

Obtención de biodiesel a partir de un compuesto tipo hidrotalcita modificado con Niobio

Ubaldo Gil Cruz*, Israel Ibarra Solís, Isis Rodríguez Sánchez

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Guanajuato – Instituto Politécnico Nacional.

Resumen

El presente trabajo muestra la caracterización de la inserción del Niobio en una estructura tipo hidrotalcita. Este tipo de catalizador cuenta con una bifuncionalidad ácida –básica, presentando una nueva generación de hidrotalcitas utilizadas para la transformación de aceites vegetales comercialmente disponibles en biodiesel, pues se demuestra que evita la generación de subproductos en el proceso de transformación, desarrollando un catalizador de alto rendimiento. De acuerdo al análisis del sistema ternario Magnesio – Aluminio – Niobio (Mg – Al – Nb) obtenido por la técnica de coprecipitación en función del pH. Los productos obtenidos fueron estudiados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller), sorción de nitrógeno y análisis termo gravimétrico/análisis termo diferencial, TGA/DTA. Con espectrometría de luz infrarroja, IFTR se comprobó la obtención de biodiesel a partir de este catalizador, considerado una nueva estrategia para la obtención de biodiesel.

Palabras clave: Hidrotalcita, Niobio, Biodiesel, Aceite Vegetal, IFTR.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los productos como el gasoil, obtenido a partir del petróleo, no son sostenibles a largo plazo, debido a los contaminantes particulados que generan en la combustión dentro de los vehículos automotores, tales como CO, NO_x y SO_x. Esto ha impulsado el desarrollo de nuevas alternativas entre las que destacan las energías renovables, como los biocombustibles, para el transporte, específicamente el biodiesel [1-2]. El biodiesel producido a partir de aceites comestibles y no comestibles, como las grasas animales, aceite de cocina, aceite de algas y lípidos microbianos, por proceso de transesterificación es considerado como un reemplazo amigable del medio ambiente para el diésel convencional, ya que es limpio, no tóxico, y renovable. Los catalizadores heterogéneos tales como las zeolitas y resinas de intercambio iónico se han intentado utilizar, pero sus velocidades de reacción son muy bajas. De acuerdo con esto, los catalizadores de base sólida, es decir, los óxidos mixtos son una alternativa a escala de laboratorio muchos diferentes catalizadores heterogéneos se han desarrollado para la transesterificación de aceites vegetales entre ellos la Hidrotalcita, ([Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃ • 4H₂O) para la conversión de biodiesel.

El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (Fatty Acid Methyl Esters) (FAMES) que se obtiene mediante un proceso de transesterificación, principalmente a partir de aceites vegetales, grasas animales y de algas. El producto obtenido puede emplearse como sustituto del diésel convencional, reduciendo con ello la contaminación y alargando la vida del motor de los vehículos. En su producción se obtiene glicerina como subproducto, con múltiples aplicaciones a nivel industrial [3-6].

Una de las principales innovaciones en la formulación catalítica para producción de Biodiesel es el uso de hidrotalcitas como material de soporte, estos materiales poseen un carácter básico en su superficie, además de tener una estabilidad estructural, con lo cual se facilita la impregnación en su interior de metales en forma de óxido (Co, Pt, Ni, etc.). Una característica importante de la catálisis tipo oxido-base durante la reacción de oxidación selectiva es su multifuncionalidad, la cual permite ejecutar en un solo paso sencillo las reacciones más complejas que ocurren sobre una superficie catalítica (Ref.). Al agregar un metal como el Nb se pretende

mejorar la selectividad de la reacción, ya que muchos estudios muestran que los catalizadores que se basan en el niobio, son eficientes para la selectiva conversión oxidativa, con estas instancias se utiliza el pentóxido de niobio, el cual se sabe que proporciona una mejor selectividad catalítica, dando un alto valor de área específica para mejorar la actividad catalítica con lo cual se desarrolló un catalizador ternario Mg-Al-Nb del tipo Acido-Base donde no hay trabajos reportados al respecto [37, 38].

Los hidróxidos dobles laminares, también conocidos como arcillas aniónicas o compuestos tipo hidrotalcitas (HT's), representan una familia de compuestos (naturales y sintéticos) de elevado interés. Esencialmente, los de carácter básico, tienen aplicaciones como catalizadores del tipo secuestrantes aniónicos, etc [7-10]. Esta variedad de compuestos HT's son representados por la fórmula general: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} m H_2O$ donde M (II) es un catión divalente como Mg, Co, Ni, Mn, Zn. M (III) es un catión trivalente Al, Fe, Cr. A^{n-} es una especie aniónica: CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- [11-15]. Para la obtención de fases puras de HT's, x adquiere valores de $0.2 \leq x \leq 0.4$. La fórmula anterior refleja el contenido atómico para la estructura elemental de las HT's, e indica que es posible sintetizar una serie de compuestos con diferente estequiometría; además trabajando con combinaciones de los iones metálicos M (II) y M (III) es posible sintetizar una enorme cantidad de materiales con sistemas binarios, ternarios y cuaternarios los cuales generan diferentes tipos de catalizadores heterogéneos que ayudan a separar los productos con facilidad y han atraído mucho la atención en el desarrollo de nuevos catalizadores ecológicos [16-18].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Preparación Catalítica.

La síntesis de materiales del tipo HT's se realizó por el método de coprecipitación a alta y baja supersaturación. Este método es el más utilizado para la preparación de diversos tipos de arcillas aniónicas. Éste necesita el control de la velocidad de adición de la solución conteniendo las sales metálicas y de la solución alcalina empleada como agente de precipitación, así también de la temperatura de reacción y el pH de precipitación. Para coprecipitar dos o más cationes es necesario efectuar las precipitaciones en condiciones de supersaturación [19-20]. En todos los casos se partió de soluciones acuosas de nitratos de los metales correspondientes y una solución de carbonato e hidróxido de sodio; manteniendo la temperatura y agitación constantes. En esta primera etapa de la experimentación se sintetizaron cuatro muestras del HT's de Mg-Al-Nb con relaciones constantes para $(Nb/Al) = 3.0$ y $Mg/(Al+Nb) = 0.3$ en todos los casos, y a diferentes valores de pH. Los valores de pH se ajustaron por la adición de hidróxido de sodio, NaOH concentrado (pH = 7, 8, 9, 10, 11, 12). Con objeto de establecer el pH de precipitación adecuado para la obtención de la HT's. En una segunda etapa se prepararon HT's con el mismo sistema ternario (Mg-Al-Nb), pero a diferencia de los anteriores, éstos compuestos se sintetizaron con diferentes cantidades del metal trivalente (Nb); con relaciones (Nb/Al) de 0 a 3.0, todas ellas al pH óptimo de precipitación previamente establecido fue pH 10.

