Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada
(PIQA)

UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES (Mg/Al/La) EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE VEGETAL

www.bdigital.ula.ve

DONACION

SERBIULA
Tulio Febres Cordero

Lcda. Cleodaris Rivas Marquina.
Tutor: Dr. Héctor Del Castillo.

Mérida, 2013

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

AGRADECIMIENTO

A Dios por estar siempre en mis oraciones en los momentos más difíciles y felices de mi vida

A mis padres por su apoyo y confianza, este triunfo es para ustedes. Los Amo

A mi familia por estar siempre a mi lado en los grandes y difíciles momentos

A mis amigos por ser parte de esta gran meta lograda.

A los Profesores del Laboratorio de Cinética y Catálisis por su apoyo prestado.

A todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este triunfo.

Al CDCH, por su colaboración en la realización de este proyecto (C-1816-13-08-EM).

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Índice General

Índice General ii
Índice de figuras iii
Índice de tabla iv
Resumen 1
CAPITULO I. Fundamentos Teóricos 2
1. Introducción 3
- Biocombustibles 4
- Biodiesel 6
- Materias primas para la elaboración de biodiesel 6
- Reacciones en la producción de biodiesel 7
- Ventajas y desventajas de utilizar biodiesel 10
- Emisiones de biodiesel 12
- Vida útil del biodiesel 12

1.1. Propiedades de caracterización del biodiesel 13
1.2. Hidrotalcitas (HT) 14
1.2.1. Aplicaciones de las hidrotalcitas (HT) 16
2. Hipótesis 18
3. Objetivos 18
3.1. Objetivo general 18
3.2. Objetivos específicos 18
CAPITULO II. Técnicas de caracterización y parte experimental 19
Técnicas de caracterización 20
- Difracción de rayos X (DRX) 20
- Fisisorción de nitrógeno. Área BET 21
- Temperatura programada de desorción (TPD/CO_2) 25
- Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (ATG y ATD) 26
- Espectroscopía infrarroja (IR) 27
- Cromatografía de gases (CG) 30
- Propiedades de caracterización del biodiesel 28

Método Experimental 29
II.1. Síntesis de hidrotalcita (HT) 30

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

II.1.1. Nomenclatura de los catalizadores	31
II.2. Síntesis de biodiesel (BD)	32
II.2.1. Pre tratamiento del aceite	33
II.2.2. Mezcla del alcohol con el catalizador (formación del metoxido)	34
II.2.3. Reacción química (trasesterificación)	34
II.2.4. Separación del biodiesel de la glicerina	35
II.2.5. Purificación del biodiesel	35
II.2.6. Purificación de la glicerina	36
CAPITULO III. Resultados Experimentales	37
III.1 Caracterización estructural de la hidrotalcita (HT)	38
III.1.1 Difracción de rayos x (DRX)	38
III.1.2 Fisisorción de Nitrógeno (área superficial por punto único)	41
III.1.3 Temperatura programada de desorción /TPD/CO_2)	41
III.1.4 Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (ATG y ATD)	46
III.1.5 Espectroscopía infrarroja	48
III.2. Caracterización del Biodiesel (BD)	50
III.2.1. Pretratamiento del aceite residual	50
III.2.2. Espectroscopía Infrarroja (IR)	51
III.2.3. Reacción de Transesterificación. Producción de biodiesel	52
III.2.3.1. Estudio de la influencia del porcentaje de catalizador	52
III.2.3.2. Espectroscopía infrarroja	54
III.2.3.3. Cromatografía de gases (CG)	55
III.2.3.4. Reacciones de Transesterificación con los diferentes sólidos	58
III.2.3.5. Espectroscopia infrarroja	60
III.2.3.6. Cromatografía de gases	61
III.2.3.7. Propiedades de caracterización del biodiesel	62
Conclusiones	63
Recomendaciones	65

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Referencias Bibliográficas 66

Glosario 73

Apéndice 75

Índice de figuras iii- iv

1. Ésteres grasos R1, R2 y R3 representan cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos, que en la mayoría de los casos varían entre 12 y 18 átomos de carbono. 7

2. Ecuación de la reacción genérica de Transesterificación, R1 = Radical alquílico. 8

3. Esquema de la hidrotalcita 15

4. Montaje de la síntesis de hidrotalcita 21

5. Isotermas de adsorción para diferentes materiales catalíticos 26

6. Montaje de la reacción de biodiesel 32

7. Esquema de la obtención de biodiesel 34

8. DRX. (a) HT Mg/La, (b) HT Mg/Al/La 38

9. DRX. Catalalizadores Mg/La a diferentes relaciones molares 39

10. DRX. HT Mg/Al/La a diferentes relaciones molares 40

11. Gráfico. Cuentas vs [La] para los sólidos (6), (7), (8) y (9) 40

12. Especies de CO_2 adsorbidas en el sólido catalítico 42

13. TPD-CO_2 de los sólidos Mg/La (1), (2) y(3) 43

14. TPD-CO_2 de los sólidos Mg/Al/La (6), (7), (8) y (9) 44

15. Gráfico. Basicidad (U.A) vs [La] 45

16. Termograma del sólido Mg/La 46

17. Termograma de los sólidos Mg/Al/La (6), (7), (8) y (9) 47

18. Espectro infrarrojo de Mg/La (1), (2), (3) y (4) 48

19. Espectro infrarrojo de Mg/Al/La (5), (6), (7), (8) y (9) 50

20. Espectro infrarrojo (IR) del aceite proveniente de fritura e tajadas 51

21. Gráfico de volumen (mL) de biodiesel sin lavar y lavado, glicerina/ 54

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

porcentaje (%) de catalizador Mg/Al/La. 55

22. Espectros infrarrojo (IR): (a) Diesel (Diesel puro proveniente de la estación de servicio BP de la Inmaculada), (b) Aceite usado (proveniente de fritura de tajada), (c) Biodiesel (BDHT (7) $% de catalizador). 56

23. Cromatografía del estándar SUPELCO (4000ppm) 57

24. Cromatograma del aceite usado y del BDHT(7)4% 59

25. Gráfico del % rendimiento de BD y basicidad total/catalizadores Mg/Al/La (5), (6), (7), (8) y (9). 60

26. Espectros IR. (a) Aceite residual usado, (b) BDHT(5), (c) BDHT(6), (d) BDHT(7), (e) BDHT(8), (f) BDHT(9) 66

27. Ubicación de los grupos O-C-C en los triglicéridos 67

28. Reacción de Transesterificación del ácido linoleico 67

29. Cromatogramas de los BDHT (5, 6, 7 y 8). 79

30. Gráfico del tiempo (seg)/temperatura (°C) para el ácido benzoico.

www.bdigital.ula.ve

Índice de tablas iv

1. Normas para el biodiesel como combustible 14

2. Catalizadores sintetizados y nomenclatura 21

3. Medidas de área superficial específica por punto único 41

4. Resultados de TPD-CO_2 de los sólidos sintetizados 44

5. Análisis de la materia prima, porcentaje e índice de acidez 50

6. Resultados. Variación del porcentaje(%) de catalizador 52

7. Compuestos determinados en el Cromatograma para cada pico 57

8. Resultados. Utilizando los diferentes sólidos sintetizados a diferentes [La] 58

9. Densidad y calor de combustión de las muestras de biodiesel obtenidas 62

10. Peso molecular de los ésteres metílicos obtenidos 84

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

RESUMEN

Un catalizador básico tipo hidrotalcita (HT) es utilizado para la obtención de biodiesel a partir de la reacción de transesterificación entre el aceite de desechos proveniente de frituras de tajadas de plátano maduro.

En este trabajo se presenta un estudio experimental llevado a cabo con el fin de evaluar la posibilidad de aprovechar estos aceites para la obtención de biodiesel mediante la metanólisis básica como fuente alternativa de energía.

Se sintetiza hidrotalcita (HT) como materia de partida con una relación molar R [M^{2+}/M^{+3} (1: 3), para estudiar la reactividad de este material en el proceso de transesterificación de los aceites. Se utilizan diferentes técnicas de caracterización para determinar las propiedades físico-químicas de los sólidos utilizados, para ello se emplea difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno, Temperatura Programada de Desorción (TPD/CO_2) y espectroscopía Infrarroja (IR).

Finalmente se caracteriza el biodiesel obtenido mediante las pruebas físico-químicas; Densidad, y calor de combustión; además se emplean técnicas de caracterización para los metil ésteres en el biodiesel por medio de Cromatografía de Gases (CG) y Espectroscopía Infrarroja (IR). Todos los resultados de la caracterización son comparados con las especificaciones técnicas estipuladas en las normas internacionales para biocombustibles.

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

CAPITULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de los catalizadores es tal que, sin catálisis no existiría la industria química moderna: el 60% de los productos químicos hoy en día se sintetizan mediante procesos basados en la catálisis [1].

Se denomina catálisis al fenómeno que transcurre cuando en la composición del complejo activado de alguna de las etapas en que se lleva a cabo la reacción participa una sustancia que no toma parte estequiometria del proceso total, pero que cambia las propiedades cinéticas en la reacción. Este compuesto se denomina catalizador [2]

La catálisis es por tanto de crucial importancia para la industria química, el número de catalizadores empleados en la industria es enorme y los catalizadores se presentan en formas muy diferentes, desde catalizadores homogéneos, disueltos en la mezcla de reacción, catalizadores heterogéneos en forma de sólidos porosos, hasta catalizadores biológicos en forma de enzimas [1].

www.bdigital.ula.ve

Los catalizadores son diferentes según actúen en fase heterogénea u homogénea. Las reacciones homogéneas se producen en una sola fase, bien sea gaseosa o líquida por lo que el catalizador forma una fase con la mezcla de la reacción. Las reacciones heterogéneas tienen lugar en sistemas de reacciones polifásicos, son las más importantes a nivel industrial y normalmente el catalizador es un sólido y los reactivos gases, vapores o líquidos. Por lo que, la catálisis heterogénea básica es un área de investigación en desarrollo ya que ha sido menos estudiada apareciendo las primeras publicaciones en 1955 por Pines [1] en un intento de reemplazar las bases homogéneas utilizadas hasta el momento, como el hidróxido o el etóxido sódico con una gran carga contaminante, por sólidos con propiedades básicas. Esta catálisis ofrece una ventaja muy importante que es la posibilidad de recuperar el catalizador y por lo tanto el disolvente del medio de reacción.

En sistemas homogéneos se conocen un gran número de reacciones que son catalizadas tanto por ácidos como por bases, sin embargo, en sistemas heterogéneos el número es más reducido. En particular, la catálisis ácida

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

heterogénea se ha estudiado más que la catálisis básica heterogénea debido a su importancia industrial, empleándose en distintos procesos relacionados con la industria del petróleo [3]. En comparación con la extensiva dedicación a los catalizadores ácidos heterogéneos se han realizado pocos estudios sobre los catalizadores básicos.

En los últimos años se ha estudiado la producción de biodiesel mediante un proceso llamado Transesterificación, empleando catalizadores básicos heterogéneos, ya que este tiene un impacto notorio en la reducción y/ o eliminación de las emisiones gaseosas nocivas [4] como: El dióxido de azufre (SO_2) y sulfatos; principales componentes de la lluvia ácida, polihidrocarburos aromáticos identificados como compuestos potencialmente cancerígenos, el monóxido de carbono (CO), etc.

BIOCOMBUSTIBLES.

www.bdigital.ula.ve

La mayoría de los combustibles que se utilizan en el mundo (gas natural, nafta, gasoil, kerosene, diesel) son combustibles fósiles y provienen del petróleo, que es una fuente de energía no renovable debido a que la velocidad de formación del mismo es muchísimo más lenta que la velocidad a la que se lo utiliza. Cuando los combustibles se queman, se convierten en dióxido de carbono y agua, productos del proceso de combustión [5]. Estos son en gran parte los responsables de las emisiones de gases de efecto invernadero, que además de deteriorar la calidad del aire que respiramos, son responsables del calentamiento global de la tierra. En este sentido, los biocombustibles juegan con una gran ventaja, ya que al estar elaborados de materia vegetal, el CO_2 emitido durante su combustión corresponde al que fue anteriormente absorbido durante el crecimiento de las plantas que forman su materia prima, con lo que se cierra un ciclo neutro.

Los biocombustibles son aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa y que son considerados, por tanto, una energía renovable. Se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiesel) y gaseosa (biogás, hidrógeno).

Los biocombustibles se han utilizado principalmente [6]:

- Como alternativa a los combustibles fósiles en momento de precios altos.
- Para mejorar la calidad del combustible fósil (caso europeo).
- Para reducir las emisiones de gases efecto invernadero al medio ambiente (tendencia mundial).

El proceso de obtención de biocombustibles involucra distintos sectores de la economía, dentro de los cuales se encuentran:

- Agrícola: Producción de materias primas.
- Industrias aceiteras: Producción de aceite.
- Industria química: Transesterificación.
- Refinerías y compañías mayoristas de combustibles: Mezcla con gasolina, diesel y distribución de biocombustibles
- Administraciones locales: Flotas de autobuses, taxis, calefacción etc.
- Áreas ambientalmente protegidas: Utilización de biocombustibles en los medios de transporte de parques nacionales, entre otras.

www.bdigital.ula.ve

Por su parte, la utilización de biocombustibles representa múltiples ventajas, económicas, sociales y ambientales, como por ejemplo:

- Desarrollo local y regional
- Cohesión económica y social
- Aumento de áreas cultivadas
- Generación de empleo
- Fortalecimiento del mercado doméstico
- Reducción de la importación de combustibles
- Reducción de las emisiones contaminantes: SO_2, partículas, humos visibles, hidrocarburos y compuestos aromáticos
- Mejoramiento de la calidad del aire
- Reducción de los compuestos cancerígenos, nocivos para el ser humano

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

• Reducción del calentamiento global al disminuirse el CO_2 en el ambiente, cumpliendo así con el mandato del Protocolo de Kyoto1

• Menor contaminación, el 85% de los biocombustibles se degrada en aproximadamente 28 días

Actualmente se encuentran desarrollados principalmente dos tipos: el biodiesel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol , como metanol o etanol; y el bioetanol, obtenido fundamentalmente de semillas ricas en azúcares mediante fermentación. Con la caña de azúcar, la remolacha o el sorgo dulce, que contienen azúcares simples, se obtiene etanol por fermentación. Sin embargo, en otros cultivos, como los cereales, la energía está almacenada en forma de carbohidratos más complejos como el almidón, que tiene que ser hidrolizado antes de su fermentación a bioetanol. [7]

BIODIESEL

www.bdigital.ula.ve

El término biodiesel se utiliza hoy en día para describir un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales, si bien se puede utilizar igualmente los aceites de fritura usados y que se emplea en motores de ignición por compresión o motores Diesel.

MATERIAS PRIMAS PARA LA ELABORACIÓN DE BIODIESEL [5]

Las materias primas para la obtención de biodiesel son aceites vegetales o grasas animales y alcoholes de cadena corta. Los aceites más ampliamente utilizados son aceite de colza (fundamentalmente en países de la Unión Europea), soja y girasol, aunque también se emplean, entre otros, los aceites de maní, palma, aceites comestibles usados o grasas animales.

Los aceites y las grasas son sustancias hidrofóbicas, insolubles en agua, del reino animal o vegetal, que difieren básicamente en el estado de agregación en que se encuentran a temperatura ambiente. Estos lípidos, químicamente son ésteres

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

grasos de glicerol y se pueden sintetizar haciendo reaccionar un mol de glicerol con tres moles de ácidos grasos (Figura 1). También se los denomina triglicéridos.

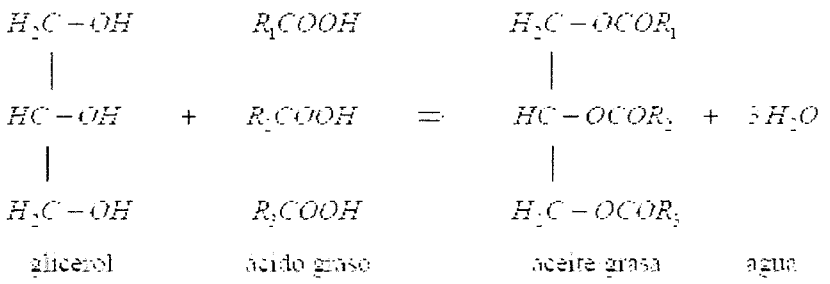


Figura 1. Ésteres grasos. R_1, R_2 y R_3 representan cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos, que en la mayoría de los casos varían entre 12 y 18 átomos de carbono.

Los ácidos grasos más comunes de encontrar en aceites son: láurico, palmítico, esteárico, linoleico y linolénico.

Los alcoholes que se pueden utilizar para la producción de biodiesel son los de cadena corta. Entre ellos, metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico.

El metanol (CH_3OH) y el etanol (C_2H_5OH) son los más usados debido fundamentalmente al bajo costo y a sus propiedades. El metanol se elige sobre el etanol, a pesar de su toxicidad, debido a ventajas técnicas durante el proceso.

www.bdigital.ula.ve

REACCIONES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

En la producción de biodiesel, se sustituye la glicerina de las grasas por metanol o etanol, en presencia de un catalizador, logrando separar dos productos: la glicerina y ésteres metílicos, este proceso se denomina transesterificación [8]

La transesterificación es una reacción química que consiste en convertir un éster en otro, haciéndolo reaccionar con un alcohol como se muestra en la Figura 2, donde "cat." es el catalizador.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

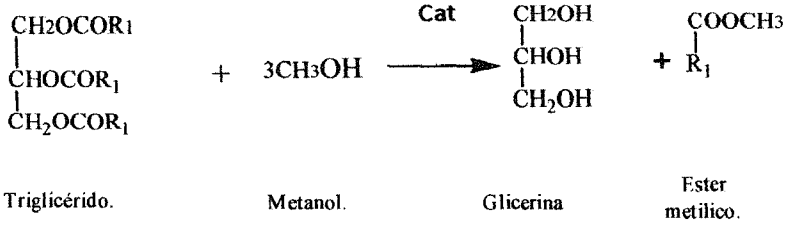


Figura 2. Ecuación de la reacción genérica de transesterificación, R_1 = Radical alquílico.

Si el éster es un triglicérido y el alcohol es de cadena corta, como consecuencia de la reacción química se obtiene biodiesel [9], [10]

La reacción de transesterificación depende de los siguientes parámetros [11]:

- Contenido de ácidos grasos libres y de humedad
- Relación de concentraciones del aceite y el alcohol,
- Tipo de alcohol,
- Tipo y concentración de catalizador,
- Tiempo de reacción,
- Temperatura de reacción,
- Pureza de los reactivos,
- Intensidad de la agitación.

www.bdigital.ula.ve

El contenido de ácidos grasos libres y humedad, en el aceite son parámetros claves para determinar la viabilidad de la transesterificación de ese aceite.

Para que la reacción sea completa, si se usa catalizador básico, se necesita que el aceite contenga menos del 2 ó 3% de ácidos grasos libres. Cuanto mayor es la acidez del aceite, menor es la eficiencia de la reacción química. La utilización de catalizadores básicos en triglicéridos con alto contenido de ácidos grasos libre no es recomendable [12] dado que parte de ellos reaccionan con el catalizador para formar jabón. En consecuencia, parte del catalizador se ha utilizado y no está disponible para la transesterificación.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Los **catalizadores** que se usan en la transesterificación de triglicéridos se clasifican en: básicos (o alcalinos), ácidos o enzimáticos [13], [14].

El proceso de transesterificación se puede llevar a cabo a distintas **temperaturas**: cuanto mayor es la temperatura, mayor es la conversión, para el mismo tiempo de reacción. Generalmente se utilizan temperaturas menores a 65ºC.

La **pureza de los reactivos** es importante. El contenido de agua en los triglicéridos o el alcohol es un factor determinante en la elección del tipo de catalizador. Dado que los aceites y las grasas son inmiscibles en la solución de hidróxido de sodio en metanol, la **agitación** es fundamental en la reacción, especialmente durante el principio del proceso, para que se mezclen íntimamente las dos fases.

Es sumamente útil conocer la composición de la mezcla durante la reacción química; luego, sabiendo el mecanismo de reacción y la cinética se puede optimizar el proceso. Pero no es simple determinar la composición de la mezcla durante la transesterificación, dado que existen más de 100 compuestos [15] Por ejemplo, para el biodiesel obtenido a partir del aceite de colza y metanol, con hidróxido de potasio como catalizador, cuyos ácidos grasos principales son el palmítico, oleico, linoleico y linolénico, se pueden encontrar teóricamente 64 isómeros de triglicéridos, 32 diglicéridos, 8 monoglicéridos, sus metil ésteres, sales de potasio de los ácidos grasos, metanol, glicerol, metóxido de potasio, agua, etc.

www.bdigital.ula.ve

En los últimos años ha habido interés en la comunidad científica para desarrollar catalizadores heterogéneos para producir ésteres metílicos de ácidos grasos debido fundamentalmente a que su utilización en la transesterificación [5]:

- No produce jabones
- Simplifica y economiza el postratamiento de los productos (separación y purificación)
- Reduce el consumo energético
- Minimiza la degradación térmica.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Las principales desventajas que se encuentran en este tipo de catálisis son las siguientes:

- Condiciones de reacción severas
- Menor rendimiento de la reacción al que se logra utilizando catalizadores básicos
- Alto costo del catalizador.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE UTILIZAR BIODIESEL [5]

En este ítem se mencionarán algunas ventajas y desventajas de utilizar Biodiesel.

