

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO POR MEDIO DE LA REACCIÓN DE
GLICEROL SOBRE UN CATALIZADOR ELABORADO A PARTIR DE
RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO**

Proyecto de graduación sometido a la consideración de la Escuela de Ingeniería Química
como un requisito final para lograr el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Andrea Hernández Moreno

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San José, Costa Rica

2023

Producción de ácido láctico por medio de la reacción de glicerol sobre un catalizador elaborado a partir de residuos de la industria del aluminio

Proyecto de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Sustentante:

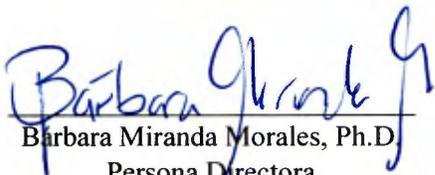


Andrea Hernández Moreno

Aprobado por



Mag. Adolfo Ulate Brenes
Persona Presidente del Tribunal
Escuela de Ingeniería Química



Bárbara Miranda Morales, Ph.D.
Persona Directora
Escuela de Ingeniería Química



María Elena Sibaja García, Licda.
Persona Asesora
Escuela de Ingeniería Química



Maureen Córdoba Pérez, Ph.D.
Persona Asesora
Escuela de Ingeniería Química



Luis Alejandro Arrieta Araya, Lic.
Persona Invitada
Escuela de Ingeniería Química

DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicado a todas las personas que muy amablemente ayudaron a la realización del mismo, que fueron un soporte fundamental gracias a cada acción que aportaron y que formaron parte de este largo viaje que han sido estos dos años de realización del proyecto, que aportó un aprendizaje que no se puede describir con palabras.

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento especial a mi directora, Dra. Bárbara Miranda Morales, que siempre estuvo presente y pendiente en todo el proceso que ha sido el proyecto. Por sus consejos, recomendaciones y todo el conocimiento brindado.

Muchas gracias a M.Sc. Hazel Aragon O'connor, el señor Carlos Luis Saborío, la Ing. Clarita Marchena Pérez y Elda Giralt Zuñiga, por su gran amabilidad que fue parte fundamental en el inicio del proyecto. Al Lic. Leonardo Quesada Román, al Ph.D. Godofredo Solano, al Dr. Jean Sanabria Chinchilla, a la Ing. Dianella Garro, la Dra. Grettel Valle Bourrouet y la Dra. Maureen Córdoba Pérez, por su asesoría durante el proyecto.

Gracias a la profesora Maria Elena Sibaja García, Ruddy Orozco Ulloa, Emilio García Rodríguez y Olman Aguilar Solano, por su amabilidad y apoyo en el laboratorio.

Se agradece al presupuesto otorgado por la Universidad de Costa Rica al proyecto de Evaluación de la actividad de catalizadores preparados con metales no nobles para la obtención de hidroxiacetona, ácido láctico y lactida a partir de glicerol, mediante catálisis heterogénea, con código 325-B8-299.

A mis compañeros de carrera y mis amigos, que son una inspiración para sacar adelante el proyecto.

A mi familia, que siempre me apoya y está conmigo en todo momento.

RESUMEN

Se obtuvo alúmina en fase gamma para su uso como soporte en catálisis, de dos residuos distintos de la industria del aluminio, lodos residuales del proceso de anodizado y escoria de fundición. De acuerdo con los análisis XRD hechos a las alúminas obtenidas, se confirmó la formación de la fase gamma y mediante un análisis de fisisorción de N_2 se encontró que la alúmina obtenida de los lodos presenta un área superficial de $136,585 \text{ m}^2/\text{g}$, una moda en la distribución del tamaño de poro de $9,098 \text{ nm}$, un tamaño de poro promedio de $10,3708 \text{ nm}$ y un volumen de poro acumulado de $0,345 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Se prepararon 4 catalizadores con la alúmina obtenida: $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $10\% \text{Cu}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ y $10\% \text{Cu}/\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, para una primera fase y de $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ para una segunda fase. Estos fueron preparados con el método de impregnación húmeda y calcinados después de ser impregnados. Los catalizadores se utilizaron para la conversión de glicerol a ácido láctico en fase acuosa, a las condiciones de $(220-230) \text{ }^\circ\text{C}$, $1,5 \text{ h}$ de tiempo, agitación de 100 rpm , $0,5 \text{ g}$ de catalizador y concentraciones iniciales de $1,1 \text{ mol/L}$ de NaOH y $1,0 \text{ mol/L}$ de glicerol. Se utilizaron dos presiones de carga del reactor de 100 kPa y 1100 kPa con N_2 . Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador de $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, con el cual se obtuvo una concentración final de ácido láctico y conversión de glicerol de $(23,4 \pm 1,0) \text{ g/L}$ y $72,6 \pm 1,6) \%$, respectivamente, utilizando la presión de carga de 1100 kPa . Se observó que la producción de ácido láctico disminuyó al utilizar los catalizadores sin reducir, y al aumentar la presión de carga para el caso de los catalizadores con CaO y TiO_2 , pero aumentó al aumentar la presión para el catalizador con MgO .

Por último, se hizo una caracterización de los catalizadores y del ácido láctico obtenido en la reacción. Por medio de análisis SEM-EDX, se observó que el catalizador de CaO presenta una forma esférica, los catalizadores de TiO_2 y MgO presentaron una distribución del tamaño de partícula más grande con morfología indefinida y que los catalizadores de CaO y TiO_2 presentaron la proporción en masa de Cu esperado, mientras que para el MgO fue de $14,385 \%$. En el análisis XRD se observó que el catalizador de CaO reaccionó con la alúmina para formar $\text{Ca}_6\text{Al}_7\text{O}_{16}$ durante el proceso de calcinación y los catalizadores de MgO y CaO reaccionaron con el agua del licor de reacción para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente. Un análisis ICP confirmó la presencia de Mg , Cu y Al en el licor de reacción en un contenido de $0,1 \%$ de la cantidad agregada inicialmente, y el análisis EDX realizado al catalizador de $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ luego de ser utilizado a 1100 kPa mostró una disminución en el contenido de Al y en menor medida de Cu . En el análisis RMN se observaron los picos esperados para el ácido láctico en 179 ppm , 69 ppm y 20 ppm , y se observó la presencia de ftalato de dietilo, ácido acético, ácido láctico (en un $36,1 \%$ en masa) y glicerol. El análisis de espectroscopía IR va de acuerdo a lo esperado con los compuestos observados en el análisis de ^{13}C RMN, y en el análisis TGA-DSC se encontró que la muestra tiene una temperatura de descomposición de $139,53 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se recomienda estudiar el uso de los catalizadores propuestos utilizando altas concentraciones de glicerol para observar si es posible evitar su disolución en la fase líquida y probar la calcinación del catalizador de óxido de magnesio a una temperatura más alta en busca de un soporte más denso que no reaccione con el agua del licor de reacción.

ÍNDICE

Página

TRIBUNAL EXAMINADOR	¡Error! Marcador no definido.
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTOS.....	VII
RESUMEN.....	IX
ÍNDICE DE CUADROS.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIX
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 OBTENCIÓN DE ALÚMINA DE RESIDUOS DE ALUMINIO	3
2.1 Producción de Aluminio	3
2.2 Desechos de la industria del aluminio	4
2.2.1 Escoria de aluminio.....	4
2.2.2 Lodos residuales	5
2.3 Formas de aprovechamiento de los residuos de la industria del aluminio	6
2.4 Obtención de alúmina en fase gamma.....	8
3 OBTENCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DE GLICEROL.....	11
3.1 Glicerol.....	11
3.2 Ácido Láctico.....	11
3.3 Reacciones de conversión de glicerol hacia ácido láctico	12
3.4 Condiciones de la reacción	14
3.5 Catalizadores utilizados para la conversión de glicerol a ácido láctico	15
3.5.1 Soportes utilizados en los catalizadores para la obtención de ácido láctico.....	17
4 CATÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	19
4.1 Fisorción de nitrógeno.....	20
4.2 Difracción y fluorescencia de rayos X.....	21
4.3 Escaneo de micrografías electrónicas.....	21
5 PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO LÁCTICO.....	23
5.1 Métodos utilizados para la purificación del ácido láctico.....	23
5.1.1 Disolventes utilizados en la extracción de ácido láctico	25
5.2 Análisis utilizados para caracterización	26
5.2.1 Termogravimetría.....	27
5.2.2 Resonancia magnética nuclear.....	27
5.2.3 Espectroscopía infrarroja.....	28

6	METODOLOGÍA	29
6.1	Materiales	29
6.2	Metodología experimental	31
7	ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
7.1	Obtención de γ-alúmina de residuos de la industria del aluminio	49
7.1.1	Lodos residuales de Extralum	49
7.1.2	Escoria de aluminio	51
7.1.3	Análisis de fluorescencia de rayos X	55
7.1.2	Análisis de fisorción de N_2 para la alúmina obtenida de los lodos	57
7.1.3	Análisis SEM-EDX para la alúmina obtenida de los lodos	59
7.2	Caracterización de catalizadores frescos reducidos	60
7.2.1	Análisis de difracción de rayos X	60
7.2.2	Análisis SEM-EDX	64
7.3	Determinación de la obtención de ácido láctico mediante el uso de distintos catalizadores	65
7.3.1	Pruebas de presión y temperatura	66
7.3.2	Pruebas con las alúminas obtenidas	67
7.3.3	Primera fase de experimentos	68
7.3.3	Productos gaseosos de la primera fase de experimentos	75
7.3.4	Segunda fase de reacciones	78
7.4	Caracterización de catalizadores usados	83
7.4.1	Análisis XRD	83
7.4.2	Análisis SEM-EDX	85
7.5	Análisis ICP del licor de reacción	87
7.6	Caracterización del ácido láctico obtenido	89
7.6.1	Análisis RMN	90
7.6.2	Análisis IR	94
7.6.3	Análisis TGA-DSC	95
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	97
	BIBLIOGRAFÍA	101
	APÉNDICES	109
	A. DATOS EXPERIMENTALES	109
	B. RESULTADOS INTERMEDIOS	117
	C. MUESTRA DE CÁLCULO	125
	D. MANUAL DE USO DEL REACTOR DE ALTA PRESIÓN BERGHOF	133
	E. CURVA PARA EL MÉTODO MULTIPUNTO EN EL ANÁLISIS BET	141