Preparación del Nb.

Se tomaron 5gr de $NbCl_5$, en un vaso de precipitados y se diluyeron en 10ml de EtOH, donde se obtuvo una solución del tipo $NbCl_5$ -EtOH, al cual se le adicionó NH_3 en solución aproximadamente 200 ml. Con lo cual se formó el precipitado ácido Niobico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) (Monsiter 99%), luego se separó por medio del centrifugado (3000 r.p.m., 10 min.), después se le hicieron varios lavados para eliminar residuos y purificar el ácido Niobico, con el mismo tratamiento de centrifugado.

En este método de coprecipitación se usaron dos agentes precipitantes para determinar su efecto en las propiedades texturales y de composición química del soporte. Los agentes precipitantes fueron NaOH (hidróxido de sodio, Bayer, 98.4% de pureza) y Na₂CO₃ (carbonato de sodio, Baker, 96% de pureza). La adición de los reactivos de Mg(NO₃)₂ • 6H₂O, (nitrato de magnesio, Aldrich, 99% de pureza) y Al(NO₃)₃ • 9H₂O (nitrato de aluminio, Merck, 98.5% de pureza) se efectuó sobre la solución básica, como lo fueron hidróxido de sodio y carbonato de sodio, para su mezcla homogénea, haciéndolo con dos embudos de separación, con una agitación constante y con una temperatura de 30°C, cuidando que el pH se mantuviera constante a 10, para la preparación del soporte de hidrotalcita, adicionando un tercer embudo el cual contenía la adición del reactivo (Nb₂O₅•nH₂O) simultáneamente, a la formación del soporte, en una cámara de vacío. Se dejó envejecer el sistema a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas. Finalmente, las muestras fueron secadas en un horno mufla Thermolyne a 60°C durante 24 h.

Transesterificación de aceite usado de fritura.

Con el aceite de girasol derivado de un proceso de fritura, con un volumen apropiado de Metanol y agregando una cantidad del catalizador de hidrotalcita (0.5 a 1%), se colocaron el aceite, el alcohol y el catalizador en un matraz de cuello de 500ml, equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético de teflón (100-500 rpm). La mezcla de reacción se mantuvo durante un periodo de tiempo a 65°C, a presión atmosférica. La relación molar de aceite procesado de fritura y metanol de 6:1. Después de la reacción el catalizador en el matraz se obtuvo dos fases, se hizo una filtración para separar el biodiesel y glicerol utilizando un embudo de separación.

3. RESULTADOS

Evaluación del efecto del pH en la obtención de los compuestos.

La coprecipitación a supersaturación baja, con pH constante, es el método más utilizado en la preparación de HT's [17]. Comúnmente las condiciones más usadas son las siguientes: rango de pH de 7 a 10, temperatura 333 – 353 K, baja concentración de reactivos y una velocidad lenta de adición de la solución de cationes y de la solución alcalina. Se conoce que a un pH de 8 – 10 prácticamente precipitan todos los hidróxidos metálicos que forman HT's; a un pH mayor ocurre en un principio la disolución del Al, seguido por la de otros metales [29]. La Gráfica 1 describe el comportamiento de la precipitación de HT's, en función del pH, en la cual se denota que a pH 10 se da mejor obtención de la precipitación de la hidrotalcita y se corrobora con los rayos X [21].

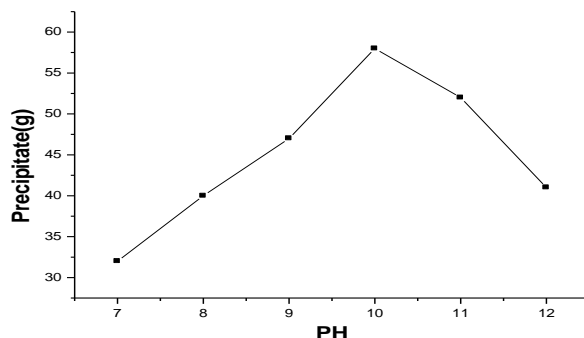


Figura 1. PH vs Precipitación.

Difracción de Rayos X

Por otro lado, el análisis de las muestras por DRX presenta las reflexiones y picos característicos para los materiales tipo hidrotalcita, las cuales fueron: (003) a 10°, (006) a 22°, (009) a 35° y (110) a 62° Figura 2 con lo cual se corrobora la obtención del material Hidrotalcita para posteriormente impregnar el Nb [21]. A continuación, se presentan los difractogramas correspondientes a dos tipos de compuestos sintetizados: la hidrotalcita sin impregnación del Nb y con el Nb. Ambos corresponden a los difractogramas esperados con la estructura laminar lo cual caracteriza a este tipo de material.