Ventajas: Usar Biodiesel en vez de gasoil tiene varias ventajas. Por ejemplo:

- Es un combustible renovable ya que se obtiene a partir de aceites vegetales o grasas animales; es no tóxico
- Su degradación ambiental es mucho más rápida que la del gasoil, minimizando las consecuencias de posibles derrames
- Produce menor porcentaje de emisiones contaminantes: monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), hidrocarburos totales sin quemar,(HC), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrogenados (nPAH), hollín y aldehídos que cuando se usa la misma cantidad de gasoil (las disminuciones dependerán fundamentalmente del tipo de aceite que se utilizó para obtener el Biodiesel).
- No produce dióxido de azufre (SO2);
- Ventajas en almacenamiento y transporte debido a que su punto de inflamación (como mínimo debe ser de 100ºC) es muy superior al del gasoil (50ºC)
- Completamente miscible con el gasoil, por lo que se pueden usar mezclas en distintas proporciones y la mezcla de ambos combustibles se puede realizar tanto en el momento de la carga como con anterioridad

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

- Posee excelentes propiedades lubricantes, por ello, en algunos países como Francia, se lo utiliza como aditivo al gasoil, en un 5% en volumen
- Es el único combustible alternativo que funciona en cualquier motor Diesel convencional, sin ser necesario modificarlo

- Para la elaboración de este biocombustible se pueden utilizar como materia prima, aceites y grasas usadas. En este caso, más allá de la ventaja económica (el precio del Biodiesel depende significativamente del precio del aceite, alrededor de un 90%) existe otra ventaja adicional desde el punto de vista ambiental.

Desventajas: También existen algunas desventajas en el uso de Biodiesel, entre las que se encuentran las siguientes:

- Se congela a temperaturas 2 a 3 grados más altas que el gasoil, formándose pequeños cristales que tapan los conductos y filtros. Este inconveniente puede ser de importancia en lugares con climas fríos.

www.bdigital.ula.ve

- Presenta escasa estabilidad hidrolítica y oxidativa. Por ello, su almacenamiento no es aconsejable por períodos superiores a 6 meses.
- Su poder solvente lo hace incompatible con una serie de plásticos y elementos derivados del caucho natural, y a veces obliga a sustituir mangueras en el motor (por teflón).
- Su carga en tanques ya sucios por depósitos provenientes del gasoil puede presentar problemas cuando por su poder solvente "limpia" dichos depósitos, acarreándolos por la línea de combustible, formando depósitos carbonosos en válvulas de admisión y diluyendo el aceite del cárter.

La mayoría de las desventajas mencionadas anteriormente se pueden resolver individualmente y suelen desaparecer cuando se recurre a mezclas de combustibles, en particular B20. Estas mezclas son recomendadas para cualquier tipo de motor Diesel.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

EMISIONES DEL BIODIESEL

Las investigaciones sobre el biodiesel derivado de aceites vegetales y grasas animales se mantienen a fin de alternar este tipo de combustibles con el diesel derivado del petróleo. Se ha concluido por muchos estudios que, el biodiesel como un combustible alternativo para este tipo de motores, reduce las emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), dióxido de azufre (SO_2), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrogenados (nPAH) y material particulado (PM), pero aumenta las emisiones de NOx en los gases de escape frente al petrodiesel [16], [17], [18].

Según investigaciones realizadas por la USEPA (United States Environmental Protection Agency) en el 2002, los impactos de las emisiones del biodiesel varían en función del tipo de materia prima de la cual procede, ya sean fuentes vegetales, animales u otras [19].

En cuanto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, se presentan leves incrementos en comparación al diesel tradicional debido principalmente a la edad del motor. Además, la formación de los óxidos de nitrógeno (NOX), se encuentra ligada a las altas temperaturas y presiones dentro de la cámara de combustión del motor. Estas altas temperaturas producidas durante la combustión del biodiesel, sumadas al contenido de oxigeno del mismo, facilitan la formación de dichos óxidos [20]. Estos incrementos aunque leves, pueden llegar a ser problemáticos por la formación de ozono; uno de los principales contaminantes ambientales, debido a su alto poder fotoquímico. Por los rayos ultravioleta el dióxido de nitrógeno (NO_2) forma el O_3, produciendo lo que se conoce con el nombre de smog fotoquímico, asociado este último a una gran variedad de enfermedades respiratorias entre ellas el asma [21].

www.bdigital.ula.ve

VIDA ÚTIL DEL BIODIESEL

La vida útil del producto, se refiere a la estabilidad que tiene el producto durante el tiempo. En el caso del biodiesel, por tratarse de esteres metílicos de ácidos grasos, estos son susceptibles a reacciones de oxidación, es decir, a la acción del

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

oxígeno sobre las insaturaciones de los ácidos grasos [22]. Por tanto, esta autoxidación, será favorecida a medida que aumente la concentración de ácidos grasos insaturados. Otros factores coadyuvantes son: la temperatura, la presencia de agua, presencia de peróxidos y ácidos grasos libres, etc.

La estabilidad del biodiesel almacenado debe ser controlada monitoreando el número de ácidos, viscosidad e índice de peróxido. Aditivos tales como BHT (Butilhidroxitolueno) y TBHQ (t-butilhidroxiquinona) son comunes en la industria de alimentos y se ha encontrado adecuado para alargar la vida útil del biodiesel por más de 6 meses [23].

1.1. PROPIEDADES DE CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL

Las propiedades del Biodiesel dependen de la proporción y clase de los metil/etil ésteres que lo forman; es decir, del aceite que le dio origen. Es por ello que las normas proporcionan rangos.

Los parámetros que definen la calidad del Biodiesel se pueden clasificar en dos grandes grupos: [11] uno que contiene propiedades generales (densidad, viscosidad, punto de inflamación, punto de enturbiamiento, punto de fluidez, número de cetano, número de neutralización, etc.) y otro que describe la composición química y pureza de la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (contenido de alcohol, contenido de éster, porcentaje de mono, di y triglicéridos, glicerol libre y total, número de yodo, etc.).

Entre las normas más completas para el biodiesel se encuentran las ASTM D6751 y las normas europeas EN 14214 que especifican los rangos que deben cumplir los diferentes parámetros y los procedimientos para la determinación de los mismos. A continuación se presenta un resumen de las principales [24]:

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Tabla 1. Normas para el biodiesel como combustible [25].

Propiedad	Unidad	Norma	Limite	Biodiesel aceite usado [24]
Densidad 15 °C	Kg/m^3	EN-14214	860- 900	878
Viscosidad 40 °C	mm^2/s	ASTM D-445 EN-14214	1.9-6.0 3.5-5.0	4.9-5.7
Cenizas sulfatadas	% peso	ASTM D-874 EN-14214	0.02 max 0.02 max	0.02-0.025
Índice de acidez	Mg KOH/g	EN-14104	0.5 max	0.48-0.52
Punto de enturbiamiento	°C	D-2500	-	1.8-2.2
Índice de yodo		NB	120 max	115-120
Calor de combustión	Kj/Kg	ASTM+D-240	-4550	-40135~

ASTM: Normas americanas. EN: Normas europeas. NB: Normas Bolivianas

www.bdigital.ula.ve

1.2. HIDROTALCITA

Una hidrotalcita es un hidróxido doble laminar de fórmula $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3{\cdot}4H_2O$ que aparece en ocasiones escrita como $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125}{\cdot}0,5H2O$ para enfatizar su relación con la brucita [26]. Desde su descubrimiento en 1842 en Suecia, las hidrotalcitas que han recibido también el nombre de arcilla aniónica o hidróxido doble laminar, fueron el objeto de numerosos estudios para elucidar su estructura y estudiar sus propiedades intrínsecas. En 1968 Allman [27] y en 1969 Taylor [28] establecieron que los cationes (M^{2+} y M^{3+}) se localizaban en una misma lámina y que los aniones (A^{-n}) y el agua ocupaban el espacio interlaminar.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Cada lámina está formada por octaedros ocupados en su centro por un metal bivalente M^{2+} (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, etc.) y parcialmente por un metal trivalente M^{3+} (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, etc.) octaédricamente coordinada por grupos OH.

Cada unidad octaédrica comparte sus vértices con tres octaedros contiguos que forman a lo largo del espacio una lámina bidimensional infinita de tipo Brucita. La sustitución de un catión bivalente por un catión trivalente en la lámina crea un exceso de carga que ha de ser compensado por un anión intercambiable, en general CO_3^{2-}, situado en el espacio interlaminar que contiene, además, moléculas de agua, Figura 3

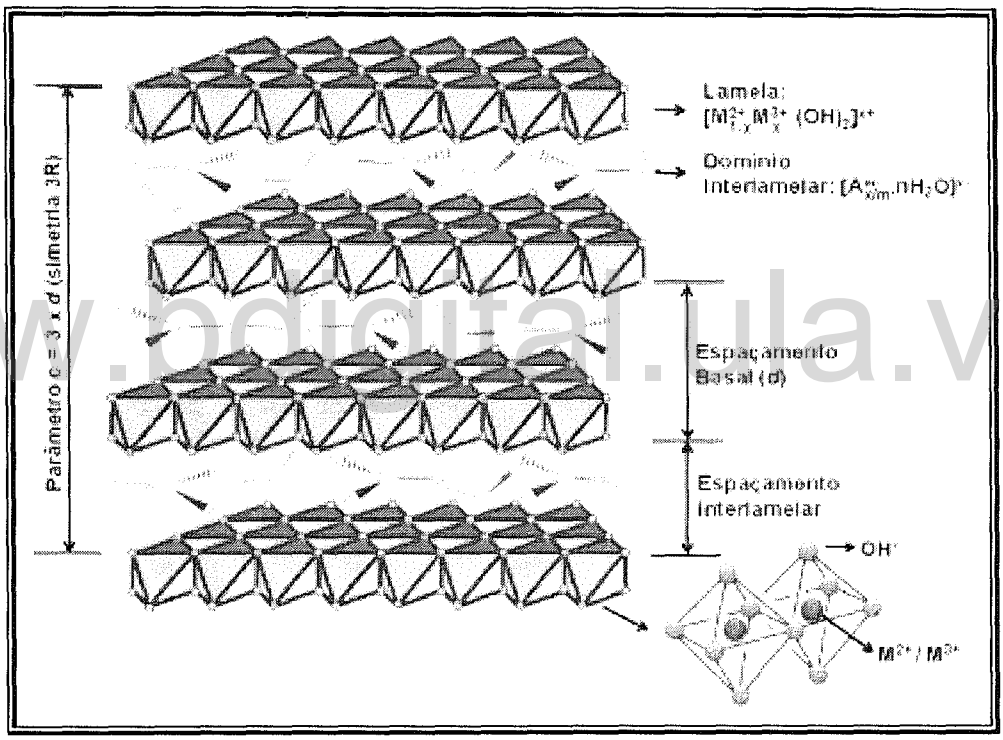


Figura 3. Esquema de la Hidrotalcita

Los cationes de la hidrotalcita Mg^{2+} y Al^{3+}, junto con el anión interlaminar pueden ser sustituidos por otros elementos tal y como se detalla a continuación.

Es bien conocido que al cambiar la naturaleza del catión y del anión interlaminar puede modificarse la basicidad de la hidrotalcita, la distancia entre cationes dentro de las láminas y el espaciado basal.

www.bdigital.ula.ve
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Los cationes M^{2+} o M^{3+}, que ocupan las posiciones octaédricas de las láminas de tipo Brucita, deben tener radios iónicos compatibles de manera que no deformen la red. Por lo tanto, los radios suelen estar en un rango comprendido entre 0.5 y 0.7Å.

Así, los cationes bivalentes suelen ser Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} y $Ca^{2+,}$ y los cationes trivalentes suelen ser Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Mn^{3+} y La^{3+} [29]. No obstante, Ca^{2+} y La^{3+} tienen, respectivamente, un radio iónico de 0.99 y 1.04 Å que se alejan del rango previamente especificado, lo que genera un entorno octaédrico inestable.

1.2.1. APLICACIONES DE LAS HIDROTALCITAS.

Los materiales tipo hidrotalcita despiertan en la actualidad un interés elevado debido a sus aplicaciones como catalizadores, precursores de catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos y como electrodos [30] Este interés se encamina en gran medida a la obtención de productos en química fina con un impacto ambiental menor que los existentes en la actualidad.

www.bdigital.ula.ve

El estudio de reacciones orgánicas catalizadas por hidrotalcitas ha atraído especial atención porque presenta ventajas importantes como son la fácil modificación de la estructura porosa y superficial, fácil separación del medio de reacción, área superficial en el intervalo 100- 300 $m^2 \cdot g^{-1}$,(es un catalizador reutilizable), dispersión homogénea de sus elementos, efectos sinérgicos entre los elementos que la componen lo que favorece sus propiedades básicas y efecto de memoria, lo que permite la reconstrucción del material en condiciones suaves. Además la calcinación de estos materiales permite obtener catalizadores específicos para cada reacción.

En catálisis básica utilizan las arcillas aniónicas tipo hidrotalcita, o los óxidos mixtos metálicos que se obtienen en su calcinación, en una gran cantidad de reacciones, tales como:

- Soporte de catalizadores de Ziegler en la polimerización de olefinas [31]
- Condensación aldólica entre compuestos carbonílicos [32]

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

- Reacción de Wittig para la síntesis de alquenos, por interacción de una sal de fosfonio con una cetona o un aldehído [33]
- Condensación de Knoevenagel de benzaldehido con compuestos que poseen grupos metilénicos activados [34]
- Condensación de Claisen-Schmidt mediante la cual se sintetizan chalconas, utilizadas en la industria farmacéutica [35]
- Alquilación de compuestos aromáticos por alcoholes [36]
- Reacción de oxidación de Baeyer-Villiger de varias cetonas usando oxígeno molecular y benzaldehído, y como catalizadores compuestos tipo hidrotalcita que incorporan pequeñas cantidades de iones metálicos de transición [37]
- Transesterificación de aceite de palma en biodiesel utilizando catalizadores de hidrotalcita básica [38].

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

2. HIPOTESIS

La modificación de la hidrotalcita Mg/Al puede originar propiedades diferentes. La posibilidad de la preparación de hidrotalcita con un catión trivalente como el La^{3+}, aumenta el carácter básico y se obtiene catalizadores que presenten actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de desechos de frituras.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Preparación de catalizadores tipo hidrotalcitas (HT) y estudiar su actividad en la reacción de transesterificación de aceite de desechos de frituras.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntesis de hidrotalcita Mg/Al/La y sustitución del catión Al^{+3} por el catión trivalente La^{3+}, obteniéndose hidrotalcitas Mg/La.
- Caracterización de los catalizadores por Difracción de rayos X (DRX), Área superficial por adsorción de nitrógeno (Área BET),Temperatura Programada de Desorción (TPD-CO_2), Termogravimétrico (ATG), Espectroscopia infrarrojo (IR).
- Caracterización del aceite de partida por Espectroscopia Infrarrojo (IR) y pretratamiento del mismo.
- Estudiar la actividad de los catalizadores preparados en la transesterificación del aceite de desechos de frituras, bajo diferentes condiciones:
  - Efecto del porcentaje de catalizador en la reacción.
  - Efecto del contenido de La^{+3} en la obtención de biodiesel.
- Caracterización de biodiesel por Espectroscopia Infrarrojo (IR) y Cromatografía de gases (CG), además de pruebas físico-químicas; Densidad, Calor de combustión.

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

CAPITULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PARTE EXPERIMENTAL

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) [40].

La técnica de difracción de rayos X es la técnica de importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos.

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10^{-6} mmHg). Los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV entre cátodo y ánodo. La mayor parte de energía de los electrones, aproximadamente un 98 %, se transforma en calor, y por ello, el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y debe estar refrigerado. Normalmente los ánodos son de cobre. Los rayos X son emitidos desde el ánodo en todas las direcciones posibles pero sólo se usa un haz estrecho que forma un ángulo de unos 3º a 6º con la prolongación plana de la cara del anticátodo y que pasan a través de una ventana constituida por una sustancia de muy bajo coeficiente de absorción a la radiación utilizada, normalmente son de Be

La técnica de difracción de rayos X consiste en la incidencia, con un determinado ángulo de incidencia 2θ, de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción 2θ. La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ. [40].

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, que indica la relación entre el espaciado cristalino (dhkl), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado 2θ (Ecuación 1) [41]

$$n\lambda = 2d_{hK}\text{Sen}\ \theta_{hKl} \quad (1)$$

Según el tipo de muestra, la técnica puede usarse con dos configuraciones: difracción de polvo y difracción de monocristal.

Las muestras serán analizadas mediante la configuración de polvo cristalino.

La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es:

- Espacio interplanar
- Índices de Miller de las reflexiones hkl
- Dimensiones de la celda y del tipo de red
- Intensidad de las difracciones
- Identificación cualitativa de los compuestos cristalinos
- Análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- Determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

www.bdigital.ula.ve

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se obtendrán en un difractómetro automatizado Phillips PW 1050/25 con radiación CuKα (λ = 1,5416 Å), del Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes.

FISISORCIÓN DE NITRÓGENO: ÁREA BET. [42].

Uno de los objetivos fundamentales en la preparación de un catalizador es obtener un material que posea una adecuada área superficial, generalmente lo más elevada posible para incrementar la actividad del catalizador.

Las medidas de fisisorción de N_2 son empleadas extensamente en la determinación de áreas superficiales y distribución de poros de catalizadores. La

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado. Entonces se producen fuerzas de Van der Waals que pueden ser tipo dipolo-dipolo con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. Es lógico, entonces, que se utilice N_2 ya que éste interacciona muy débilmente con la mayor parte de las superficies, es decir, sólo se fisisorbe

Al ponerse en contacto, el N_2 con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en forma de isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y de un proceso de desorción que normalmente no coinciden. El proceso de desorción no coincidente recibe el nombre de histéresis. Estas isotermas, así como la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión, nos informan del área superficial del sólido, del tamaño de poro y su distribución, de sus calores de adsorción, etc.

www.bdigital.ula.ve

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que corresponden a cinco tipos de sólidos diferentes [43]. Esta clasificación está relacionada con la interacción que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo.

Según la I.U.P.A.C [44], [45], los poros que no exceden de 2.0 nm de diámetro se denominan microporos, los poros hasta 50 nm se denominan mesoporos y los poros con un diámetro mayor de 50 nm se denominan macroporos. Estos límites, evidentemente son arbitrarios, en muchas ocasiones debido a la complejidad de los sistemas reales sólido-gas, ya que por ejemplo en llenado de los microporos se solapa la interacción adsorbato-adsorbato que tiene lugar en estos estrechos poros, considerándose este fenómeno como un proceso secundario. La condensación capilar en los macroporos no sucede hasta que la presión de vapor está a la presión de saturación, por consiguiente un sólido macroporoso, exhibe una propiedad de adsorción muy similar a la de un sólido no poroso.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

La determinación de las áreas superficiales se realiza utilizando el método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller [46] que se basa en dos premisas principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas cuando la presión relativa, (p/p0) tiende al valor 1, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que no es aplicable a presiones relativas muy bajas. Atendiendo a estas condiciones, la ecuación BET se puede escribir como:

$$\frac{P}{n(P_o - p)} = \frac{1}{n_m\, c} + \frac{(c-1)p}{n_m\, cp_o} \quad \textbf{(2)}$$

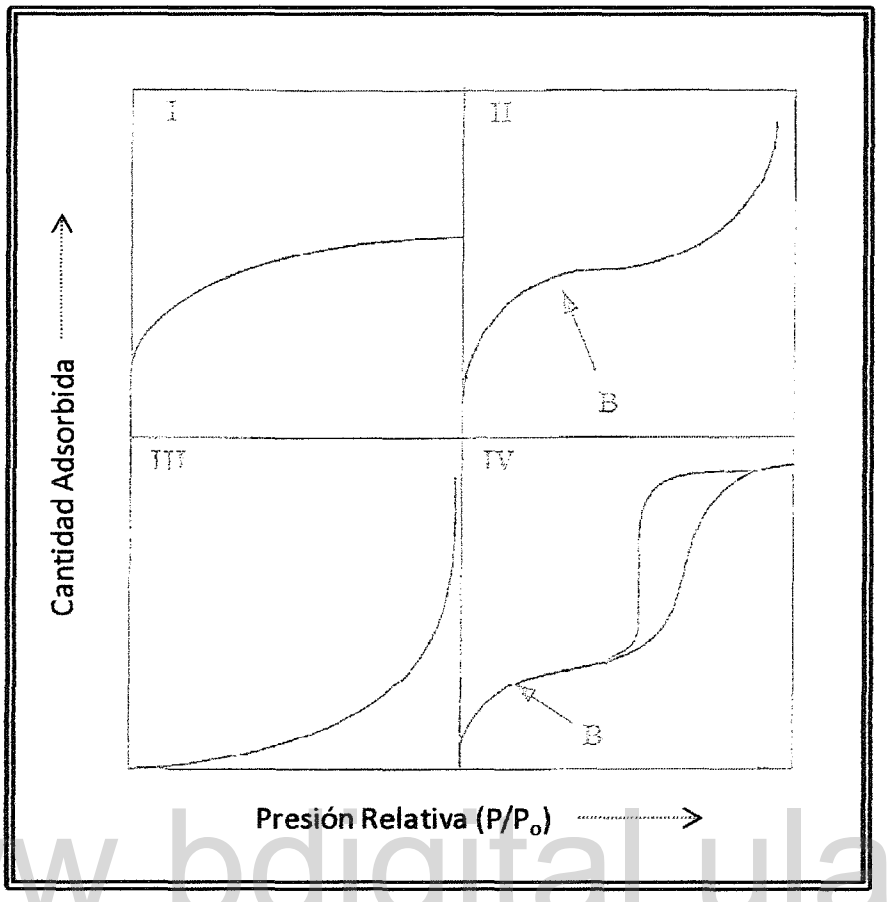
Dónde: **η** es el número total de moles adsorbidos a la presión p, **ηm** es el número de moles adsorbidos en una monocapa completa, $\mathbf{p_0}$ es la presión de saturación del adsorbato y **c** es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y condensación del adosrbato. La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales $p/\eta\ (p_0-p)$ frente a p/p_0, permite obtener el número de moles de gas necesario para completar la monocapa, ηm, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica (SBET), expresada en m^2/g muestra, a través de la siguiente ecuación 3:

$$S\ (BET) = \eta m N A a m \quad \textbf{(3)}$$

Dónde **NA** es el número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol) y **am** es el área ocupada por una molécula de N_2 (16.4 $Å^2$).

