de conversión del catalizador HTC-01-N**

En las figuras 20, 21 y 22 se presenta el efecto de la concentración de los catalizadores sobre el rendimiento de la reacción. Se observa que el rendimiento con los catalizadores HTC-02-F, HTC-03-C y HTC-01-N aumenta hasta un máximo

de 87%, 91% y 95% y luego disminuye. El mayor rendimiento fue a una concentración de catalizador de 3.0%, estos resultados demuestran que con una deficiencia o un exceso de catalizador el rendimiento disminuye (*Paternina L, 2018*).

En líneas generales, los catalizadores sintetizado y calcinado presentaron mayores rendimientos a FAME en comparación con el catalizador funcionalizado. Esto es una consecuencia de que al impregnar este compuesto con metales con un elevado radio atómico se produce un taponamiento en los poros y en los sitios activos provocando una disminución en el área superficial y una disminución importante en la reactividad y basicidad . (J. L. Shumaker, 2008) , pero al calcinarlo da lugar a una mezcla a nivel atómico de óxidos metálicos, los cuales tienen en sus propiedades alta área superficial y alta dispersión homogénea lo que implica mayor densidad de sitios básicos activos para la catálisis (M. Di Serio et al; 2008). Además, la misma tendencia en porcentaje de conversión puede observarse en ambos casos .

### **6.3.3 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE DENSIDAD DEL PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN**

Teniendo en cuenta el resultado de la prueba de densidad realizada al producto obtenido en la reacción de transesterificación del aceite comercial con metanol usando diferentes cantidades porcentuales de catalizador HTC-02-F (ver Tabla 7), es de notar que, si bien los valores calculados para cada porcentaje de catalizador son similares entre sí, dichos datos se encuentran por debajo del límite inferiores del intervalo de densidad establecido en la norma descrita en secciones anteriores. Por su parte, se observa que estos valores guardan mayor similitud con el valor de densidad del aceite comercial calculado bajo la misma norma (0.850 g/mL).

Por otro lado, y siguiendo la lógica estructural, en la Tabla 8 se exponen los resultados obtenidos después de la reacción de transesterificación cuando se empleó el catalizador impregnado HTC-01-N en las diferentes proporciones, presentando los valores determinados para la densidad del biodiesel obtenido.

**Tabla 7: Resultado fisicoquímico de densidad del producto de la transesterificación del HTC-01-N**

<b>HTC-02-F</b>			
<b>% Catalizador</b>	<b>parámetro</b>	<b>Resultado</b>	<b>Promedio</b>
<b>1</b>	Densidad (g/mL)	0,855	0,855
		0,854	
		0,856	
<b>3</b>	Densidad (g/mL)	0,857	0,857
		0,858	
		0,856	
<b>5</b>	Densidad (g/mL)	0,855	0,856
		0,856	
		0,857	

**Tabla 8: Resultado fisicoquímico de densidad del producto de la transesterificación del HTC-02-F**

<b>HTC-01-N</b>			
<b>% Catalizador</b>	<b>parámetro</b>	<b>resultado</b>	<b>promedio</b>
<b>1</b>	Densidad (g/mL)	0,865	0,860
		0,867	
		0,867	
<b>3</b>	Densidad (g/mL)	0,870	0,870
		0,871	
		0,869	
<b>5</b>	Densidad (g/mL)	0,872	0,872
		0,871	
		0,872	

**Tabla 9: resultado fisicoquímico de densidad del producto de la transesterificación del HTC-03-C**

<b>HTC-03-C</b>			
<b>% Catalizador</b>	<b>parámetro</b>	<b>resultado</b>	<b>promedio</b>
<b>1</b>	Densidad	0,879	0,880
	(g/mL)	0,880	
		0,881	
<b>3</b>	Densidad	0,870	0,871
	(g/mL)	0,872	
		0,871	
<b>5</b>	Densidad	0,882	0,881
	(g/mL)	0,881	
		0,881	

Los datos densidad calculados para el biodiesel obtenido en la reacción de transesterificación cuando se trabajó con el catalizador tipo hidrotalcita (HTC-01-N), se encuentran dentro del intervalo de valores de densidad óptimo del biodiesel según la norma establecida, lo que evidencia la formación de biodiesel cuando la reacción fue catalizada por el material HTC-01-N en las diferentes proporciones.