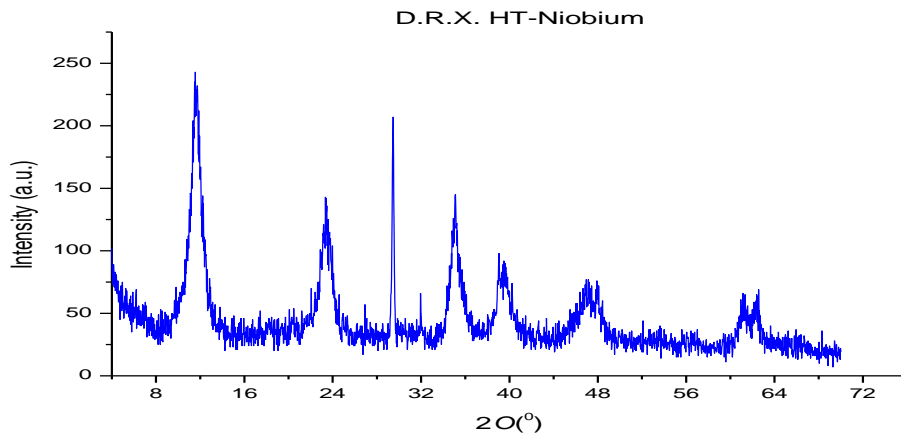


Figura 2. Rayos X HT-Normal (003) a 11°, (006) a 25°, (009) a 35° y (110) a 61° [21].

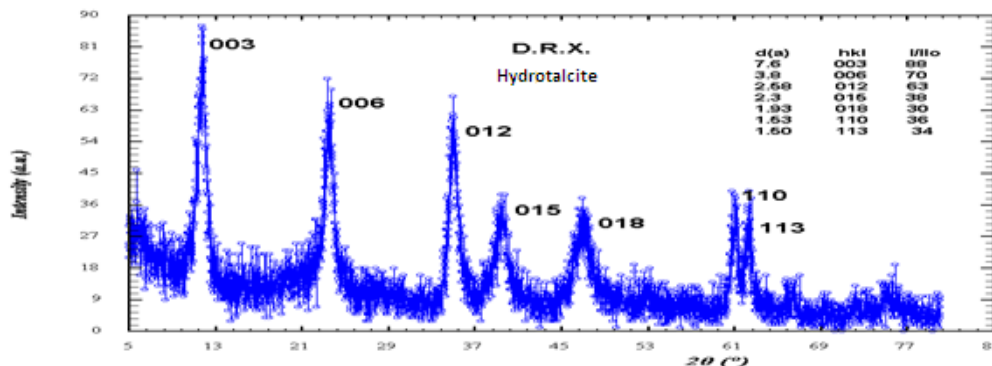


Figura 3. Rayos X HT-Niobio. (003) a 11°, (006) a 25°, (009) a 35° y (110) a 61°, picos 29° y 46° correspondiente al Niobio.

Al introducir el Nb₂O₅ en la estructura de la hidrotalcita se observó a partir del patrón de DRX (Figura 3), que no cambia la estructura por conservar los mismos picos característicos que posee la hidrotalcita pura; sin embargo, la existencia de algunos otros picos denota la presencia del óxido de Nb. Estas señales aparecen en 2θ=29° y 46°, lo cual indica una estructura hexagonal para el Nb₂O₅. Los valores de los parámetros de celda se calcularon considerando las reflexiones (003), (006), (110) y (113); dichos valores se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Difracción de Rayos X, HT-Normal y HT-Nb.

Muestra	Temperatura	a (Å)	c (Å)	d (Å)
HT-Normal	120°C	3.0413	22.7426	7.5808
HT-Nb	120°C	3.0356	21.9567	7.3189

Los datos muestran que el parámetro *a* se mantiene constante y no es afectado por el contenido de Nb. Por su parte el parámetro *c*, si presenta cambios por efecto del incremento de Niobio en la solución sólida, con respecto a la $d_{(003)}$ la disminución en esta señal está relacionado con una disminución en la distancia interlamilar, este fenómeno se atribuye a la baja carga laminar causada por la disminución de los cationes Al^{+3} . Los patrones de difracción de rayos X, se obtuvieron en un goniómetro Siemens, modelo D-500, con radiación $K\alpha$ del Cobre, el cual se operó bajo un voltaje de 35 kV, corriente de 25mA, la constante de tiempo fue de 4s, el intervalo angular de 10-80°, y velocidad angular de 0.2°s⁻¹.

Adsorción de gases por la técnica BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción, similar al descrito por Langmuir [22]. Las reacciones catalíticas heterogéneas tienen lugar en la superficie del sólido; por lo cual es importante conocer la abundancia de moléculas sobre ella, la concentración en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, la temperatura, la extensión de la superficie y además la naturaleza del sistema reaccionante. Para determinar la concentración lo más frecuente es mantener la temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones; hasta alcanzar la saturación y posteriormente someter la muestra a un proceso de desorción. Se obtiene así una isoterma completa conocida como isoterma de sorción [23-24]. Un proceso típico de sorción puede incluir la curva limite ascendente (adsorción), la curva limite descendente (desorción) y las curvas de barrido de desorción, ubicadas entre los puntos de conclusión e inepción, con lo que se forman el ciclo de histéresis, los barridos realizados denotan diferentes distancias de placas paralelas características de este tipo de isoterma. La absorción se realizó en un aparato automático de adsorción Quantachrome Autosorb 1L-S (este instrumento corresponde a un tipo volumétrico).

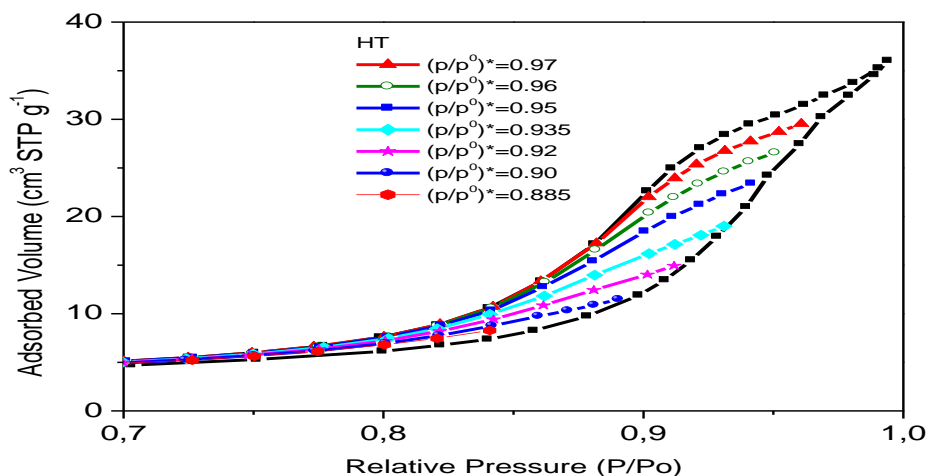


Figura 4. Barridos de Isoterma de Nitrógeno de HT-Normal.

