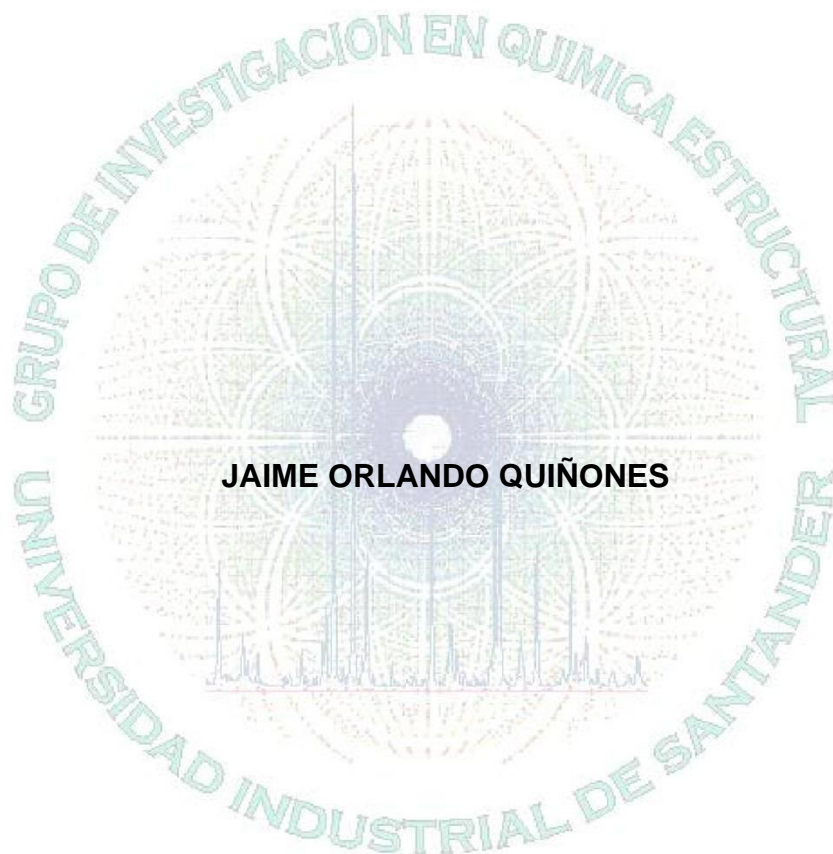


**SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DEL TIPO
[Ni²⁺_{1-x}Ni³⁺_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}·mH₂O COMO CATALIZADORES PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA
REFINADO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA 2013**

**SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DEL TIPO
[Ni²⁺_{1-x}Ni³⁺_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}·mH₂O COMO CATALIZADORES PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA REFINADO**

JAIME ORLANDO QUIÑONES

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingeniero Químico

Directores

GILLES HENRI GAUTHIER, Ph.D

JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ, Ph.D.

Codirector

JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA, Qco.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA 2013**

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	9
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	17
2.1.1 Cuantificación del catión Ni ³⁺ y del níquel total.....	18
2.1.2. Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX).....	19
2.1.3. Análisis termogravimétrico (ATG).....	19
2.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)	20
2.2 PRUEBAS CATALITICAS	20
2.2.1 Reacción de transesterificación	20
2.2.2 Evaluación del rendimiento de la reacción de transesterificación	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS 22	
3.1.1 Síntesis y titulación del compuesto NaClO.....	22
3.1.2 Síntesis y titulación preliminares del compuesto NiOOH.....	23
3.1.3 Síntesis y titulación de los compuesto tipo $[Ni^{2+}_{1-x}Ni^{3+}_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$	23
3.2 CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES.....	26
3.2.1 Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX).....	26
3.2.2. Estudio Térmico por ATG, CDB y DRX en temperatura	28
3.3 RESULTADOS PRUEBAS CATALITICAS	32
3.3.1 Cromatografía	32
CONCLUSIONES.....	34
RECOMENDACIONES	35
PUBLICACIONES	35
BIBLIOGRAFÍA.....	36
ANEXOS.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.	12
Figura 2 Estructura de un hidróxido doble laminar	14
Figura 3 Esquema del método de síntesis de las HDL de Ni. X: relación molar de Ni^{3+}	17
Figura 4 Patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra de NiOOH	26
Figura 5 Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras HDL JH0.2, JH0.25 y JH0.33.....	27
Figura 6 Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras HDL BL0.2, BL0.25 y BL0.33. A corresponde a la fase oxi-hidróxido de níquel y B a una fase tipo Brucita.	28
Figura 7 ATG/DTA del compuesto JH0.25	29
Figura 8 Termogramas CDB de las muestras de HDLs JH0.2, JH0.25 y JH0.3329	
Figura 9 Perfiles de DRX a altas temperaturas, muestra JH0.25. L corresponde a $[Ni^{2+}_{1-x}Ni^{3+}_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$, p al porta muestras y o al NiO.....	30
Figura 10 Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para JH0.25.....	31
Figura 11 Forma de los cristalitos obtenida del refinamiento Rietveld para JH0.25	31

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Resultados de la titulación del hipoclorito de sodio	22
Tabla 2 Resultados de la titulación del Ni ³⁺ en NiOOH·H ₂ O.....	23
Tabla 3 Resultados de la titulación y absorción atómica.....	24
Tabla 4 Porcentaje de Ni ³⁺ en el producto de síntesis.....	25
Tabla 5 Porcentaje de Ni ³⁺ modificando las condiciones de síntesis	26
Tabla 6 Parámetros de red del refinamiento Rietveld de la fase JH0.25 en función de la temperatura.	31
Tabla 7 Porcentaje de Metilesteres obtenidos por GC	33

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A Método y curva de calibración de los análisis por absorción atómica del primer ensayo de síntesis y titulación de los compuesto tipo $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$	40
ANEXO B Método y curva de calibración de los análisis por absorción atómica del segundo ensayo de síntesis y titulación.	42
ANEXO C Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras policristalinas BL0.2 Y NiOOH	43
ANEXO D Certificado de participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica.	44
ANEXO E Certificado de participación en XIII LATIN AMERICAN SEMINAR OF ANALYSIS BY X-RAY TECHNIQUES (SARX 2012).....	45

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DEL TIPO $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ COMO CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA REFINADO *

AUTOR: JAIME ORLANDO QUIÑONES. **

PALABRAS CLAVES: Hidróxidos doble laminares; Catálisis heterogénea; Biodiesel.

DESCRIPCION:

Los compuestos de tipo hidrotalcita han sido utilizados como catalizadores en diferentes procesos de la industria química, tales como hidrogenación, polimerización, formación de CH_4 y reacciones Fischer-Tropsch. En este trabajo se sintetizaron nuevos catalizadores de tipo hidróxido doble laminar (HDL) con níquel de valencia mixta (II, III) en su estructura. La obtención de los materiales tipo HDL se realizó por el método de co-precipitación. La relación molar $\text{Ni}^{3+}/(\text{Ni}^{2+}+\text{Ni}^{3+})$ fue de 0,2, 0,25 y 0,33. Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX), Análisis termogravimétrico (ATG), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Absorción Atómica (AA). Se lograron porcentajes de inclusión de Ni^{3+} en la estructura de material de 2,1%, 4,24% y 5,17% obteniendo materiales de estructura brucita. Al aumentar el porcentaje de Ni^{3+} a 12,0%, 16,0% and 28,6%, se observa la presencia de dos fases, una tipo brucita y otra oxihidróxido de níquel. Los compuestos obtenidos se estudiaron en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma refinado y, la evaluación del porcentaje de conversión se determinó siguiendo la norma EN14103. Los materiales HDL puros lograron conversiones de 57, 68 y 70%, respectivamente, con una relación aceite/metanol de 20 y un tiempo de reacción de 2h. La temperatura de activación fue la clave en la obtención de mayores actividades catalíticas, los materiales obtenidos conserva una estructura laminar a temperaturas inferiores a 220 ° C.

*Proyecto de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Gilles Henri Gauthier, José Antonio Henao M. Codirector Jose Hernando Quintana M.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES TYPE $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ AS CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM OIL REFINED*

AUTHOR: JAIME ORLANDO QUIÑONES **

KEYWORDS: Layered double hydroxides; Heterogeneous catalysts; Biodiesel

DESCRIPTION:

Hydrotalcite-like compounds were used as catalysts in many processes such as hydrogenation, polymerization, formation of CH_4 and Fischer-Tropsch reactions. In this work, we prepared new catalysts of the Layered Double Hydroxide (LDH) family with mixed valent nickel (II, III) in their structure. LDH compounds were obtained by co-precipitation. The molar ratio $\text{Ni}^{3+}/(\text{Ni}^{2+}+\text{Ni}^{3+})$ was fixed to 0.2, 0.25 and 0.33. The catalysts were analyzed by X-ray diffraction of polycrystalline samples (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Atomic Absorption (AA). Levels of Ni^{3+} of 2.1%, 4.24% and 5.17% were achieved in the material, of the brucite structure type. To increase the percentage of Ni^{3+} to 12.0%, 16.0% and 28.6%, revealed the presence of two phases, one brucite structure type $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ and other *nickel* oxyhydroxide. The materials catalytic activity in the transesterification reaction for the production of biodiesel from refined palm oil was studied and the evaluation of conversion was determined following the EN14103 standard. Layered Double Hydroxide pure materials achieved conversions of 57, 68 and 70%, respectively, with a ratio oil / methanol of 21 and a reaction time of 2h. Calcination at optimum temperature of the catalyst before reaction was key in obtaining the highest catalyst activities; materials obtained retain a laminar structure to temperatures below 220 °C

* Final degree thesis

** Physical and Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Advisors Gilles Henri Gauthier, José Antonio Henao M. Tutor Jose Hernando Quintana M.