En la Figura 6 se muestran los cuatro tipos de isotermas más importantes según la clasificación realizada por Brunauer, las cuales agrupan tanto materiales no porosos o macroporosos (II, III) como mesoporosos (IV). Para materiales microporosos la ecuación de BET no es válida, no obstante, cuando se aplica sobre ellos este método, presentan una isoterma del tipo I denominada Langmuir.

www.bdigital.ula.ve
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)



www.bdigital.ula.ve

Figura 4. Isotermas de adsorción para diferentes materiales catalíticos.

El equipo a utilizar para las medidas de área superficial, es un QuantaSorb® Jr. Sorption system. QSJR-2, 1986 .el cual está asignado al Laboratorio de Cinética y Catálisis en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. Las condiciones de trabajo son: 100 mg de catalizador, un tiempo de pretratamiento de 3 horas a 350 °C, a un flujo de N_2 de 80mL/min para eliminar la humedad y cualquier compuesto adsorbido de la atmósfera.

Las mediciones de área superficial se realizaron mediante la ecuación BET por el método de punto único ver ecuación 4 y una presión relativa P/P0 = 0,1

$$S = \frac{S_t}{W} \qquad \textbf{(4)}$$

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Donde: **W** es el peso de la muestra (en las mediciones el peso fue de aprox. 100 mg), **S** es el área superficial específica en m^2/g. y **St** es el área superficial en m^2 ver ecuación 5.

$$S_t = \left(1 - \frac{P}{P_o}\right) \times \frac{A}{A_c} \times V_c \times \frac{N A_{cs} P_a}{RT} \; m^2 \qquad \textbf{(5)}$$

P es presión parcial del adsorbato (64,18 mmHg); **Po** es la presión de saturación del adsorbato (640,1 mmHg); **A** es el área de la muestra (número de cuentas medidos por el QuantaSorb® Jr. Sorption system. QSJR-2, 1986) **Ac** es el área de calibración (número de cuentas medidos por el QuantaSorb® Jr Sorption system. QSJR-2); **Vc** es el volumen de calibración; **N** es el número de Avogadro (6,023x1023); **Acs** es el área de la sección transversal de la molécula de adsorbato en m^2. (N2 = 16,2x10-20 m^2); **Pa** es la presión Ambiente (0,8225 atm); **R** es la constante de los gases (82,1 atm cm3.mol-1.K-1) y **T** es la temperatura de la Calibración (294°K).

www.bdigital.ula.ve

TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESORCIÓN (TPD/CO_2)

Esta técnica permite obtener información sobre los centros activos de los catalizadores. Usando distintas moléculas sonda como el NH_3 o el CO_2, se puede obtener información de la acidez o basicidad del material.

La técnica de desorción a temperatura programada o TPD, usando la molécula sonda CO_2, se ha aplicado en muchos casos para determinar la densidad y fuerza de los centros básicos en óxidos mixtos derivados de hidrotalcita [36] La molécula de CO_2 presenta suficiente acidez para poder adsorber en todos los centros básicos de los materiales estudiados. Según el tipo de centros a los que la molécula de CO_2 se adsorbe, se pueden formar diferentes tipos de coordinación de los carbonatos, y ello dar lugar a una gran heterogeneidad de centros básicos.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

El método de análisis para el CO_2 se realizara siguiendo el protocolo descrito por Padmasri et [36] modificando algunos de los parámetros. Habitualmente, se toman unos 150 mg de muestra y se colocan sobre lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrata con aire a 550 ºC durante 1h y se enfría a 80 ºC, temperatura a la cual se lleva a cabo la adsorción de CO_2 (30 ml/min de CO_2) durante 15 min. Posteriormente, se hace pasar He (30 ml/min) para eliminar el CO_2 que se encuentra en exceso. Finalmente, se realiza la desorción de CO_2 tratando la muestra desde 80 °C hasta 900 ºC a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; El CO_2 desorbido por el sólido es atrapado en una solución de NaOH 0,4 M y luego éste es titulado con una solución de HCl 0,4 M recolectando los resultados con un detector TCD. La deconvolución de los picos se llevara a cabo utilizando el programa de computación ORIGIN 7.5, determinando así el número de centros básicos Brønsted, asumiendo que cada molécula de CO_2 se adsorbe en un centro básico.

Las medidas se realizaran en un sistema de adsorción/desorción de gases Micromeritics TPD/TPR 2900, pertenteciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de Los Andes.

www.bdigital.ula.ve

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO Y TERMICO DIFERENCIAL (ATG Y ATD)

En un análisis termogravimétrico [47], se registra continuamente la pérdida de masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

El comportamiento térmico de los compuestos de tipo hidrotalcita sigue dos transiciones [48]:

- La primera transición, a bajas temperaturas, referida a la pérdida de agua interlaminar, sin colapso de la estructura.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

- La segunda transición, a temperaturas más elevadas, debido a la pérdida de aniones de compensación, así como de hidroxilos de la capa de brucita.

Los instrumentos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos. El equipo a utilizar en el análisis es un TA STD Q600, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de los Andes.

ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR)

La espectroscopía infrarroja, [49] es una herramienta que permite identificar los grupos funcionales presentes en una molécula, produciendo un espectro de absorción infrarrojo único para cada especie. Esta técnica puede ser utilizada para el análisis de compuestos sólidos, líquidos y gaseosos. La región del infrarrojo suele considerarse como la zona comprendida entre las longitudes de onda de 0,75 hasta 1000 μm (números de onda: 3333-10 cm^{-1}). La región del infrarrojo se subdivide en tres regiones, la del infrarrojo próximo o cercano (12800 – 4000 cm^{-1}), la del infrarrojo medio o fundamental (4000 – 200 cm^{-1}) y la del infrarrojo lejano (200 – 10 cm^{-1}).

Al iluminar un conjunto de moléculas con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre una absorción de la energía de la radiación por las moléculas.

El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida o transmitida por una muestra de sustancia en función de la longitud de onda o del número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama un espectro infrarrojo. La región del espectro en que aparece una absorción de radiación se llama banda de absorción, la frecuencia o número de onda del pico de máxima absorción, son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente.

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Para los análisis por espectroscopia infrarroja (IR) se prepararan pastillas del material en bromuro de potasio (KBr, Perkin-Elmer) con un porcentaje del catalizador del 0,1%, las cuales son sometidas a una presión de 10000 Lbs y para las muestras líquidas (BD) se utilizara pastillas de KBr, a la cual se le adiciona una gota de las muestras disuelta en cloroformo. Consecutivamente se toman los espectros. Para llevar a cabo estos estudios se utilizara un Espectrómetro infrarrojo (IR) PERKINELMER, modelo FRONTER.

CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

La cromatografía de gases [42], es usada principalmente como una técnica analítica para la separación, identificación y determinación cuantitativa de compuestos volátiles (gases y líquidos). El método cromatográfico tiene notables ventajas: es sensible, rápido y simple en ejecución y con el debido cuidado suministra información cuantitativa exacta con cantidades de muestra extremadamente pequeñas.

www.bdigital.ula.ve

El detalle principal en un cromatógrafo de gases es la columna cromatográfica. Esta consiste en un largo tubo empacado con algún adsorbente. Es la técnica más común de cromatografía, el gas portador (ó gas de carga) pasa a través de la columna, arrastrando la mezcla ó analito a ser separado, el cual es introducido a través de un inyector al inicio de la columna. Cuando la muestra alcanza la columna ésta es adsorbida y se establece un equilibrio entre la columna y el gas, de forma que una porción de la muestra siempre permanece en fase gaseosa. Esta porción se mueve un poco más a lo largo de la columna en el vapor del gas portador, donde se equilibra de nuevo con la columna. Al mismo tiempo el material ya adsorbido en la columna vuelve a entrar a la fase gaseosa para restablecer el equilibrio con el gas portador que limpia y sigue en la zona de vapor.

La velocidad con la cual se mueve la zona de vapor depende principalmente de dos factores, la velocidad de flujo del gas transportador y la extensión con la cual el vapor es adsorbido. Cuando dos ó más componentes están presentes en la

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

muestra, usualmente se comportan independientemente uno del otro, de manera que se puede hacer uso de las diferencias en la velocidad con que son adsorbidos para separarlos.

La instrumentación de un cromatógrafo de gases es muy simple comparada con otras técnicas analíticas recientes.

El gas portador pasa primero desde el cilindro hasta un flujómetro, cuyo propósito principal es mantener el flujo de gas constante. Posteriormente el gas pasa a la columna donde se encuentra un inyector a través del cual la muestra a ser analizada puede ser introducido. Después el gas portador arrastra los componentes de la mezcla a través de la columna. Al final de ésta se encuentra el detector, cuyo propósito es identificar los componentes separados de la mezcla que emergen uno a uno.

Esta técnica será empleada para caracterizar los aceites utilizados como materia prima, así como también, las muestras obtenidas por la reacción de transesterificación (biodiesel).

www.bdigital.ula.ve

El análisis se llevara a cabo disolviendo 0.1 % de las muestras (BD) en diclorometano, para luego proceder a inyectarlas en el cromatógrafo de gases AGILENT 6890, equipado con una columna capilar HP.20M (Carbowax 20 M, longitud de 25 m, de 0,2 mm de diámetro, grosor de película 0,2 µm) y un detector FID. Se utilizará aire como gas portador para finalmente identificar los componentes de las muestras de BD.

PROPIEDADES DE CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL [52]

DENSIDAD: se define como la masa por unidad de volumen a una temperatura determinada. Suele tomar valores del orden de 0,86-0,88 g/cm^3. La determinación se realizara usando un picnómetro o midiendo un cierto volumen de la muestra en una probeta previamente pesada.

CALOR DE COMBUSTIÓN: Se define como el calor liberado cuando un compuesto formado por C, H y O se queman en presencia de oxígeno, O_2 (g) para producir

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

CO_2 (g) y H_2O (l), cuando la reacción es completa, es decir en presencia de un exceso de oxígeno.

Cuando se desea medir experimentalmente el ΔH_{comb}, el procedimiento es sencillo y se obtiene resultados muy precisos cuando la reacción se lleva a cabo adiabáticamente. Por lo general, la combustión se efectúa en una cámara aislada que transmite el calor liberado a una camisa adiabática, considerando por aparte cada uno de los agentes absorbentes de calor (bomba calorimétrica, agua y productos de combustión) y los liberadores de calor (reacción de combustión, reacción de formación de ácido nítrico e ignición del alambre fusible).

En una bomba calorimétrica adiabática se determinan los valores de combustión a volumen constante (ΔE) y fácilmente podemos calcular el calor de combustión a presión constante (ΔH) por el uso de la ecuación [53]

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad \textbf{(5)}$$

MÉTODO EXPERIMENTAL

www.bdigital.ula.ve

II.1. SINTESÍS DE HIDROTALCITA (HT)

Se sintetizaron hidrotalcitas de Mg/La y Mg/Al/La manteniendo una relación fija de M^{2+}:M^{3+} igual a 3:1 y relaciones molares de Mg: La variables de 3:20; 3:15; 3:12; 3:10.

Luego para los compuestos tipo hidrotalcita de Mg/Al/La se utilizo relaciones molares 3:1 de M^{2+}:M^{3} con relación molar del catión trivalente M^{3+} = 1, las combinaciones utilizadas de Al: La 4:16; 4:6; 4:2.6; 4:1. Estos catalizadores se sintetizaron con el objetivo de incrementar la concentración y fuerza de los sitios básicos de la hidrotalcita. La presencia de los átomos de lantano incrementa la concentración de sitios activos además de proporcionarle al material un carácter más resistente a la desactivación por adsorción de CO_2 y vapor de agua cuando el sólido es expuesto a la intemperie [39].

Para la síntesis de este material [38] se prepararan dos disoluciones acuosas; una ácida y otra básica. La disolución ácida contiene los nitratos de magnesio,

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

aluminio (Riedel- de Haën) y lantano (Pro analyis). Mientras que la disolución básica se obtiene mezclando las cantidades adecuadas de NaOH (EKA PELLETS, pureza 99%) y Na_2CO_3 (Riedel- de Haën) que permitan mantener una relación CO_3^{-2} / (Mg^{2+} , Al^{3+} y La^{+3})] = 3 y el pH del gel en 13. Las disoluciones se añadirán simultáneamente, empleando dos bombas perfusoras (HARVARD APPARATUS 22 Y Kd Scientific), dos inyectadoras de 60mL/cc (USE ONLY), a una velocidad de 20mL/h, a temperatura ambiente, a presión atmosférica y con agitación mecánica vigorosa durante 5 horas. El gel obtenido se envejece a 60ºC durante 12 horas. Posteriormente, el sólido se filtra y se lava con agua destilada hasta que el pH en las aguas de lavado sea pH= 7 para eliminar los iones Na^+ y NO_3^-. Este paso de lavado es esencial ya que las posibles impurezas, pueden enmarcar la actividad catalítica de las muestras rehidratadas, cambiando las propiedades básicas de la superficie. [38]. Por último, la hidrotalcita se seca a 100-110ºC por 18 horas.

www.bdigital.ula.ve

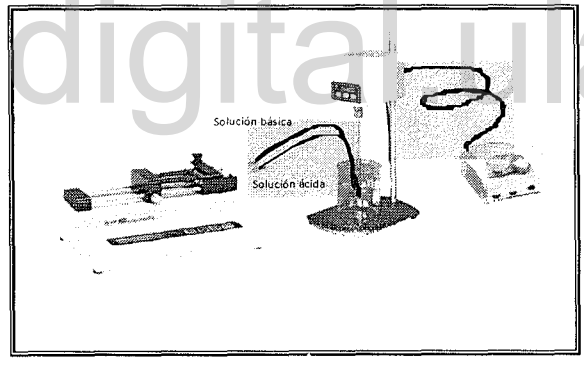


Figura 5. Montaje de la síntesis de hidrotalcita

II.1.1. NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores sintetizados se describen en la tabla 2 Las relaciones molares (x) para los sólidos Mg/La está dado por M^{2+}/M^{3+} y para los catalizadores Mg/Al/La por $M^{3+}/ (M^{2+}+M^{3+})$, conociendo que se ha reportado que solo se ha obtenido compuestos tipo hidrotalcita cuando $0.2 \leq x \leq 0.33$ [38].

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Tabla 2. Catalizadores sintetizados y nomenclatura.

Catalizadores	Nomenclatura
Mg/La (3:20)	Mg/La(1)
Mg/La (3:15)	Mg/La(2)
Mg/La (3:12)	Mg/La(3)
Mg/La (3:10)	Mg/La(4)
Mg/Al/La (3:0,5:0,5)	Mg/Al/La (5)
Mg/Al/La (3:0,2:0,8)⟹ Al: La (2:8)	Mg/Al/La (6)
Mg/Al/La (3:0,4:0,6)⟹ Al: La (2:3)	Mg/Al/La (7)
Mg/Al/La (3:0,6:0,4) ⟹Al: La (2:1,3)	Mg/Al/La (8)
Mg/Al/La (3:0,8:0,2) ⟹Al: La (2:0,25)	Mg/Al/La (9)

www.bdigital.ula.ve

II.2. SINTESÍS DE BIODIESEL (BD) [38]

La reacción de transesterificación puede ser catalizada por catalizadores homogéneos o heterogéneos, en donde su elaboración consta básicamente de las siguientes etapas:

- Pretratamiento del aceite (en caso de ser necesario).
- Mezcla del alcohol con el catalizador.
- Reacción química (transesterificación).
- Separación del biodiesel de la glicerina.
- Purificación del biodiesel.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

II.2.1. PRETRATAMIENTO DEL ACEITE. [51]

Como la materia prima es un aceite vegetal usado es necesario realizar un tratamiento previo a su uso para eliminar las impurezas que contiene y el grado de acidez presente.

El tratamiento consiste en la filtración del aceite para quitar las partículas en suspensión y una posterior eliminación del pequeño porcentaje de agua que contiene, calentándolo a 120 °C con agitación constante durante 10 min. En este proceso es sumamente importante asegurar la ausencia de agua en el aceite y disminuir la formación de jabones durante la reacción química.

Determinación de la acidez: Se disuelve 1mL de aceite en 3 mL de cloroformo, se adicionan 3 gotas de disolución de fenolftaleína y se titula con una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH), de concentración 0.01 M

Debido a que los aceites para freír usados son generalmente mezclas de composición desconocida, a los fines de los cálculos estequiométricos se considera expresar el porcentaje en masa de ácido oleico, utilizando la siguiente ecuación 6:

www.bdigital.ula.ve

$$\% \text{ FFA (oleico)} = VxNx282/W \times 100 \quad \textbf{(6)}$$

%FFA: Porcentaje de ácido grasos libres, expresado como ácido oleico (g/100 g)

V: Volumen de KOH en la valoración

N: Normalidad verdadera de la disolución de KOH (mol/L)

W: Peso de la muestra (g)

Índice de acidez (IA) [50]: expresa el peso, en gramos de potasio necesario para neutralizar un gramo de materia grasa.

$$IA = VxNx56,\ 1/W \quad \textbf{(7)}$$ o

$$IA = 1,99 \times \%FFA8oleico) \quad \textbf{(8)}$$ [54]

1,99: Factores para el ácido oleico [54]

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

II.2.2. MEZCLA DEL ALCOHOL CON EL CATALIZADOR (FORMACIÓN DEL METÓXIDO) [38]

El alcohol se mezcla con el catalizador previamente al agregado de aceite. Generalmente se utiliza metanol, en la fase homogénea se mezcla el hidróxido de sodio (NaOH) con el metanol para la formación del metóxido, el cual dura pocos minutos, mientras que en la fase heterogénea el catalizador (hidrotalcitas Mg/Al/La y Mg/La) es mezclado con el metanol durante una hora, en un sistema de reflujo.

II.2.3. REACCIÓN QUÍMICA (TRANSESTERIFICACIÓN). [38]

Las pruebas catalíticas se llevaran a cabo en un balón de 100 mL con agitación permanentemente, con un sistema de reflujo y en un baño termostatizado (Figura 6). En este estudio se utilizará un aceite vegetal usado proveniente de fritura de tajadas de platano maduro; como catalizador, hidróxido de sodio (NaOH) (EKA PELLETS, pureza 99%) e hidrotalcitas (HT Mg/Al/La y Mg/La) y el alcohol empleado es el metanol (Científica Andina C.A).

www.bdigital.ula.ve

El aceite se calentara hasta 80 °C en un balón (100 mL), para luego adicionar el catalizador disuelto en el metanol (formación del metóxido), dando inicio a la reacción de transesterificación, durante tres horas y a temperatura constante de 60 °C.

En este trabajo se realizará una síntesis en fase homogénea, con la finalidad de tener un patrón para ser comparado con los biodiesel a obtener en fase heterogénea.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

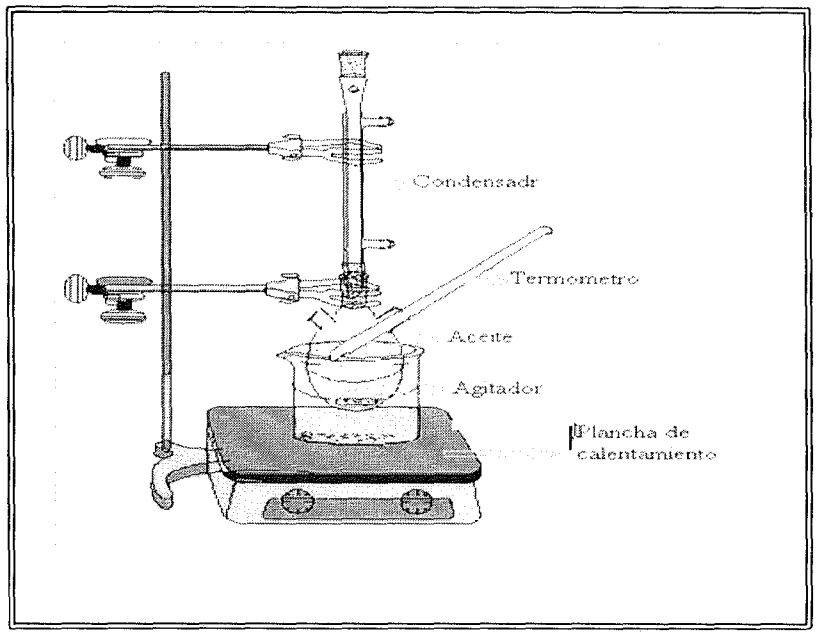


Figura 6. Montaje de la reacción de biodiesel

II.2.4. SEPARACIÓN DEL BIODIESEL DE LA GLICERINA. [38]

www.bdigital.ula.ve

El proceso de separación consiste básicamente en una decantación: el biodiesel y la glicerina se separan en dos fases (debido a sus distintas densidades y a la acción de la gravedad) a partir del momento en que se detiene la agitación.