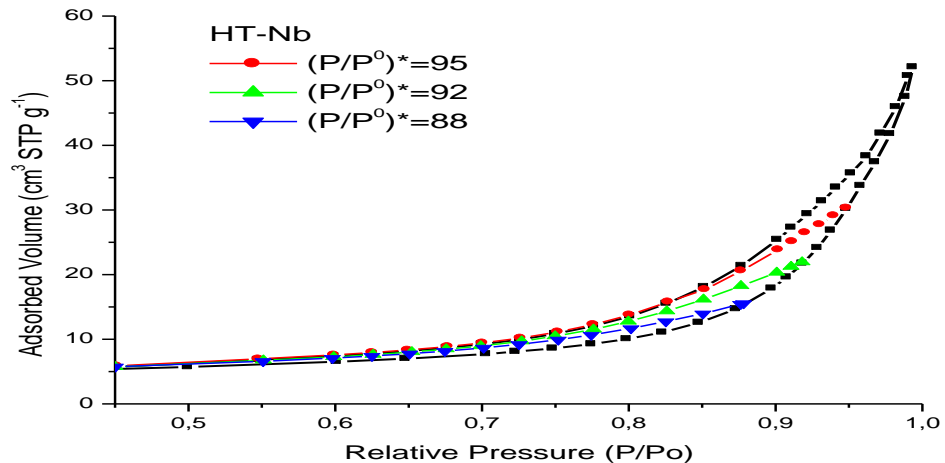


Figura 5. Barridos de Isotermas de Nitrógeno de HT-Niobio.

Como se observa en la graficas figura 4 y 5, por la forma de la isoterma se denota la presencia de placas, lo cual nos demuestra que existen diferentes distancias entre las placas que constituyen el substrato [21]. Como se observa en la gráfica de la figura 5 tiene también la posibilidad de que aparezcan distensiones entre las mismas láminas (aumento o decremento de la distancia interlaminar), debido a la inserción de moléculas de adsorbato Nb sobre la hidrotalcita lo cual nos proporciona mayor área reactiva en el catalizador. Por tanto, cuando se tiene una distribución amplia con diferentes aperturas entre las placas paralelas que constituye el sólido poroso, el llenado ocurre a presiones relativas cercanas a la unidad, Figura 4 y el vaciado a través de una gama de valores de presión dadas por las diferentes dimensiones de la apertura entre las placas sin afectar su estructura con la inserción del Nb en la hidrotalcita. Figura 5.

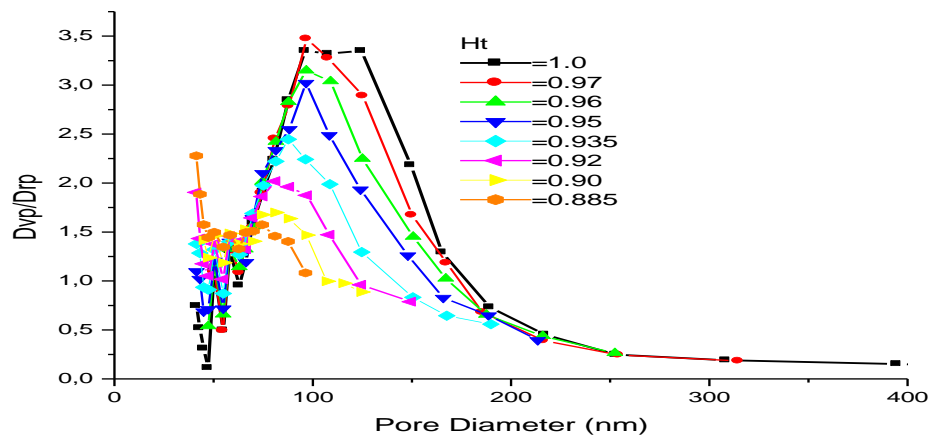


Figura 6. Distribución de Poros de HT-Normal (P/P₀).

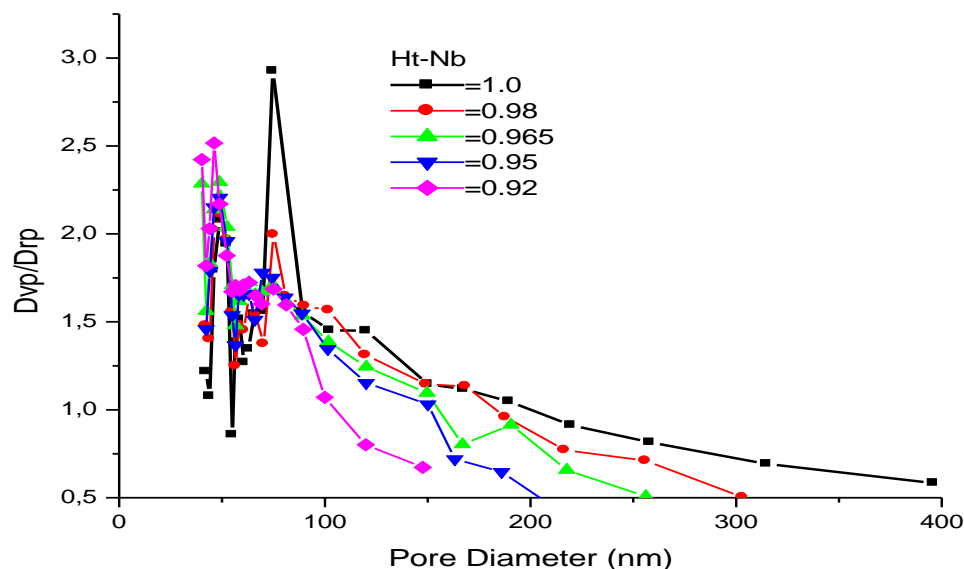


Figura 7. Distribución de Poros de HT-Niobio (P/P₀).