INTRODUCCIÓN

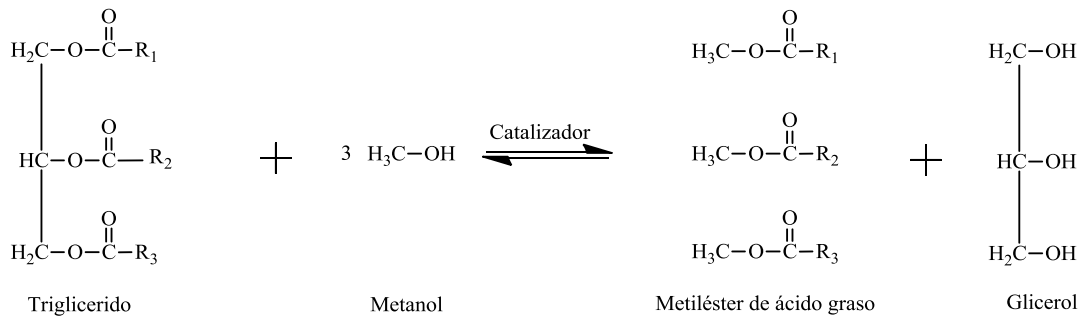
La búsqueda de fuentes de energía económicas y ambientalmente viables, ha sido uno de los principales retos para la ciencia, debido al agotamiento de los recursos no renovables y a los problemas medio-ambientales asociados a los combustibles fósiles que se emplean actualmente.

El biodiesel es una alternativa de combustible limpio, renovable y de menor impacto ambiental que los combustibles fósiles. Tiene gran similitud con el diesel convencional, pero a diferencia de este, es biodegradable, además, no es tóxico y las emisiones de SO_x y CO_2 son bajas. Por ende es ambientalmente benéfico (Demirbas A. , Progress and recent trends in biodiesel fuels, 2009); El biodiesel es obtenido a partir de una amplia variedad de fuentes renovables tales como aceites vegetales o grasas animales, entre estos se pueden destacar los aceites extraídos de las oleaginosas (Canakci & Sanli, 2008).

Los principales componentes de los aceites vegetales y grasas animales, son triglicéridos. Estos, a su vez, contienen ácidos grasos libres (FFA, Free Fatty Acids), fosfolípidos, esteroides, agua, odorantes y otras impurezas que impiden que puedan ser usados directamente como combustibles, por lo que se requiere de una modificación química, principalmente dilución, micro-emulsificación, pirólisis o transesterificación (Ma & Hanna, 1999).

La transesterificación (Figura 1), es el método que se emplea comercialmente en la producción de biodiesel. Implica una reacción entre una fuente de lípidos (aceites vegetales y grasas animales) y un alcohol (de bajo peso molecular, metanol o etanol), produciendo una mezcla de alquil ésteres de cadena larga y un co-producto valioso, glicerol (Fukuda, Kondo, & Noda, 2001). En la transesterificación de triglicéridos, se dan tres reacciones reversibles consecutivas en las cuales los diglicéridos y los monoglicéridos son productos intermedios importantes a considerar en la calidad del biodiesel.

Figura 1 Reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.



La reacción de transesterificación puede ser llevado a cabo a través de procesos catalíticos y no catalíticos. Estos últimos son procesos lentos y normalmente se requiere presiones y temperaturas elevadas para ser completados. Por el contrario la presencia de un catalizador aumenta la velocidad de reacción y permite trabajar en condiciones moderadas de temperatura y presión (Demirbas A. , 2003).

En general se han estudiado tres categorías de catalizadores en la producción de biodiesel: Catalizadores básicos, catalizadores ácidos y las enzimas. La producción de biodiesel por vía enzimática no ha sido aplicada industrialmente por los altos costos de los catalizadores de esta naturaleza, aunque son altamente específicos y no requieren procesos de purificación (Sharma, Singh, & Upadhyay, 2008). Es habitual el uso de catalizadores ácidos y básicos, estos incluyen catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Si bien se ha descrito el uso de gran variedad de catalizadores y las condiciones experimentales para cada uno de ellos, la utilización de catalizadores homogéneos se sigue considerando preferente por ser la opción más ventajosa en términos económicos pues aumentan la rapidez de la reacción con altas tasas de conversión y permiten operar a condiciones moderadas de presión y temperatura. En la industria se emplean comúnmente catalizadores homogéneos básicos como hidróxido de sodio y potasio (Balat & Balat, 2010; Demirbas A. , Progress and recent trends in biodiesel fuels, 2009). Los procesos que involucran estos catalizadores necesitan materias primas de alta calidad, y el nivel de FFA no debe

exceder 3% en peso, por lo cual procesos de acondicionamiento de las materias primas son necesarios.

Además, el contenido de agua es crítico, la fuente de triglicéridos y el alcohol deben ser considerablemente anhídridos, la presencia de agua conduce a la hidrólisis de aceites a FFA. Los FFA reaccionan con los catalizadores alcalinos formando sales alcalinas de los ácidos grasos (jabones); durante esta formación se consume parcialmente el catalizador, desactivándolo y aumentando el grado de dificultad del proceso de purificación (Atadashi, Aroua, Abdul Aziz, & Sulaiman, 2012). Asimismo estos catalizadores no pueden ser reutilizados o regenerados, pues se encuentran en la misma fase que el medio reaccionante y su separación implicarían procesos complejos para su recuperación (Leung, Wu, & Leung, 2010).

Con base a lo anterior, el desarrollo de catalizadores heterogéneos representa una alternativa para superar los problemas asociados a la catálisis homogénea, disminuyendo los costos y el impacto ambiental generados en la producción de biodiesel. Se han desarrollado una variedad de catalizadores heterogéneos ácidos y básicos para la producción de biodiesel (Yan, DiMaggio, Mohan, Kim, Salley, & Simon Ng, 2010) como lo son los complejos metálicos, óxidos metálicos tales como óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, zeolitas, catalizadores soportados e hidrotalcitas. Una revisión realizada por (Helwani, Othman, Aziz, Fernando, & Kim, 2009), presenta los diferentes catalizadores heterogéneos y los parámetros que afectan de manera significativa la reacción de transesterificación de aceites vegetales.

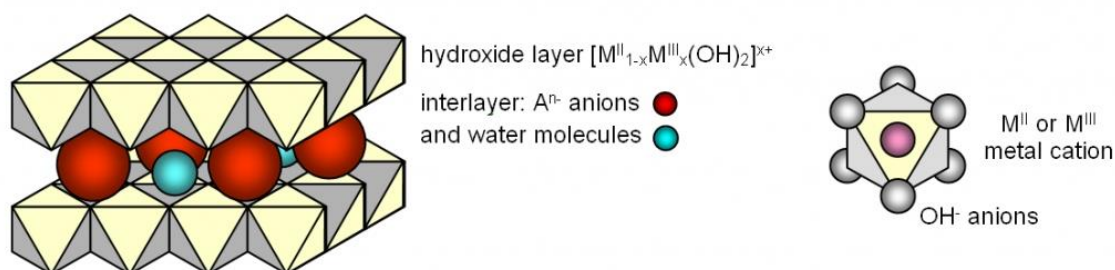
Los catalizadores heterogéneos a diferencia de los catalizadores homogéneos no promueven reacciones colaterales, al encontrarse en una fase diferente al medio reaccionante; son de fácil recuperación. Pueden ser regenerados y reutilizados, promoviendo una disminución en los problemas medio-ambientales asociados a la obtención de biodiesel. Las propiedades de estos materiales permiten la utilización de cualquier tipo de materia prima de manera que la presencia de FFA o agua no afecte negativamente a las etapas de reacción durante la transesterificación (Lam,

Lee, & Mohamed, 2010). Además los procesos en continuo pueden ser implementados en lugar de los procesos batch empleados en catálisis homogénea (Sakai, Kawashima, & Koshikawa, 2009).

Compuestos tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares (HDLs) han sido investigados ampliamente como catalizadores heterogéneos en la síntesis de biodiesel. Sus propiedades básicas y ácidas pueden ser controladas mediante la variación de su composición lo que hace muy versátiles estos materiales para catálisis.

La composición química de los HDLs puede ser expresada por la siguiente fórmula: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos divalentes y trivalentes (cuyos radios iónicos no son tan diferentes del radio de Mg^{2+}), A es un anión interlaminar, x es la relación molar de M^{3+} y m es el número de moles de agua intercaladas. El valor de x se extiende generalmente desde 0,20 hasta 0,33. Hay evidencias basadas en la evolución de los parámetros de red que demuestran que solo existen fases puras del material en este rango. Sin embargo, se han reportado valores de x superiores a 0,33 (Forano, Hibino, Leroux, & Taviot-Gueho, 2006).

Figura 2 Estructura de un hidróxido doble laminar



Structure of layered double hydroxide

Fuente: <http://tresen.vscht.cz/min/en/research-team-mineralogy>

Estos compuestos tienen una estructura cristalina de capas de hidróxido de carga positiva $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+}$ que pueden presentar dos secuencias de apilamiento, romboédrica (simetría 3R) teniendo así tres capas en la celda unidad y hexagonal (simetría 2H) con solo dos capas en la celda unidad (Figura 2). Los

poli-tipos estructurales 3R se conocen como Hidrotalcita mientras que los 2H como Manasseite. Normalmente, en la síntesis se obtiene la forma romboédrica mientras que la hexagonal puede formarse si la síntesis se realiza a temperaturas elevadas (Evans & Slade, 2005).

La estructura de los HDLs permite modificar la naturaleza y relación molar entre cationes M^{2+} y M^{3+} , tipo de aniones del espacio interláminar, cantidad de agua interláminar, morfología y tamaño de los cristales favoreciendo el desarrollo de estos materiales. Una amplia gama de HDLs que contienen diversas combinaciones de cationes (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}) y gran variedad de especies aniónicas orgánicas e inorgánicas han sido reportadas (Cavani, Trifirb, & Vaccari, 1991; Evans & Slade, 2005; Forano, Hibino, Leroux, & Taviot-Gueho, 2006).