Luego de esperar el tiempo necesario para que se produzca la separación, se retiran ambas fases y se almacenan por separado.

II.2.5. PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL. [50]

La fase superior (biodiesel), se debe lavar con agua para arrastrar los restos de metanol, catalizador y glicerina que pudieron quedar presentes en el biocombustible. Estos contaminantes son miscibles y solubles en agua, propiedades que se aprovechan para realizar el arrastre de los mismos.

Se realizara lavados sucesivos con el cuidado necesario para evitar que se formen emulsiones que disminuirían el rendimiento del proceso. El primer lavado se lo hace con agua acidificada (agua con un ácido orgánico débil, generalmente ácido acético: CH_3COOH) para disminuir el pH del combustible (que es básico debido al

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

catalizador). Los otros dos lavados se realizaran con agua. Luego hay que disminuir el contenido de agua en el biodiesel mediante una etapa de secado. De esta forma, se obtiene biodiesel purificado, al que habrá que caracterizarlo según normas.

II.2.6. PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA. [50]

Dado que la calidad de la misma luego de separarla del biodiesel no es alta, se la debe purificar para poder usarla y/o comercializarla. En escala de laboratorio, este proceso no tiene mucho sentido debido a los bajos volúmenes de glicerina obtenidos, pero en escala industrial, esto se torna sumamente interesante. La razón fundamental es que luego del proceso de purificación no sólo se obtiene glicerina de mayor grado de pureza sino que, además se recupera parte del metanol que vuelve al proceso, disminuyendo los costos.

En la Figura 7 se muestra un esquema de la obtención de biodiesel y las condiciones del proceso.

www.bdigital.ula.ve

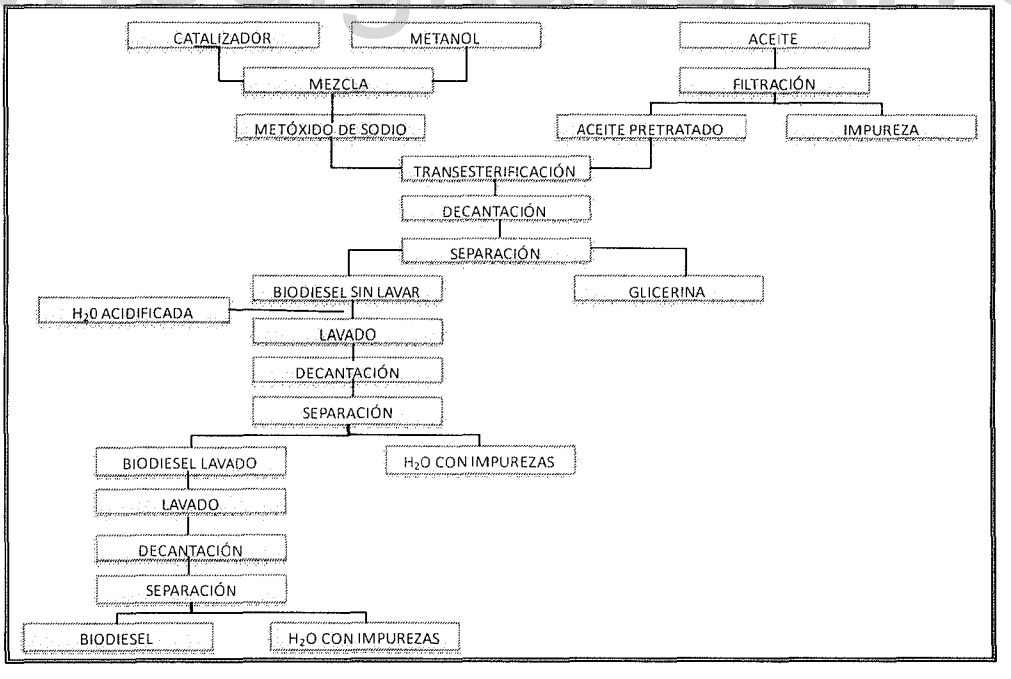


Figura 7. Esquema de la obtención de biodiesel

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

III.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA HIDOTALCITA (HT)

III.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La estructura cristalina de los sólidos Mg/La y Mg/Al/La, se determinaron mediante un Difractómetro automatizado Philips PW 1050/25 con radiación CuKα (λ = 1.5416 Å). Para poder identificar por comparación las fases presentes en los catalizadores se utilizó el software X´Pert Highscore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base de datos PDF2-2004 de la ICDD.

La DRX nos permite corroborar la obtención de la estructura cristalina de hidrotalcita para los diferentes catalizadores, sintetizados bajo el procedimiento descrito en la etapa de síntesis. Además en los sólidos Mg/Al/La, se busco verificar si los cationes de lantano (La^{3+}) se intercalaron en la capa catiónica de la estructura de hidrotalcita desplazando cationes de Al^{3+} o Mg^{2+} derivando en segregados de éstos [56]. Según los patrones de difracción de rayos X, se obtiene la estructura de hidrotalcita (figura 8). Por lo que, el lantano queda soportado en la estructura de la hidrotalcita, más que formando parte de la estructura cristalina, esto se confirma, dado que se observa en los patrones de difracción fase diferentes a la HT.

www.bdigital.ula.ve

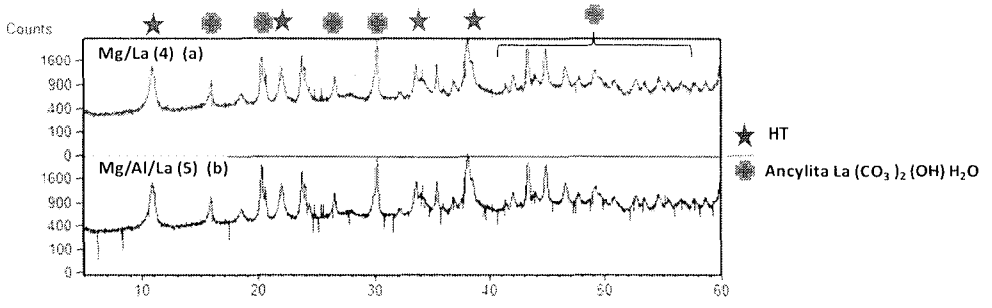


Figura 8. DRX: (a) HT- Mg/La. (b) HT Mg/Al/La

La figura 8-a y 8-b, presenta un patrón de difracción de rayos-X característico de un sistema cristalino de hidrotalcita (Mg/La (4), Mg/Al/La (5)). Además, se aprecia señales que se atribuyen a la ancylita y a segregados de Mg y carbonatos en forma de hidróxido de carbonato de magnesio y aluminio hidratado

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Una vez confirmado que la estructura cristalina de Mg/La (4) corresponde a una estructura tipo hidrotalcita, se obtuvieron los patrones de difracción de las muestras de Mg/La, variación la relación molar figura 9.

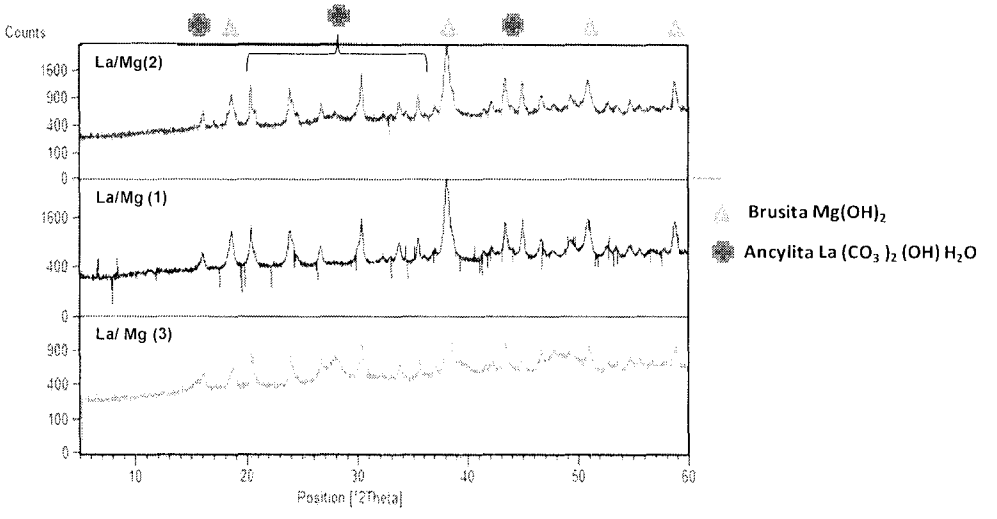


Figura 9. DRX: Catalizadores Mg/La a diferentes relaciones molares

www.bdigital.ula.ve

En los patrones de difracción, de los sólidos sintetizados Mg/La (1), (2) y (3), figura 9, se aprecia que la estructura tipo hidrotalcita, no está presente, confirmando que el material tipo hidrotalcita se obtiene con una relación molar de x = 0,3 [56]

Para verificar que en el material Mg/Al/La, está presente la hidrotalcita, se tomaron los patrones de difracción de rayos-X a los catalizadores Mg/Al/La con diferentes relaciones molares Al/La (manteniendo siempre la relación metálica molar total para los catalizadores de 3:1), figura 10

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

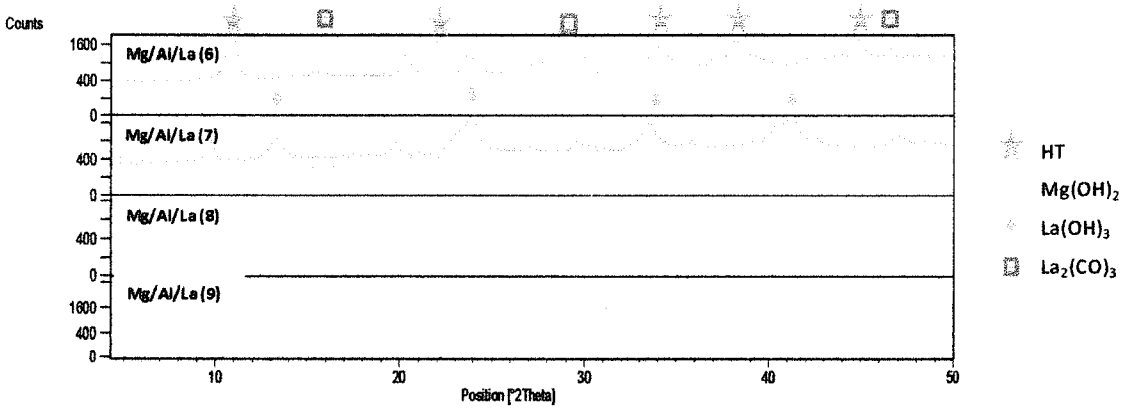


Figura 10. DRX. HT Mg/Al/La a diferentes relaciones molares

Los patrones de difracción, de los sólidos Mg/Al/La (6), (7), (8) y (9), muestra que al aumentar el porcentaje de lantano en el catalizador, las señales propias de los óxidos de lantano y magnesio en sus diferentes fases se hace presente (brucita ($Mg(OH)_2$, óxido de lantano (La (OH)) y óxidos carbonato de lantano ($La_2(CO)_3$)), ya que los sólidos sintetizados con diferentes metales, favorece la segregación de dichas fases. Además, las señales características de la hidrotalcita se continúan observando.

www.bdigital.ula.ve

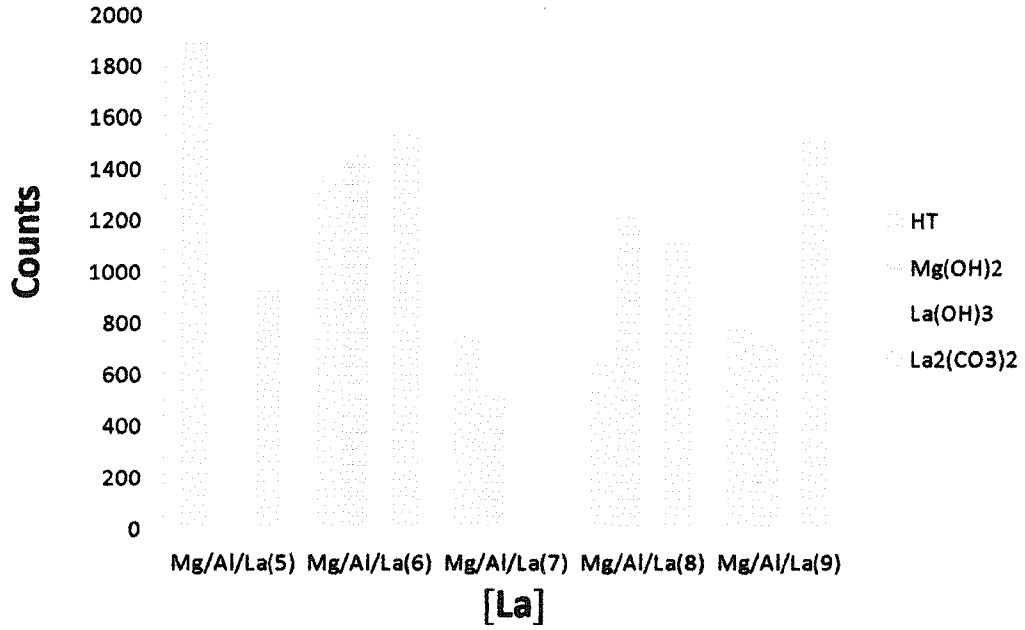


Figura 11. Gráfico de Cuentas / Concentración de lantano (relación molar) para los sólidos Mg/Al/La (6), (7), (8) y (9).

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Las fases presentes en los sólidos (6), (7), (8) y (9) se representaron mediante un gráfico de barra (Figura 11), con la finalidad de observar de forma cualitativa la aparición de las diversas fases, al aumentar la concentración de lantano en los sólidos sintetizados. Esto ocurre ya que, al ser el lantano un catión de mayor tamaño en comparación con el catión de aluminio, da lugar a la formación de segregado en la superficie del sólido.

III.1.2 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO. (Área superficial por punto único)

En este análisis se estudió la característica física (área superficial) de estos materiales, teniendo presente que está característica influyen de manera importante en la actividad catalítica.

Tabla 3. Medidas de área superficial específica por punto único.

Catalizadores	Área superficial específica (m^2/g)	Fases presentes DRX
Mg/La(1)	175	$Mg(OH)_2$, $La(CO)_3OH$
Mg/La(2)	156	$Mg(OH)_2$, $La(CO)_3OH$
Mg/La(3)	78	$Mg(OH)_2$, $La(CO)_3OH$
Mg/La(4)	141	HT, $La((CO)_3OH)H_2O$
Mg/Al/La(5)	97	HT, $La_2(CO)_3OH$
Mg/Al/La (6)	94	HT, $Mg(OH)_2$, $La_2(CO_3)_2$
Mg/Al/La (7)	115	HT, $Mg(OH)_2$, $La(OH)_3$
Mg/Al/La (8)	114	HT, $La_2(CO_3)_2$, $Mg(OH)_2$
Mg/Al/La (9)	81	HT, $Mg(OH)_2$, $La_2(CO_3)_2$

www.bdigital.ula.ve

En la tabla 3, se muestran las medidas de área superficial, para los sólidos Mg/La y Mg/Al/La en donde se observa que los sólidos Mg/La (1), (2) y (3) presentan mayor área que los sólidos Mg/Al/La, el aumento en el área puede estar relacionado con las fases presentes, (Mg (OH), La $(CO)_{3OH}$) en estos sólidos.

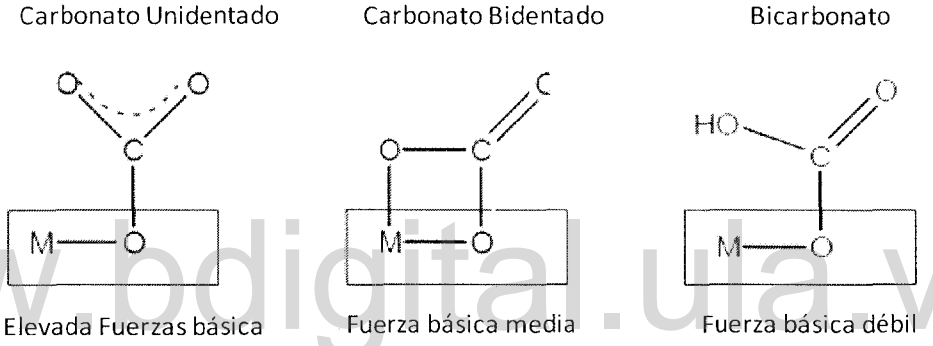
III.1.3 TEMPERATURA PROGAMADA DE DESORCIÓN (TPD/CO_2)

Teniendo como objetivo verificar la manera en que la presencia de lantano modifica las propiedades químicas (fuerzas básica) de los sólidos sintetizados, se

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

determino mediante TPD de CO_2 la fuerza y concentración de sitios en los sólidos Mg/La y Mg/Al/La.

En los diagramas de termodesorción de CO_2, se identificaron tres zonas que indican de manera relativa la fuerza básica de los sitios del catalizador, esto es, se definieron tres regiones en función de la cantidad de energía térmica que se requiere suministrar a la muestra para que las moléculas de CO_2 se desprendan del sólido. Está diferencia en energía térmica se debe a la manera en que la molécula de CO_2 se quimisorbe en el sólido, existiendo tres especies de CO_2 retenidas sobre la superficie del sólido: carbonato unidentado, carbonato bidentado y bicarbonato.



www.bdigital.ula.ve

Figura 12. Especies de CO_2 adsorbidas en el sólido catalítico.

La formación del carbonato unidentado requiere de aniones oxígeno de baja coordinación (O^{2-}), mientras que el carbonato bidentado se forma sobre pares ácido-base metal-oxígeno (M^{n+} -O^{2-}, M = Mg^{2+},Al^{3+} o La^{3+}), finalmente, la formación del bicarbonato involucra a grupos OH^- superficiales [56].

Bajo estos criterios definimos el intervalo de temperatura de desorción de 100 a 350°C como la región de sitios con fuerza básica débil; de 350-500°C de fuerza básica media; finalmente la región de más de 500°C como sitios con basicidad fuerte.