La moda de la distribución de tamaño de poro en esta muestra con respecto a la Ht-Normal de 75 Å vs Ht-Nb de 110 Å, en donde se puede atribuir a la presencia del metal dopante. Esto también se puede observar a partir de la mayor estrechez del ciclo de histéresis del sólido Ht-Nb (respecto a Ht-normal), la cual se podría deber a algún tipo de rigidez en la estructura de la muestra dopada con Nb que se produce al introducir el Nb₂O₅.

Evaluación de las propiedades superficiales

La Tabla 2, muestra el área específica de los materiales calculadas por el método BET. En todos los casos las isotermas de adsorción son del tipo IV [22]. Que, según la clasificación de la IUPAC, corresponden a las presentadas por materiales mesoporosos adsorbentes como es el caso de los HT's.

Tabla 2. Superficie específica BET

Muestra	Área BET(m ² /g)	Área BJH(m ² /g)	Diámetro de Poro (Å)	Volumen total De poro (cm ³ /g)
HT-Normal	83.6	108.2	200-300	0.535
HT-Nb	103.2	137.9	100-150	0.604

Se ha reconocido que en los catalizadores, que el soporte del tipo óxido metálico (simple o mixto) no es solamente un portador inerte sobre el cual se dispersa el componente activo, sino que aunado a ello, las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan las interacciones metal-soporte (Figuras 6 y 7). Éstas a su vez, determinan el grado de dispersión de la fase activa sobre la superficie del material y consecuentemente, se modifica la actividad catalítica de los sitios activos, contribuyendo a incrementar la actividad del catalizador. Los óxidos metálicos simples o mixtos como lo son las alúminas, la sílice y los silicoaluminatos, entre otros, son materiales sólidos que han jugado un papel sumamente importante en el desarrollo de la catálisis heterogénea dentro de la industria química, formando parte prácticamente de todos los catalizadores industriales [25].

Análisis Termogravimétrico

Las curvas obtenidas por TGA/ DTA, para los compuestos tipo hidrotalcita sintetizados son similares a las reportadas previamente para otros materiales con esta estructura. [26-27].

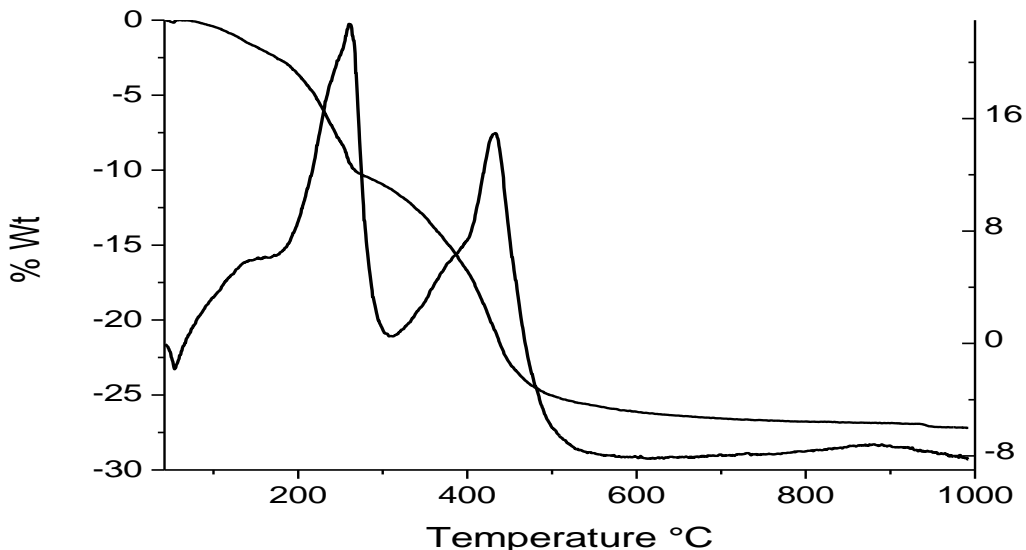


Figura 8. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTA) de HT-Normal

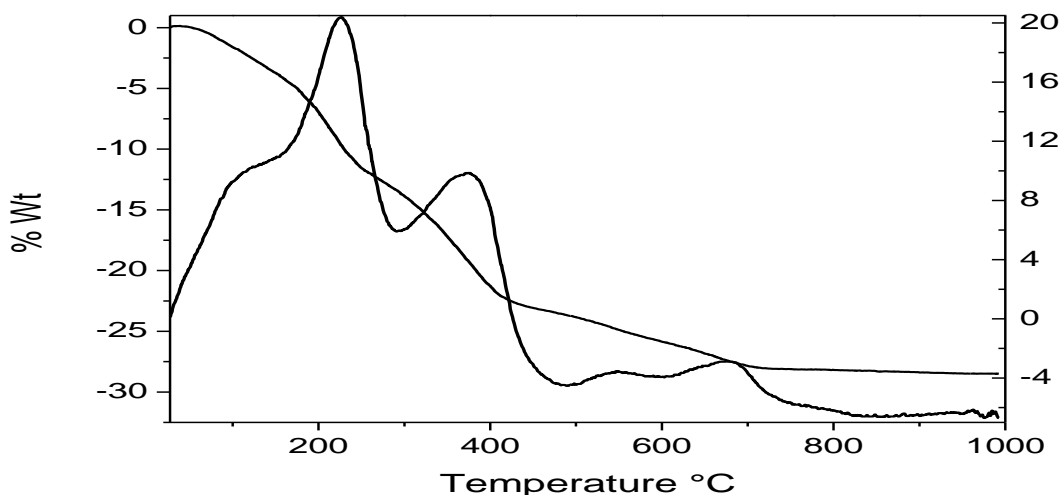


Figura 9. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTA) de HT-Niobio

Estos materiales tipo HT's, pierden aproximadamente de 25 a 30% en peso. Esta pérdida se realiza inicialmente entre 25 y 250 °C y corresponde a la eliminación de agua superficial e interlamilar conjuntamente con el inicio de la deshidroxilación (salida de los iones OH⁻) de las muestras. Entre 250 y 420°C ocurre la deshidroxilación total y principalmente la descarbonatación (eliminación de algunos iones interlaminares en forma de CO₂). Al comparar los termogramas de la Ht-normal y de la Ht-Nb (Figura 8 y 9), se puede apreciar una diferencia entre

una temperatura de 450 a 750 °C en el diagrama TGA/DTA de la segunda frente a la primera esto se debe a la impregnación del compuesto de Niobio en la HT, lo que ocasiona la aparición de dos picos más entre los 500 y 700 °C los cuales están ligados a la presencia de compuestos inorgánicos tales como el $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$.