La síntesis de HDLs con metales de transición de valencia mixta permite su uso en diversas aplicaciones; catálisis heterogénea en síntesis orgánica y generación de energías alternativas como el biodiesel, además, por sus propiedades químicas se puede llegar a usar en celdas de combustible de baja temperatura como las PEMFC. En estudios preliminares se han dopado HDLs de Mg-Al con metales de transición tales como Ni, Co, Cu o Zn (Cavani, Trifirb, & Vaccari, 1991; Chmielarz, Kustrowski, Rafalska-Łasocha, Majda, & Dziembaj, 2002). El uso de estos metales es de gran interés desde el punto de vista catalítico de reacción por la activación del oxígeno molecular y su eficiencia para la oxidación e hidrogenación. En el caso de la sustitución de Ni^{2+} por Mg^{2+} , el Ni^{2+} está muy disperso y coordinado octaédricamente con el oxígeno y da como resultado la aceleración de la oxidación del alcohol (Shishido, y otros, 2002; Takehira, y otros, 2005). El níquel forma fundamentalmente compuestos divalentes, aunque su estado de oxidación puede variar entre 0 y 4. En soluciones acuosas los compuestos de níquel son insolubles pero se disuelven fácilmente en ácidos e hidróxido de amonio. Los complejos de níquel (III) muestran baja estabilidad y son agentes oxidantes fuertes, que causan la oxidación rápida del agua y por lo tanto

son inestables en soluciones ácidas. En el estado de oxidación Ni^{2+} puede presentar dos fases en soluciones acuosas, $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ y la fase $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$, este último es el hidróxido estable. A través de la deshidratación del hidróxido de Ni (II) a temperaturas superiores a 240 °C se forma óxido de níquel (II) (Beverkog & Puigdomenech, 1997).

Convencionalmente, los HDLs son sintetizados por el método de co-precipitación, mediante la adición lenta y simultánea de una base a soluciones que contienen una mezcla de M^{2+} y M^{3+} en agitación continua, seguido por un tratamiento hidrotermal o de envejecimiento a fin de mejorar la cristalinidad. El uso de HDLs en catálisis se lleva a cabo principalmente después de realizar un proceso de calcinación del material, el cual consiste en llevar el material a formar los óxidos mixtos correspondientes, por calentamiento hasta una temperatura determinada. Este proceso típicamente implica deshidratación, deshidroxilación, descomposición de aniones y la formación de óxidos (Xu, Zhang, Adebajo, Zhang, & Zhou, 2011).

Los óxidos obtenidos por calcinación presentan alta basicidad, alta superficie catalítica y tienen la capacidad de reconstruir la estructura laminar bajo condiciones suaves al ponerse en contacto con soluciones acuosas que contengan aniones disueltos. A esta propiedad se le conoce como efecto memoria y puede ser utilizada para modificar HDLs post-síntesis (Marchi & Apesteguía, 1998).

En el presente trabajo se llevó a cabo síntesis de HDLs de valencia mixta tipo $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ni}^{3+}_x (\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{x/2} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ mediante el método de co-precipitación. Los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Absorción Atómica (AA). Un estudio preliminar de evaluación catalítica se llevó a cabo en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma refinado.

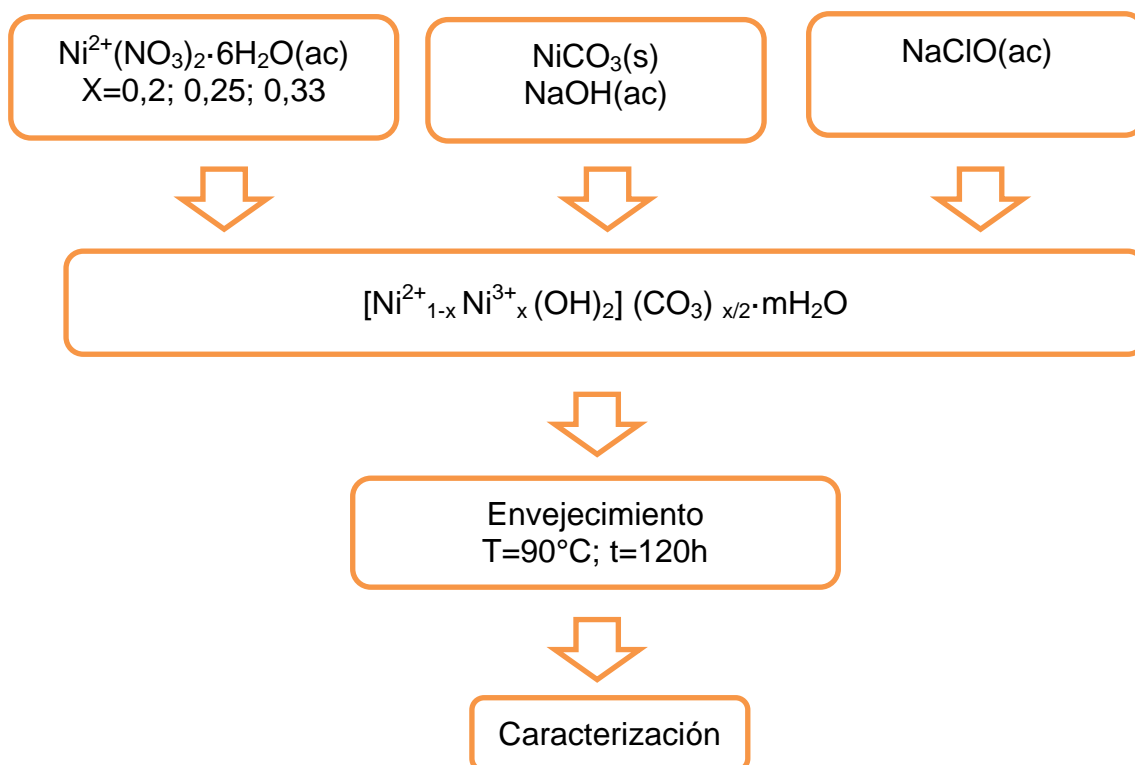
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los procedimientos, materiales y equipos utilizados para la obtención de los catalizadores HDLs con níquel en su estructura por el método de co-precipitación y su desempeño en la reacción de transesterificación.

2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Las muestras de HDL fueron sintetizadas por el método de co-precipitación, el cual se presenta en la Figura 3.

Figura 3 Esquema del método de síntesis de las HDL de Ni. X: relación molar de Ni^{3+}



El primer paso en la síntesis fue la obtención de los precursores requeridos: nitrato de níquel (II) e hipoclorito de sodio, este último siendo el oxidante que permite pasar una parte de Ni^{2+} a Ni^{3+} . Para obtener el nitrato de níquel se partió del carbonato de níquel (NiCO_3), el cual se hizo reaccionar en cantidades estequiométricas con ácido nítrico. El hipoclorito de sodio fue sintetizado por

medio del burbujeo continuo de cloro a una solución de NaOH 30% p/p a bajas temperaturas; una vez obtenido se tituló por yodometría, con el fin de determinar su concentración.

La síntesis de los materiales tipo $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Ni}^{3+}_x (\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{x/2} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ se inició haciendo reaccionar la solución de hipoclorito de sodio con la del nitrato de níquel (II), a partir de la cual se obtuvo un precipitado negro, buen índice de la presencia de Ni^{3+} . Posteriormente este sólido se filtró y secó a 50°C por 12h. Luego se tituló por yodometría para determinar la relación de $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (ver abajo). Una vez determinada la concentración de Ni^{3+} se sintetizaron los materiales en la forma HDL colocando el sólido sintetizado anteriormente en un autoclave de teflón a una temperatura de 90°C por 120h. En total, se prepararon 3 composiciones, ajustando la relación $\text{Ni}^{3+}/(\text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{3+})$ a 0,20, 0,25 y 0,33 con NiCO_3 ; los sólidos obtenidos se llamaron JH0,20, JH0,25 y JH0,33. El producto debidamente filtrado y lavado fue secado a 50°C , durante 8 horas, triturado, pesado y finalmente se almacenó. Es importante hacer énfasis en la inestabilidad de los compuestos de níquel de valencia (III), lo cual aumenta el grado de dificultad de la inclusión de este catión en el compuesto final.

2.1.1 Cuantificación del catión Ni^{3+} y del níquel total

La primera caracterización realizada fue la determinación del porcentaje de Ni^{3+} en la muestra. Así que se procedió a cuantificar los cationes Ni^{3+} y Ni^{2+} totales presentes. Para tal propósito se hicieron ensayos de titulación química y absorción atómica, respectivamente.

Los ensayos de titulación fueron posibles al seguimiento de una serie de reacciones de óxido-reducción, en las cuales la reducción Ni^{3+} a Ni^{2+} favorece la generación de cloro diatómico por la oxidación del cloro presente en el ácido clorhídrico. Se utilizó un montaje cerrado con flujo constante de argón, el cual arrastraba el cloro hacia una solución de yoduro de potasio (KI) generando yodo molecular. En la titulación se empleó tiosulfato de sodio y almidón como agente complejante e indicador de la cantidad de diyodo producido. Cada medición se efectuó por triplicado para aumentar la precisión de las mediciones.

Las determinaciones analíticas del catión Ni^{2+} totales en el remanente de la reacción anterior, después de desplazado el cloro diatómico, se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica Termo-Electro (modelo S4 AA System) equipado con una lámpara de cátodo hueco de níquel de la misma casa comercial, ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. La curva de calibración se efectuó con disoluciones de patrones de níquel con concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm.

2.1.2. Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX)

Esta técnica permite obtener información acerca de la estructura del sólido producido: cristalinidad, separaciones entre capas, tamaños de partículas, las distancias de repetición de las capas y las distancias entre los vecinos más cercanos (metales adyacentes en la misma lámina). Sin embargo, estos materiales son en su mayoría pobremente cristalizados, los picos de difracción son anchos y asimétricos.