F. ANÁLISIS HPLC Y PRODUCTOS GASEOSOS DE LAS REACCIONES.....	143
---	------------

ÍNDICE DE CUADROS

	<i>Página</i>
Cuadro 2. 1. Clasificación de la escoria de aluminio	4
Cuadro 2. 2. Composición química de la escoria de aluminio.....	4
Cuadro 2. 3. Utilización de residuos de la industria del aluminio para la producción de soportes para catalizadores.	7
Cuadro 2. 4. Condiciones empleadas en investigaciones anteriores para la obtención de alúmina fase gamma a partir de escoria de aluminio.....	9
Cuadro 4. 1. Técnicas de caracterización de catalizadores.....	19
Cuadro 5. 1. Comparación de métodos de purificación de ácido láctico de un medio de fermentación.....	23
Cuadro 6. 1. Reactivos utilizados durante el proyecto.....	29
Cuadro 6. 2. Equipos utilizados durante el proyecto.....	30
Cuadro 6. 3. Información para los análisis de cromatografía HPLC.....	37
Cuadro 6. 4. Información para los análisis de cromatografía de gases.....	38
Cuadro 6. 5. Información para los análisis termogravimétricos.....	46
Cuadro 6. 6. Información para los análisis de espectroscopía infrarroja.....	47
Cuadro 7. 1. Resultados del análisis semicuantitativo realizado por medio de XRD para la escoria de aluminio.....	52
Cuadro 7. 2. Resultados del análisis semicuantitativo realizado por medio de XRF para la escoria de aluminio, el precipitado obtenido y los lodos residuales de Extralum.....	55
Cuadro 7. 3. Resultados promediados de dos análisis EDX hechos en dos zonas distintas de la alúmina obtenida de los lodos residuales \pm DS.....	60
Cuadro 7. 4. Resultados de las reacciones utilizando las alúminas obtenidas de residuos de la industria del aluminio \pm DS.....	68
Cuadro 7. 5. Resultados de la primera fase de reacciones para la obtención de ácido láctico utilizando una presión de carga del reactor de 100 kPa \pm DS.....	70
Cuadro 7. 6. Resultados de la primera fase de reacciones para la obtención de ácido láctico utilizando una presión de carga del reactor de 1100 kPa \pm DS.....	73
Cuadro 7. 7. Resultados de la primera fase de reacciones para la obtención de ácido láctico utilizando los catalizadores sin reducir a una presión de 100 kPa \pm DS.....	74
Cuadro 7. 8. Resultados de la segunda fase de reacciones para la obtención de ácido láctico \pm DS.....	79

Cuadro 7. 9. Resumen del catalizador que obtuvo el mejor rendimiento de ácido láctico para la primera y segunda fase de reacciones.....	82
Cuadro 7. 10. Determinación de la concentración elemental de Al, Cu, Mg en los licores de reacción.	87
Cuadro 7. 11. Resultados de la extracción líquido-líquido para la purificación del ácido láctico obtenidos mediante HPLC.....	90
Cuadro 7. 12. Resultados del análisis ¹³ CRMN realizado al ácido láctico obtenido.....	91
Cuadro A. 1. Valores de concentración obtenidos en los análisis EDX para la alúmina obtenida de los lodos residuales para distintas zonas de la muestra de alúmina.....	109
Cuadro A. 2. Valores de concentración obtenidos en los análisis EDX para el catalizador de MgO utilizado a una presión de carga del reactor de 1100 kPa.....	109
Cuadro A. 3. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para las alúminas y el blanco.	110
Cuadro A. 4. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.	110
Cuadro A. 5. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.	111
Cuadro A. 6. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para los catalizadores de la primera fase utilizados sin reducir a una presión de 100 kPa.	111
Cuadro A. 7. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para la segunda fase de reacciones.	112
Cuadro A. 8. Área de hidrógeno obtenida para las reacciones con el catalizador de 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ obtenidas con el TCD del cromatógrafo de gases.	112
Cuadro A. 9. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de la purificación del ácido láctico obtenidas mediante el equipo de HPLC.....	112
Cuadro A. 10. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del ácido láctico.....	112
Cuadro A. 11. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del glicerol.....	113
Cuadro A. 12. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del pirivaldehído.	114
Cuadro A. 13. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del propilenglicol.....	114
Cuadro A. 14. Área de hidrógeno obtenida para la curva de calibración.....	115
Cuadro B. 1. Concentraciones y conversión de glicerol calculadas para las alúminas y el blanco.	117
Cuadro B. 2. Concentraciones de los productos calculadas para las alúminas y el blanco.....	118
Cuadro B. 3. Rendimiento de ácido láctico y selectividades de los productos calculadas para las alúminas y el blanco.	118

Cuadro B. 4. Concentraciones y conversión de glicerol calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.	119
Cuadro B. 5. Concentraciones de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.	119
Cuadro B. 6. Selectividades de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.	120
Cuadro B. 7. Concentraciones y conversión de glicerol calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.	120
Cuadro B. 8. Concentraciones de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.	121
Cuadro B. 9. Selectividades de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.	121
Cuadro B. 10. Concentraciones de los diferentes compuestos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados sin reducir a una presión de 100 kPa.	122
Cuadro B. 11. Concentraciones de glicerol calculadas para la segunda fase de reacciones.	122
Cuadro B. 12. Concentraciones de los productos calculadas para la segunda fase de reacciones. .	123
Cuadro B. 13. Selectividades de los productos calculadas para la segunda fase de reacciones.	123
Cuadro B. 14. Concentraciones de los productos calculadas para la purificación del ácido láctico.	123
Cuadro B. 15. Cálculo de la curva de calibración de ácido láctico.	123
Cuadro B. 16. Cálculo de la curva de calibración de glicerol.	124
Cuadro B. 17. Cálculo de la curva de calibración de piruvaldehído.	124
Cuadro B. 18. Cálculo de la curva de calibración de propilenglicol.	124
Cuadro B. 19. Cálculo de la curva de calibración de hidrógeno.	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 2. 1. Procesamiento y tratamiento del aluminio.....	5
Figura 2. 2. Transiciones térmicas de las alúminas.....	8
Figura 2. 3. Condiciones de temperatura y pH que favorecieron la formación de boehmita amorfa	10
Figura 3. 1. Mecanismos para la conversión de glicerol a ácido láctico catalizados por	13
Figura 6. 1. Escoria de aluminio obtenida de la empresa Mofusa.....	30
Figura 6. 2. Lodo residual obtenido de la empresa Extralum, S.A.....	31
Figura 6. 3. Obtención de alúmina a partir de escoria de aluminio: a) escoria sin tratar, b) reacción con NaOH con temperatura controlada en capilla, c) precipitado obtenido con HCl y d) precipitado calcinado a 750 °C.....	32
Figura 6. 4. Obtención de alúmina a partir de lodos residuales: a) lodos sin tratar, b) lodos secos y c) lodos tamizados y calcinados a 750 °C.	33
Figura 6. 5. Preparación de catalizadores: a) mezcla de soportes con agitación, b) filtración de soportes y c) impregnación de soportes con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	34
Figura 6. 6. Reducción de catalizadores: a) sistema de reducción de catalizador y b) equipo para formación de pastilla.	35
Figura 6. 7. Sistema de reactor con controlador de calentamiento para las reacciones: a) condiciones de reacción en el controlador y b) reactor cargado en la plantilla de calentamiento.	36
Figura 6. 8. Equipo utilizado para el análisis cromatográfico de muestras líquidas	37
Figura 6. 9. Fotografía del cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014	38
Figura 6. 10. Formación de vacío en el vial para la inyección de la muestra gaseosa.	39
Figura 6. 11. Equipo utilizado para los análisis de difracción de rayos X.	40
Figura 6. 12. Preparación de la muestra para el análisis semicuantitativo XRF realizado en el INII.	41
Figura 6. 13. Fotografía del espectrómetro S8 TIGER tomado de la página web de Bruker	41
Figura 6. 14. Equipo utilizado para el análisis de Fisisorción de N_2	42
Figura 6. 15. Equipos utilizados para los análisis SEM y EDX, a) para recubrir las muestras con oro, b) la muestra recubierta (izquierda) y sin cubrir (derecha) colocada en la base y c) la base colocada en el equipo.	43
Figura 6. 16. Equipo utilizado para el análisis SEM.	43
Figura 6. 17. Proceso de purificación del ácido láctico obtenido en la reacción, a) disminución del pH, b) extracción con acetato de etilo y c) eliminación del disolvente en rotavapor.	45