Los sólidos Mg/La (1), (2) y (3), figura 13, posee los tres tipos de fuerza básica, siendo los sitios de basicidad fuerte los de mayor concentración. En menos grado se observan los sitios de fuerza básica débil y media.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

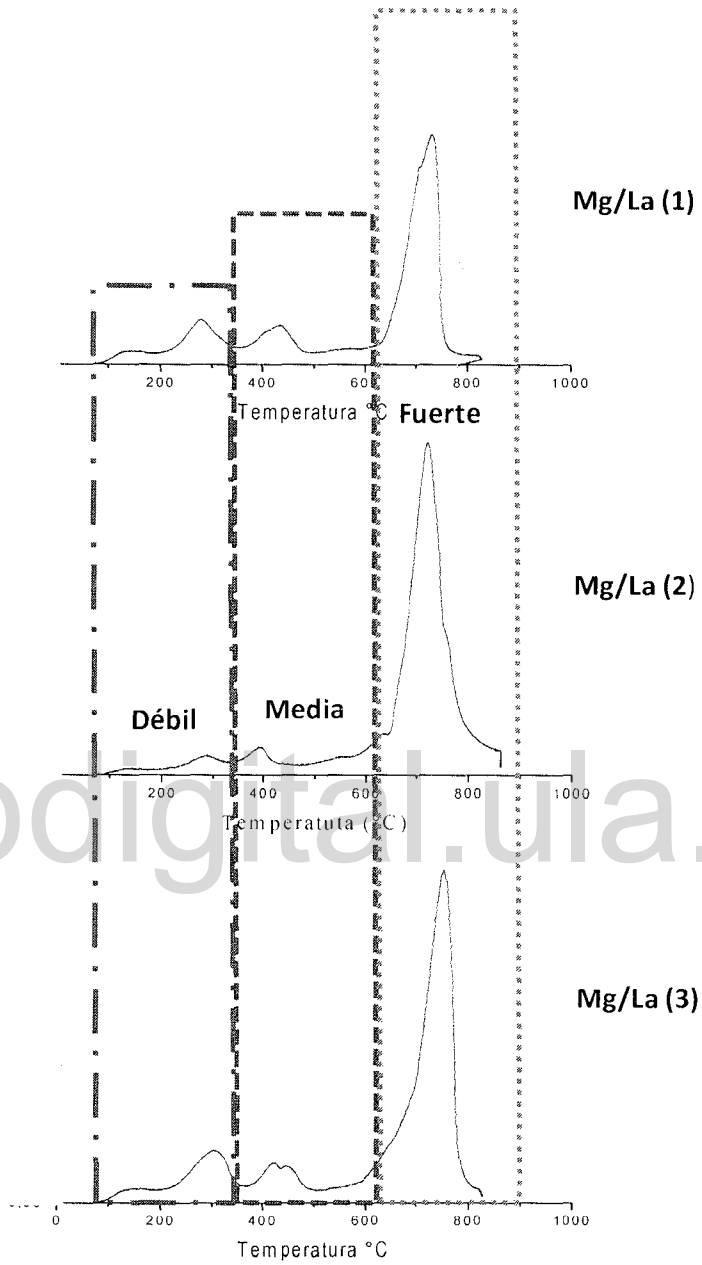


Figura 13. TPD-CO_2 de los sólidos Mg/La (1), (2) y (3)

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

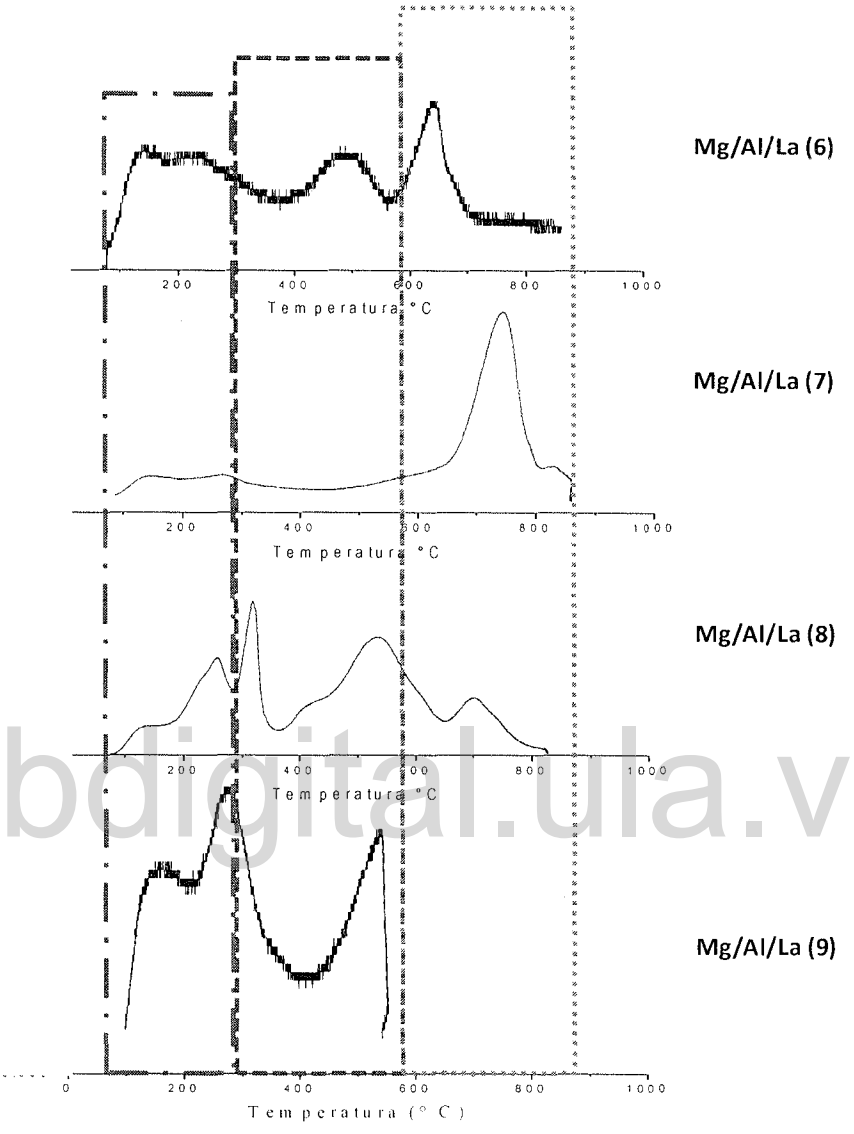


Figura 14. TPD-CO_2 de los sólidos Mg/Al/La (6), (7), (8) y (9)

Los análisis de TPD CO_2 para los sólidos Mg/Al/La (6), (7), (8) y (9) se observa en la figura14, la cual muestra que la señal de basicidad débil (100-350 °C) aparece para los sólidos (6), (8) y (9) y para el sólido (7) pasa de ser una señal bien definida a un hombro .En lo que respecta a las señales correspondientes a basicidad media (350-600 °C) desaparece para el sólido (7) y finalmente muestra que la señal de desorción, denomina fuerte (600-850 °C) está presente para los sólidos (6), (7), (8) y ausente en el sólido (9). Esto lleva a pensar la existencia de

www.bdigital.ula.ve
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

una heterogeneidad de los sitios básicos fuertes, con una disminución en la fuerza básica total a medida que aumenta la concentración molar de lantano en los sólidos.

Si consideramos que el área bajo la curva de cada una de las señales está relacionada directamente con la cantidad de moléculas de CO_2 desorbida y que por cada sitio básico se adsorbe una molécula de dióxido de carbono, se calcula la concentración de sitios básicos en cada región.

Tabla 4. Resultados de TPD-CO_2 de los sólidos sintetizados (unidades de concentración de sitios básicos).

Catalizadores	Basicidad débil (100-350 °C) U.A	Basicidad media (350-600 °C) U.A	Basicidad fuerte(600-850 °C) U.A	Basicidad total U.A
Mg/La(1)	5,81	5,56	11,64	22,97
Mg/La(2)	2,01	3,83	26,13	32,02
Mg/La(3)	2,10	3,88	26,06	32,02
Mg/La(4)	1,81	4,35	25,20	31,48
Mg/Al/La(5)	1,52	1,43	1,09	4,05
Mg/Al/La (6)	3,91	2,25	3,04	9,17
Mg/Al/La (7)	5,25	-	17,50	22,76
Mg/Al/La (8)	20,65	27,05	7,34	55,10
Mg/Al/La (9)	5,98	5,43	-	11,50

www.bdigital.ula.ve

Estos resultados, nos indica que, en los sólidos Mg/La (1), (2), y (3), la concentración de lantano mantiene la basicidad, esto lo podemos relacionar con el hecho de que no existe diferencia en las fases presentes en la DRX (brucita y ancylita), figura 9, para estos sólidos.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

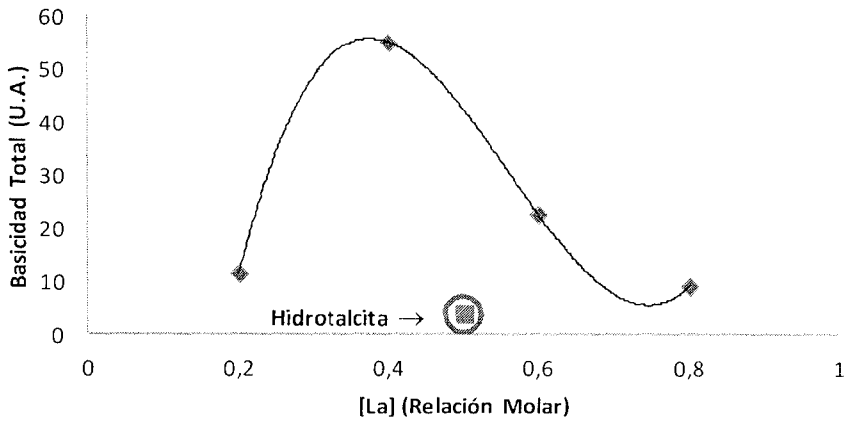


Figura 15. Gráfico. Basicidad total (U.A) Vs [La] (Relación Molar)

Para los sólidos Mg/Al/La, (5), (6), (7), (8) y (9) se observa que al aumentar la concentración de lantano la basicidad disminuye y hay un máximo cuando la concentración molar de lantano es 0,4 (Figura 15), esto se puede atribuir a la variación de fases (Mg $(OH)_2$, La $(OH)_3$, La_2 $(CO_3)_2$) y a la mayor contribución de hidrotalcita (figura 11).

www.bdigital.ula.ve

No obstante, existe una variación en la desorción de CO_2, debido a la presencia de carbonato, por lo que, el sólido (7) presenta mayor basicidad en la zona de basicidad fuerte, ya que la contribución del pico a mayor temperatura es más alto (17,50). Posteriormente los sólidos (6) y (8) con una basicidad de 3,04 y 7,34 U.A y finalmente el sólido (9), no presenta pico de desorción de CO_2 en esta zona.

III.1.4 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL (ATG Y ATD)

El análisis termo-gravimétrico es una de las técnicas sencillas de caracterización de sólidos que se utiliza para observar la evolución termoquímica de las muestras Mg/La y Ma/Al/La en función de la temperatura. En este trabajo, se realizó el análisis termogravimétrico y térmico diferencial, para determinar los cambios energéticos y de peso, además de los cambios estructurales en función del incremento de la temperatura.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

En el termograma del sólido Mg/La, figura 16, cuya estructura determinada por DRX reveló que pose fase de Mg $(OH)_2$ y La (CO_3) OH, se observan dos eventos endotérmicos, relacionados a la degradación del sólido.

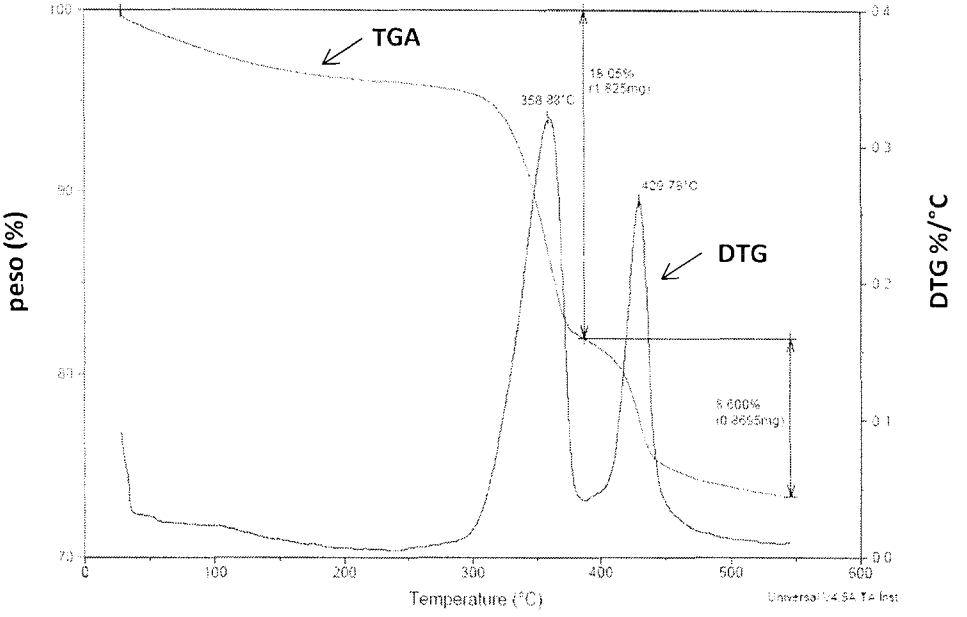


Figura 16. Termograma del sólido Mg/La

www.bdigital.ula.ve

El primer paso de descomposición (señal 358°C) se atribuye a la pérdida de agua libre que se encuentra atrapada entre las láminas del material y a grupos OH^- superficiales. Éste proceso es seguido por la deshidroxilación y descarboxilación (señal 429°C) vía formación de moléculas de H_2O y CO_2respectivamente [61], [62].

La pérdida de peso relacionada a estos eventos es de 26,65% respecto de la masa original.

En lo que respecta al análisis hecho sobre el sólido Mg/Al/La, en la figura 17 se presenta los eventos energéticos y de pérdida de peso propios del sólido sintetizado y cuya estructura determinada por DR-X nos indica que se trata de un materia con estructura de hidrotalcita con segregados de Mg $(OH)_2$, La $(OH)_3$, La $(CO)_3$ OH entre otras (Ver tabla 3)

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

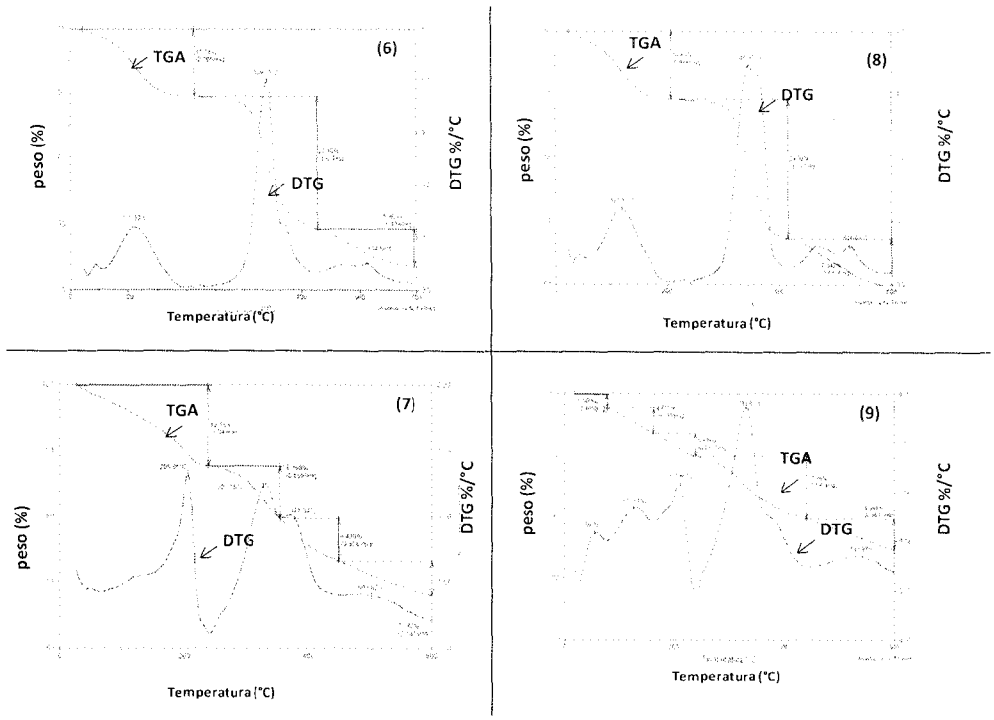


Figura 17. Termograma de los sólidos Mg/Al/La (6), (7), (8) y (9).

www.bdigital.ula.ve

En el termograma, resultan evidentes dos señales principales acompañadas de una correspondiente pérdida de peso. La primera señal entre 111 y 211°C atribuida a la eliminación de agua libre y grupos OH^- superficiales. La segunda señal entre 328 y 345°C relacionada con la descarbonatación y deshidroxilación del material en forma de CO_2 y agua.

Como resultado de la adición de lantano, unas señales pequeñas, se observan entre las temperaturas de 56,127 y 377°C, correspondientes a especies segregadas de Mg como la periclasa ($Mg(OH)_2$) por efecto de lantano. Sin embargo, se podría tratar de especies químicas fuertemente adsorbidas en los átomos de lantano [63].

III.1.5 ESPECTROSCOPÍA INRARROJA.

El espectro de IR de las muestras Mg/La, figura 18 presenta las siguientes bandas: (a) la banda que se encuentra a 3693 cm^{-1} que puede interpretarse como una vibración de alargamiento de alta energía de grupos OH,

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

perteneciente a la brucita (Mg $(OH)_2$) [64].; (b) la absorción del O-H, alrededor de 3352 cm^{-1}; (c) entre 1462-1299 cm^{-1} se encuentran las vibraciones stretching de C-O y C=O en CO_3^{2-} y (d) a 850- 726 cm^{-1} corresponde, a la absorción de vibración del enlace M(II)-OM(III).

En la región de 1000 a 1100 cm^{-1} también se observa una banda que puede atribuirse a vibraciones del grupo O=C=O presentes en carbonatos

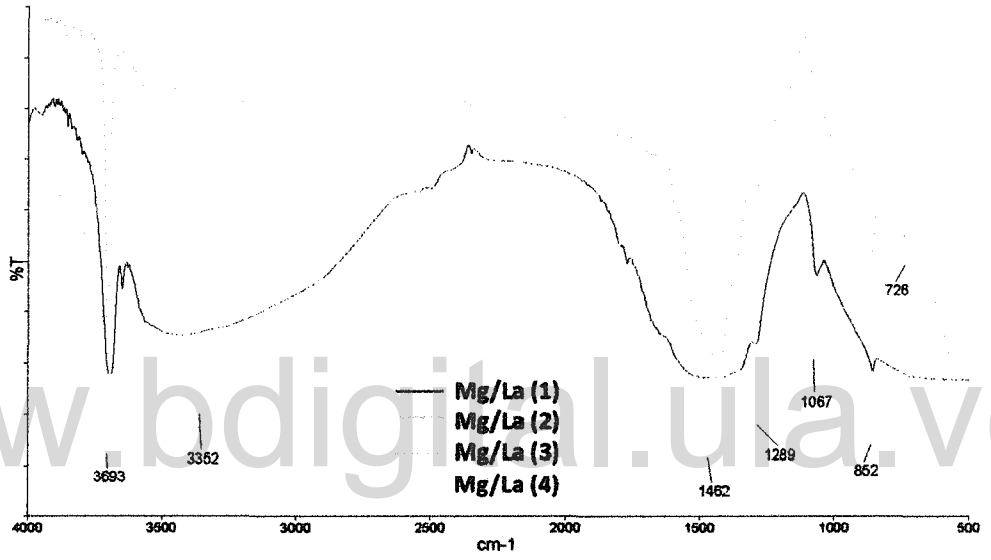


Figura 18. Espectro Infrarrojo de Mg/LA (1), (2), (3) y (4)

La figura 19 presenta los espectros infrarrojo de los sólidos Mg/Al/La. Se puede observar la presencia de las bandas de absorción características para los compuestos tipo hidrotalcita: (a) Alrededor de 3417 cm^{-1} atribuida al estiramiento de los grupos OH presentes en las láminas tipo brucita; (b) en 1648 cm^{-1} atribuida al modo de torsión de grupos OH; (c) alrededor de 1365 cm^{-1} atribuida al alargamiento del CO_3^{2-}, localizado en la región interlaminar y (d) en la región correspondiente a 856-553 cm^{-1} podemos observar vibraciones de red tipo M(II)-O-M(III) estiramiento y flexión.

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

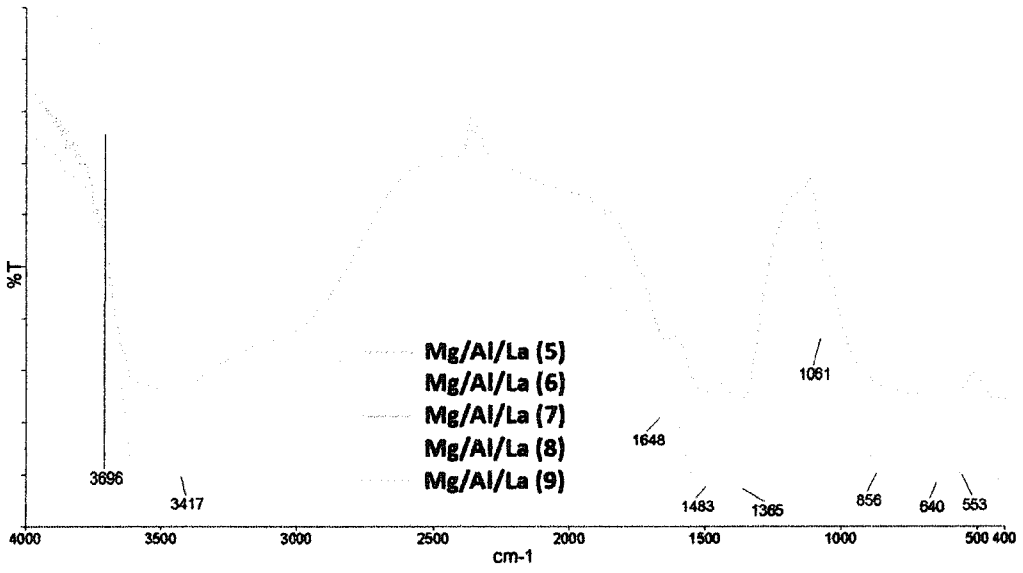


Figura 19. Espectro Infrarrojo de Mg/Al/LA (5), (6), (7), (8) y (9)

www.bdigital.ula.ve

III.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL (BD)

III.2.1 PRETRATAMIENTO DEL ACEITE RESIDUAL.

Antes del proceso de la transesterificación del aceite residual, se procedió a evaluar el estado inicial del aceite (aceite residual, proveniente de fritura de tajadas), utilizándose el porcentaje y el índice de acidez, con el procedimiento descrito en la parte experimental.

Se utilizo como referencia la norma COVENIN 325:2001[54] para aceites y grasas comestibles. Sabiendo según esta norma, que para el uso de aceites comestibles vegetales, debe cumplir ciertos parámetros, como por ejemplo el porcentaje de acidez que no debe ser mayor de 5%.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Tabla 5. Análisis de la materia prima; porcentaje e índice de acidez.

Ensayo	Volumen promedio gastado de KOH (mL)	%FFA (oleico)	IA
1	1,8	0,05	0,09
2	1,7	0,04	0,07
3	1,9	0,05	0,09

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede decir que el aceite residual no presenta un mayor porcentaje e indice de acidez, dado que no supera el valor estimado por la norma COVENIN 325:2001.

El comportamiento del índice de acidez no ofrece por sí sola información concluyente sobre el estado cualitativo de un aceite. Así, un valor bajo pudiera indicar: o bien que el producto está poco hidrolizado, o bien que el estado de deterioro es más avanzado y que parte de los ácidos grasos libres han comenzado a oxidarse.