Las medidas de Difracción de Rayos X se llevaron a cabo en el difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci (radiación $\text{Cu-K}\alpha_1$, 2, 40 kV, 30 mA), con detector Linxeye, en un rango de medición de 2θ entre 2° y 70° con incrementos de 0.05° . Ubicado en el Laboratorio de Difracción Rayos X sede Guatiguará de la universidad industrial de Santander

2.1.3. Análisis termogravimétrico (ATG)

La descomposición térmica de un HDL genera información importante acerca de su estabilidad, fórmula química y productos de descomposición. De los registros de los cambios de masa asociados a los cambios de temperatura es posible realizar el cálculo del análisis termogravimétrico diferencial (DTGA), el cual proporciona las temperaturas exactas a las cuales la mayor pérdida de masa se produce (conocidos como puntos de reducción). Este análisis se realizó en un equipo Diamond TG/DTA Perkin Elmer Instruments, ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Se pesaron

aproximadamente 10 mg en cada corrida. Las muestras fueron calentadas en aire desde T_{ambiente} a 600 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

2.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

Los cambios energéticos y las temperaturas en la que se producen, fueron obtenidos empleando un calorímetro marca DSCQ10 TA INSTRUMENTS, ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Los análisis se llevaron a cabo en dos atmósferas controladas: nitrógeno y aire desde T_{ambiente} a 400°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min en ambos casos.

2.2 PRUEBAS CATALITICAS

2.2.1 Reacción de transesterificación

Los siguientes pre-tratamientos se realizaron basados en los estudios de (Avellaneda Vargas, 2010), analizando las características particulares para la muestra de aceite estudiada en esta investigación. Se tomaron 30g de la muestra de aceite de palma (Santandereana Palmas Monterrey) a los cuales se adicionó una solución de ácido fosfórico a 0,5 M, conservando una relación del 4% p/p aceite/ácido fosfórico. La mezcla se colocó a reflujo durante 30min. Posteriormente se centrifugó a 5000 rpm por 30min y se retiró la solución acuosa; adicionalmente, se aplicaron dos lavados con agua destilada. Una vez terminado este tratamiento, la muestra se secó a 60°C por 90min a una presión de 150mbar. El aceite obtenido por el paso anterior, fue sometido a una eliminación de los FFA por un proceso de pre-esterificación, utilizando una relación de metanol/aceite de 6:1 y como catalizador homogéneo ácido sulfúrico 0,5% p/p con respecto al aceite. La reacción se colocó a reflujo durante 30min con una agitación de 750rpm. Después de transcurrir los 30min se centrifugó el crudo de reacción a 3500 rpm por 30min. Se realizaron dos lavados con agua destilada y por último se secó a 60°C por 90min a una presión de 150mbar.

Se midió el índice de acidez de la muestra de aceite resultante del tratamiento anterior (ACTR), siguiendo la norma EN14104 y se le determinó el peso molecular promedio por medio del índice de saponificación. Se tomaron 10g de la muestra ACTR, a la cual se adicionó la cantidad de metanol anhidro (Mallinckrodt Chemical, 99,9%) necesaria para conservar una relación alcohol/ aceite de 20; la relación catalizador/aceite, después de realizar un proceso de activación del catalizador a 220°C, fue de 1% p/p. La reacción de transesterificación se realizó a reflujo con agitación constante durante 2 horas a 60°C y 750rpm. Al finalizar la reacción se centrifugó a 3500rpm por 30min el crudo reaccionante, con el fin de aislar el catalizador, glicerina y alcohol. Luego el producto considerado biodiesel se rotoevaporó a 150mbar y 40°C por 2horas. La anterior reacción se realizó para cada uno de los catalizadores y las muestras obtenidas fueron llamadas BIOJH20, BIOJH25 y BIOJH33 para cuándo se usó como catalizador los materiales JH0.20, JH0.25 y JH0.33 respectivamente.

2.2.2 Evaluación del rendimiento de la reacción de transesterificación

La evaluación del porcentaje de conversión de la metilación de los ácido grasos de la aceite de palma se determinó siguiendo la norma EN14103. Se empleó un cromatografo Agilent GC/MS, ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, equipado con una capilar DBWAX (30 m – 0,25 mm–0,25 µm), con un modo de inyección split/splitless 1177, volumen de inyección de 1µL, detector selectivo de masas, helio como gas de arrastre con una presión de entrada de 83KPa.

La rampa de calentamiento para el método fue: 50°C durante 1 minuto; se cambió a razón de 10°C/min hasta llegar a una temperatura de 180°C; después se calentó desde 180°C a 230°C a razón de 5°C/min

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los compuestos HDLs con níquel en su estructura. Así mismo

se evalúa de manera preliminar su desempeño catalítico en la reacción de transesterificación de palma con metanol.

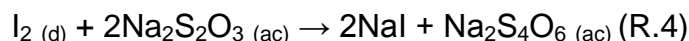
3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS

3.1.1 Síntesis y titulación del compuesto NaClO

La síntesis del hipoclorito de sodio se llevó a cabo tratando de maximizar su concentración y disminuir la presencia de impurezas asociadas a su origen (Pastillas de NaClO de grado industrial) de acuerdo con las siguientes reacciones:



El producto resultante se sometió a ensayos de titulación para determinar la concentración de hipoclorito alcanzada con el procedimiento mencionado. Las reacciones involucradas fueron:



Los resultados obtenidos de la titulación son mostrados en la Tabla 1.

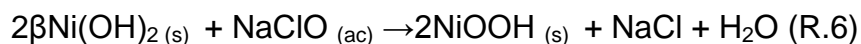
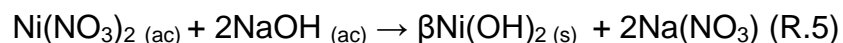
Tabla 1 Resultados de la titulación del hipoclorito de sodio

NaClO [mL]	Na₂S₂O₃ 0,2M [mL]	NaClO [mol·L⁻¹]
2 ml	27,7	0,277
2 ml	27,9	0,279
2 ml	28,3	0,283

Como resultado se obtuvo que la concentración promedio del hipoclorito sintetizado fue de 0,28 M.

3.1.2 Síntesis y titulación preliminares del compuesto NiOOH

Al hacer reaccionar la solución de hipoclorito de sodio sintetizado con nitrato de níquel (II) en medio básico, se produce el oxi-hidróxido de níquel (NiOOH), un compuesto estable de Ni³⁺. Las reacciones son mostradas a continuación:



Para determinar la relación de Ni³⁺/Ni²⁺ presente en estos compuestos se procedió a titular la cantidad de Ni³⁺ por yodometría. Estos ensayos fueron diseñados para solucionar el problema asociado a la cuantificación de tal catión presente en la muestra; las reacciones involucradas en dicho experimento son:

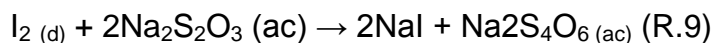
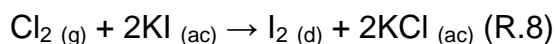
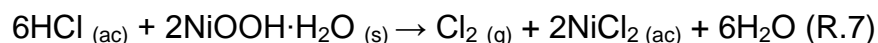


Tabla 2 Resultados de la titulación del ion Ni³⁺ en NiOOH·H₂O

NiOOH·H ₂ O [g]	HCl 1M [mL]	KI 1M [mL]	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M [mL]
0,5	14	10	13,7
0,5	14	10	13,4
0,5	14	10	13,67

Con los resultados obtenidos de los ensayos de titulación se determinó que la concentración de NiOOH·H₂O era de 90% p/p. Este valor fue crucial para ajustar la relación molar Ni³⁺/ (Ni²⁺ + Ni³⁺) a incluir en la estructura del material.

Garantizando que la presencia del catión Ni³⁺ fuese la deseada, se ajustó la cantidad de cationes Ni²⁺ necesaria a la estequiometría mediante el uso de NiCO₃.

3.1.3 Síntesis y titulación de los compuesto tipo [Ni²⁺_{1-x}Ni³⁺_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}·mH₂O

Primer ensayo

Los compuestos tipo HDLs fueron obtenidos por el método de co-precipitación, mediante la adición lenta y simultánea de NiOOH y NiCO₃ (cantidades estequiométricas para ajustar la relación Ni³⁺/ (Ni²⁺+Ni³⁺) a 0,20, 0,25 y 0,33) a un autoclave de teflón que contenía una solución de NaOH 3M. El tiempo de reacción fue de 120h a una temperatura de 90°C. El producto debidamente filtrado y lavado fue secado a 50°C, durante 8h.

Los ensayos de titulación de Ni³⁺ en los compuestos tipo HDL sin tratamiento térmico, se realizaron empleando la misma metodología previamente descrita para el compuesto NiOOH.

La producción de cloro en la reacción 7 (R.7) se mantuvo hasta que el color del medio de reacción se torna verde claro, esto indicando que la reacción había finalizado. Los residuos de dicha reacción se tomaron para determinar la cantidad total de Ni²⁺ presente en las muestras de HDL, en los cuales se encontraban incluidos los cationes de Ni²⁺ resultantes de la reducción del catión Ni³⁺.

El método y la curva de calibración de los análisis de absorción atómica son mostrados en el ANEXO A.

Tabla 3 Resultados de la titulación y absorción atómica (A.A)

	Titulación		A.A	
	Peso Muestra(g)	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,002M [mL]	Volumen inicial muestra NiCl ₂ [mL]	NiCl ₂ [mg/L]
JH0.2	0,1	11,7	16	4330,625
	0,1	12,3	37,5	1723,75
JH0.25	0,1	21,3	18	3246,67
	0,1	22	20	3233,33
	0,1	22	20	3233,33
JH0.33	0,1	27,8	16	4144,87
	0,1	28,2	21	3139,102
	0,1	27,9	27	2159,62

El número de entidades elementales de Ni^{2+} se calculó haciendo uso de la curva de calibración y las diluciones correspondiente en cada caso. Como se puede observar en la Tabla 3 se variaron los volúmenes de la solución de NiCl_2 (R.7) para la determinación de la concentración de Ni^{2+} en la muestra, a medida que este aumentaba la concentración disminuía, pero la relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ para cada ensayo fue similar.