El equipo para TGA (marca Netzsch, modelo STA 409 EP) es capaz de monitorear el peso de una muestra problema dentro de una cámara de atmósfera controlada dentro de la cual se realiza un cambio controlado de temperatura o un período isotérmico determinado. El peso de la muestra es determinado por una microbalanza de sensibilidad de al menos ± 2 mg, y la cámara de calentamiento puede trabajar a temperaturas entre 10 y 1500 °C [28].

Obtención de biodiesel utilizando la hidrotalcita modificada.

El uso de catalizadores hidróxidos dobles laminares tipo hidrotalcita (HT's) tanto en su forma calcinada como hidratada [29-31] han demostrado tener un buen desempeño en reacciones de transesterificación, en la cual un triglicérido con un alcohol como el metanol reaccionan con un catalizador [32-33]. Aunado con los diferentes tipos de alcoholes (metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico), el metanol y etanol han sido los más utilizados para este proceso. No obstante, el metanol es el alcohol más utilizado para la producción de biodiesel, tanto a escala laboratorio como industrial, debido principalmente a su alta reactividad, bajo coste y óptimas propiedades físico-químicas, requiriendo condiciones de reacción suaves y como facilitador para la separación de fases [34-35]. Se trabajó con diferentes variables tales como la cantidad de HT's, fracción metanol y tiempo de mezclado, con el fin de obtener las condiciones óptimas de transesterificación con la Ht-Normal y HT-Nb, utilizando aceite vegetal Tabla 3, se analizaron utilizando espectroscopia infrarrojo IFTR por ser de bajo costo, menor tiempo de análisis, no destructivo y con pequeña cantidad de muestra se hizo en un IFTR modelo ATR-TF Nicolet-iS10 promedio de 16 scans y resolución de 4 cm^{-1} con ventana espectral de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 3. Variables consideradas catalizador, metanol y tiempo.

Hidrotalcitas (HT's)	Cantidad HT (g)	Fracción de metanol	Tiempo (min)	Aceite
M-11.-HT-Normal	0.1	0.33	60	Vegetal
M-12.-HT-Nb	0.1	0.33	60	Vegetal
M-13.-HT-Nb	0.2	0.75	90	Vegetal
M-14.-HT-Nb	0.3	0.25	120	Vegetal
M-15.-HT-Nb	0.4	0.50	120	Vegetal

La Tabla 3 muestra las variables que se consideraron como catalizador, metanol y tiempo; para realizar la optimización en la obtención de biodiesel, se analizaron utilizando espectroscopia infrarroja comparando con la muestra patrón de biodiesel comercial figura 10.

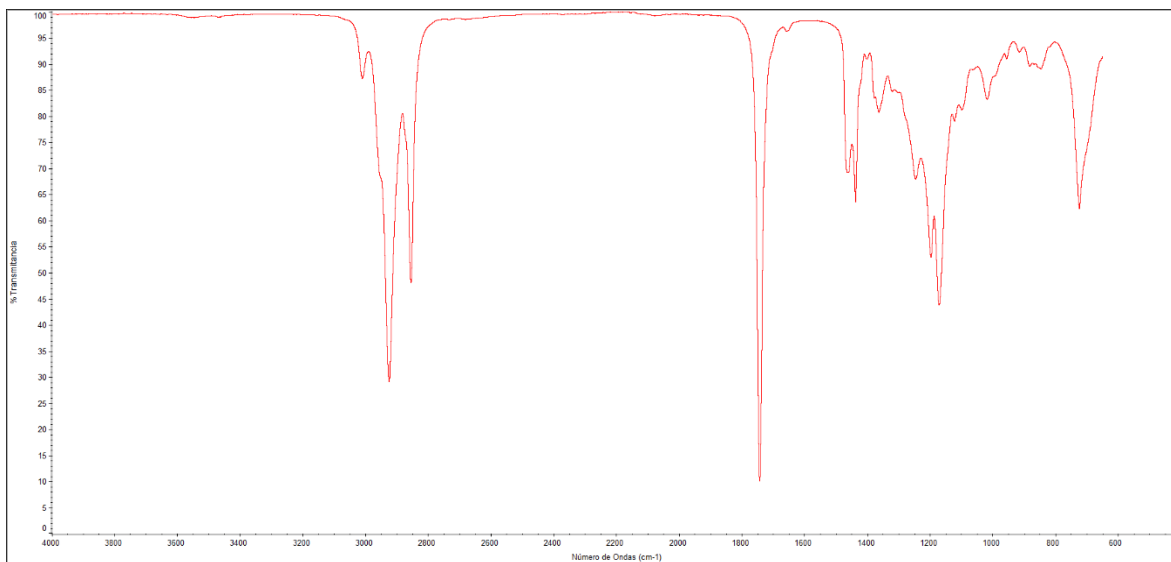


Figura 10. Espectros IFTR Muestra Biodiesel Comercial.