III.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

www.bdigital.ula.ve

Se caracterizo el aceite comestible usado, proveniente de fritura de tajadas por espectroscopía infrarroja (IR), figura 20. En donde se observa que el aceite absorbe en la región de 2925cm^{-1}-2854 cm^{-1}correspondiente a los modos de vibración de CH_2 y CH_3. Por otro lado, el pico a 1163 cm^{-1} se asigna a la banda de vibración asimétrica de los enlaces O-C-C, estos enlaces están presentes en los triglicéridos que tienden a disminuir al romperse los enlaces C-C para dar como resultado tres ésteres metílicos por cada triglicérido [65]

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

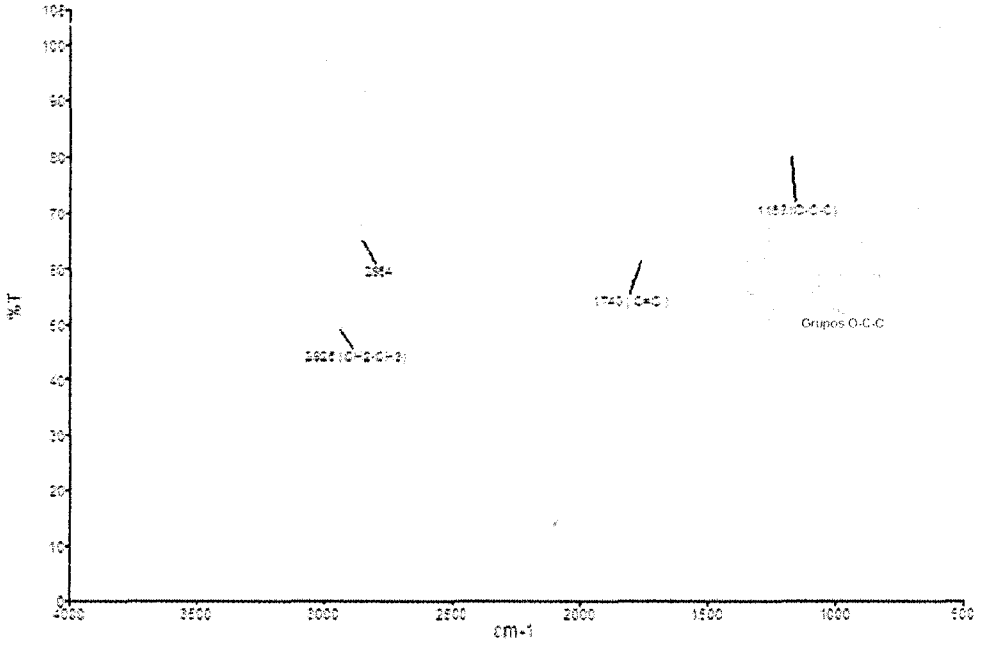


Figura 20. Espectro Infrarrojo (IR) del aceite usado, proveniente de fritura de tajada.

www.bdigital.ula.ve

III.2.3 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

De los resultados obtenidos de la caracterización de los sólidos sintetizados, se puede afirmar que las hidrotalcitas preparadas a diferentes concentraciones de lantano para la generación de biodiesel, son suficientemente activas para llevar a cabo la reacción. Además de presentar aéreas superficiales entre (81-115) m^2/g, con lo cual se podría lograr obtener altas conversiones, dado que presentan una densidad considerable de sitios activos por unidad de área.

En el sistema de reacción donde se mezclo 22mL de metanol más 12mL de aceite residual [66] obteniéndose un valor de mezcla total de 34mL. Observándose tres capas bien diferenciadas las cuales se pudieron decantar fácilmente, la capa superior corresponde al biodiesel sin lavar, la capa intermedia corresponde a glicerina y la tercera capa era un precipitado sobrenadando en un líquido no identificado en pequeñas concentraciones. Parte del metanol que no reacciono se evaporo aun cuando el sistema estaba en reflujo. Los porcentajes de volúmenes de reacción obtenidos se muestran en la tabla 6.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Tabla 6. Resultados. Variación del porcentaje (%) de catalizador.

EXPERIENCIA	V(mL) BD sin lavar	V(mL) BD lavado	V(mL) Glicerina	% Rendimiento
BD (1%)	18,5	12,0	8,5	54,0
BD (2%)	17,0	12,5	10,0	56,0
BD (3%)	15,0	7,0	10,5	31,0
BD (4%)	20,0	18,0	5,0	81,0
BD (5% o +)	18,0~	17,0~	5,0~	~ 81,0

BD (X%): Biodiesel obtenido con los diferentes porcentaje (X) de catalizador Mg/Al/La (7).

III.2.3.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE CATALIZADOR

La investigación se centró en el estudio de la influencia del lantano en la hidrotalcita como catalizador, sobre el rendimiento del éster metílico.

Para ello, se ha llevado a cabo diferentes reacciones de transesterificación, variando el porcentaje de catalizador; 1%, 2%, 3%, 4% y 5% con una relación molar 12:1 metanol/aceite, con la finalidad de optimizar el proceso de transestrificación utilizando aceite de fritura usado. En la variación del porcentaje de catalizador, se empleo el sólido Mg/Al/La (7), dado que este fue el que arrojo el mayor valor (17,5 U.A) en la zona de basicidad fuerte, en el análisis de TPD-CO_2, (Tabla 4), además de presentar un valor de área superficial igual a 115m^2/g (Tabla 3).Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 6. Finalmente el porciento de rendimiento de los ésteres convertidos del aceite fue calculado por la ecuación (9) [67]

$$\textbf{\% Rendimiento} = \frac{\text{Volumen de producto (Biodiesel)}}{\text{Volumen de aceite en la reacción}} \times 100 \qquad \textbf{(9)}$$

En la tabla 6, se aprecia que para la síntesis de biodiesel el porcentaje de mayor producción es de 4% en peso de catalizador en la mezcla de reacción dado que se obtuvo el mayor volumen de biodiesel y el menor volumen de glicerina. Para mayores porcentajes en peso (5 o más) la producción se mantiene

www.bdigital.ula.ve
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

aproximadamente constante (Tabla 6), De acuerdo a este resultado, las condiciones de operación en las que se realizaron las reacciones de transesterificación con los diferentes sólidos sintetizados fueron: relación molar 12:1 metanol /aceite, 4% de catalizador, temperatura de 60°C y tiempo de reacción 3h.

En la figura 21, se muestra los diferentes volumen obtenidos en la producción de biodiesel utilizando los diferentes porcentajes de catalizador Mg/Al/La (7). Se aprecia que se obtuvo volúmenes de biodiesel sin lavar de 15,0-20,0 mL y que cuando se realizo el proceso de lavado, esté volumen disminuyo (7,0- 18,0 mL) debido a que se elimino parte de metanol y glicerina que podría haber estado suspendido en el biodiesel, de igual forma se obtuvo volúmenes de glicerina entre 5,0-10,5 mL. Estos resultados nos llevan a obtener porcentajes aceptables de biodiesel y a presumir que existe suficiente sitios activos en el sólido, para llevar a cabo la reacción de transesterificación al utilizar 4% en peso, dado que con 5% o más se mantiene contante el volumen de producción.

www.bdigital.ula.ve

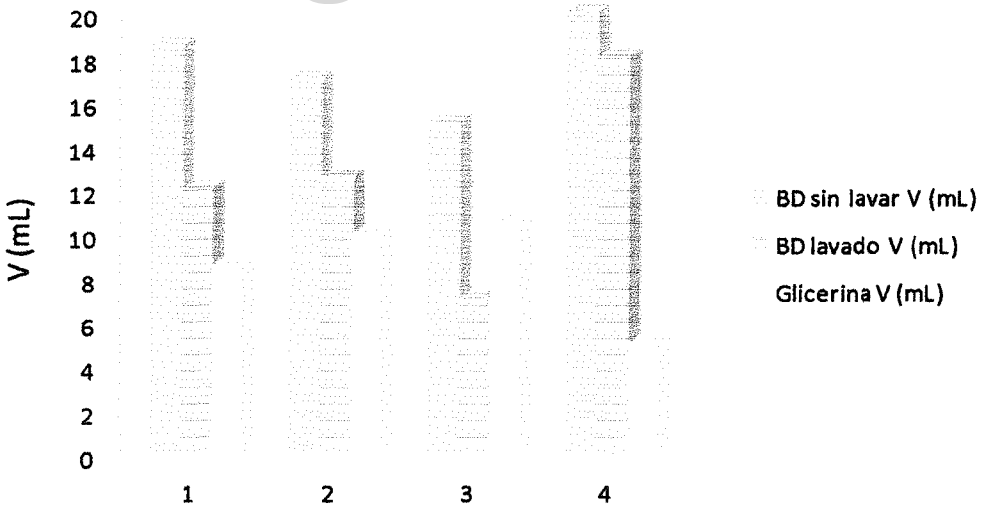


Figura 21. Gráfico de Volumen (mL) de Biodiesel sin lavar y lavado, Glicerina / Porcentaje (%) de catalizador Mg/Al/La (7).

Para verificar la obtención de biodiesel, en las experiencias realizadas, se empleo la técnica de espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases, con la finalidad de comparar las bandas y señales características del aceite, diesel y del biodiesel.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

III.2.3.2 ESPECTROSCOPÍA INRARROJA.

La espectroscopia Infrarroja, es un método rápido, barato, fiable, preciso y no destructivo para el análisis del biodiesel.

Una parte importante en la caracterización del biodiesel es conocer la evolución de los grupos funcionales que conforman tanto al aceite (ácidos orgánicos) como al biodiesel (ácidos grasos no reaccionados más metil-ésteres). Para ello las muestras de biodiesel y los aceites utilizados en la reacción química se sometieron al análisis de la espectroscopia IR, comprobando de esta manera la presencia de los grupos funcionales característica del biodiesel [65].

En la figura 22 se observa claramente señales características del biodiesel que están ausente en el diesel y alguna en el aceite, como son los grupos de bandas de absorción propia de los esteres metílicos que lo conforman, así en la región de la huellas dactilares aparece la banda entre (1243-1170) cm^{-1} originada por la deformación axial asimétrica C-O [68], estos enlaces están presentes en los triglicéridos que tienden a disminuir al romperse los enlaces C-C para dar como resultado tres ésteres metílicos por cada triglicérido y en la región de los grupos funcionales en 1745 cm^{-1} se encuentra el pico intenso correspondiente al grupo carbonilo (C=O) propio de los esteres; que está relacionado con la vibración de estiramiento relativamente constante y libre de interferencia, siendo esta señal la mayor diferencia con el espectro del diesel; para estos espectros es común la banda de absorción entre (2853-3011) cm^{-1}, correspondiente al estiramiento de los enlaces CH_3, CH_2 y CH propio de carbonos alifáticos. La presencia de una banda a 722 cm^{-1} sugiere la flexión fuera del plano del metileno CH_2 [67].

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

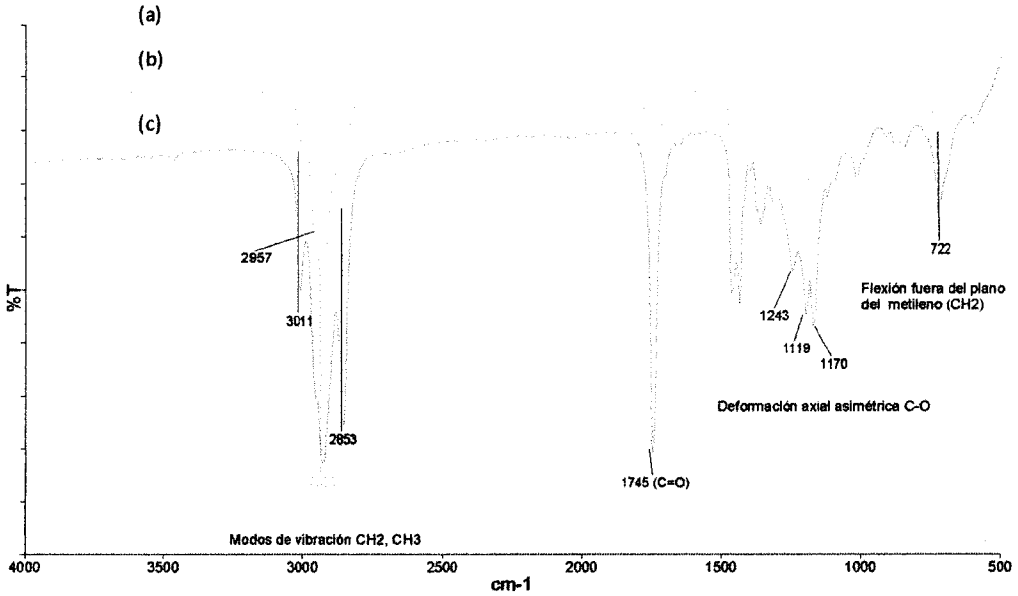


Figura 22. Espectros Infrarrojo (IR): (a) Diesel (Diesel puro proveniente de la estación de servicio BP de la Inmaculada), (b) Aceite usado (proveniente de fritura de tajadas), y (c) Biodiesel (BD HT (7)4% de catalizador).

www.bdigital.ula.ve

III.2.3.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG).

La cormatografía de gases (CG), es un procedimiento para la separación de compuestos volátiles, se realiza para conocer la composición de los metil ésteres formados en la reacción de transesterificación, también para tener una indicación de la calidad del biodiesel obtenido.

ESTÁNDAR: se utilizo un estándar de mezcla de metil ésteres de ácidos grasos marca SUPELCO, el cual contiene 37 metil ésteres de ácidos grasos. La concentración del estándar es de 4000 ppm.

El análisis cromatográfico para el estándar se muestra en la figura 23.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

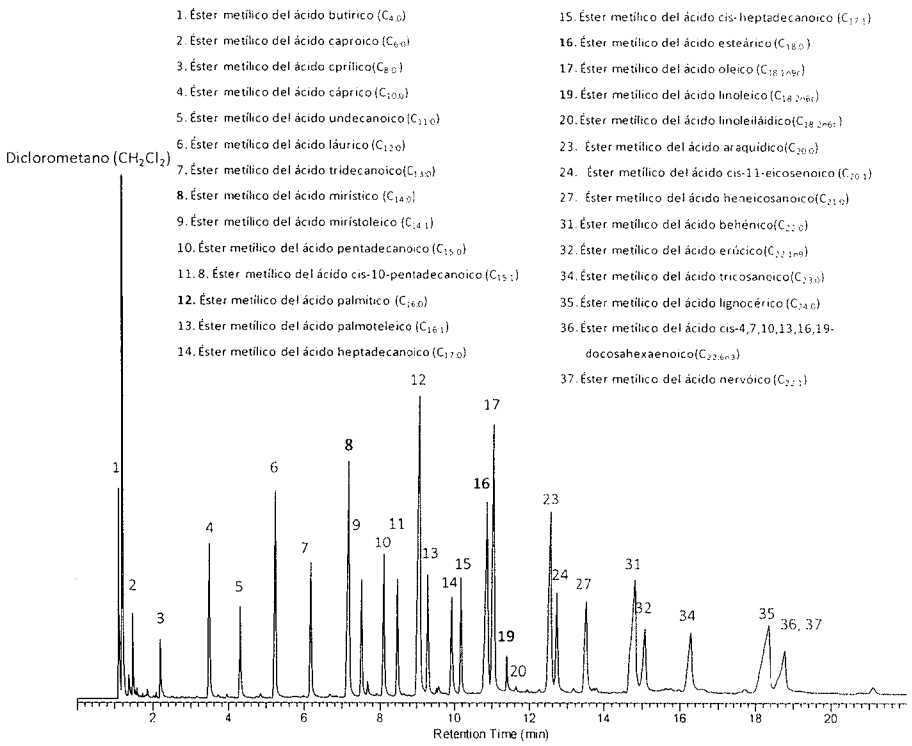


Figura 23. Cromatograma del estándar SUPELCO. (4000ppm).

www.bdigital.ula.ve

MUESTRAS: las muestras de biodiesel obtenidas de la reacción de transesterificación con el aceite residual usado, se prepararon al 0,1% en volumen, utilizando como solvente diclorometano.

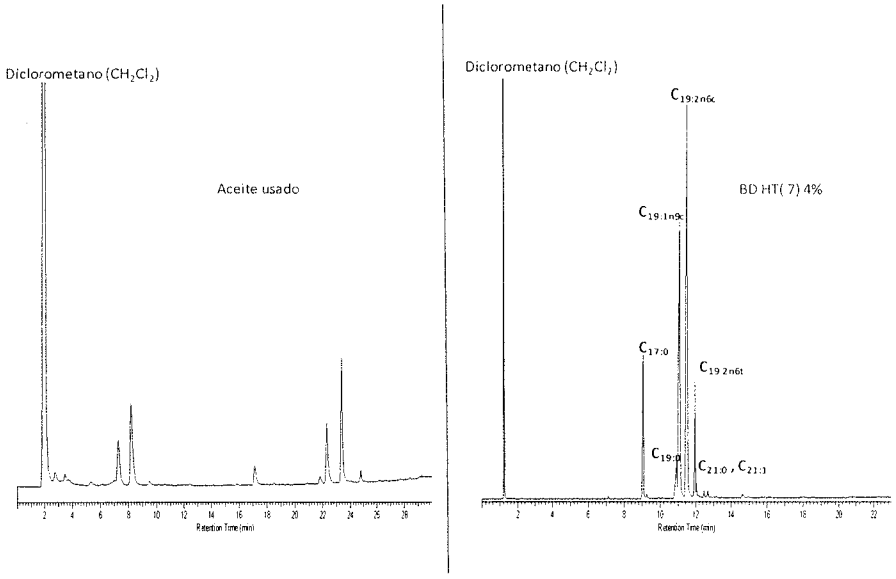


Figura 24. Cromatogramas del aceite usado y del BD HT (7) 4%.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

En la figura 24, se observa el cromatograma del aceite residual en su estado inicial, el cual está compuesto de aproximadamente de seis ácidos grasos, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolenico.

Además, se expone el cromatograma de la muestra BD Mg/Al/La (7) 4%, donde se puede ver la conversión de los ácidos grasos en metil ésteres (C16-C20) en relación al tiempo de retención, por medio de los picos de cromatografía.

Los cromatogramas obtenidos para las muestras de biodiesel a diferente porcentaje de catalizador, presentaron siete compuestos correspondientes a los ésteres metílicos de ácidos grasos de aceite residual.

Tabla 7. Compuestos determinados en el cromatograma para cada pico.

Compuesto	**Pico**	**t_r(min) ***
Palmítato	($C_{17:0}$)	9,053
Esteárato	($C_{19:0}$)	10,899
Oleato	($C_{19:1n9c}$)	11,097
Linolenato	($C_{19:2n6c}$)	11,516
Linoleiladato	($C_{19:2n6t}$)	11,972
Araquídato	($C_{21:0}$)	12,462
Cis-11-eicosenato	($C_{21:1}$)	12,664

* Los tiempos de retención son aproximadamente iguales, varía un poco para cada muestra.

III.2.3.4 REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN CON LOS DIFERENTES SÓLIDOS SINTETIZADOS A DIFERENTES CONCENTRACION DE LANTANO

Las reacciones de transestrificación se llevaron a cabo usando aceite residual usado y metanol como reactivos y en presencia de los sólidos Mg/Al/La (4), (5), (6), (7) y (8) (tabla2) como catalizador básico, con concentración de 4%, con una relación molar 12:1 metanol / aceite, a la temperatura de reacción de 60 °C, y tiempo de reacción de 3h. El producto obtenido se caracterizo utilizando las técnicas de Espectroscopia Infrarroja (IR) y Cromatografía de gases (CG).

Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 8.

www.bdigital.ula.ve
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Tabla 8. Resultados. Utilizando los diferentes sólidos sinterizados a diferentes [La].

EXPERIENCIA	V(mL) BD sin lavar	V(mL) BD lavado	V(mL) Glicerina	%Rendimiento (ecuación (9))
BD HT (5)	8,6	5,4	17,5	24
BD HT (6)	10,0	6,0	10,0	27
BD HT (7)	20,0	18	5,0	81
BD HT (8)	17,5,0	15,0	7,0	68
BD HT (9)	7,0	6,8	5,0	30

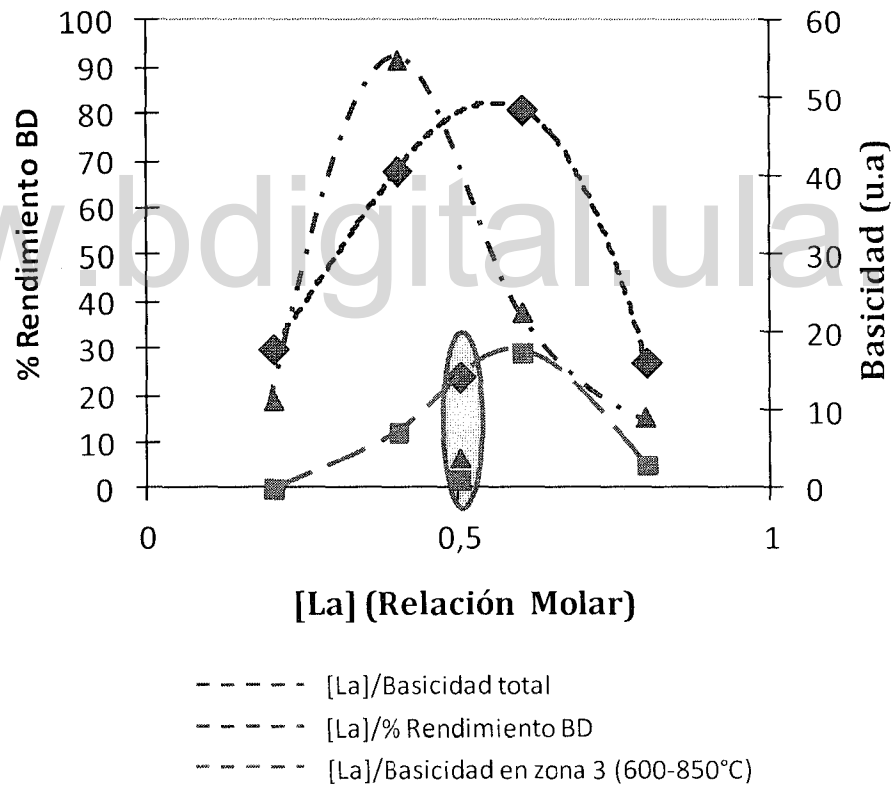


Figura 25. Gráfico del % rendimiento de BD y basicidad total / catalizadores Mg/Al/La (5), (6), (7), (8) y (9).