Figura 6. 18. Fotografía del equipo de RMN Bruker Ascend 600 tomado de Bruker	46
Figura 6. 19. Fotografía del analizador termogravimétrico SDT 650 tomado de la página de TA Instruments	47
Figura 6. 20. Fotografía del espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 tomado de Thermo Scientific.....	47
Figura 7. 1. Resultados XRD para los lodos residuales de Extralum a) sin calcinar, b) calcinados a 700 °C y c) calcinados a 750 °C.....	50
Figura 7. 2. Proceso de eliminación de piezas más duras de la escoria de aluminio.....	51
Figura 7. 3. Resultados XRD para la escoria de aluminio luego de ser molida.	52
Figura 7. 4. Resultados XRD para el precipitado obtenido de la escoria de aluminio calcinado a 750°C.....	54
Figura 7. 5. Formación del precipitado de aluminio luego de la reacción de la escoria de aluminio con el hidróxido de sodio.	56
Figura 7. 6. Isoterma de adsorción-desorción con N ₂ para la alúmina obtenida de los lodos residuales.	58
Figura 7. 7. Distribución de tamaño de poro para la alúmina obtenida de los lodos residuales.....	59
Figura 7. 8. Análisis SEM de la alúmina obtenida de los lodos residuales.	59
Figura 7. 9. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃	61
Figura 7. 10. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/CaO-Al ₂ O ₃	62
Figura 7. 11. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	63
Figura 7. 12. Análisis SEM y EDX de los catalizadores de la primera fase frescos: a) 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ , b) 10%Cu/CaO-Al ₂ O ₃ y 10%Cu/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	64
Figura 7. 13. Comportamiento de la presión con la temperatura para el reactor de alta presión	66
Figura 7. 14. Valores de presión y temperatura medidos para las reacciones de la primera fase, a) con una presión de carga de 100 kPa y b) con una presión de carga de 1100 kPa.....	76
Figura 7. 15. Comparación de valores de presión y temperatura medidos para las reacciones con los catalizadores de 10%Cu/CaO-Al ₂ O ₃ , 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ , y el cuarto catalizador de 10%Cu/MgO-CaO-Al ₂ O ₃ con una presión de carga de 100 kPa.....	80
Figura 7. 16. Comparación de valores de presión y temperatura medidos para las reacciones con los catalizadores de 10%Cu/CaO-Al ₂ O ₃ , 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ , y el cuarto catalizador de 10%Cu/MgO-CaO-Al ₂ O ₃ con una presión de carga de 1100 kPa.....	80
Figura 7. 17. Licor de reacción de la prueba utilizando el glicerol purificado de la empresa Recope.	81

Figura 7. 18. Comparación de valores de presión y temperatura medidos para las reacciones con el catalizador de 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ utilizando el glicerol purificado y el glicerol comprado a 1100 kPa.	82
Figura 7. 19. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ luego de ser utilizado con una presión de carga del reactor de 1100 kPa.	83
Figura 7. 20. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/CaO-Al ₂ O ₃ luego de ser utilizado con una presión de carga del reactor de 1100 kPa.	84
Figura 7. 21. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ luego de ser utilizado con una presión de carga del reactor de 1100 kPa.	84
Figura 7. 22. Análisis SEM-EDX del catalizador 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ usado a una presión de carga del reactor de 1100 kPa, a) con 300 aumentos y b) con 5000 aumentos.	86
Figura 7. 23. Disoluciones luego de acidificadas para el análisis ICP-OES.	88
Figura 7. 24. Análisis ¹ HMRN para el ácido láctico obtenido.	92
Figura 7. 25. Análisis ¹³ CRMN para el ácido láctico obtenido.	93
Figura 7. 26. Análisis de espectroscopía infrarroja para el ácido láctico obtenido.	94
Figura 7. 27. Análisis termogravimétrico para el ácido láctico a) patrón y b) obtenido.	95
Figura A. 1. Curva de calibración del ácido láctico con una concentración a) baja y b) alta.	113
Figura A. 2. Curva de calibración del glicerol con una concentración a) baja y b) alta.	113
Figura A. 3. Curva de calibración del piruvaldehído.	114
Figura A. 4. Curva de calibración del propilenglicol.	115
Figura A. 5. Curva de calibración del Hidrógeno.	115
Figura E. 1. Curva para el método multipunto en el análisis BET de la alúmina obtenida de los lodos residuales.	141
Figura F. 1. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para las pruebas previas realizadas con las alúminas obtenidas de: a) lodos residuales, b) escoria de aluminio, c) mezcla 50 % en masa de ambas y d) lodos residuales a una presión de carga de 1100 kPa.	143
Figura F. 2. Pruebas para identificar la sustancia asociada al tiempo de retención en el HPLC en 7 min: a) disolución de ácido fosfórico con fase móvil, b) mínima cantidad de licor de reacción diluido en fase móvil y c) muestra neutralizada con HCl.	145
Figura F. 3. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para la primera fase de reacciones utilizando una presión de carga del reactor de 100 kPa: a) con 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ , b) con 10%Cu/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ , c) con 10%Cu/CaO-Al ₂ O ₃ y d) sin uso de catalizador (blanco).	146
Figura F. 4. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para la primera fase de reacciones utilizando una presión de carga del reactor de 1100 kPa: a) con 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ , b) con 10%Cu/CaO -Al ₂ O ₃ y c) con 10%Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	147

Figura F. 5. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para las pruebas hechas utilizando los catalizadores sin reducir a 100 kPa: a) con 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ , b) con 10%Cu/CaO -Al ₂ O ₃ y c) con 10%Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	148
Figura F. 6. Valores de presión y temperatura para las pruebas hechas con las alúminas	149
Figura F. 7. Valores de presión y temperatura para las pruebas hechas con los catalizadores sin reducir	149
Figura F. 8. Cromatogramas obtenidos por GC en el TCD para las reacciones: a) con 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con presión de carga de 1100 kPa y b) con 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con presión de carga de 100 kPa	150
Figura F. 9. Cromatogramas obtenidos por GC en el FID para las reacciones: a) con 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con presión de carga de 1100 kPa y b) con 10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con presión de carga de 100 kPa	151
Figura F. 10. Cromatogramas obtenidos por GC para el aire: a) del TCD y b) del FID.....	152
Figura F. 11. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para la segunda fase de reacciones: a) con 10%Cu/MgO-CaO-Al ₂ O ₃ con presión de carga de 100 kPa, b) con 10%Cu/MgO-CaO-Al ₂ O ₃ con presión de carga de 1100 kPa y c) con el glicerol purificado de Recope.	153

1 INTRODUCCIÓN

Una de las alternativas más prometedoras para sustituir al petróleo es el biodiesel, el cual se produce cada vez más en el mundo. El incremento de esta producción ha llevado consigo a un aumento en la generación de uno de sus subproductos: el glicerol (GLI). Este tiene una gran variedad de usos; sin embargo, éstos son insuficientes para la cantidad de glicerol que se genera, y por lo tanto, el mercado no se encuentra en la capacidad de absorber la cantidad que se produce. Se estima que el valor del glicerol ha disminuido desde 30 a 32 centavos por litro en el 2006 a 18-20 centavos por litro en el 2018 (Km & Amjad, 2022). Es por esto que es necesario buscar nuevas alternativas para su aprovechamiento, una labor que recae en el ámbito de la Ingeniería Química.

Al mismo tiempo que el glicerol se está produciendo en gran cantidad, se estima que la industria del aluminio genera más de 50 millones de toneladas de desechos al año en el mundo (Gomes & Ramaswamy, 2022). Por su parte, en Costa Rica también se presenta este problema, ya que empresas que trabajan en esta industria también generan estos desechos. Dos ejemplos son la empresa Extralum, que produce alrededor de 80 a 120 toneladas de lodos por mes (Monge Montero, 2014) y la empresa Alunasa, que produce 20 toneladas al mes (CVG Alunasa, 2015) de subproductos del horno de fundición. Este tipo de desechos son altamente contaminantes y peligrosos, ya que contienen especies químicas, como metales pesados y nitruro de aluminio, que pueden ser lixiviadas al suelo al entrar en contacto con el agua y alterar las condiciones del suelo como la disminución del pH (Shinzato & Hypolito, 2016).

En las últimas décadas se ha propuesto el uso del glicerol para su transformación en productos químicos de valor agregado. Uno de ellos es el ácido láctico (AL), un producto de interés, ya que con el mismo se pueden generar una gran variedad de materias primas en la industria química. Algunos ejemplos de éste son el ácido pirúvico, ácido acrílico, lactatos de alquilo, 1,2- propanodiol, 2,3-pentanodiona, anilina y ácido poliláctico. Este último tiene el potencial de convertirse en un posible sustituto de los plásticos generados a partir del petróleo, ya que tiene propiedades biocompatibles y es biodegradable (Li et al., 2019). Por último, el ácido láctico también tiene aplicaciones en la industria alimentaria, textil y cosmética, y es utilizado como regulador de pH y preservante (Razali & Abdullah, 2017).

Para la producción de ácido láctico a partir de glicerol mediante catálisis heterogénea, es necesario el uso de un catalizador, el cual es posible elaborar a partir de materiales porosos que puedan servir como soporte. Un ejemplo de este tipo de material es la alúmina. Debido a que los desechos de la industria del aluminio contienen altos niveles de óxidos de aluminio, se propone su uso para generar dichos soportes ya que estos subproductos terminan siendo desechados incluso cuando aún tienen un alto contenido de material aprovechable como lo es el óxido de aluminio. Con este proyecto se pretende aportar a la solución de las dos problemáticas anteriormente mencionadas, por medio del aprovechamiento de los residuos que de otra manera tendrían que ser descartados.

Por estas razones, en el presente proyecto se tiene como objetivo principal producir ácido láctico por medio de la reacción de glicerol en fase líquida sobre un catalizador elaborado a partir de residuos de la industria del aluminio para el aprovechamiento de los residuos. Esto se hará por medio de la preparación de alúmina a partir de residuos de la industria del aluminio de empresas en Costa Rica. La alúmina se utilizará para elaborar distintos catalizadores y con ellos se determinará el rendimiento obtenido de ácido láctico. El catalizador que dé los mejores resultados se caracterizará mediante técnicas SEM, EDX y XRD y el ácido láctico obtenido será purificado y caracterizado mediante TGA, IR y resonancia magnética nuclear.

2 OBTENCIÓN DE ALÚMINA DE RESIDUOS DE ALUMINIO

2.1 Producción de Aluminio

La producción del aluminio consiste en dos procesos: la obtención de alúmina (comúnmente por el proceso Bayer) y el consiguiente proceso de reducción de la misma (comúnmente por el proceso Hall-Heroult). La alúmina es un polvo cristalino de color blanco que se puede obtener por tres métodos distintos, de minerales como la bauxita (específicamente $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{AlO}(\text{OH})$) y la alunita, por el tratamiento de arcillas con ácidos, y por la electrólisis del cloruro de aluminio (Speight, 2002).