Con los valores promedio de los resultados obtenidos de absorción atómica y titulación se determinó la relación molar de $\text{Ni}^{3+}(x)$ presentes en el material sintetizado:

Tabla 4 Porcentaje de Ni^{3+} en el producto de síntesis

Muestra	$x \cdot 10^{-3}$ Mol Ni^{2+}	$x \cdot 10^{-5}$ Mol Ni^{3+}	$X = \text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$	% Ni^{3+} Producto
JH0.2	1,1409	2,4	0,021	2,1
JH0.25	1,8110	4,287	0,0424	4,24
JH0.33	1,0821	5,593	0,0517	5,17

El porcentaje de Ni^{3+} presente en cada compuesto JH0.2, JH0.25 y JH0.33 es mostrado en la Tabla 2. Dichos valores se encuentran muy por debajo de los deseados, es decir 20, 25 y 33%, respectivamente. Por consiguiente, se puede concluir que, con el método de síntesis, se logró la inclusión de Ni^{3+} pero en porcentajes muy bajos.

Segundo ensayo

Con el propósito de lograr mayores porcentajes de inclusión del catión Ni^{3+} en los compuestos se modificaron las condiciones de síntesis empleando nuevamente el método de co-precipitación. Se aumentó la velocidad de agitación, el tiempo de envejecimiento en 70 horas y se aseguró que el medio de reacción fuese totalmente básico (pH~14). Adicional a lo anterior los lavados que se realizaron al compuesto post-síntesis se hicieron con soluciones básicas pues el agua reaccionaba posiblemente con Ni^{3+} reduciéndolo a Ni^{2+} y, disminuyendo su concentración en el compuesto. Los nuevos materiales fueron denominados

BL0.2, BL0.25 y BL0.33. Los resultados obtenidos de la titulación y absorción atómica de estos compuestos son mostrados a continuación (ver ANEXO B para los detalles):

Tabla 5 Porcentaje de Ni³⁺ modificando las condiciones de síntesis

Muestra	$x \cdot 10^{-3}$ Mol Ni ²⁺	$x \cdot 10^{-5}$ Mol Ni ³⁺	$X = \text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$	% Ni ³⁺ Producto
BL0.2	1,0354	1,24	0,1197	12
BL0.25	1,7025	2,72	0,1597	16
BL0.33	1,2451	3,56	0,2859	28,6

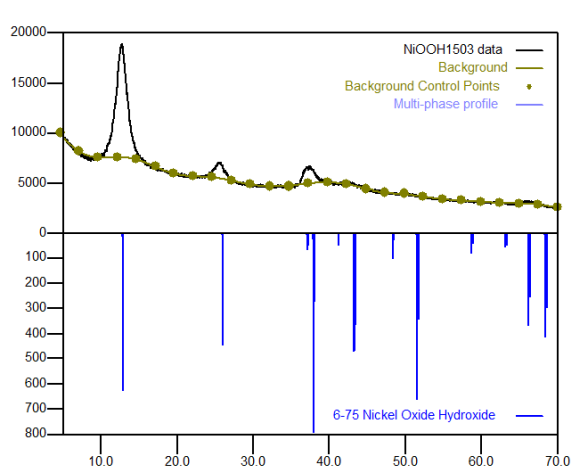
Los porcentajes de inclusión del catión de Ni³⁺ alcanzados en los compuestos sintetizados de la serie BL superaron el 60% de los valores deseados para cada material.

3.2 CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

3.2.1 Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX)

El compuesto de partida de la síntesis de las HDL (NiOOH) fue examinado por difracción de rayos X (Figura 4), estableciéndose que la fase cristalina presente en el material corresponde a un oxi-hidróxido de níquel.

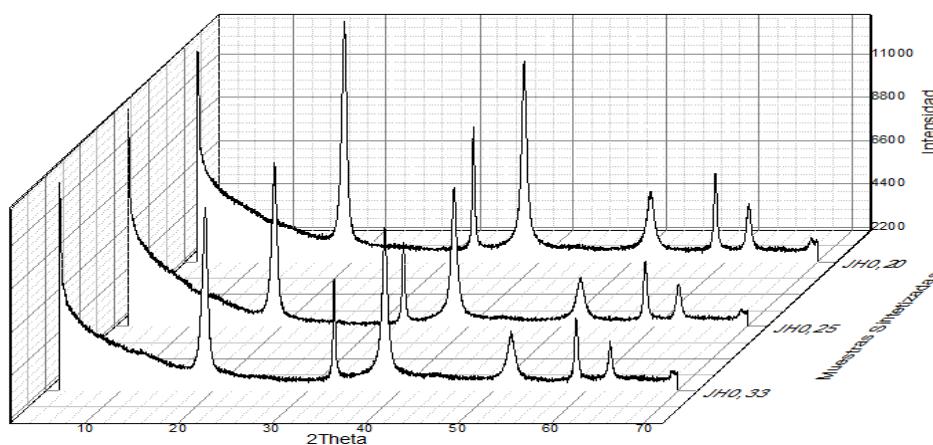
Figura 4 Patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra de NiOOH



Los patrones de DRX de las primeras muestras de HDLs sintetizadas, denominadas JH0,20, JH0,25 y JH0,33, se muestran en la Figura 5. Los patrones de DRX fueron interpretados con respecto al plano basal (003), señal de difracción que se utiliza comúnmente para elucidar la estructura de estos compuestos. Este pico corresponde a la reflexión de menor ángulo (2θ) indicando una estructura de tipo hidrotalcita. Los patrones obtenidos fueron comparados con materiales que presentan estructura tipo hidrotalcita y que incluyen carbonato en el espacio interlamilar (Forano, Hibino, Leroux, & Taviot-Gueho, 2006; Evans & Slade, 2005). No se encontró correspondencia entre los difractogramas. De igual manera, los resultados obtenidos fueron comparados con la estructura tipo Manasseita a la cual no correspondía tampoco.

Por último, se compararon los diagramas con la estructura tipo brucita $Mg(OH)_2$ con la cual se evidenció una correspondencia relativamente buena. La dificultad para caracterizar estos materiales por DRX es relacionada con la novedad de los mismos.

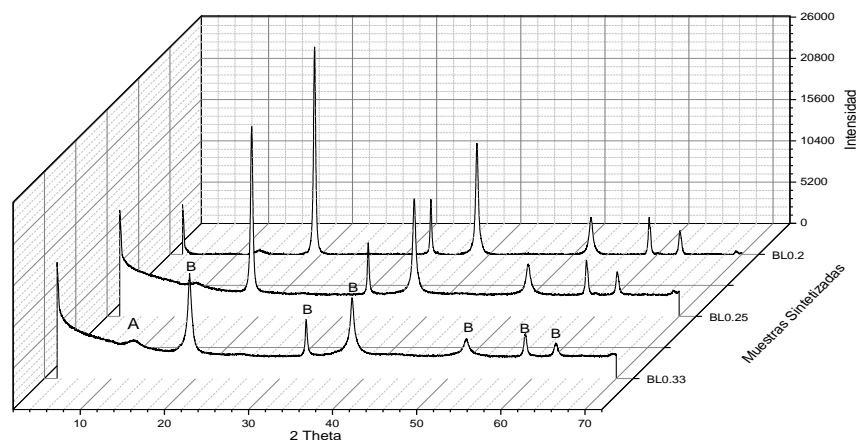
Figura 5 Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras HDL JH0.2, JH0.25 y JH0.33



Al igual que los perfiles de las muestras de la serie JH, los perfiles de difracción de las muestras de la serie BL corresponden a una estructura tipo brucita, pero en este caso se observa la aparición de una fase adicional asociada a una impureza

de NiOOH. En el ANEXO C se corrobora para la muestra BL0.2 la existencia de la impureza NiOOH en menor proporción.

Figura 6 Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras HDL BL0.2, BL0.25 y BL0.33. A corresponde a la fase oxi-hidróxido de níquel y B a una fase tipo Brucita.

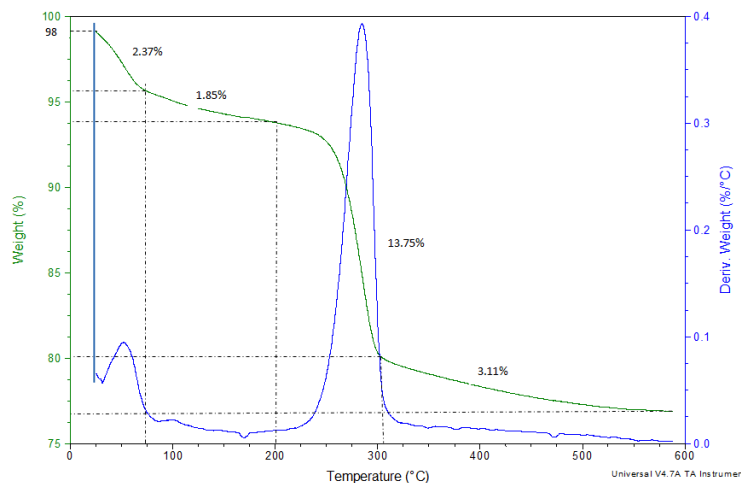


El estudio de las propiedades catalíticas se fundamenta en determinar como la presencia de Ni^{3+} modifica el desempeño catalítico del material, por ende los catalizadores obtenidos en la serie JH, aunque en menor contenido en Ni^{3+} , fueron seleccionados para evaluar su desempeño catalítico en la reacción de transesterificación, por ser compuestos puros a diferencia de los compuestos de la serie BL.

3.2.2. Estudio Térmico por ATG, CDB y DRX en temperatura

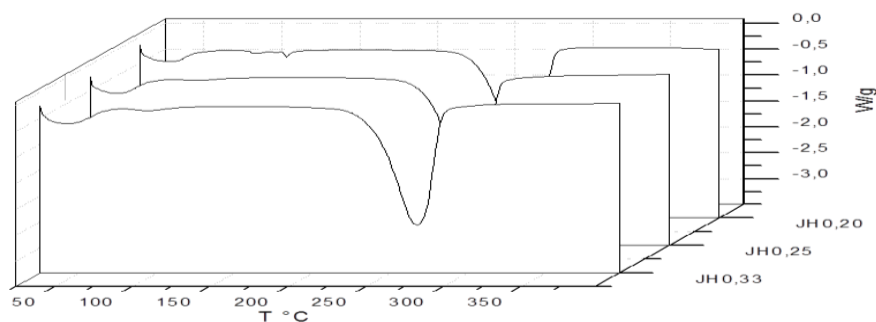
Los resultados de los ATG de las 3 muestras de HDL de la serie JH, muestran el mismo comportamiento, descrito en la Figura 7 para la muestra JH0.25. Se identifican dos pérdidas típicas de los materiales tipo hidrotalcita. La primera corresponde a la pérdida de agua superficial e interlaminar y la segunda a la pérdida de la estructura laminar.