Como se puede observar en la figura 25 y tabla 8 las máximas conversiones de triglicéridos de aceite de fritura a ésteres metílicos fue de 81% con el catalizador

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Mg/Al/La (7) y de 68% para el sólido Mg/Al/La(8).Esta conversión puede deberse a la basicidad presentada por esto sólidos en la zona de basicidad fuerte ya que la contribución del pico a mayor temperatura es más alto (17,50 y 7,34 U.A) (tabla 4), y al área superficial (115 y 114 m^2/g)

Para los sólidos Mg/Al/La, (5), (6), y (9) se obtuvieron porcentajes de 24, 27 y 30% respectivamente, esto puede estar atribuido a los valores obtenidos en la zona de basicidad fuerte, a la variación de fases ($Mg(OH)_2$, $La(OH)_3$, $La_2(CO_3)_2$) que muestran estos catalizadores, como se discutió anteriormente y al área superficial (tabla3).

El catalizador Mg/Al/La (5) presenta una estructura de hidrotalcita bien definida y una basicidad fuerte de 1,09 U.A y total de 4,05 U.A, por lo que muestra baja actividad catalítica y baja conversión a biodiesel.

III.2.3.5 ESPECTROSCOPÍA INRARROJA

www.bdigital.ula.ve

En la figura 26 se muestra los espectros correspondientes al análisis de espectroscopia de IR del biodiesel a partir de aceite usado.

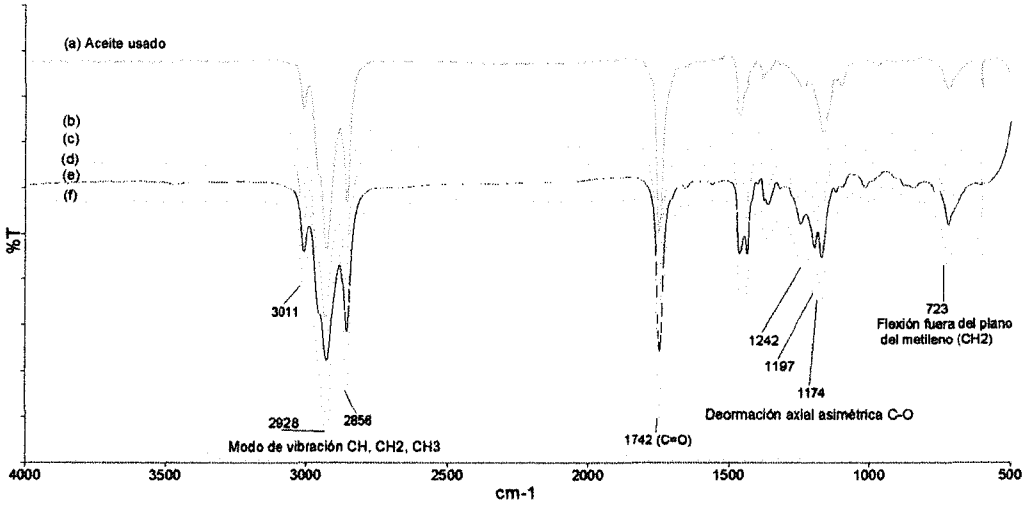


Figura 26. Espectros IR. (a) Aceite residual usado, (b) BD HT (5); (c) BDHT (6); (d) BDHT (7); (e) BDHT (8); (f) BDHT (9).

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Como se puede observar en la figura, existe una gran similitud en la posición de los picos obtenidos y que indican la presencia de grupos funcionales característicos tanto del aceite como del biodiesel [69].

El biodiesel lo mismo que el aceite vegetal absorbe en la región de (3 009 -2856) cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de $-CH_2$ y $-CH_3$. A medida que los triglicéridos presentes en el aceite se transformen en ésteres metílicos cuando el reactivo es metanol, los grupos $-CH_3$ aumentan en el biodiesel (figura 2) compuesto principalmente de alquil-ésteres de ácidos grasos. Por otro lado, los picos entre (1249-1169) cm^{-1} se asignan a la banda de vibración asimétrica de los enlaces O-C-C [70]. Estos enlaces están presentes en los triglicéridos que tienden a disminuir al romperse los enlaces C-C para dar como resultado tres ésteres metílicos por cada triglicérido, producto que ha perdido los grupos O-C-C como se muestra en la figura 27.

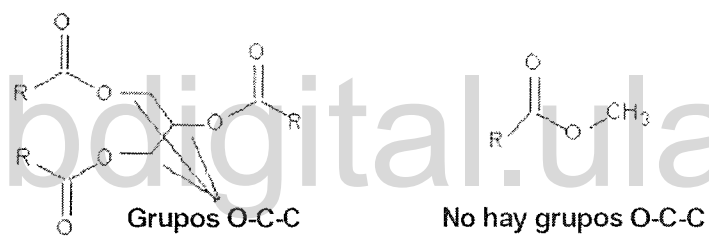


Figura 27. Ubicación de los grupos O-C-C en los triglicéridos

www.bdigital.ula.ve

III.2.3.6 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG).

Fue posible identificar la composición de los metil ésteres formados en la reacción de transesterificación del aceite residual usado, mediante cromatografía de gases. En donde se observa que el pico con mayor intensidad corresponde a Linolenato seguido por Oleato, palmitato, linoleiládato, estearato, araquídato y Cis-11-eicosenato.

Los cromatogramas obtenidos para las muestras de biodiesel empleando los diferentes catalizadores Mg/Al/La (5, 6, 7, 8 y 9) Figura28, presentaron los mismos picos observados en la tabla 7.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

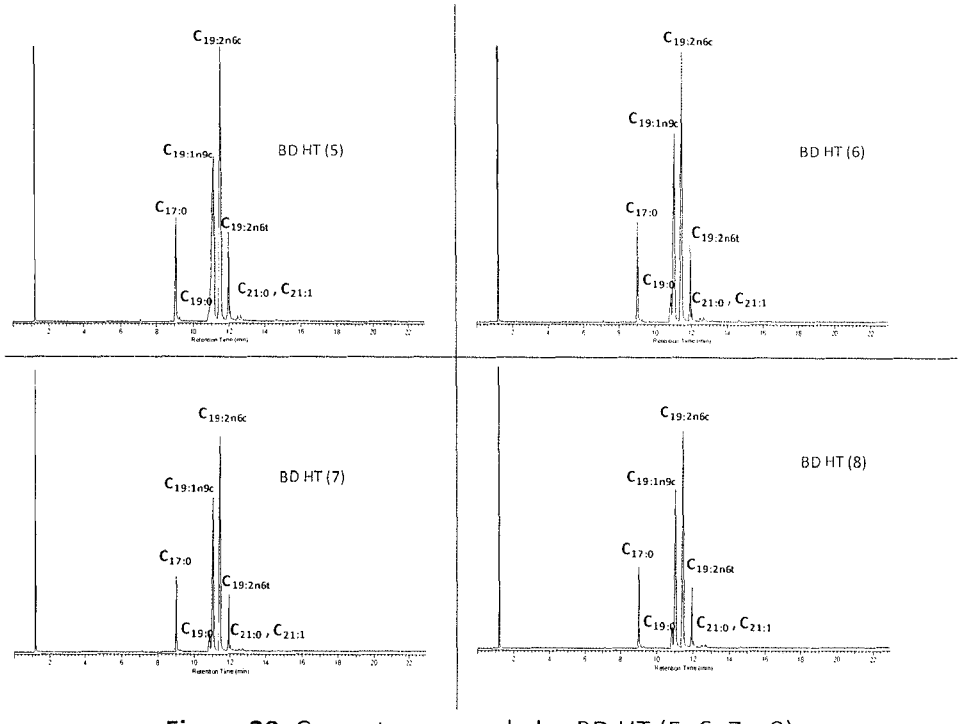
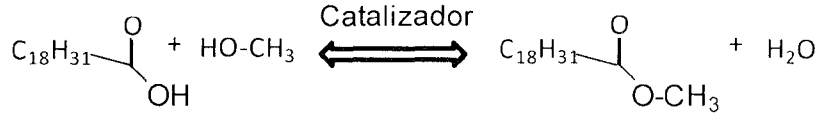


Figura 29. Cromatogramas de los BD HT (5, 6, 7 y 8).

www.bdigital.ula.ve

En la figura 28, se presenta la reacción de transesterificación del ácido linoleato (como ejemplo de la reacción de transesterificación del aceite usado), el cual es uno de los ácidos que componen el aceite residual usado, de donde se deriva un correspondiente metil éster y glicerina. Las cadenas de ésteres se convierten en biodiesel, reteniendo moléculas de oxígeno en su constitución, lo que le otorga interesantes propiedades en la combustión. En esta reacción se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final.



Ácido linoleico Linoleato de metilo

Figura 28. Reacción de transesterificación del ácido linoleico.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

III.2.3.7 PROPIEDADES DE CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL

Las propiedades de densidad y calor de combustión de los ésteres metílicos obtenidos en la reacción de transesterificación de aceite residual usado se presentan en la tabla 9.

Según las normas EN y ASTM la densidad de los ésteres metílicos está dada en el intervalo de entre 860-900 Kg/m^3 (Tabla 1) [54]. La densidad promedio de los ésteres metílicos fue de 843 Kg/m^3, por lo que el biodiesel obtenido satisface los requerimientos de las normas.

El calor de combustión según la norma ASTM-D-240 es de -45500 KJ/Kg [55]. El calor de combustión para cada caso fue calculado como se muestra en el apéndice 2.

Tabla 9. Densidad y calor de combustión de las muestras de biodiesel obtenidas.

Muestra	Densidad (Kg/m^3)	$\Delta H_{combustión}$ (KJ/Kg)
BDHT(7) 1%	812	-29148
BDHT(7) 2%	827	-28910
BDHT(7) 3%	854	-23559
BDHT(7) 4%	881	-17975
BDHT(5)	813	-20520
BDHT(6)	856	-26501
BDHT(7)	881	-22789
BDHT(8)	857	-19021
BDHT(9)	814	-25114
Glicerina		-39370
Diesel		-21634
BD (20%)+Diesel (80%)		-21268

Los resultados del calor de combustión del biodiesel, representan la buena calidad del mismo; los valores obtenidos son inferiores al valor reportado por la norma ASTM-D-240, lo cual no representa un problema, más bien pueden ser solución al conflicto que generan estos calores cuando son muy altos, debido a que entre más alto, mayor aire se necesita para quemarlos, de allí que en algunos países se utilicen aditivos para disminuirlos [71].

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

CONCLUSIONES.

- Se sintetizaron hidrotalcitas de Mg/La y Mg/Al/La manteniendo una relación fija de M^{2+}:M^{3+} igual a 3:1 y relaciones molares de Mg: La variables de 3:20; 3:15; 3:12; 3:10.
- En los sólidos Mg/Al/La, la estructura tipo hidrotalcita se hizo presente, por lo que la presencia de lantano no afecto la estructura cristalina de la hidrotalcita, mientras que en los sólidos Mg/La solo se observa Mg $(OH)_2$ y La (CO_3OH). Como se determino por difracción de rayos X.
- Los sólidos sintetizados de Mg/La presentan área superficial entre (78-175 m^2/g) y los sólidos Mg/Al/La con área superficial entre (81-115 m^2/g), estos últimos fueron los catalizadores con las propiedades (Texturales y químicas) adecuadas para llevar a cabo la reacción de transesterificación entre el aceite residual usado y el metanol.
- Es posible obtener altos porcentajes de rendimiento en la reacción de transesterificación con una metanólisis básica, con las condiciones de reacción para los catalizadores Mg/Al/La siguiente: porcentaje de catalizador de 4%, con una relación molar 12:1 aceite/metanol, a la temperatura de reacción de 60 °C, y tiempo de reacción de 3h.
- Los porcentajes de conversión obtenidos puede deberse a la basicidad fuerte presentada por los sólidos Mg/Al/La, ya que la contribución del pico de desorción de CO_2 como se muestra en los TPD es (17,50 y 7,34 U.A).
- El biodiesel obtenido en la transesterificación del aceite residual usado presenta propiedades fisicoquímicas dentro de los rangos aceptados por las normas ASTM y EN (medida de densidad y calor de combustión). Lo cual lo hace una alternativa para el aprovechamiento de este residuo, y así contribuir al manejo integral de procesos industriales, reduciendo el impacto ambiental que este desecho pueda estar causando.
- La combinación de fase hidrotalcita y fase de óxidos presentes en los sólidos Mg/Al/La favorece la actividad catalítica de estos, ya que el catalizador Mg/Al/La (5) presento una estructura de hirotalcita bien definida y poca fase de oxido lo

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

que ha originado la menor basicidad fuerte (1,09 U.A), y por consecuencia una baja actividad catalítica y baja conversión a biodiesel.

- La espectroscopia IR y la cromatografía de gases (CG) son técnicas valiosas para identificar los componentes del biodiesel. Está última permite la identificación del biodiesel, de manera más precisa.
- Según el análisis cromtográfico, los metil ésteres que están presentes en el biodiesel obtenido a partir del aceite residual usado son: El oleato de metilo, palmitato de metilo, linolenato de metilo, esterato de metilo, linoleiladato de metilo, arquidato de metilo y cis-11-eicosenato de metilo, esto indica que el biodiesel tiene un buen balance entre ácidos grasos insaturados y saturados.

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

RECOMENDACIONES.

- Se sugiere la aplicación de este tipo de catalizadores Mg/Al/La a otro tipo de reacciones que requieren propiedades básicas, ya que representan facilidad de preparación y separación, además de la ventaja de presentar un impacto ambiental menor a aquellos empleados de manera tradicional.
- Ampliar el estudio de la síntesis de materiales tipo hidrotalcita con otros cationes diferentes al magnesio, aluminio y lantano
- Se propone realizar estudios sobre la factibilidad económica del aprovechamiento del aceite residual usado, como complemento del combustible diesel usado en los vehículos de transporte público o en el de las empresas que producen esta clase de residuos. Teniendo en cuenta que siempre se debe caracterizar la materia prima de cual se obtiene el biodiesel, ya que de esta depende la calidad del biodiesel.
- Una vez terminada la reacción de transesterificación es importante considerar el reposo por 24 horas, para que se decante totalmente la glicerina, para que se usada como subproducto en otras aplicaciones (jabón, cosmético, entre otras).

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

[1.]. Pines H, Veseley J.A. and Ipatieff, V.N. "Studies in the terperne series. XXIV. Sodium-catalyzed double bonds migration and dehydrogenation of d-limonene, l-α-phellandrene and of 2, 4 (8) and 3, 8 (9)-p-methadiene". J. Am. Chem. Soc., 77, (1955) 6314.

[2]. Gonzo E.E. Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea, 1era ed. -Salta: Universidad Nacional de Salta, (2010). Internet. ISBN 978-987-633-074-9

[3]. Hattori H. *"Heterogeneous Basic Catalysis"*, Chem. Rev.; 95 (1995) 537-558.

[4]. Wyman C.E. Ethanol production from lignocellulosic biomasa, Handbook, on bioethanol: Production and utilization. C.E Wyman, Ed. Taylor & Francis, Washington. D.C Chapter 1(1996) 1-18.

[5]. Romano S. González S. E y Laborde M.Á. Combustibles alternativos, 1ª ed. - Buenos Aires: Ediciones Cooperativas, 186p (2005) ISBN 987-1076-77-0.

[6]. Arias L. A.F, Arbeláez S.F, Ortega A J.D. Estrategia de desarrollo de biocombustibles implicaciones para el sector agropecuario. Ministerio de Agricltura y Desarrollo Rural. República de Colombia, Bogotá (2006).

[7]. García. C.J.M, García. L J.A. Informe de vigilancia tecnológica. Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. Universidad Rey Juan Carlos (CITME), Universidad de Alcala y CIEMAT, España (2007).M-30985-2006.

[8]. Marchetti J.M, Errazu V.U. M. A.F. Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1300-131.

[9]. Freedman B, Pryde EH, Kwolek WH. Thin layer chromatography/flame ionization analysis of transesterified oils. J. Am. Oil Chem. Soc. (1984); 61 (7): 1215 – 20.

[10]. Knothe G, R. O, Dunn and M. O. Bagby. Fuels and Chemicals from Biomass American Chemical Society, 1st Edition, Chapter 10: Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels, (1997). 172 - 208.

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

[11]. Meher L.C, Vidya S. D, Naik S.N. Technical aspects of Bioiesel production by transesterificatiom: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2004) (In Press).

[12]. Turck R. Method for producing fatty acid ester of monovalent alkyl alcohols and use thereof (2002) USP 0156305.

[13]. Ma F. and Hanna M. A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, (1999) 70 (1): 1 - 15.

[14]. Vicente G, Martínez M, Aracil J. Bioresource Technology (2004) 92: 297 - 305.

[15]. Komers K, Stloukal R, Machek J, Skopal F. Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH. 3. Analysis of composition of actual mixture. Eu. J. Lipid Sci. Technol. (2001) 103 (6): 363

[16]. Cengiz O, Sehmus A. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. Applied Energy, Vol. 86, No 10, (2009), pp 2114-2120, ISSN 0306-2619.

www.bdigital.ula.ve

[17]. Zheng M, Mulenfa M.C, Reader G.T, Wang M, Ting D. Tjong J. Biodiesel Engine Performance and Emissions in low Temperature Combustion. Fuel, Vol. 87, No 6 (2008), pp. 714–22, ISSN 0016-2361.

[18]. Lin Y.F, Wu Y.P.G, Chang C.T. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends. Fuel; Vol. 86, No 12-13 (2007), pp 1772–1780, ISSN 0016-2361.

[19]. U.S. Environmental Protection Agency EPA. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions-Draft Technical Report. Air and Radiation, October (2002) EPA420-P-02-001,

[20]. Pinto A, Guarieiro L, Rezende M, Ribeiro N. Torres E, Lopes W, Pereira P, Andrade J. Biodiesel: An Overview. Journal of Brazilian Chemical Society, Vol. 16, No. 6B (2005), pp 1313 1330.

[21]. Rodríguex J. Contaminación ambiental y enfermedades respiratorias. Métodos en Ecología y Sistemática, Vol. 4 (2009), pp 29-34. ISSN 1659-3049.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

[22]. Badui S. "Química de los Alimentos". Ed-Alhambra Mexicana. 5ta Ed. (1991).

[23]. Sherwin E.R. and Thompsom J.W. Food Technol. Chicago (1997).21 (6) 106.

[24]. Ministerio de Planificación del Desarrollo. Programa Nacional de Cambios Climáticos (PNCC). Universidad Mayor de San Andres." Adecuación Tecnológica de la Obtención de Biodiesel". Bolivia (2007).

[25]. Van G, J, Shanks B, et-al. Biodiesel Analytical Methods. Nacional Renewable Energy Laboratory. (2004).

[26]. Ocaña Z. M.Á. SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS Y MATERIALES DERIVADOS: APLICACIÓN EN CATÁLISIS BÁSICA. Tesis doctoral. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS. Departamento de Ingeniería Química. Madrid (2005). ISBN: 84-669-2842-1.

[27]. Allman R, *Acta Cryst. (*1968), 972

[28]. Taylor. Mineralogical Magazine. (1969), 37.

[29]. Roy.D, Forano.C, El Malki K, Besse J.P. Syntesis of microporous materials, (1992), 108.

www.bdigital.ula.ve

[30]. Fernández M. Lenys. M, "Electrodos químicamente modificados con películas de arcilla tipo hidrotalcitas y diferentes tipos de surfactantes" Universidada Simón Bolívar (2010).

[31].Müller T. H, Frielingsdorf H, Schweier G, Reuter L, German Pat. 2, 163, 852 (1971) to BASF AG.

[32]. Campanati M, Franceschini S, Piccolo O, Vaccari A, Zicmanis A. "Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg-Al mixed oxides", Catalysis communications 5(3) (2004) 145-150.

[33]. Sychev M, Prihod´ko R, Erdmann K, Mangel A, Van Santen, R.A.; "Hydrotalcites: relation between structure features basicity and activity in the Wittig reaction", Applied Clay Science, 18 (2001) 103-110.

[34]. Constantino U, Curini M, Montanari F, Noccheti M, Rosati O. "Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis: I. Knoevenagel

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

condensation promoted by [Ni0,73Al0,27(OH)2(CO3)0,135], Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 195(1-2) (2003) 245-252.

[35]. Guida A, Louthy M.H, Tichit D, Figuras F; Geneste P."Hydrotalcites as base catalysts.Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone", Applied Catalysis A: General 164 (1997) 251-264.

[36]. Padmasri A.H, Venugopal A, Durga K. V, Rama R. K.S, Kanta R. P."Calcined Mg-Al, Mg- Cr and Zn-Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol-a comparative study", Journal of Molecular Structure, 188 (2002) 255-265.