El proceso Bayer comienza con la molienda de bauxita para aumentar su área superficial, de manera que aún se mantenga fácil de sedimentar. Posteriormente, se pasa a un proceso de digestión, en donde se agrega NaOH a una temperatura superior a los $100\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez terminada la digestión, se procede a filtrar y separar el licor de la parte insoluble, comúnmente llamada como barro rojo (hasta 2 ton del mismo por ton de alúmina producida). Si se da la purificación del licor, también se genera sulfato de sodio (“salt cake”) (Cheremisinoff et al., 2008). El licor libre de barro rojo se pasa a sedimentadores agitados, en donde se agregan núcleos de trihidróxido de aluminio previamente cristalizado para comenzar el proceso de cristalización a una temperatura de alrededor de $(75 - 55)\text{ }^\circ\text{C}$. Los cristales seleccionados pasan a un proceso de calcinación, en donde se deshidratan para producir la alúmina (Schmitz, 2014). Luego, en el proceso de Hall-Heroult, la alúmina se disuelve en un baño de hexafluoroaluminato de sodio (Na_3AlF_6), que actúa como electrolito en el proceso de reducción electrolítica que sufre la alúmina para descomponerse en aluminio líquido y oxígeno a temperaturas superiores a $950\text{ }^\circ\text{C}$ (Singh, 2011).

Por otro lado, el aluminio también se puede obtener a partir de materiales reciclados. Esto se hace por medio de su fundición en hornos que pueden ser de tipo rotatorios o de reverbero, los cuales presentan una cobertura de sal para evitar la oxidación. Esta cobertura es eliminada periódicamente, proceso que genera escoria de sal (Tsakiridis, 2012). El aluminio obtenido de materiales reciclados se suele llamar aluminio secundario, mientras que el que se obtiene de la bauxita se denomina como primario (Cheremisinoff et al., 2008).

2.2 Desechos de la industria del aluminio

2.2.1 Escoria de aluminio

Debido a la naturaleza del proceso, la fabricación de aluminio genera desechos denominados como escoria de aluminio, que se producen cuando el aluminio derretido entra en contacto con la atmósfera y se oxida en su superficie (Meshram & Singh, 2018), creando una capa que es posteriormente desechada. Estos desechos se clasifican según su procedencia y por consiguiente de acuerdo a su contenido metálico. En el Cuadro 2.1 se presenta dicha clasificación.

Cuadro 2. 1. Clasificación de la escoria de aluminio (Meshram & Singh, 2018).

Clasificación	Proceso de procedencia	% Aluminio Metálico	% Óxido de aluminio
Escoria blanca	Fundidores primarios	15-80	20-85
Escoria negra	Fundidores secundarios	7-50	30-50
Escorias salinas	Residuos generados con bajo contenido de aluminio metálico	3-10	20-60

Para determinar el contenido de aluminio en la escoria, se pesa la misma, se disuelve en una disolución de 6 N de ácido clorhídrico (HCl) y luego de 2 h se filtra al vacío y se pesa el residuo restante. La diferencia entre el peso medido antes y después de la disolución corresponde al contenido libre de aluminio (Meshram & Singh, 2018). Por otro lado, además de contener óxido de aluminio y aluminio metálico, la escoria de aluminio también puede presentar aluminato de magnesio ($MgAlO_4$), óxido de magnesio (MgO), dióxido de silicio (SiO_2) y trazas de carburos y nitruros de aluminio, en el Cuadro 2.2 se muestra un análisis de la composición química de la escoria de aluminio proveniente de un productor domestico de escoria.

Cuadro 2. 2. Composición química de la escoria de aluminio (Das et al., 2007).

Compuesto/Elemento	Fracción másica, <i>m</i> /(%)
Al_2O_3	64,8
CaO	0,93
SiO_2	4,0
Fe_2O_3	1,5
MgO	3,2
Na_2O	2,75
K_2O	0,51
Cl	3,9
C	1,25
S	0,22

La composición presentada en el Cuadro 2.2 ejemplifica los compuestos que se podrían presentar en el residuo; sin embargo, ésta va a depender de la naturaleza del proceso, como por ejemplo si en el horno de fundición se trabaja con otros metales. Un ejemplo de esto es que los residuos pueden presentar un alto contenido de hierro, lo cual puede dificultar su procesamiento de molienda, como lo fue en el caso del trabajo final de graduación de Garro Espinoza (2018). Por último, para el procesamiento y tratamiento de estos desechos, se lleva a cabo el procedimiento resumido por Meshram & Singh (2018) presentado en la Figura 2.1.

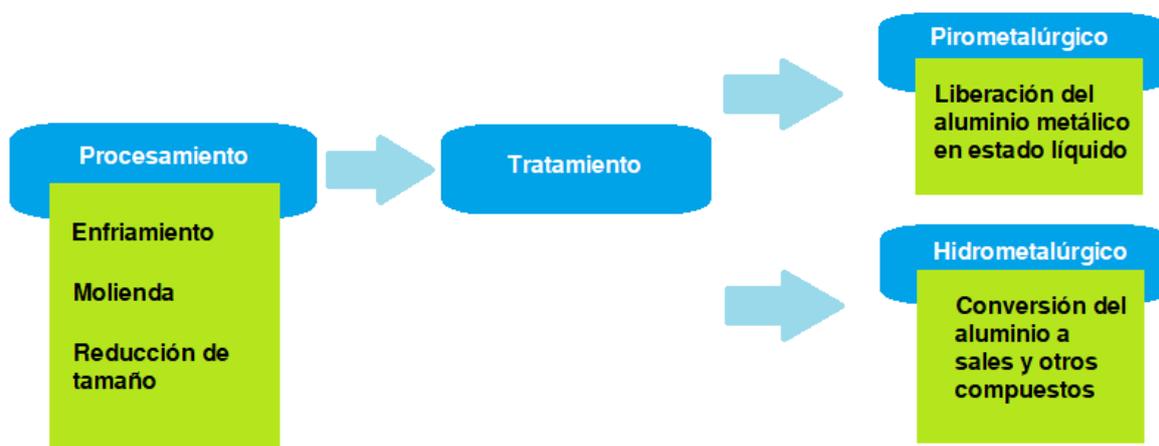


Figura 2. 1. Procesamiento y tratamiento del aluminio (Adaptado de Meshram & Singh, 2018).

Se prefiere el uso de las técnicas pirometalúrgicas, ya que éstas generan una mayor recuperación de aluminio; sin embargo, cuando el contenido de aluminio en el residuo es bajo, se prefieren los métodos hidrometalúrgicos (Meshram & Singh, 2018).

2.2.2 Lodos residuales

Para el presente proyecto se cuenta con un residuo cuyo origen se encuentra en la neutralización de aguas provenientes de los procesos de anodizado y decapado en el procesamiento de piezas de aluminio. El proceso de anodizado consiste en crear una capa decorativa y protectora de óxido de aluminio sobre la pieza, al hacer pasar una corriente a través de un electrolito

(usualmente una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 15 % - 20 %) en donde el aluminio funciona como ánodo (Carranza & Montero Villalobos, 2002). Luego, el proceso de decapado es un enjuague alcalino que se hace a las piezas para eliminar suciedad en su superficie, en donde parte del aluminio se disuelve en el medio básico (Vargas Camareno & Montero Villalobos, 2006). La mezcla de las aguas básicas provenientes del decapado y de las ácidas provenientes del anodizado da como resultado la formación del lodo residual.

Este residuo presenta un contenido de humedad del 70 % - 80 % y luego de ser secado presenta un 94,5 % de óxidos de aluminio hidratados en las especies bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$ y boehmita $\text{AlO}(\text{OH})$, de acuerdo con el análisis de González Angulo (2005). En esta investigación también se encontró que con un aumento en la temperatura se obtiene un grado mayor de cristalinidad del material y que a los 700 °C se da la transformación de los óxidos hidratados de aluminio en γ -alúmina y β -alúmina, mientras que a 850 °C aparece la fase de corindón, y las anteriores desaparecen.

2.3 Formas de aprovechamiento de los residuos de la industria del aluminio

Para un manejo sostenible de los recursos, así como el máximo aprovechamiento económico de los mismos, se ha buscado maneras alternativas de utilizar los residuos que no contengan aluminio metálico (“salt cake”). Se ha encontrado maneras de utilizarlos en trabajos civiles, como relleno inerte en construcciones y pavimentos; en la industria química para producir óxido de aluminio hidratado y sales de aluminio, como carga inerte en polímeros; en la industria metalúrgica; como fertilizante y tierra artificial y como lana mineral (Tsakiridis, 2012).

Una oportunidad para utilizar estos residuos recae en aprovechar el hecho de que algunos de estos aún contienen altos niveles de óxidos de aluminio y otros compuestos, por lo cual tienen la posibilidad de utilizarse para generar soportes para catalizador. En el Cuadro 2.3 se hace un resumen de trabajos realizados hasta el momento donde se utilizan residuos de la industria del aluminio para dicho propósito.

Cuadro 2. 3. Utilización de residuos de la industria del aluminio para la producción de soportes para catalizadores.

Autor	Uso
Mahinroosta & Allahverdi, (2018)	Escoria negra de aluminio para crear alúmina activada de alta cristalinidad en forma de nanopolvo, por medio de 5 etapas de lixiviación con HCl, precipitación y calcinación.
Mahinroosta, Allahverdi, Dong, & Bassim (2019)	Escoria negra de aluminio para sintetizar una alúmina mesoporosa por medio de lixiviación a 85 °C y presión atmosférica, co-precipitación, separación por disolución selectiva, re-precipitación, envejecimiento y calcinación a 600 °C por 2 h
Das et al. (2007)	Escoria de una planta doméstica para obtener η -alúmina por medio del lavado de la escoria, posterior lixiviación con H ₂ SO ₄ a 90 °C, remoción del hierro, y precipitación del hidróxido de aluminio con una solución acuosa al 10 % de amoníaco para una posterior calcinación a 900 °C.
Sayehi, Tounsi, Garbarino, Riani, & Busca (2020)	Presenta un resumen de fuentes residuales en donde se puede encontrar sílice y aluminio, así como métodos para elaborar sílices amorfas, alúminas, sílice-alúminas amorfas y zeolitas para utilizarse como catalizador y adsorbentes.
El-Katatny, Halawy, Mohamed, & Zaki (2003)	Se utilizaron 3 métodos distintos para obtener alúmina de relaves de escoria de aluminio y bauxita.