Los datos correspondientes a cada catalizador utilizado muestran un mejor desempeño catalítico por parte del material tipo hidrotalcita sintetizada (HTC-01-N), hecho que puede estar asociado a varios factores como el área superficial que es un parámetro muy importante para justificar el comportamiento catalítico que presenten los materiales evaluados. En este caso el material sintetizado además de un aumento en las características básicas, también manifiesta un área superficial alta respecto al material impregnado HTC-02-F, hecho que justifica el mejor desempeño catalítico del material HTC-01-N.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Santos, M, se observa que la variación en el contenido de magnesio en los materiales tipo hidrotalcita (los materiales preparados poseen relación  $Mg/Ca=2$ ) no representan una contribución relevante al aumento de la basicidad de los mismos, caso contrario, la relación  $Mg/Zn=2$ , sí ejerce un efecto sinérgico en apoyo a la labor catalítica que desempeña el hidróxido doble laminar en sí.

## 7. CONCLUSIONES

En todas las muestras sintetizadas se obtuvieron compuestos tipo hidrotalcita, comprobándose así la eficiencia del método de coprecipitación a baja sobresaturación a pH constante y resultando ser una buena opción para la obtención de materiales con propiedades catalíticas en la reacción de transesterificación.

El análisis térmogravimétrico y térmico derivativo (TGA-DTG) de los catalizadores HTC-01-N Y HTC-02-F corresponden a una curva de descomposición térmica típica de un material tipo hidrotalcita, ella se muestran perdidas de naturaleza endotérmica en el intervalo de 25-250°C asociada a deshidratación cristalina e interlaminar y entre 250-580°C debida a las deshidroxilación de las láminas, así como a la descomposición de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  de la región interlaminar.

El análisis térmico obtenido para el catalizador HTC-02-F muestra un pico endotérmico a los 667 °C indicando que la incorporación de CALCIO favorece la formación de otras especies de  $\text{CO}_3^{2-}$  superficiales que son ligeramente más estables térmicamente.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los materiales caracterizados, corresponden a una isoterma tipo IV, característica de sólidos mesoporosos según la clasificación IUPAC, también tiene asociado un ciclo de histéresis H3 relacionado posiblemente a una condensación capilar sobre las láminas del material.

Se obtuvo un área superficial de 98  $\text{m}^2/\text{g}$ , y 12  $\text{m}^2/\text{g}$  y 37  $\text{m}^2/\text{g}$  para HTC-01-N , HTC-02-F y HTC-03-C respectivamente.

En la evaluación del desempeño catalítico se observa una mejor actividad catalítica por parte del material sintetizado HTC-01-N. Asimismo, dentro de la variación de los porcentajes en peso de catalizador usado en cada reacción.

las reacciones catalizadas con 3% de todos los catalizadores (HTC-01-N , HTC-02-F y HTC-03-C) presentan los mejores porcentajes de rendimiento; 95% y 87% y 91% respectivamente, comportamiento asociado a las características superficiales del material tipo hidrotalcita, la optimización correcta de cantidad de catalizador.

En el ensayo realizado con 5% en peso de todos los catalizadores pudo haber incidencias experimentales debido a fluctuaciones en la temperatura, factores que se vieron reflejados un porcentaje de rendimiento.

Estos resultados demuestran que es posible que los catalizadores inorgánicos de base sólida como las hidrotalcitas se conviertan en sustitutos alternativos a las bases solubles. Estos catalizadores aportan ventajas tales como alta actividad catalítica, separación fácil del catalizador por simple filtración, posible reutilización del catalizador, empleo de catalizadores ambientalmente respetuosos y económicos.

## 8. RECOMENDACIONES

Realizar a los catalizadores técnicas de caracterización que de información sobre la identidad del compuesto; tales como difracción de rayos x (DRX), espectroscopia infrarroja (IR) y/o espectroscopia de absorción atómica.

Se sugiere realizar la impregnación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a diferentes porcentajes para estudiar la influencia el porcentaje de impregnación sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación.

Variar el contenido de Mg y Zn en un intervalo más amplio con el fin de corroborar la contribución que tiene esto sobre las propiedades básicas del catalizador.