Figura 7 ATG/DTA del compuesto JH0.25



Este comportamiento nos indica que los HDLs sintetizados son térmicamente estables hasta una temperatura aproximada de 280°C; a 100°C la pérdida de peso es descrita por la eliminación de agua superficial e interlaminar del compuesto. Encima 230°C, los compuestos empiezan a perder grupos hidroxilo y aniones carbonatos simultáneamente, hasta el colapso de la estructura laminar (Xu, Zhang, Adebajo, Zhang, & Zhou, 2011; Cavani, Trifirb, & Vaccari, 1991) formándose posiblemente el óxido de níquel (II).

Figura 8 Termogramas CDB de las muestras de HDLs JH0.2, JH0.25 y JH0.33

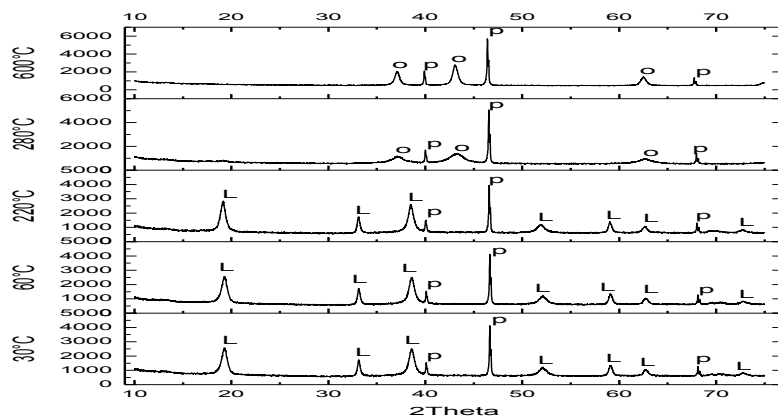


El análisis por calorimetría diferencial de barrido (Figura 8) en aire permitió determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad calorífica y la estabilidad térmica de cada uno de los compuestos sintetizados, obteniéndose la misma

tendencia del análisis termogravimétrico en los dos casos. Se observaron dos eventos térmicos, el primero a 50°C en el cual ocurre la eliminación de agua superficial del material y el segundo a 280 °C en el cual se presenta un pico de absorción de calor correspondiente a un proceso endotérmico debido a la pérdida de la estructura laminar.

Con el fin de completar la información obtenida por el análisis de ATG y CDB, y conocer con mayor certeza los cambios estructurales del material al ser sometido a calentamiento continuo, se realizó un análisis de DRX en función de la temperatura sobre un porta muestra de platino (Figura 9). Los cambios cristalográficos del material se tomaron como referencia para la determinación de la temperatura de activación del material, parámetro que afecta la basicidad de la superficie de los compuesto HDL, es decir, la fuerza de los sitios activos, así como la concentración y la accesibilidad a los mismos (Armor, y otros, 1996; Padmasri, Venugopal, Durga Kumari, Rama Rao, & Kanta Rao, 2002). La temperatura escogida para realizar el tratamiento térmico fue 220°C, en la cual la estructura laminar del compuesto se mantiene estable. A temperaturas superiores a 280 °C no existe estructura laminar y se forma una estructura tipo NiO, estos resultados están perfectamente en acuerdo con el estudio por ATG y CDB.

Figura 9 Perfiles de DRX a altas temperaturas, muestra JH0.25. **L** corresponde a $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2}\cdot\text{mH}_2\text{O}$, **p** al porta muestras y **o** al NiO.



Adicional a esto se estudiaron los cambios cristalográficos de los materiales sintetizados, realizando un refinamiento por el método de Rietveld empleando el software MAUD (Lutterotti L, 2003).

Figura 11 Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para JH0.25

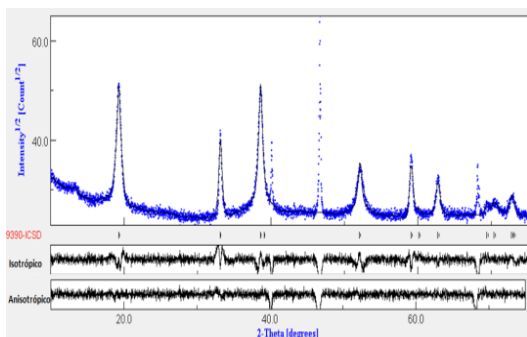
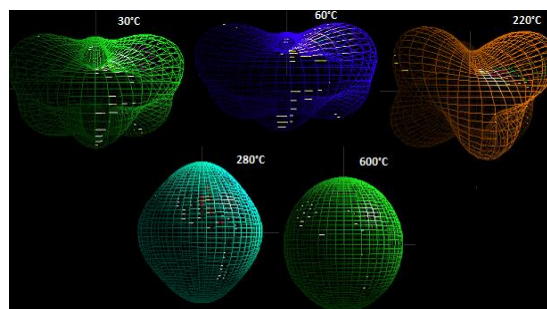


Figura 10 Forma de los cristalitas obtenida del refinamiento Rietveld para JH0.25



En las **Figuras 10** y **11**, y en la **Tabla 6** se resumen los resultados obtenidos para el material JH0.25.

Tabla 6 Parámetros de red del refinamiento Rietveld de la fase JH0.25 en función de la temperatura.

Temperatura de la Muestra JH0.25	Constantes de Celda	Factores Residuales
30°C isotrópico	a= 3,1309 (3) $\alpha= 90^\circ$ b=3,1309 (3) $\beta= 90^\circ$ c= 4,6202 (8) $\gamma=120^\circ$	$R_w = 4,90$ $R_b = 5,38$ $R_{exp} = 3,71$ $\chi^2=1,32$
30°C Anisotrópico	a= 3,1296(2) $\alpha= 90^\circ$ b=3,1296(2) $\beta= 90^\circ$ c= 4,6178 (8) $\gamma=120^\circ$	$R_w = 3,75$ $R_b = 4,66$ $R_{exp} = 3,71$ $\chi^2=1,01$
60°C	a= 3,1300(2) $\alpha= 90^\circ$ b=3,1300(2) $\beta= 90^\circ$ c= 4,6227(6) $\gamma=120^\circ$	$R_w = 3,74$ $R_b = 4,65$ $R_{exp} = 3,71$ $\chi^2=1,01$
220°C	a= 3,1320(2) $\alpha= 90^\circ$ b=3,1320(2) $\beta= 90^\circ$ c= 4,6570(7) $\gamma=120^\circ$	$R_w = 3,78$ $R_b = 4,57$ $R_{exp} = 3,70$ $\chi^2=1,02$

280°C	a= 4,1889(3) b=4,1889(3) c= 4,1889(3)	$\alpha= 90^\circ$ $\beta= 90^\circ$ $\gamma=90^\circ$	$R_w = 4,21$ $R_b = 5,60$ $R_{exp} = 3,91$ $\chi^2=1,07$
600°C	a= 4,2097(3) b=4,2097(3) c= 4,2097(3)	$\alpha= 90^\circ$ $\beta= 90^\circ$ $\gamma=90^\circ$	$R_w = 4,33$ $R_b = 6,63$ $R_{exp} = 4,20$ $\chi^2=1,03$

Los resultados de los refinamientos del material por el método de Rietveld a $T=30^\circ\text{C}$, evidencian que los parámetros residuales R_w , R_b y χ^2 eran menores tomando en cuenta un tamaño de cristalitos anisotrópico (Tabla 6), el resultado gráfico se ajusta de igual manera al perfil experimental (Figura 10) y por consiguiente fue tomada como estructura de partida en el refinamiento, demostrando la importancia de tomar el aspecto microestructural en el refinamiento debido a la anisotropía inherente a la fase HDL.

Los resultados del refinamiento Rietveld para la muestra JH0.25 muestran la forma del cristalito y la evolución de los parámetros de red a diferentes temperaturas (Figura 11 y Tabla 6); a las temperaturas de 30°C , 60°C y 220°C corresponde la fase tipo brucita y, entre 280°C y 600°C aparece la fase de óxido de níquel (II). Los materiales obtenidos presentan una forma de cristalitos anisotrópica, característica de los HDLs y se vuelven completamente isotrópicos (forma redonda) cuando pasan a ser de estructura NiO, de tipo Rocksalt (cúbica).

3.3 RESULTADOS PRUEBAS CATALITICAS

3.3.1 Cromatografía

El porcentaje de conversión de los ácidos grasos a metilesteres se describe basado en los resultados obtenidos por cromatografía de gases, los cuales se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7 Porcentaje de Metilesteres obtenidos por GC

Muestra	Catalizador (0,1g)	% Metilesteres
BIOJH0,20	JH0,20	57%
BIOJH0,25	JH0,25	68%
BIOJH0,33	JH0,33	70%

De la tabla anterior se evidencia que los materiales sintetizados catalizan la reacción de transesterificación en una muestra de aceite de palma tratado, lo anterior se fundamenta en el alto porcentaje de metilésteres reportados en la Tabla 7. Además se puede apreciar una tendencia de la influencia del porcentaje de Ni³⁺ en los materiales, estableciendo, que a mayor porcentaje de Ni³⁺ en los catalizadores, mayor es la conversión en la reacción de transesterificación. Lo anterior se puede atribuir a la buena capacidad oxidativa que presenta el ion Ni³⁺ para los alcoholes, lo cual podría estar asociado a una mayor reactividad del alcohol metílico durante la reacción.