Adicionalmente, en el trabajo final de graduación de Garro Espinoza (2018) se utilizó escoria blanca de la industria de papel aluminio para crear un soporte de alúmina por medio del proceso Bayer modificado. También, en el trabajo final de graduación de Saborío González (2013) y de Quesada Román (2018) en la Escuela de Química, se utilizaron desechos del proceso de anodizado del aluminio para sintetizar alúmina, por medio de tratamientos mecánicos y de calcinación.

En el presente proyecto se pretende seguir este mismo enfoque y utilizar los residuos obtenidos para la obtención de γ -alúmina. Para la obtención específica de esta fase es necesario conocer la ruta de calcinación y los óxidos de aluminio con los cuales se comienza el proceso. Para esto, se requiere un conocimiento efectivo del proceso Bayer, en el cual se obtiene alúmina a partir de aluminio elemental.

2.4 Obtención de alúmina en fase gamma

Las alúminas son un grupo de óxidos que incluyen hidratos de alúmina, como la gibbsita, bayerita, norstrandita (trihidratos cristalizados), boehmita, diaspora (monohidratos); alúminas de transición y alúmina α (Marcilly, 2006). Suelen prepararse por medio de precipitación controlada con soluciones acuosas de sales inorgánicas de aluminio y un álcali, lo que les da gran porosidad y presencia de impurezas, o por rutas sol-gel formando alcóxidos de aluminio y su posterior hidrólisis, lo que les da un alto grado de pureza (Joshi & Ranade, 2016).

Las alúminas de transición se pueden obtener a partir de los hidratos de alúmina por medio de tratamiento térmico, como se muestra en el diagrama de la Figura 2.2. La fase gamma de la alúmina se obtiene por la calcinación de la boehmita. Esta última consiste en un espectro de productos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n puede ser de 1 a 2, en donde existen distintos tipos con un orden descendiente de n , como boehmita gelatinosa, pseudoboehmita, boehmita microcristalina, boehmita cristalina y boehmita cristalizada en grandes cristales romboédricos (Marcilly, 2006). Las características de la γ -alúmina obtenida van a depender del tipo de boehmita inicial.

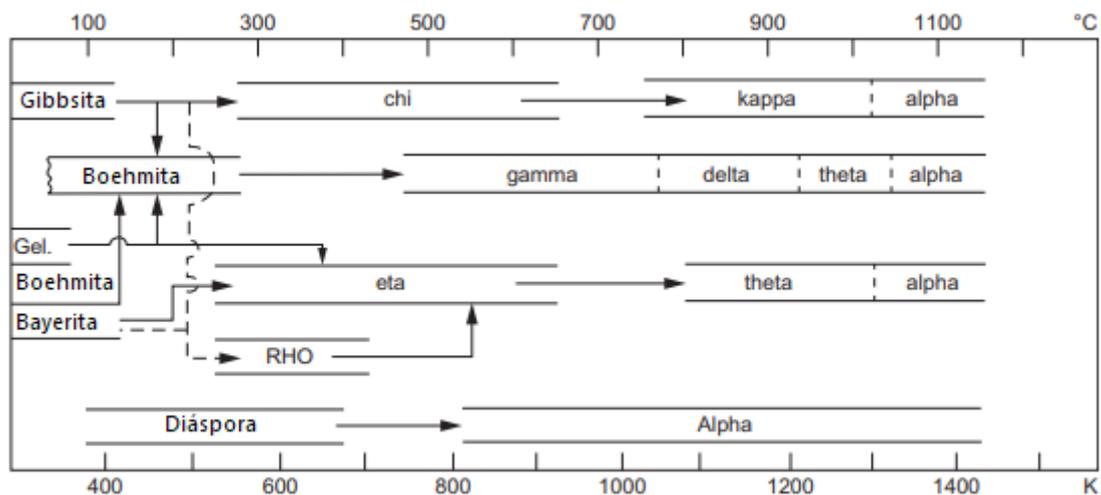


Figura 2. 2. Transiciones térmicas de las alúminas (Joshi & Ranade, 2016).

La obtención de la alúmina en fase gamma va a depender entonces de las condiciones a las cuales se dé el proceso de extracción de aluminio de la escoria, en busca de obtener la precipitación de boehmita para así poder realizar un proceso de calcinación en donde se dé la

formación de la fase gamma buscada. Algunas condiciones utilizadas en investigaciones anteriores se resumen en el Cuadro 2.4.

Cuadro 2. 4. Condiciones empleadas en investigaciones anteriores para la obtención de alúmina fase gamma a partir de escoria de aluminio.

Condición	Mahinroosta & Allahverdi (2021)	He et al. (2021)
Temperatura de lixiviación, $T/(^{\circ}\text{C})$	Disolución en 5 M HCl a 85 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h	60 $^{\circ}\text{C}$ por 40 min
pH lixiviación	9,5 \pm 0,5	8,0-9,0
pH precipitación	8,0 \pm 0,5	8,0-9,0
Temperatura de secado, $T/(^{\circ}\text{C})$	220 $^{\circ}\text{C}$ por 5 h	105 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura de calcinación, $T/(^{\circ}\text{C})$	550 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h	(1) 1000 $^{\circ}\text{C}$ luego del tratamiento previo y (2) 900 $^{\circ}\text{C}$ luego del lixiviado

Como tratamiento previo, Mahinroosta & Allahverdi (2021) utilizaron un lavado con agua a 95 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min. He et al. (2021) por su parte, realizaron dos lavados, uno con agua a (80-85) $^{\circ}\text{C}$ y otro con 5,0 % m H_2SO_4 y se hizo una adición de CaO. Además, en esta última investigación se agregó CaSO_4 y CO_2 luego de la lixiviación y se utilizó una razón molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,4 y una proporción líquido/sólido de 25/1.

En lo que respecta a la obtención de boehmita a partir del proceso Bayer, se han hecho distintas investigaciones al respecto. Se sabe que la secuencia polimórfica del hidróxido de aluminio precipitado a partir de soluciones acidas de Al^{+3} o solución de aluminato alcalino diluido forma la siguiente secuencia: boehmita \rightarrow bayerita \rightarrow gibbsita (Li et al., 2011).

Se ha observado que la precipitación de boehmita depende en su mayoría de la alcalinidad de la solución y de la temperatura. A temperaturas más altas, se favorece la formación de boehmita con una mayor relación de alúmina/cáustica, mientras que a temperatura más baja se favorece con una menor relación de alúmina/cáustica (Dash et al., 2009). En general, los soportes de alúmina se precipitan a un pH alrededor de 8 para obtener pseudoboehmita con volumen de poro moderado y diámetro de poro unimodal (Ancheyta, 2016). Pnias & Krestou (2007) reportan que se ha logrado la precipitación de boehmita a 70 $^{\circ}\text{C}$ con una concentración de NaOH de 65 g/L. También obtuvo en su investigación que a un pH de entre 8 y 11 y temperaturas de entre (70 – 90) $^{\circ}\text{C}$, se precipitó una mezcla de bayerita cristalina y boehmita

amorfa, que posteriormente se transformó hacia gibbsita luego de un envejecimiento de dos horas, exceptuando a 90 °C donde la boehmita se mantuvo. La gráfica que obtuvo para las condiciones favorables para la formación de boehmita amorfa se muestra en la Figura 2.3.

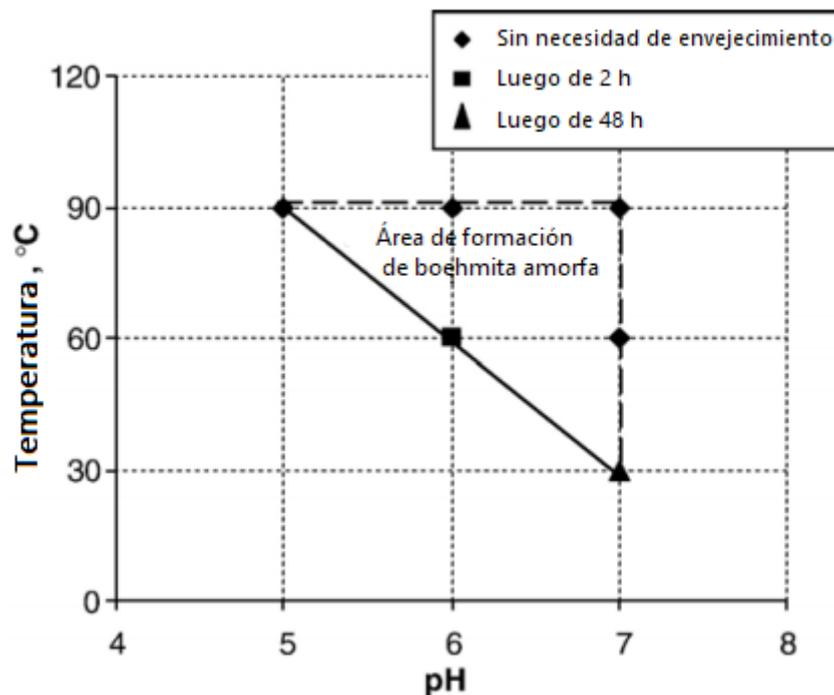


Figura 2. 3. Condiciones de temperatura y pH que favorecieron la formación de boehmita amorfa (Panias & Krestou, 2007)

Bajo esta línea, se ha encontrado que a temperaturas bajas y con exceso de agua normalmente no se obtiene boehmita, sino que los oxihidroxidos se vuelven termodinámicamente más estables que los trihidróxidos a temperaturas mayores a 80 °C (Sayehi et al., 2020). Según la investigación de Wang, Yang, Zhang, Guo, & Zhang (2010), la energía de activación de la precipitación de boehmita es mayor que la de gibbsita, por lo cual una temperatura más alta favorece la reacción de formación de la misma.