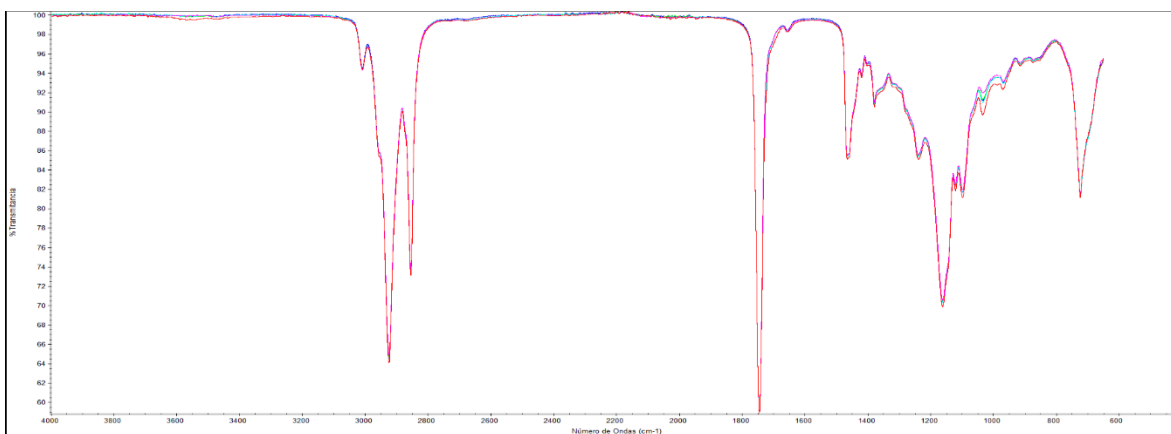


Figura 11. Espectros IFTR de obtención de biodiesel con compuestos tipo hidrotalcitas.

En seguida en la figura 11 se presentan el espectro de la muestra patrón de biodiesel con sus picos representativos característicos de este material como lo es la intensidad en la región de 2850 y 3000 cm^{-1} , correspondiente a los modos de vibración de $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, en la medida que los triglicéridos se transforman en alquil-ésteres de ácidos grasos la intensidad del pico 2929 cm^{-1} aumenta, los picos entre 1170 y 1183 son los enlaces O-C-C este tipo de enlaces están unidos a los triglicéridos y dan como resultado ésteres metílicos, C-O éster en 1098 cm^{-1} y la del C=O en el pico 1743 cm^{-1} , con lo cual podemos constatar la presencia de biodiesel en cada una de las muestras [39].

En la Figura 12 con las muestras de la Tabla 3 se observa un aumento paulatino en la señal alrededor de 2850 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} conforme es mayor la cantidad del catalizador tipo hidrotalcita modificado, cada uno de ellos con los picos característicos del biodiesel. Dado que el biodiesel es principalmente un éster monoalquílico, el intenso enlace C=O muestra que la banda del éster metílico y etílico se extiende y aparece a 1743 cm^{-1} , a diferencia de los triglicéridos que aparecen aproximadamente antes [36].

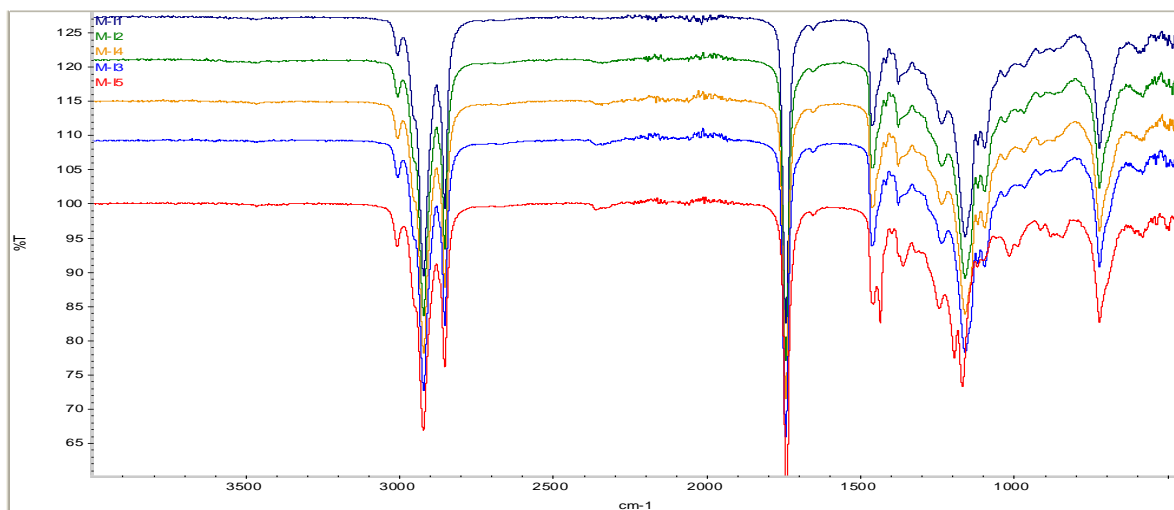


Figura 12. Espectros IFTR de obtención de biodiesel con compuestos tipo hidrotalcitas.

4. CONCLUSIONES

El encontrar un catalizador heterogéneo que tenga una función tanto acida como básica con este aspecto bifuncional y que no dañe la estructura principal tipo Hidrotalcita al insertar nuevos elementos, obteniendo con ello propiedades peculiares para casos concretos como la conversión de aceites a biodiesel en un solo paso aplicando una química amigable al medio ambiente. Con las diferencias registradas en distancia interlamilar y área superficial mostradas en las HT's, generan efectos catalíticos distintos con la Ht-Normal y la Ht-Nb, bajo esta hipótesis se pudo comprobar su efectividad en el proceso de conversión de aceite a biodiesel, facilitando la recuperación por simple filtrado del propio catalizador en forma sólida, reduciendo así los problemas de contaminación tanto del biodiesel como de los subproductos obtenidos, usando la espectroscopia IR se identificaron los grupos y enlaces de componentes característicos del biodiesel, con respecto a la intensidad de los picos el aumento en el contenido de metil ésteres cambia con respecto a la calidad del biodiesel obtenido.