Dentro de lo posible realizar al material una técnica de caracterización que permita identificar los sitios básicos activos que posee el catalizador, para así poder inferir sobre su desempeño catalítico con mayor cimiento.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Hernández, N. Guilló, F. Valdés y J. Reyes, «Utilización de Hidrotalcitas en la producción de Biodiesel,» de III Jornadas sobre la enseñanza de la Química-QUÍMICA PARA UN MUNDO SOSTENIBLE, Valencia, 2009.
2. Musa IA, 2016, the effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1),pp. 21-31.
3. BP, «BP Statistical Review of World Energy 2016,» bp España, 6 Julio 2016. [En línea]. Available: [https://www.bp.com/es\\_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2016/bp-statistical-review-world-energy-2016.html](https://www.bp.com/es_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2016/bp-statistical-review-world-energy-2016.html). [Último acceso: 14 abril 2018].
4. Abebe Endalew, Yohannes Kiros, Rolando Zanzi. *Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils*. 3787-3809, s.l. : Elsevier Ltd., 2011, *BIOMASS AND BIOENERGY*, Vol. 35.
5. Saydut, A. Kafadar, F. Aydin, S. Erdogan, C. Kaya y C. Hamamci, «Effect of homogeneous alkaline catalyst type on biodiesel production from soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] oil,» *Indian Journal of Biotechnology*, vol. 15, nº 4, pp. 596-600, 2016.
6. Rivas, Cleodaris; Rondón, Jairo; Meléndez, Hildemaro; Lugo, Claudio; Belandría, Lynda; Uzcátegui, Álvaro; Del Castillo, Héctor; Rodríguez, Pedro; Gonzales-Cortes, Sergio << Transesterificación de aceite de palma en biodiesel utilizando como catalizador un oxido mixto proveniente de hidrotalcita (Mg/Al)>> *Ciencia e Ingeniería*, vol. 38, núm. 3, 2017, Universidad de los Andes, Venezuela.
7. E. D. C. Santana, «Obtención de biodiésel por catálisis heterogénea con catalizadores alcalinos. Aceite procedente de cultivos energéticos,» Universidad de la Laguna, España, 2017.

8. K. Colombo, L. Ender y A. A. Chivanga, «The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction,» *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, nº 2, pp. 341-349, 2017.
9. G. Baskar, I. A. Ebenezer Selvakumari y R. Aiswar, «Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst,» *Bioresource Technology*, vol. 250, pp. 793-798, 2018.
10. G. Baskar y R. Aiswarya, «Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, pp. 496-504, 2016.
11. Navajas, I. Campo, A. Moral, J. Echave, O. Sanz, M. Montes, J. Odriozola, G. Arzamendi y L. Gandía, «Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel,» *Fuel*, nº 211, pp. 173-181, 2018.
12. K. Shekoohi, F. Hosseini, A. Hossein y A. Sahrayian, «Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization,» *MethodsX*, vol. 4, pp. 86-94, 2017.
13. C. De Santiago Buey, «La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental,» *Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), Madrid, 2016*
14. Ocadiz, Diana. *Síntesis y caracterización de compuestos tipo hidrotalcita (Mg/Al-La) así como la evaluación de óxidos mixtos para la degradación del diclofenaco sódico.* México : s.n., 2015.
15. Fernández, María. *Síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL) y su aplicación a la eliminación de colorantes aniónicos en disolución acuosa.* Madrid : s.n., 2016.
16. Luis M Caballero Suarez. *Introducción a la catalisis heterogenea.* Univ. Nacional de Colombia, 2002
17. Paternina L. *Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de arcillas básicas tipo hidrotalcita en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel: Universidad de cordoba-colombia, 2018.*