La obtención de boehmita se vuelve importante en el proceso de obtención de alúmina en el presente proyecto, ya que se espera que los lodos residuales presenten dicha fase. Al obtener una fase boehmita en el precipitado a partir de la escoria de aluminio, se puede utilizar la misma temperatura de calcinación.

3 OBTENCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DE GLICEROL

3.1 Glicerol

El glicerol, también conocido como glicerina, de fórmula química $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, es un alcohol trihídrico, en forma de líquido higroscópico viscoso claro con un sabor dulce (Daintith & Martin, 2010). Comúnmente se utiliza la palabra glicerol para identificar la sustancia pura, y la palabra glicerina hace referencia a los productos comerciales que consisten de una solución de glicerol en agua, generalmente superior al 95 %. Esta sustancia puede obtenerse por medio de la saponificación de grasas y como un subproducto del proceso de transesterificación en la producción de biodiesel. Actualmente, el glicerol forma una de las limitantes para el desarrollo de este combustible, ya que su generación como subproducto tiene una razón en volumen de 10:1, en otras palabras, por cada 10 m³ de biodiesel se producirá 1 m³ de glicerol crudo, el cual consiste en una solución al 70 % - 80 % de glicerol en mezcla con agua, catalizadores, ácidos grasos y sales disueltas (Monteiro et al., 2018). Por estas razones, se ha generado una sobreproducción de glicerol en el mundo que debe aprovecharse en la producción de productos químicos de interés.

El glicerol puede utilizarse como humectante y solvente en distintos alimentos, en pasta de dientes, cosméticos, maquillaje, aditivos, adhesivos, pintura e incluso en suplemento de comida para animales y agentes termoreguladores y osmoreguladores; sin embargo, su purificación consiste en una de las mayores limitantes para su aprovechamiento como subproducto de la producción de biodiesel, ya que las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética requieren de un glicerol con alto grado de pureza (Monteiro et al., 2018). El glicerol presenta la ventaja de poseer tres grupos funcionales hidroxilo, lo que le da la posibilidad de generar químicos de valor agregado por medio de transformación catalítica selectiva (Razali & Abdullah, 2017). En el presente proyecto se investigará sobre la producción de ácido láctico a partir de glicerol en fase líquida.

3.2 Ácido Láctico

El ácido 2-hidroxiopropanoico, mejor conocido como ácido láctico, es un líquido claro, almibarado, sin olor e higroscópico, de fórmula química $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ y de sabor agrio (Daintith & Martin, 2010) que presenta dos estereoisómeros ópticamente activos, el D (-)

láctico y el L (+) láctico (Razali & Abdullah, 2017). Puede obtenerse por medio de dos rutas: químicamente o por fermentación microbiana (Ghaffar et al., 2014). La ruta más utilizada en la actualidad es la fermentación microbiana, ya que por medio de ésta se puede obtener ácido láctico puro, mientras que por rutas químicas se obtiene la mezcla racémica. Sin embargo, este proceso genera una gran cantidad de sales residuales no deseadas debido a la adición de bases para la regulación del pH durante el proceso de fermentación y la posterior adición de ácido sulfúrico para la acidificación del lactato (Li et al., 2019); así como también presenta una baja productividad y capacidad de escalamiento (Razali & Abdullah, 2017). Es por lo anterior que en el presente proyecto se hace un enfoque a su obtención por medio de rutas químicas, específicamente a partir de glicerol.

3.3 Reacciones de conversión de glicerol hacia ácido láctico

El glicerol contiene la misma cantidad de átomos de carbono que el ácido láctico, por lo cual su conversión a dicha sustancia consiste principalmente en la deshidrogenación de glicerol a gliceraldehído, la deshidratación de gliceraldehído a piruvaldehído (PA) y la subsiguiente reacción de cannizzaro intramolecular de piruvaldehído a ácido láctico (Li et al., 2019). Algunos autores también mencionan la formación de 2-hidroxiacetaldehído antes de la deshidratación a piruvaldehído (Moreira et al., 2016; Xiu et al., 2020).

La obtención de ácido láctico a partir de glicerol por rutas químicas se puede dar por medio de distintos métodos, como oxidación, hidrogenación y conversión hidrotérmica. De acuerdo con Xiu et al. (2020), los primeros dos métodos pueden generar subproductos indeseados, en específico la oxidación produce ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartrónico y ácido acético, y la hidrogenación puede promover la formación de propilenglicol (PG). Por otro lado, la conversión hidrotérmica, al no utilizar agentes donadores de oxígeno o receptores de hidrógeno, presenta la ventaja de no generar desechos orgánicos.

Las distintas rutas que sigue el glicerol para la obtención de ácido láctico van a depender de las condiciones del medio y del catalizador que se esté utilizando. Independientemente de la ruta, la deshidrogenación de glicerol a gliceraldehído es el paso determinante de la reacción, el cual determina la velocidad de la reacción. Este paso se ve promovido por álcalis y es en donde entra en juego el metal del catalizador (Li et al., 2019; Yang et al., 2016; Yin et al., 2016). En

la Figura 3.1 se muestran los mecanismos para las reacciones de obtención de ácido láctico a partir de glicerol.

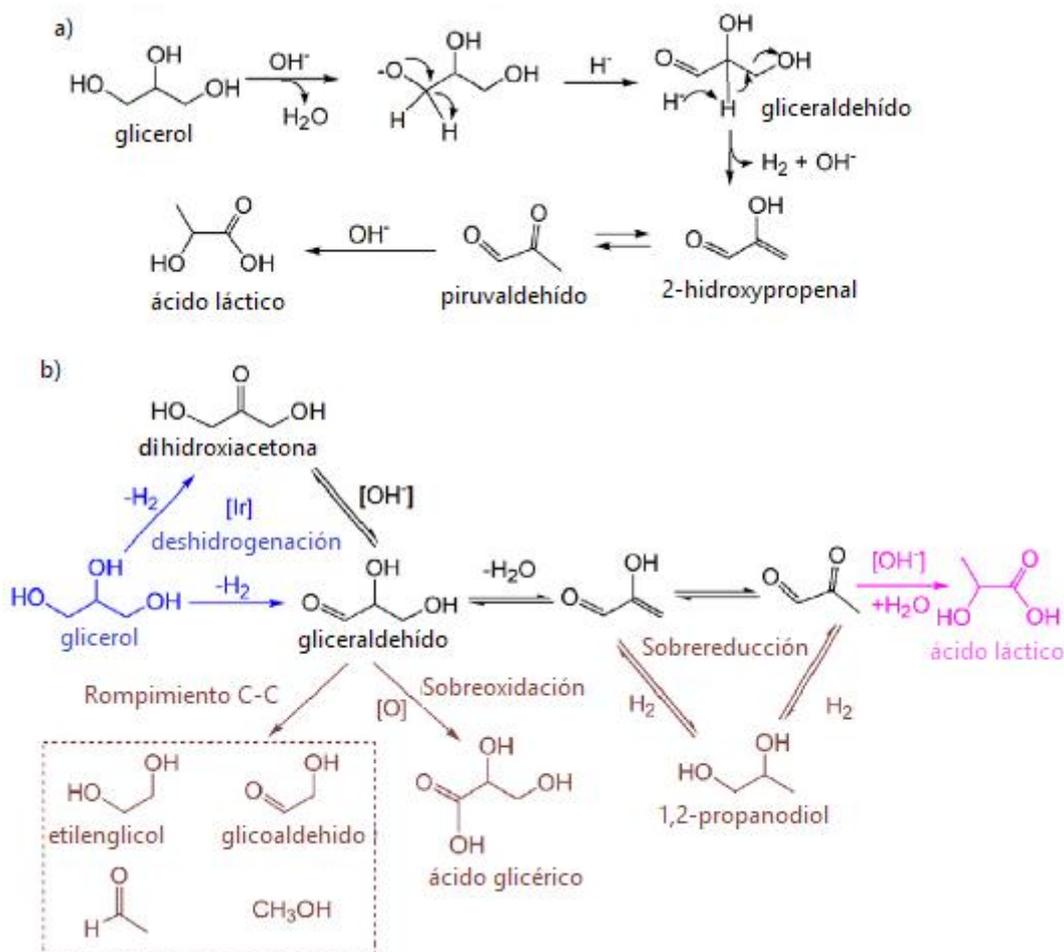


Figura 3. 1. Mecanismos para la conversión de glicerol a ácido láctico catalizados por a) álcalis y b) la combinación de catalizadores con metal y álcalis (Adaptado de Li et al., 2019).

Durante la reacción también se ha reportado la formación de etanol, formaldehído y metanol a partir del gliceraldehído, y la subsiguiente oxidación de ácido láctico a ácido acético y ácido fórmico (Xiu et al., 2020). Por último, el gliceraldehído también puede dar la formación de ácido glicérico, el cual puede llevar a la formación de ácido glicólico y ácido oxálico en presencia de catalizadores con Cu^0 (Yang et al., 2016).

3.4 Condiciones de la reacción

El hidróxido de sodio juega un rol importante en la aceleración de la reacción. En específico, es fundamental para inducir la desprotonación de uno de los grupos hidroxilo del glicerol para promover la deshidrogenación del glicerol (Tang et al., 2020a), en la reacción del piruvaldehído hacia ácido láctico (Roy et al., 2011) y para la neutralización del ácido láctico hacia lactato de sodio y promover el equilibrio hacia el ácido láctico (Xiu et al., 2020). Asimismo, puede catalizar la isomerización del gliceraldehído y la dihidroxiacetona para formar lactato de sodio, por lo que se da un aumento gradual en la conversión de glicerol con el aumento en la relación NaOH/glicerol, con una selectividad constante por encima de la relación NaOH/glicerol de 1, estabilizándose en 1,5 (Tang et al., 2020a).