Los grados de conversión en la reacción de transesterificación que se lograron, están acordes con los resultados esperados para un material de esta naturaleza, experimentos usando HDL de Mg-AL como catalizador muestran porcentajes de conversión inferiores al 80% (Helwani, Othman, Aziz, Fernando, & Kim, 2009). Compuestos Mg-Al dopados con níquel en su estructura alcanzan porcentajes de conversión de 87% para un tiempo de reacción de 4h; para tiempos de reacción de 2h los máximos porcentajes alcanzados son de 60% (Wang & Jehng, 2011), los compuestos sintetizados en la presente investigación requieren un menor tiempo de reacción, para alcanzar porcentajes similares de conversión.

CONCLUSIONES

A partir de carbonato de níquel, hipoclorito de sodio y NaOH se logró sintetizar hidróxidos doble laminares con níquel de valencia (II) y (III) en su estructura, empleando el método de co-precipitación. La inclusión isomórfica del Ni^{3+} en la estructura tipo $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ se alcanzó en un 2,1, 4,24 y 5.17%. Al aumentar el porcentaje de Ni^{3+} a 12,0, 16,0 y 28,6%, se observó la presencia de dos fases, una tipo $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ y la otra de oxi-hidróxido de níquel.

Los materiales obtenidos conservan una estructura laminar hasta temperaturas de 220°C y, a temperaturas superiores a 280°C ocurre la deshidroxilación que conlleva a la formación de un óxido de níquel de valencia mixta, con estructura tipo NiO.

La actividad catalítica de los compuestos de la serie JH muestran que al aumentar la concentración de Ni^{3+} en la estructura el material mejora sus propiedades catalíticas. Lo anterior se puede atribuir a la buena capacidad oxidativa que presenta el ion Ni^{3+} para los alcoholes. Los compuestos sintetizados en la presente investigación alcanzan grados de conversión para la reacción de transesterificación acordes con los resultados esperados para un material de esta naturaleza.

RECOMENDACIONES

Realizar la síntesis de las HDLs modificando los parámetros como la agitación, el tiempo de envejecimiento y el pH del medio de reacción para aumentar la concentración de Ni^{3+} en la estructura del material.

Se plantea el uso de los materiales sintetizados en este trabajo como posibles ánodos de celdas de combustibles o baterías, como catalizadores en síntesis orgánica en hidrogenación de nitrobenzono, reacciones de metanación de CO, síntesis de metanol a baja y alta presión, así como la reacción de Fischer-Tropsch y reacciones de oxidación.

PUBLICACIONES

Con ánimo de divulgar los resultados presentados en este trabajo de investigación, se realizaron dos comunicaciones en congresos internacionales.

- VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica. La Habana (Cuba), 9-12 de Octubre del 2012 con el trabajo titulado “SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLE LAMINARES DEL TIPO $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, COMO CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA REFINADO” en modalidad de presentación oral (Ver ANEXO D).
- LATIN AMERICAN SEMINAR OF ANALYSIS BY X-RAY TECHNIQUES (SARX 2012). Santa Marta (Colombia), 18-23 de noviembre del 2012 con el trabajo titulado “ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS CRISTALOGRAFÍCOS A ALTAS TEMPERATURAS DE UN HIDROXIDO DOBLE LAMINAR TIPO $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ” en la modalidad de poster (Ver ANEXO E).

BIBLIOGRAFÍA

- Armor, J., Braymera, T., Farrisa, T., Li, Y., Petrocelli, F., Weist, E., y otros. (1996). Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams. *Applied Catalysis B: Environmental*, 397-406.
- Atadashi, I., Aroua, M., Abdul Aziz, A., & Sulaiman, N. (2012). The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3456– 3470.
- Avellaneda Vargas, F. A. (2010). Produccion y Caracterizacion de Biodiesel y de aceite reciclado mediante un porceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili.
- Balat, M., & Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, 1815–1835.
- Beverkog, B., & Puigdomenech, I. (1997). Revised Pourbaix diagrams for Nickel at 25- 300 °C. *Corrosion Science*, 969-980.
- Canakci, M., & Sanli, H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 431-44.
- Cavani, F., Trifirb, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. . *Catalysis Today*, 173-301.
- Chmielarz, L., Kustrowski, P., Rafalska-Łasocha, A., Majda, D., & Dziembaj, R. (2002). Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 195–210.
- Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 2093–2109.
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 14–34.
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 14–34.

- Evans, D. G., & Slade, R. C. (2005). Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. En Mingos, & D. M. P., Structure and Bonding 119 (págs. 1-87). Berlin: Springer.
- Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Gueho, C. (2006). Layered Double Hydroxides. En F. Bergaya, B. Theng, & L. G., Handbook of Clay Science (págs. 1021-1095). Amsterdam: Elsevier Ltd.
- Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils . Journal of Bioscience and BioEngineering, 405-416.
- Helwani, Z., Othman, M., Aziz, N., Fernando, W., & Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. Fuel Processing Technology , 1502–1514.
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. Biotechnology Advances , 500–518.
- Leung, D. Y., Wu, X., & Leung, M. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy, 1083–1095.
- Lutterotti L, B. M. (2003). Object oriented programming and fast computation techniques in MAUD, a program for powder diffraction analysis written in java. IUCr. Compcomm Newsletter.
- Ma, F., & Hanna, M. (1999). Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 1-15.
- Magalhaes Antunes, W., Oliveira Veloso, C., Henriques, A., & Cristiane. (2008). Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. Catalysis Today, 548–554.
- Marchi, A., & Apestegua, C. (1998). Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. Applied Clay Science , 35–48.
- Meher, L., Sagar, D. V., & Naik, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 248–268.

- Padmasri, A., Venugopal, A., Durga Kumari, V., Rama Rao, K., & Kanta Rao, P. (2002). Calcined Mg–Al, Mg–Cr and Zn–Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol—a comparative study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255-265.
- Sakai, T., Kawashima, A., & Koshikawa, T. (2009). Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresource Technology*, 3268–3276.
- Sharma, Y., Singh, B., & Upadhyay, S. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 2355–2373.
- Shishido, T., Sukenobu, M., Morioka, H., Kondo, M., Wang, Y., Takaki, K., y otros. (2002). Partial oxidation of methane over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors. *Applied Catalysis A: General*, 35–42.
- Takehira, K., Shishido, T., Shouro, D., Murakami, K., Honda, M., Kawabata, T., y otros. (2005). Novel and effective surface enrichment of active species in Ni-loaded catalyst prepared from Mg–Al hydrotalcite-type anionic clay. *Applied Catalysis A: General*, 41–51.
- Wang, Y.-B., & Jehng, J.-M. (2011). Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 548–554.
- Xu, Z. P., Zhang, J., Adebajo, M. O., Zhang, H., & Zhou, C. (2011). Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, 139–150.
- Yan, S., DiMaggio, C., Mohan, S., Kim, M., Salley, S. O., & Simon Ng, K. Y. (2010). Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Top Catal*, 721–736.

ANEXOS

ANEXO A Método y curva de calibración de los análisis por absorción atómica del primer ensayo de síntesis y titulación de los compuesto tipo $[Ni^{2+}_{1-x}Ni^{3+}_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O]$

Nombre Analista: Igual en materiales 3/5/2013
Nombre Operador: Jose Quintana

Elemento(s)
Ni

Horas inicio: Devorado: 8:54:57

Nº	ID Muestra
1	A1
2	A2
3	B1
4	B2
5	C1
6	C2
7	X1
8	X2
9	Y1
10	Y2
11	Z1
12	Z2
13	U1
14	U2
15	V1
16	V2
17	W1
18	W2
19	Q1
20	Q2
21	R1
22	R2
23	S1
24	S2
25	DB1
26	DF2
27	DD1
28	DV1
29	DU1

Detalles Análisis
Espectrómetro: Serie 5 711852 v1.27

Información lám.
nº de Serie: n/a
má Horas: n/a

Detalles Muestra
Masa Nominal: 1.0000
Masa Muestra: 1.0000
Relac. Dilución: 1.0000

Parámetros Espectróm. - Ni
Modo Medida: Absorbancia
Resolva: 0.2nm
Alta Resolución: Apagado
Re-equilibrio: Rápido
Modo Retorno Datos: No
Contiene líq.: 70%
Optimizar Parámetros Espectro.: No
Nº de Repetidos: 1

Parámetros Llama - Ni
Flujo Combust.: 0.9L/min
Estabiliz. Mecha: 0nm
Optim. Altura Mecha: No
Cuidado Avanzado: Apagado
Optimiz. Flujo Combust.: No

Parámetros muestreo - Ni

Parámetros Calibrac. - Ni
Ajuste Lineal: Linear
Unidades Escala: mg/L
Re-escala Límite: 10.0%
Estandar: Estandar5
Estandar: Estandar5
Uso Calibr.: Autoapagado
Factor Escala: 1.0000
Acción Fallo.: Satisfacer y continuar
Estandar: 4.000
Estandar: 5.000

Result. Disolución - Ni
Normal: Ajuste lineal

$Y = 0.03004x - 0.0029$
Ajuste: 0.9977
Corto Característico: 0.148

ID Muestra	Señal Abs	Red %	Conc. mg/L	Conc. Corregido mg/L
Ni Blanco	-0.001		0.000	
Ni Estándar 1	0.025		1.000	
Ni Estándar 2	0.054		2.000	
Ni Estándar 3	0.022		3.000 U	
Ni Estándar 4	0.118		4.000	

Activo Result: C:\SOLAARMONIA\RESULTADOS 2013 LOCI.XF

Result. Disolución - Ni

ID Muestra	Señal	Rad	Conc.	Conc. Corregida
	Abs	%	mg/L	mg/L
NI 01	0.121		4.121	4.121
NI 02	0.114		3.676	3.676
NI C1	0.223		7.322 C	7.322 C
NI C2	0.224		7.369 C	7.369 C
NI X1	0.100		3.428	3.428
NI X2	0.102		3.501	3.501
NI Y1	0.180		6.091 C	6.091 C
NI Y2	0.180		6.094 C	6.094 C
NI Z1	0.100		3.413	3.413
NI Z2	0.102		3.482	3.482
NI U1	0.146		4.821 C	4.821 C
NI U2	0.142		4.652	4.652
NI V1	0.148		5.016 C	5.016 C
NI V2	0.147		4.977 C	4.977 C
NI W1	0.126		3.826	3.826
NI W2	0.104		3.383	3.383
NI Q1	0.180		6.090 C	6.090 C
NI Q2	0.180		6.426 C	6.426 C
NI R1	0.189		6.406 C	6.406 C
NI R2	0.188		6.381 C	6.381 C
NI S1	0.204		6.800 C	6.800 C
NI S2	0.266		8.927 C	8.927 C
NI D01	0.144		4.827	4.827
NI D02	0.098		3.359	3.359
NI D01	0.094		3.233	3.233
NI D01	0.073		2.532	2.532
NI D01	0.072		2.501	2.501

ANEXO B Método y curva de calibración de los análisis por absorción atómica del segundo ensayo de síntesis y titulación.