18. Almanza Y. *Síntesis y funcionalización de una hidrotalcita para ensayos catalíticos en la obtención de biodiesel: Universidad de cordoba-colombia*, 2018.
19. Wypych, F., and K. G. S. (2004). Wypych, F., and K. G. Satyanarayana, 2004, *Clay surfaces; fundamentals and applications* Amsterdam, Elsevier.
20. Rives, V., D. Carriazo, and C. M. (2010). Rives, V., D. Carriazo, and C. Martín, 2010, *Pillared clays and related catalysts*, in A Gil, SA Korili, R Trujillano, and MA Vicente eds., *Pillared clays and related catalysts: Springer*, p. 319-397.
21. J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. J. (2006). J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, *Chemical Engineering Journal*, 116, 61-66, 2006.
22. W. Xie, H. Peng, L. C. (2006). W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 300, 67-74, 2006.
23. H.J. Kim, B.S. Kang, M.J. Kim, Y.M. Park, D.K. Kim, J.S. Lee, K. Y. L. (2004). H.J. Kim, B.S. Kang, M.J. Kim, Y.M. Park, D.K. Kim, J.S. Lee, K.Y. Lee, *Catalysis Today*, 93-95, 315-320, 2004.
24. M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. S. (2006). M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45(9), 3009-3014, 2006.
25. L. Bournay, D. Casanave. B. Delfort, G. Hillion, J. A. C. (2005). L. Bournay, D. Casanave. B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, *Catalysis Today*, 106, 190-192, 2005.
26. J. L. Shumaker, C. Crofcheck, A. A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Jin, M. Crocker, T. J. T. (2008). J. L. Shumaker, C. Crofcheck, A. A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Jin, M. Crocker, T. J. Toops, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 120-130, 2008.
27. National Biodiesel Board. (2009). NBB. (2009). National Biodiesel Board. <http://www.biodiesel.org/resources/definitions/>. Consultado en Enero 2009.

28. Agarwal, A. . (2007). Agarwal, A.K. (2007) *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science* 33 (3): p. 233-271.
29. Environmental Protection Agency. (2002). EPA. (2002). U.S. Environmental Protection Agency: *A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust. United States.* [http://www.westfield-bus.org/documents/Biodeisel\\_EPA\\_Report.pdf](http://www.westfield-bus.org/documents/Biodeisel_EPA_Report.pdf). Consultado en Octubre 2009.
30. European Biodiesel Board. (2009). EBB. (2009). European Biodiesel Board. <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>. Consultado en Enero 2009.
31. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2009). Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2009) *Effect of altitude and palm oil biodiesel fuelling on the performance and combustion characteristics of a HSDI diesel engine. Fuel* 88 (4): p. 725-731.
32. Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004). Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) *Biodiesel - The comprehensive handbook*. 1st ed. Graz: Mittelbach, M. p.
33. Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (2005). Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (2005) *The biodiesel handbook*. USA: AOCS Press. p.
34. Girard, P., Fallot, A. (2006). Girard, P., Fallot, A. (2006) *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries. Energy for Sustainable Development* 10 (2): p. 92-108.
35. Historical commodity prices. (2009). IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Petróleo crudo Brent.* <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=petroleo-crudo-brent&meses=120>. Consultado en Diciembre 2009.
36. Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M. F. (2008). Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. (2008) *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. Fuel* 87 (17-18): p. 3572-3578.

37. Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrllein, H., Krause, R. (2002). Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrllein, H., Krause, R. (2002) *An alkaly catalysed transesterification process for high free fatty acid waste oils. Transactions of the ASAE 45 (3): p. 525 - 529.*
38. Haas, M. J. (2005). Haas, M.J. (2005) *Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. Fuel Processing Technology 86 (10): p. 1087-1096.*
39. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N. (2006). Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. (2006) *Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (3): p. 248-268.*
40. Agarwal, A. K. (2007). Agarwal, A.K. (2007) *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science 33 (3): p. 233-271.*
41. Moser, B. (2009). Moser, B. (2009) *Biodiesel production, properties, and feedstocks. In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant 45 (3): p. 229-266.*
42. Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S. (2008). Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S. (2008) *Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. Biomass & Bioenergy 32 (12): p. 1202-1205.*
43. Liu, X.J., Piao, X.L., Wang, Y.J., Zhu, S. F. (2008). Liu, X.J., Piao, X.L., Wang, Y.J., Zhu, S.F. (2008) *Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel. Energy & Fuels 22 (2): p. 1313-1317.*
44. Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W. J. N. (2009). Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N. (2009) *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. Applied Catalysis A: General 363 (1-2): p. 1-10.*

45. Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., Luque de Castro, M.D., Dorado, G., Dorado, M. P. (2009). Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., Luque de Castro, M.D., Dorado, G., Dorado, M.P. (2009) *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. *Energy & Fuels* 23 (5): p. 2325-2341.
46. Trakarnpruk, W., Porntangjitlikit, S. (2008). Trakarnpruk, W., Porntangjitlikit, S. (2008) *Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties*. *Renewable Energy* 33 (7): p. 1558-1563.
47. Endalew, J. K. y R. Z. (2001). Endalew, J. Kiros y R. Zanzi, «*Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable,*» *Biomass Bioenergy*, vol. 35, pp. 3787-3809, 2011.
48. Nambo Salgado H. A. (2001). Nambo Salgado H. A. 2011. *Óxidos mixtos tipo hidrotalcita Zn-Al-La como catalizadores*. Tesis de maestría de la Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo, México.
49. Bruna González F. (2010). Bruna González F. 2010. *Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicida de aguas y suelos*. Memoria de la Universidad de Córdoba, España.
50. Mora Márquez M. (2008). Mora Márquez M. 2008. *Utilización de catalizadores de Pd soportado sobre hidrotalcita en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki*. Tesis doctoral de la Universidad de Córdoba, España.
51. Rodríguez A. (2011). Rodríguez A. 2011. *Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos*. *Tecnología química Universidad de Camagüey, Cuba* Vol.31 No. 2: 70-74.
52. Martínez Lozano G. (2007). Martínez Lozano G. 2007. *Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto*. Tesis de maestría del Instituto Politécnico Nacional, México.

53. López Salinas E.; Pedraza Archila F. (2000). López Salinas E.; Pedraza Archila F. 2000. *Hidrotalcitas: precursores de materiales adsorbentes de SO<sub>x</sub>*. Artículo de difusión del Instituto Mexicano del Petróleo, México.
54. M.L., A. (2011). Alonso M.L. *Microencapsulación de Biocidas*, tesis doctoral en ciencias Químicas. Febrero de 2011.
55. pergher, S.B.C. Corma, A. F. V. (2006). pergher, S.B.C. Corma, A. *Formes V. Preparation and properties of a Montmorillonite clay pillared with Aluminum polyhydroxycations*. *Quimica Nova* 2006. 22(5), 549-653.
56. Villaroel J, Barrera D, Marengo L, Roca M, S. K. (2008). Villaroel J, Barrera D, Marengo L, Roca M, Sapag K. *La adsorción- desorción de N<sub>2</sub> como técnica de caracterización de materiales porosos: Posibles Métodos/Modelos de cálculo para las propiedades texturales*. INFAP (Instituto de Física Aplicada) Dpto. de ffs.
57. YUN, S.K., PINNAVAIA, T.J., *Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides*. *Chem. Mater.* Vol. 7, 1995, pp: 348-354.
58. M. d. I. Á. Ocaña Zarceño, «SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS Y MATERIALES DERIVADOS: APLICACIÓN EN CATÁLISIS BÁSICA,» UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Madrid, 2005.
59. PALMER, S.J., SOISONARD, A., FROST, R.L., *Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio*. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 329, 2009, pp: 404-409.
60. SANCHEZ VALENTE, J., FIGHERAS, F., GRAVELLE, M., KUMBHAR, P., LOPEZ, J., BESSE, J.-P., *Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions*, *J. Catal.* Vol. 189, 2000, pp: 370-381.
61. ABELLÓ, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J., *Steam activation of Mg–Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides*. *Microp. Mesop. Mat.*, Vol. 96, 2006, pp: 102-108.

62. Nambo Salgado H. A. 2011. *Óxidos mixtos tipo hidrotalcita Zn-Al-La como catalizadores. Tesis de maestría de la Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo, México.*
63. Tarrejón A. *Espectrometría infrarroja*  
[http://www.uhv.es/sites/pecas/doc/poster\\_infrarojo.pdf](http://www.uhv.es/sites/pecas/doc/poster_infrarojo.pdf), Consultada el 27 de enero del 2015.
64. M. T. Santos Gutierrez, «Aplicación de materiales porosos tipo hidrotalcita en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel,» Instituto Politécnico Nacional, México, 2012.
65. V. Rives, «Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 75, nº 1-3, pp. 19-25, 2002.
66. M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Sanctacesaria. *Energy and Fuels* 22 (2008) 207-217.