De la misma forma, la concentración de glicerol es otro factor importante de la reacción. Yin et al. (2016) encontraron que con un aumento en la concentración inicial de glicerol (de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L), su conversión disminuyó al igual que la selectividad hacia ácido láctico. Yang et al. (2016) obtuvieron una conversión máxima al utilizar 1,4 mol/L de glicerol, y la conversión bajó de este punto al aumentar la concentración inicial a 2,5 mol/L.

Luego, el aumento de la temperatura de reacción favorece la conversión del glicerol, con disminuciones leves en la selectividad entre los rangos de (220-240)°C (Roy et al., 2011) y (200-230)°C (Yin et al., 2016) y con aumentos en la selectividad entre (140-200)°C (Yang et al., 2016). Los resultados obtenidos por Yang et al. (2016) sugieren que la selectividad para el ácido láctico está en función de las velocidades relativas de dos reacciones paralelas que se dan con el gliceraldehído, hacia ácido láctico y hacia ácido glicérico, y que, por otro lado, las temperaturas más altas favorecen la conversión hacia ácido láctico debido a que la reacción de deshidrogenación directa de glicerol a gliceraldehído es endotérmica y típicamente requiere altas temperaturas para obtener conversiones de alto equilibrio. Yin et al. (2018) recomiendan que la temperatura de reacción debe ser inferior a 250°C.

En cuanto al tiempo de reacción, Yang et al. (2016) obtuvieron resultados que demuestran que la reacción ocurre durante el tiempo en el que se alcanza la temperatura de reacción (con un tiempo $t = 0$), y conforme se aumenta el tiempo de reacción se aumenta la selectividad hacia el ácido láctico. Luego, Tang et al. (2020) encontraron que, para las primeras 4,5 horas de la reacción, se obtuvo una conversión casi lineal del glicerol, llegando al equilibrio a las 6,5 horas. En el proyecto final de graduación de Elizondo Quirós (2019) se encontró que el tiempo de reacción no demostró un aumento significativo en la conversión ni en la selectividad al evaluar

2 horas y 4 horas de reacción. Yin et al. (2018) también estudiaron el efecto del tiempo de reacción, escogiendo un tiempo similar de 2 horas para el resto de sus experimentos.

Por otro lado, la presión del sistema también afecta la conversión de glicerol. Yang et al. (2016) encontraron que la conversión aumentó al aumentar la presión de 0,5 MPa a 1,4 MPa, pero disminuyó conforme se aumentó la presión a 2 MPa y que la selectividad no se vio afectada de manera apreciable.

Por último, el material del reactor puede afectar el proceso de la reacción. Se sabe que el hidróxido de sodio puede llevar a la lixiviación de metales en el material de construcción del reactor, los cuales pueden catalizar transformaciones químicas (Roy et al., 2011).

3.5 Catalizadores utilizados para la conversión de glicerol a ácido láctico

La conversión de glicerol a ácido láctico se ve fuertemente influenciada por la basicidad del catalizador (Abdullah et al., 2020). La presencia de un catalizador base es esencial para el paso de transformación del piruvaldehído al ácido láctico, que generalmente tiene lugar en medios alcalinos (Tang et al., 2020). Además, se sabe que, para el primer paso de la reacción, la oxidación deshidrogenativa, se requiere de sitios metálicos y para el segundo paso, la deshidratación de gliceraldehído a piruvaldehído, una base o una combinación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

Se ha estudiado ampliamente el uso de catalizadores basados en cobre, níquel y también bimetalicos, como NiCo (Tang et al., 2020b), AuCu (Shen et al., 2017), PtRu (Maris et al., 2007), AuPt (Dai et al., 2017) (Shen et al., 2010), siendo los metales nobles, como el Pt, Pd, Au y sus aleaciones, los más utilizados para el estudio del primer paso de la reacción (Tang et al., 2020). Sin embargo, se busca evitar el uso de estos elementos debido a su costo.

Recientemente, Torres et al. (2021) encontraron que la conversión de glicerol aumenta al usar Co_3O_4 sobre CeO_2 y ZrO_2 con respecto a los soportes sin el uso de metal, siguiendo una reacción de pseudoprimer orden. Además, Palacio et al. (2018) encontraron que la conversión de glicerol en ácido láctico en medio acuoso y pH básico a 250 °C se ve favorecida por las partículas de Co_3O_4 soportadas por óxido, alcanzando una selectividad del 79,8 % con una conversión del 85,7 %.

Tang et al. (2020) también investigaron la actividad del cobalto y otros metales, como el níquel, sobre soportes similares. Encontraron que, a pesar de que las especies de níquel son intrínsecamente más activas que las especies de cobalto, la incorporación de cobalto en la formulación del catalizador impidió la formación de grandes partículas de Ni y condujo a nanopartículas metálicas altamente dispersas en CeO₂, lo que demostró una actividad mejorada para el sistema bimetalico. Se obtuvo una conversión de glicerol y selectividad del ácido láctico del 91 % y 94 %, respectivamente, para el catalizador de 10%NiCo/CeO₂ con 10 mmol (0,5 M, 20 ml) de glicerol, 20 mmol de ciclohexeno como aceptador de hidrógeno, 0,1 g de catalizador, 15 mmol de NaOH, 160 °C, 4,5 horas y 20 bar de N₂.

Por otro lado, un metal muy utilizado en el estudio de esta reacción es el cobre. Yang et al. (2016) hicieron estudios sobre el uso de CuO soportado en ZrO₂ y encontraron que conforme aumentó la concentración de CuO en los catalizadores, la conversión de glicerol aumentó gradualmente, hasta un momento en donde la conversión disminuyó debido al bloqueo de los poros del soporte y su consiguiente disminución de superficie específica del catalizador. También, se encontró que la selectividad no presentó mayores cambios hacia el ácido láctico y por el contrario se dio un aumento en la selectividad del ácido glicérico debido a que grandes cantidades de CuO promueven la deshidrogenación del glicerol a gliceraldehído, con posterior conversión a ácido glicérico. También, Yin et al. (2016) encontraron que cuando se llevó a cabo la conversión hidrotérmica de glicerol en una solución acuosa de NaOH utilizando los soportes puros, MgO, ZrO₂, y HAP, como catalizadores a 230 °C, los soportes de MgO puro y HAP con basicidades altas dieron conversiones de glicerol muy bajas de no más del 2 % después de reaccionar durante 8 h y que, una vez más, las concentraciones de cobre en los soportes afectaron significativamente sus actividades catalíticas, observándose que un alto contenido de cobre favoreció la conversión.

Adicionalmente, en el proyecto final de graduación de Elizondo Quirós (2019) se utilizaron catalizadores de Cu soportados sobre MgO, Al₂O₃ y TiO₂, obteniéndose mejores resultados para el Cu/MgO. Se obtuvo que la conversión de glicerol y selectividad para el ácido láctico fueron de 88,83 % y 83,50 % respectivamente, con condiciones de reacción de 230 °C por 4 h y 1,4 MPa de N₂.

En general, se obtienen buenos resultados cuando el catalizador presenta sitios de ácidos de Lewis, así como también interacción bimetalica que favorezca la dispersión del metal en el soporte.

3.5.1 Soportes utilizados en los catalizadores para la obtención de ácido láctico

La elección de los soportes a utilizar en los catalizadores se hizo tomando en cuenta los sitios básicos de los mismos, su disponibilidad y facilidad de obtención. Primeramente, se ha encontrado que los soportes de sílice y alúmina forman silicato de sodio y aluminatos, respectivamente, que se filtran en el medio de reacción en condiciones alcalinas y altas temperaturas (Roy et al., 2011). La alúmina, sin embargo, ha demostrado buenos resultados, a diferencia de la sílice, por lo cual este último soporte no se selecciona para el presente proyecto. La alúmina es primordialmente ácida y presenta un área superficial alta, lo cual favorece la dispersión del metal en la misma (Moreira et al., 2016). Ésta presenta una concentración de sitios básicos de $0,145 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de acuerdo a lo encontrado por Escobar-Alarcón et al. (2013). No obstante, al estar en mezcla con otros soportes, como por ejemplo MgO, se puede variar su basicidad, aumentando la concentración de sitios básicos a $0,172 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de acuerdo a lo encontrado en este estudio, y en mezcla con Cu puede más bien disminuir esta concentración, a $0,051 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$, como encontró Moreira et al., (2016). En cuanto a su carácter ácido, Rodseanglung et al., (2015) calcularon una concentración de sitios ácidos de $1,047 \text{ mmol/g}$ para un catalizador de $3\% \text{Co}10\% \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y en otra investigación se encontró una concentración de $0,197 \text{ mmol/g}$ para un catalizador de $10\% \text{Cu}/ \text{Al}_2\text{O}_3$ (Liu et al., 2015).

Por su lado, el óxido de magnesio se ha probado con anterioridad y ha presentado conversiones altas para el glicerol hacia ácido láctico. Este óxido presenta las ventajas de tener bajo costo, baja solubilidad en agua, alta estabilidad termodinámica, alta actividad superficial y baja toxicidad (Du et al., 2021). Este soporte es primordialmente básico, se sabe que existen dos tipos de sitios básicos en su superficie: (1) grupos hidroxilo aislados y unidos a la red que presentan basicidad de Bronsted que se asocian a sitios “débiles” y (2) sitios O^{2-} superficiales con diferentes coordinaciones que exhiben basicidad de Lewis que se asocian a sitios “medios” y “fuertes” (Liu et al., 2006). En el estudio de Liu et al. (2006), se encontró que los sitios básicos totales para este soporte se encuentran en una concentración de $0,440 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$.