[37]. Pillai U.R, Sahle-Demesie E. "Sn-exchanged hydrotalcites as catalysts for clean and selective Baeyer- Villiger oxidation of ketones using hydrogen peroxide", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 191(1- 2) (2003) 93-100.

[38]. Rivas M. C. Transesterificación de aceite de palma en biodiesel utilizando catalizadores de hidrotalcita básica. Universidad de Los Andes. Mérida (2008).

[39]. E. Angelescu, O. Dumitru, M. Che, R. Bi^rjega, G. Constentin, Catalysis. Communication, 5, 647 (2004).

[40]. Cantrell D. G, Gillie L. J, Lee A F, Wilson K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. Applied Catalysis A: General 287 (2005) 183-190.

[41]. Ilham K. Nuevas rutas más respetuosas con el medio ambiente para la síntesis de 2-feniletanol y óxido de estireno. Universitat Rovira I Virgili. Tarragona (2005).

[42]. Skoog D.A, Leary J.J. "Análisis Instrumental", 4ta Ed. Mc Graw and Hill, Madrid (1994).

[43]. Marcano D, Cortés. L. "Fundamentos de Química Orgánica", (1998) 432.

[44]. Cadenhead D. A, Wagner N.J. In. "Experimental Methods in Catalytic Research", vol II. (Ed. R. B. Anderson and P. T. Dawson) p. 223, Academic Press. London (1976).

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

[45].I.U.P.A.C "Definitions, terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry", part. I of Appendix II, (D. H. Everett) Pure Appl. Chem. 31, 579 (1972).

[46].I.U.P.A.C "Terminology in Heterogeneous Catalysis", part. II of Appendix II, (R. L. Burwell, Jr) Pure Appl. Chem., 45, (1976) 71.

[47]. Brunauer S, Emmett P.H, Teller E. Journal of the American Chemical Society, (1938), 60, 309-319.

[48]. Imbert F, González C, Hernández J, "Taller de caracterización Básica de Materiales Catalítico y Adsorbentes". CYTED. Universidad de Los Andes Mérida Venezuela (2000).

[49] .Cavani F, Trifiró F, Vaccari. A, Catal. Today. Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interés industrial TESIS. Applied Catálisis A: 11 (2) (1991) 173–301.

[50]. Morcillo J. "Espectroscopia Infrarroja", Departamento de Química Física Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid, Madrid-España (1974) 2-4.

www.bdigital.ula.ve

[51]. Lusilla H. D. "Determinación del punto de enturbiamiento y punto de congelación de muestras de biodiesel. Puesta en marcha y optimización del equipo instrumental necesario". Escuela Universitaria Inheniería Técnica Industrial. Zaragoza (2010).

[52]. Nielsen S, Food. Analysis, 2nd Edition. An Aspen Publication. USA (1994)

[53]. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución 1289 del 7de septiembre de 2005 [en línea]. http://www.minambiente.gov.co/juridica_normatividad/normatividad/viceministerio _ambiente/ambiental/combustibles/res_1289_070905.pdf (10/09/2012)

[54]. NORMA VENEZOLANA. COVENIN 325:2001. Aceites vegetales. Determinación de la acidez. 3^{era} Revisión. FONDOROMA.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

[55]. AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS,ASTM test methods for rating motor, diesel, and aviation fuels; catalysts; manufactured carbon and graphite products.

ASTM 05.01: PETROLEUM PRODUCTS AND LUBRICANTS (I): D 56-D 3230

ASTM 05.02: PETROLEUM PRODUCTS AND LUBRICANTS (II): D 3231-D 5302

ASTM 05.03: PETROLEUM PRODUCTS AND LUBRICANTS (III): D 5303-D 6553

ASTM 05.04: PETROLEUM PRODUCTS AND LUBRICANTS (IV): D6557-LATEST)

ASTM-D-240: Método de prueba estándar para el calor de combustión de hidrocarburos líquidos mediante calorímetro de bomba

[56]. Santamaría. P. Ana.B, Galeano: C. Juan.M, FISICOQUÍMICA Manual de Laboratorio. Primera edición:Universidad de Medellin. Pág 21-22 (2007).

[57] Noda C. P, Pérez. Henriques. C.A, Monteiro. J.L.F. Hydrotalcites as precursors for Mg,Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone. Appl. Catal., 272 (2004)229-240.

[58] Maron S. H, Lando J. B. FISICOQUÍMICA FUNDAMENTAL. Editorial LIMUSA. México (1990).

[59] Smid.S.Pedro."Síntesis de ioninas a partir de citral mediante catalizadores sólidos". Tesis de maestria. Universidad autónoma Metropolitana.Ciencias Básicas e Ingeniería. México (2007)

[60] Di Cosimo J. I., V. K. Díez, M. Xu,y E. Iglesia,y and C. R. Apesteguía. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. JOURNAL OF CATALYSIS 178, 499–510 (1998)

[61].Angelescu E, O. Dumitru, M. Che, R. Bi^rjega, G. Constentin, Catalysis.Communication, 5, 647 (2004)

[62]. Santiesteban J. G., Vartuli. J. C, Han. S., R. D. Bastian and C. D. Chang, Journal of Catalysis, 168 (1997) 431-499.

[63] Pérez. N, Pérez.C.A, Henriquez.C.A; Monteiro.J.L.F." Hydrotalcite as precursors for MgAl-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone" Appl. Catal., 272 (2004) 229-240.

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

[64] Kirklin,P . W.; Auzins, P.; Wertz, E., J. Phys. Chem J. Solids, 1965, 26, 1067)

[65]. Valtierra. M.J, Martinez. C.G, Ortiz.R.J. Método para monitorear el rendimiento y contenido de metil-éster en el biodiesel usando la espectroscopia vibacional IR. Acta Universitaria. Universidad de Guanajuato- México. Vol. 21 (2011).

[66].Heyou. H, Yanping. G. Synthesis of Biodiesel from Rapeseed oil using $K_2O/$ - Al_2O_3 as Nano-Solid-Base catalyst. Vol. 14. N° 1. (2009).

[67]. Ramirez. O.J, Medina. V. J, Martínez. R. J.M. Obtención de biodiesel con aceite de maíz usado en frituras y metacaolinita como catalizador. Universidad de Guanajuato. México. Vol. 21 (2011).

[68]. Pimentel, M., y otros cinco autores; Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration, Microchemical Journal.; 82, 201-206 (2006).

[69]. Baig, A. y Ng, F. T. A single-step solid acid-catalyzed process for the production of biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *Energy & Fuels* Vol. 22, 1452-1464 (2010).

[70]. Silverstein, R. M. Bassler, G. C. y Morrill T. C. Spectrometric identification of organic compounds, 5th ed. New York: John Wiley. (1991).

[71]. Murillo, J.E. Producción de biodiesel a partir de aceite de palma. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizalez. Colombia. (2003).

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

GLOSARIO.

Ácidos grasos: Cadena carbonada con hidrógenos unidos de manera covalente, caracterizada por tener un grupo metilo (ácido) y un grupo carboxilo. Generalmente se encuentran esterificados formando los triglicéridos.

Ácidos grasos insaturados: Aquellos que contienen en su cadena uno o más dobles enlaces (monoinsaturados y poliinsaturados, respectivamente). Ejemplo: ácidos oleico, linoleico y linolénico.

Ácidos grasos saturados: No contienen dobles enlaces en su cadena. Ejemplo: ácidos mirístico, palmítico y esteárico.

Adsorción: Es la interacción de la superficie de un sólido cataliticamente activo, con alguno de los compuestos que intervienen en la reacción química [40]

Biomasa: Cualquier materia orgánica que es renovable, como las cosechas agrícolas y sus residuos, la madera, la fauna, los desechos, las plantas acuáticas y que se emplean para producir energía.

www.bdigital.ula.ve

Catalizador: Una sustancia que incrementa la velocidad a la cual una reacción química alcanza el equilibrio sin permanentemente involucrarse en la reacción. [40].

Cenizas: El contenido en materia inorgánica, como restos de catalizador, viene determinado por el contenido en cenizas. Un valor elevado de este parámetro supone la formación de residuos en la cámara de combustión del motor [7].

Índice de acidez: Es una medida del contenido en ácidos grasos libres del biodiesel, definiéndose como el número de miligramos de hidróxido potásico requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres de un gramo de biodiesel. El índice de acidez del biodiesel depende del contenido en ácidos grasos libres del aceite o grasa de partida y del proceso de transesterificación. No debe presentar valores elevados, ya que causa problemas de corrosión en el motor [7].

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

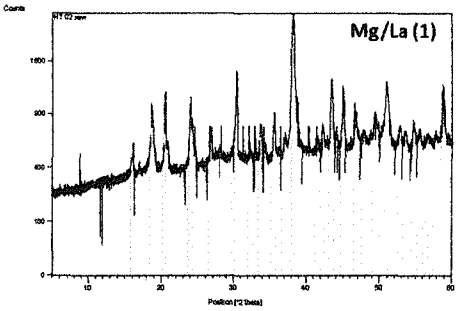
Punto de Enturbiamiento (ASTM D-2500): Temperatura a la cual aparecen cristales en la muestra (indicado por su enturbiamiento) cuando la misma se somete a un enfriamiento controlado.

www.bdigital.ula.ve

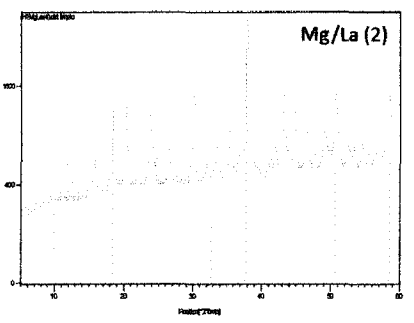
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

APÉNDICE.

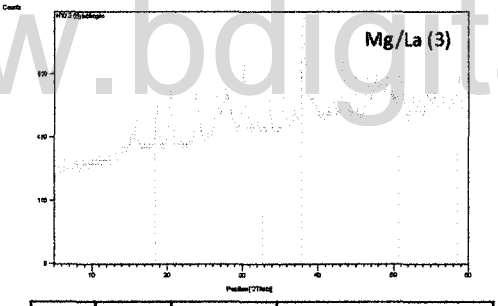
Apéndice 1. Difractograma de los sólidos sintetizados con las fases presentes, según la base de dato del X´Pert HighScore



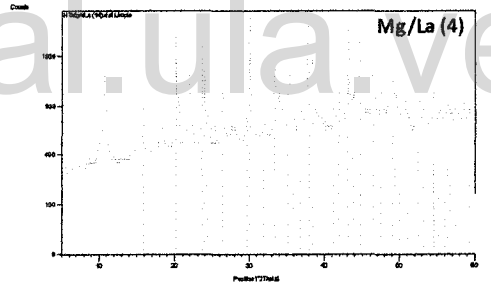
Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
Rojo	00-044-1482	Brucite, syn	Mg (O H)2
Azul	00-050-1687	Ancylite-(La)	Sr (La , Ce) (C O3)2 (O H) ! H2 O



Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
Naranja	00-051-1546	Ancylite-(La)	Sr (Ce , La , Nd) (C O3)2 O H ! H2 O
Azul	00-044-1482	Brucite, syn	Mg (O H)2



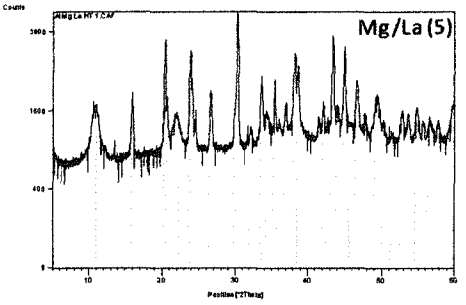
Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
Naranja	00-051-1546	Ancylite-(La)	Sr (Ce , La , Nd) (C O3)2 O H ! H2 O
Azul	00-044-1482	Brucite, syn	Mg (O H)2



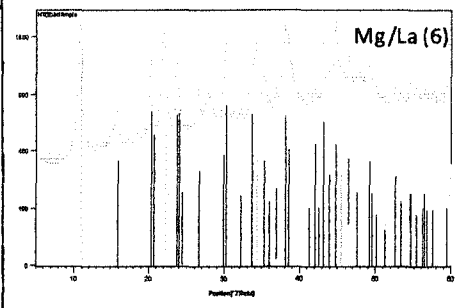
Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
Azul	00-050-1687	Ancylite-(La)	Sr (La , Ce) (C O_3)$_2$ (O H) ! H_2O
Naranja	00-022-0700	Hydrotalcite, syn	Mg_6Al_2 C O_3 (O H)$_{16}$ 14 H_2 O

www.bdigital.ula.ve

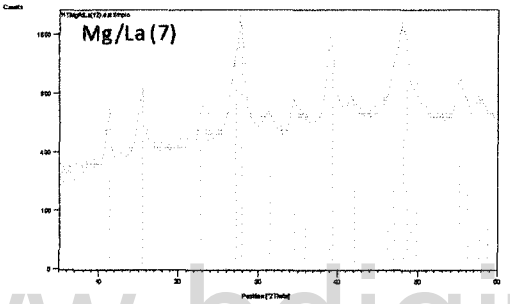
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)



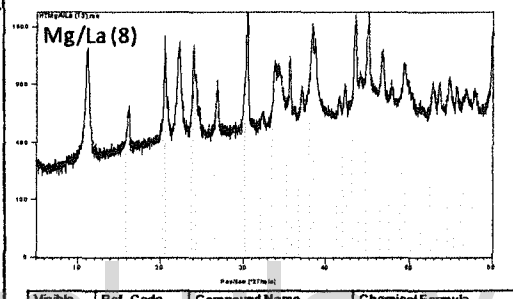
Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
Rojo	00-050-1687	Ancylite-(La)	$Sr(La, Ce)(CO_3)_2(OH)H_2O$
Azul	00-022-0700	Hydrotalcite, syn	$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$



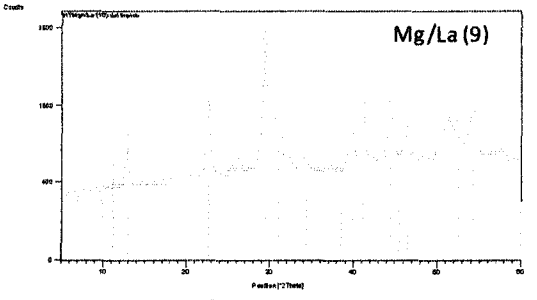
Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*Negro	00-050-1687	Ancylite-(La)	Sr(La,Ce)(CO3)2(OH)!H2O
*Rojo	00-022-0700	Hydrotalcite, syn	Mg6Al2CO3(OH)16!4H2O
*Azul	01-089-0461	Magnesium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	(Mg0.833Al0.167)(OH)2(CO3)0.083(H2O)0.75



Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*Rojo	00-014-0191	Hydrotalcite	Mg6Al2CO3(OH)16!4H2O
*Azul	00-036-1481	Lanthanum Hydroxide	La(OH)3
*Verde	01-089-0461	Magnesium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	(Mg0.833Al0.167)(OH)2(CO3)0.083(H2O)0.75



Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
Rojo	00-046-0368	Lanthanum Carbonate Hydroxide Hydrate	La2(CO3)2(OH)2!H2O
Azul	00-050-1687	Ancylite-(La)	Sr(La,Ce)(CO3)2(OH)!H2O
Verde	01-089-0460	Hydrotalcite, syn	(Mg0.667Al0.333)(OH)2(CO3)0.167(H2O)0.5



Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*Rojo	00-025-0422	Lanthanum Oxide Carbonate	La2CO5
*Azul	00-022-0700	Hydrotalcite, syn	Mg6Al2CO3(OH)16!4H2O
*Verde	01-089-0461	Magnesium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	(Mg0.833Al0.167)(OH)2(CO3)0.083(H2O)0.75

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Apéndice 2 .Calor de combustión.

$$C_{(s)} = \Delta E / \Delta T, \text{ donde } \Delta E = C_{(s)} \Delta T$$

$C_{(s)}$= Calor de combustión conocido

ΔT= variación de temperatura

$$\overline{\Delta E} = \frac{\Delta E_{BD}}{\square}$$

= número de moles

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

- $\Delta n = $ producto $-$ $r_{eactivo}$ (se obtiene del promedio de los moles de cada compuesto en fase gaseosa de las reacciones de combustión en los productos obtenidos en la transesterificación).
- **Peso molecular.** Se sumaron todos los pesos moleculares de los ésteres metílicos obtenidos e identificados por cromatografía de gases en la reacción de trasesterificación.

Tabla 10. Peso molecular de los esteres metílicos obtenidos.

www.bdigital.ula.ve

Compuesto	Formula molecular	PM (g/mol)
Palmitato de metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	270,00
Linolenato de metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	292,00
Esteárato de metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	296,00
Oleato de metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	294,00
Linoleiladato de metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	292,00
Arquidato de metilo	$C_{21}H_{40}O_2$	324,00
cis-11-eicosenato de metilo	$C_{21}H_{40}O_2$	324,00
Promedio		298,85

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

- **Ecuaciones químicas.**

$$C_{17}H_{34}O_2 + 24{,}5\ O_2 \longrightarrow 17\ CO_2 + 17H_2O\ (1)$$

$$C_{19}H_{36}O_2 + 27\ O_2 \longrightarrow 19\ CO_2 + 18H_2O\ (2)$$

$$C_{19}H_{34}O_2 + 26{,}5\ O_2 \longrightarrow 19\ CO_2 + 17H_2O\ (3)$$

$$C_{19}H_{32}O_2 + 26\ O_2 \longrightarrow 19\ CO_2 + 16H_2O\ (4)$$

$$C_{19}H_{32}O_2 + 26\ O_2 \longrightarrow 18\ CO_2 + 16H_2O\ (5)$$

$$C_{21}H_{40}O_2 + 30\ O_2 \longrightarrow 21\ CO_2 + 20H_2O\ (6)$$

$$C_{21}H_{40}O_2 + 30\ O_2 \longrightarrow 21\ CO_2 + 20H_2O\ (7)$$

Ejemplo de cómo se determino el Δn para cada reacción de combustión.

- $\Delta n\ (7) = \sum_{producto} - \sum_{reactivo} = 21\text{-}30 = -9{,}0$ mol

$\Delta n_{(promedio)} = -55/7 = -7{,}8$ mol

www.bdigital.ula.ve

- **Ácido benzoico (AB).** Masa pesada de AB: 0,9g; t_i= 21,06°C; t_f= 24,02°C (estas temperaturas se obtuvieron al graficar el tiempo (seg) contra la temperatura (°C)).

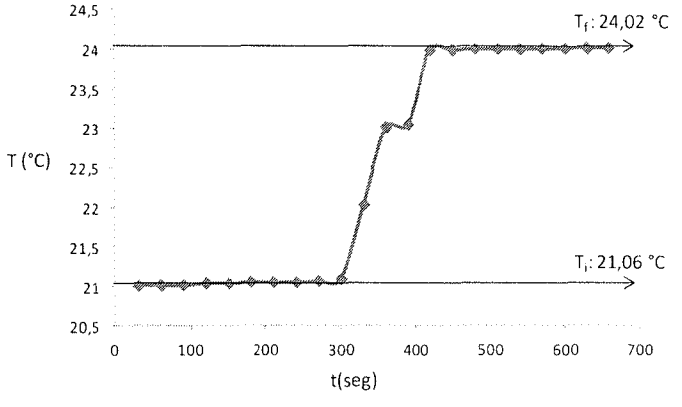


Figura 30. Gráfica del tiempo (seg) /temperatura (°C) para el ácido benzoico.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

- $C_{(s)} = \Delta E / \Delta T$

Se conoce que; ΔE_{AB}= -6316cal, ΔE_{Fe}= -1600cal

Por lo que se asume que: 1g de AB equivale a -6316cal y que para 0,9g de AB el ΔE_{AB}= -5684, 4 cal. Lo mismo se asume para el Fe, con lo que se obtiene ΔE_{Fe}= -49,76 cal.

- $\Delta E = \Delta E_{AB} - \Delta E_{Fe}$ = -5684, 40 cal – (-49,76 cal).= -5634,64 cal.
- $C_{(s)} = \Delta E / \Delta T$ = -5634, 64 cal/ (24, 02-21, 06) °C = -1903, 59 cal/mol.

- **Determinación del $\Delta H_{combustión}$ para la muestra de BDHT (7) 1%:** Volumen de la muestra: 2mL, D= 0,812g/mL, t_i=22,08, t_f= 28,01).

$\Delta E_{BD} = C_{(s)} \Delta T$ = -1903,59cal/°C x (28,01-22,08) °C= -11288,28 cal

$$\overline{\Delta E} = \frac{\Delta E_{BD}}{\square}$$

El número de moles ( ) es calculado por medio de la ecuación del peso molecular y los gramos es determinado por medio de la densidad.

www.bdigital.ula.ve

- Masa= 0,812 g/ml x 2mL = 1,62 g
- Mol= 1,62 g/298,85 g/mol = $5,43x10^{-3}$mol
- $\Delta \bar{E}$ =-11288,28 cal/ $5,43x10^{-3}$mol = $-2,07x10^{6}$cal/mol.
- $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

$\Delta H = -2,07x10^{6}$cal/mol.+ (1,987207 cal/°K mol) x 298,17°K x (-7,8mol)

$\Delta H = -2,08x10^{6}$cal/mol = -29148,62 KJ/Kg

NOTA: todos los $\Delta H_{combustión}$ para las muestras, se determinaron de igual forma.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)