REFERENCIAS

- [1] Baig, A y Ng, F. T. (2010), A single-step solid acid-catalyzed process for the production of biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *Energy & Fuels* vol 22, 1452-1454.
- [2] Charoenchaitrakool, M. y Thienmethangkoon, j. (2011), Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process, *Fuel Processing Technology* vol 92, 112-118.
- [3] Ameya V. M., Sanjay T. S., "Production of Palm fatty acid distillate biodiesel and effects of its blends on performance of single cylinder diesel engine", *Procedia Engi-neering*, 64, 1485-1494, (2013).
- [4] Haushalter RC, Mundi LA (1992) Reduced molybdenum phosphates: octahedral-tetrahedral framework solids with tunnels, cages, and micropores. *Chemical of Materials* 4:31-48. doi: 10.1021/cm00019a012
- [5] Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigat P, Bunyakiat K, Attanatho L, Jenvanitpanjakul P (2006) Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116:61-66, 2006. doi:10.1016/j.cej.2005.09.025
- [6] Gryglewicz S (1999) Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 70:249-253. doi:10.1016/S0960-8524(99)00042-5
- [7] Xie W, Peng H, Chen L (2006) Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300:67-74. doi:10.1016/j.apcata.2005.10.048
- [8] Kim HJ, Kang BS, Kim MJ, Park YM, Kim DK, Lee JS, Lee KY (2004) Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*, 93:315-320. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.007
- [9] Di Serio M, Ledda M, Cozzolino M, Minutillo G, Tesser R, Santacesaria E, (2006) Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45:3009-3014. doi: 10.1021/ie051402o

- [10] Bournay L, Casanave D, Delfort B, Hillion G, Chodorge JA (2005) New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, 106:190-192. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.181
- [11] Gastuche MC, Brown D, Mortland M (1967) Mixed magnesium-aluminium hydroxides. *Clay Minerals* 7:177-192.
- [12] Miyata S (1980) Physico-Chemical properties of Synthetic Hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Minerals*, 28: 50 – 56.
- [13] M.R. Hernández, N. Guilló, F. Valdés, J.A. Reyes-Labarta. III Jornadas Sobre la Enseñanza de la Química. Valencia-Spain 2009, 1-5.
- [14] Brindley GW, Kikkawa S (1979) A Crystal – Chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxyl –perchlorates and hydroxy-carbonates *Amer. Min.*, (1979), 64, 836–843. doi: 0003-0004X/19/0708-0836
- [15] Pausch I, Lohse HH, Schürmann K, Allmann R (1986) Syntheses of Disordered and Al-rich Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals* 34:507–510. doi: 10.1346/CCMN.1986.0340502
- [16] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11:173-301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K
- [17] Reichle WT (1986) Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid States Ionics* 22:135–141. doi:10.1016/0167-2738(86)90067-6
- [18] Kooli F, Kosuge K, Tusunashima A (1995). New Ni-Al-Cr and Ni-Al-Fe carbonate hydrotalcite-like compounds: synthesis and characterization, *J.Solid State Chem.*, 118:285–291. doi:10.1006/jssc.1995.1346
- [19] Macala, G., Robertson, A., Johnson, C., Day, Z., Lewis, R., White, M., Iretskii, A. and Ford, P. Transesterification Catalysis From Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production, *Catalysis Letters*: 122(3-4). 205-209, (2008).
- [20] Shumaker JL, Crofcheck C, Tackett SA, Santillan-Jimenez E, Morgan T, Ji Y, Crocker M, Toops TJ (2008). Biodiesel Synthesis using Calcined Layered Double Hydroxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 82:120–130. doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.010
- [21] Z. Yang Z, K.M. Choi KM, N. Jiang N, S.E. Park SE, (2007) Microwave Synthesis of Hydrotalcite by Urea Hydrolysis. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 28. 2029 – 2033. doi: http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.11.2029
- [22] Brunauer S, Emmett PH y Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers *J. American Chem. Soc.* 60: 309 – 319. doi: 10.1021/ja01269a023
- [23] Gregg SJ, Sing KSW (1995) Adsorption Surface Area and Porosity. Academic Press, Michigan
- [24] Cullity BD (1978) Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, London
- [25] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. *Catalysis Today*, (1980),11,173. (journal)
- [26] Keattch CJ, Dollimore, D (1989) An Introduction a Thermogravimetry. Heyden, Wisconsin
- [27] Miyata S (1980) *Clays Clay Minerals.*, 1975, 23, 369. & 1980, 28,50.
- [28] Reichle W.T., J. *Catalysis.*, 1985, 94, 547; *Solid State Ionics*, 1986, 2,35. (journal)
- [29] L. Bournay, D. Casanave. B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, *Catalysis Today*, 106, 190-192, 2005. (journal)
- [30] Álvarez MG, Chimentão RJ, Figueras F, Medina F (2012). Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol. *Applied Clay Science*: 58:16-24. doi:10.1016/j.clay.2012.02.004
- [31] Corma A, Hamid SBA, Iborra S, Velty A (2005) Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*: 234:340-347. doi:10.1016/j.jcat.2005.06.023
- [32] Barakos N, Pasiadis S, Papayannakos N (2008) Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst, *Bioresource Technology*: 99:5037-5042. doi:10.1016/j.biortech.2007.09.008
- [33] Wang YB, Jehng JM (2011) Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification, *Chemical Engineering Journal*: 175: 548-554. doi:10.1016/j.cej.2011.09.126
- [34] Leung DY, Wu X, Leung MKH (2010) A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy*. 87 (2010) 1083–95. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006.
- [35] Sanli H, Canakci M (2008) Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils, *Energy & Fuels*. 22:2713 – 2719. doi: 10.1021/ef700720w
- [36] Andrew P. Ault A, Pomeroy R, (2011) Quantitative Investigations of Biodiesel Fuel Using Infrared spectroscopy: an instrumental analysis experiment for undergraduate chemistry students. *J. Chem. Educ.* 89: 243 – 247. doi:10.1021/ed101097n
- [37] D. M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35. (1996) 426.
- [38] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J.Y. Ying, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3126.
- [39] S. O'Donnell, I. Demshemino, M. Yahaya, I. Nwadike, and L. Okoro “A review on the spectroscopic analysis of Biodiesel”, *European International Journal of Science and Technology*, vol. 2, pp. 137-146, September 2013.

* Correo autor: ugilc@ipn.mx