Nombre Análisis: Visual en materiales 3/5/2013
Nombre Operador: Jose Quintana

Elemento(s):
Ni

Horas Anál. Cuestión: 854.57

Detalles Análisis
Espectrómetro: Serie 5 711802 v1.27

Información lámp.
nº de Serie: /
%: /

Relac. Dilución
mg Ni/ml
mg Ni/ml

Detalles Muestra
Masa Nominal: 1.0000

Muestra	Masa Muestra	Relac. Dilución
1	1.0000	1.0000
2	1.0000	1.0000
3	1.0000	1.0000
4	1.0000	1.0000
5	1.0000	1.0000
6	1.0000	1.0000
7	1.0000	1.0000
8	1.0000	1.0000
9	1.0000	1.0000
10	1.0000	1.0000
11	1.0000	1.0000
12	1.0000	1.0000
13	1.0000	1.0000
14	1.0000	1.0000
15	1.0000	1.0000
16	1.0000	1.0000
17	1.0000	1.0000
18	1.0000	1.0000
19	1.0000	1.0000
20	1.0000	1.0000
21	1.0000	1.0000
22	1.0000	1.0000
23	1.0000	1.0000
24	1.0000	1.0000
25	1.0000	1.0000
26	1.0000	1.0000
27	1.0000	1.0000
28	1.0000	1.0000
29	1.0000	1.0000

Elemento Ni
Long. onda: 232.0nm
Conexión Puerto: Q2
Tipo Señal: Continuo
Tiempo Medida: 2.00s
User Test RSD: No

Tipo Línea: A19-C3H3
Toma del Muestra: 4s
Abaja Mechero: 7.5mm

Muestra: Ninguna

Modo Calibr: Normal
Unidades Concentrac: mg/L
Ajuste: Ajuste de Puntos
Estandar1: 1.000
Estandar2: 2.000
Estandar3: 3.000

$Y = 0.0306x - 0.0029$
Ajuste: 0.9977
Coef. Correlación: 0.148

Parámetros Espectróm. - Ni
Modo Medida: Absorbancia
Resolución: 0.2nm
Alta Resolución: Apagado
Re-cuentas: Fijado
Modo Recuento: Datos: No

Parámetros Línea - Ni
Fijado Combust: 0.9L/min
Estandar: Mecánico: On
Opción Abaja Mechero: No

Parámetros muestreo - Ni

Parámetros Calibrac. - Ni
Ajuste: Lineal Linear
Unidades Escala: mg/L
Re-escalar Límite: 10.0%

Condiciones:
Constante línea: 7516
Opción Parámetros Espectróm. No
Nº de Registros: 1

Opciones:
Opción Auxiliar: Apagado
Opción: Fijado Combust: No

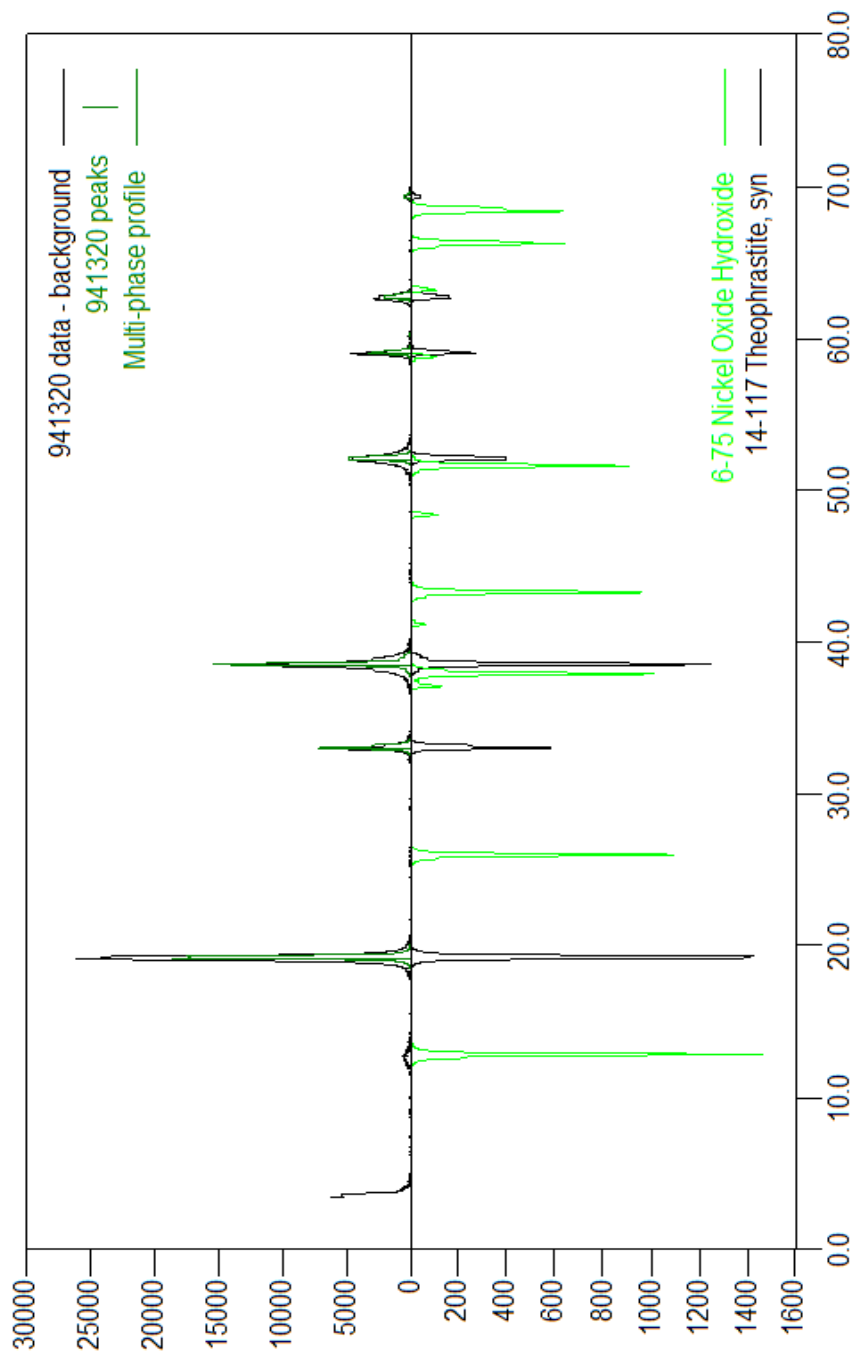
Usar Calibr. Alternativa: No
Factor Escala: 1.0000
Acción Falda: Señalizar y continuar

Estandar:
Estandar1: 4.000
Estandar2: 5.000

ID Muestra	Señal Abs	Rel %	Conc. mg/L	Conc. Corregida mg/L
Ni Blanco	-0.001		0.000	
Ni Estándar 1	0.005		1.000	
Ni Estándar 2	0.004		2.000	
Ni Estándar 3	0.002		3.000 U	
Ni Estándar 4	0.118		4.000	

Result. Disolución - Ni
Normal: Ajuste lineal

ANEXO C Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras policristalinas BL0.2 Y NiOOH



ANEXO D Certificado de participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica.



Sociedad Cubana de
Química

QUIMICUBA'2012

**VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA,
INGENIERIA QUIMICA Y BIOQUIMICA**
**8TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY,
CHEMICAL ENGINEERING AND BIOCHEMISTRY**

LA HABANA/HAVANA, CUBA, OCTUBRE/OCTOBER, 9-12, 2012
HOTEL MELIA HABANA

La Sociedad Cubana de Química (SCQ) y el Comité Organizador se complacen en reconocer a: J. H. Quintana Mendoza, J. A. Henao, G. H. Faulstich, J. O. Quiñonez

por su participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica de la SCQ, que se efectuó del 9 al 12 de octubre del 2012 en las instalaciones del Hotel Meliá-Habana, La Habana, Cuba, con el trabajo titulado:
Sistemas de hidroxiidos doble fase de tipo $[Ni_{(1-x)}Ni_x]^{2+}$
 $(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$

Presentado en la temática:

- QUÍMICA: ENSEÑANZA E HISTORIA
- QUÍMICA: ORGÁNICA
- QUÍMICA: INORGÁNICA Y ANALÍTICA
- QUÍMICA: FÍSICA Y COMPUTACIONAL
- QUÍMICA: MATERIALES Y NANOCIENCIAS
- QUÍMICA: INDUSTRIAL, INGENIERÍA Y AMBIENTAL
- QUÍMICA: PRODUCTOS NATURALES, MEDICINAL y FARMACÉUTICA
- SIMPOSIO BIOQUÍMICA Y BIOLOGÍA MOLECULAR

En la condición de:

Delegado Conferencista Presentación Oral Póster

Participante Acompañante


Secretario Científico de la Temática
Sociedad Cubana de Química

ANEXO E Certificado de participación en XIII LATIN AMERICAN SEMINAR OF ANALYSIS BY X-RAY TECHNIQUES (SARX 2012).