También se ha probado el óxido de calcio, el cual tiene una basicidad relativamente alta, calculada en $5,28 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de concentración de sitios básicos (Abdullah et al., 2020), y bajo costo. Este presenta la particularidad de que puede envenenarse fácilmente con dióxido de carbono y agua al ser expuesto al aire, formando una capa de carbonato de calcio e hidróxido de calcio en su superficie. El envenenamiento del CaO para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da como resultado

una disminución en su basicidad, lo que afecta de manera negativa el rendimiento de la reacción para la obtención de ácido láctico a partir de glicerol. Es por esto que este soporte debe calcinarse a altas temperaturas para eliminar la capa inactiva antes de su uso (Huang et al., 2013). Chen et al. (2014) calcinaron el CaO a 910 °C por 3 h, mientras que Wan et al. (2018) hicieron la calcinación a 540 °C por 2 h, por lo que esta temperatura puede variar.

Por último, se ha probado el dióxido de titanio y se ha logrado obtener ácido láctico a partir de glicerol en fase acuosa bajo condiciones oxidativas (Shen et al., 2010; Zhang et al., 2016) y en atmósfera inerte (Elizondo Quirós, 2019). Sin embargo, éste presenta la desventaja de tener un área superficial baja, una estabilidad térmica baja y propiedades mecánicas deficientes, por lo que su combinación con otro soporte puede ser favorable (Charisiou et al., 2022). Este soporte presenta carácter anfótero, ya que es un óxido en mayor medida ácido pero que se vuelve básico al ser reducido (Chen et al., 2016). Se ha calculado una concentración de sitios ácidos de 0,28 mmol/g para un catalizador de 3%Co10%Mo/TiO₂ (Rodseanglung et al., 2015) y de 0,22 mmol/g para un catalizador de 10%Cu/TiO₂ (Liu et al., 2015).

En cuanto a la basicidad de los soportes escogidos, estos se ordenan de mayor a menor basicidad de la siguiente forma: CaO > MgO > TiO₂ > Al₃O₄. El efecto observado en la literatura de la basicidad del soporte en la conversión hacia ácido láctico indica que una mayor basicidad favorece la conversión de glicerol. En el presente proyecto se pretende observar el efecto en el rendimiento de la reacción que provoca un catalizador que presenta la mezcla de un soporte ácido como la alúmina, con otro soporte de carácter básico. Además, la mezcla de alúmina con otros soportes puede favorecer la dispersión del metal en el catalizador.

4 CATÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

El fenómeno de la catálisis es comúnmente utilizado en la industria para acelerar las reacciones, con el fin de reducir tiempos de reacción e incrementar la cantidad de producto obtenido. La catálisis se da cuando una cantidad de una sustancia externa a la reacción (llamada catalítico o catalizador) forma enlaces con los reactivos. Éstos reaccionan, forman el producto y luego éste se separa del catalizador que puede entrar en un nuevo ciclo catalítico (Kakaei et al., 2019), con lo cual el mismo no se consume durante la reacción. Los catalizadores heterogéneos presentan ventajas como que el catalizador puede ser reutilizado y es fácil de remover.

Para caracterizar a los catalizadores y así entender mejor la forma en que interactúan durante la reacción, existen distintas técnicas y variables a tomar en cuenta. En el Cuadro 4.1 se presenta un resumen de distintas técnicas y características que comúnmente se consideran para poder caracterizar al catalítico.

Cuadro 4. 1. Técnicas de caracterización de catalizadores (Basrur & Sabde, 2016).

Característica	Método de medición/evaluación
Área superficial, volumen, tamaño, distribución y forma de poro	Fisisorción de Nitrógeno, utilizando ecuaciones como BET: Brunauer-Emmet-Teller, Dubinin–Radushkevich y BJH: Barret-Joyner-Halenda
Composición	AAS: Espectroscopía de absorción atómica EDAX: Análisis de dispersión energética de rayos X XRF: Fluorescencia de rayos X ICP: Análisis de plasma acoplado inductivamente
Estructura cristalina	Difracción de rayos X
Comportamiento ante el calor	TGA: Análisis termogravimétrico DSC: Calorimetría diferencial de barrido DTA: Análisis térmico diferencial
Dispersión del metal (la fase activa)	Quimisorción de pulso
Morfología de la superficie	Microscopía óptica SEM: Escaneo de micrografías electrónicas EDAX: Análisis de dispersión energética de rayos X TEM: Micrografías electrónicas de transmisión SAED: Difracción de electrones de área seleccionada

A continuación, se detalla un poco sobre las técnicas utilizadas para caracterizar los catalizadores en el presente proyecto.

4.1 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica común para determinar el tamaño de poro y área superficial por medio de la elaboración de isotermas de adsorción. La isoterma se construye punto por punto luego de la admisión de cargas sucesivas de gas a un volumen confinado y calibrado que contiene al adsorbente, midiendo la caída de la presión que ocurre como resultado de la adsorción hasta llegar al equilibrio. El gas adsorbido es determinado como la diferencia entre el gas admitido y el gas requerido para llenar el espacio muerto alrededor del adsorbente. La información obtenida es entonces representada en una gráfica con la cantidad de gas adsorbida en moles por gramo de adsorbente desgasificado contra el cociente de la presión de equilibrio y la presión de saturación del adsorbente puro a la temperatura de operación (Thommes et al., 2015).

Para evaluar el área superficial de los poros es común utilizar el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Este método consiste de dos etapas: (1) transformar una isoterma de fisisorción en el 'gráfico BET' y de ahí derivar un valor de la capacidad monocapa BET y (2) calcular el área BET a partir de la capacidad monocapa BET adoptando un valor apropiado del área transversal molecular. La forma lineal de la ecuación BET se presenta a continuación (Thommes et al., 2015):

$$\frac{p/p^\circ}{n(1 - p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^\circ) \quad (1)$$

$$a_s(BET) = n_m * L * \sigma_m/m \quad (2)$$

Donde

n , cantidad específica adsorbida

p/p° , presión relativa

n_m , capacidad específica de la monocapa

σ_m , área promedio ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa completa

m masa adsorbato

a área

4.2 Difracción y fluorescencia de rayos X

Las técnicas de difracción se utilizan para obtener información sobre la estructura atómica de la superficie de la muestra, siendo la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) el método más utilizado para identificar y caracterizar diversos aspectos de los materiales relacionados con la disposición y el espaciamiento de sus átomos, así como su cristalinidad y fases presentes. Las diferencias en la absorción de los rayos X por materiales de diferente densidad, composición y homogeneidad funciona para determinar la estructura y composición de los materiales: cuanto mayor sea el número atómico de un material, más rayos X se absorben (Bruno et al., 2019).

Por su parte, la espectrometría de rayos X, o espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés), es una técnica espectroscópica de emisión que es utilizada para la identificación y determinación de elementos presentes en los materiales. La técnica depende de la emisión de radiación X característica, generalmente en el rango de energía de 1 a 60 keV, que genera la excitación de los niveles de energía de los electrones atómicos de la muestra por medio de una fuente de energía externa, como un haz de electrones, un haz de partículas cargadas o un haz de rayos X (Bruno et al., 2019). La energía de excitación es medida para posteriormente identificar los elementos presentes, que presentan valores característicos. Una gran ventaja de estas técnicas es que no son destructivas y son rápidas.

4.3 Escaneo de micrografías electrónicas

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de instrumento que aumenta y produce imágenes de la superficie de los materiales por medio de un haz de electrones altamente enfocado en el área de interés, proporcionando información topográfica y de la composición local. Su funcionamiento consiste en la generación de un haz de electrones en un cañón, que luego es acelerado hacia la muestra y enfocado por lentes electromagnéticas. Las bobinas de

exploración desvían la sonda de electrones a través de la superficie de la muestra, y los detectores recopilan e informan la intensidad de la señal resultante en función de la posición del haz (Bruno et al., 2019).

El análisis SEM puede incluir la adición de un espectrómetro de dispersión de energía (EDS/EDX). Estos permiten la determinación de los elementos presentes en la muestra y su posición en la misma, debido al conjunto de energías de rayos X características que ocurren cuando una muestra se somete a un bombardeo de electrones de alta energía. Después de obtener una imagen escaneada de la superficie, se selecciona una posición de píxel específica en la imagen estática y se puede recopilar un espectro de rayos X desde ese punto, trazado como el número de rayos X en función de la energía (Bruno et al., 2019).

5 PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO LÁCTICO

5.1 Métodos utilizados para la purificación del ácido láctico

El ácido láctico, como se mencionó anteriormente, es producido de forma química o por fermentación. En ambos casos, el ácido láctico obtenido debe ser purificado para poder ser utilizado posteriormente, ya que sus aplicaciones requieren distintos grados de pureza.

Comúnmente se ha utilizado el método de precipitación de lactato de calcio para la separación del ácido láctico. Este método consiste en agregar sales de calcio a la disolución con ácido láctico para neutralizarla, y así obtener la precipitación del lactato de calcio. Sin embargo, el método tiene la desventaja de que otros subproductos también pueden formar un precipitado con sales de calcio, por lo cual se han tenido que buscar otras alternativas, como por ejemplo separación por medio de membranas, ósmosis inversa, adsorción, intercambio de aniones, destilación directa, destilación reactiva, destilación molecular, extracción reactiva, entre otros (Xu et al., 2018). En el Cuadro 5.1 se muestran algunas ventajas y desventajas de estos métodos.

Cuadro 5. 1. Comparación de métodos de purificación de ácido láctico de un medio de fermentación (Xu et al., 2018).

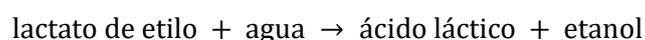
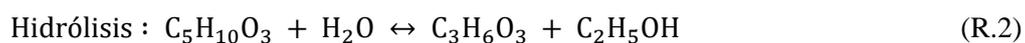
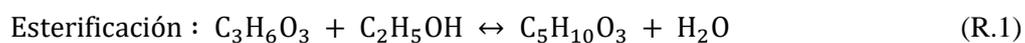
Método	Ventaja	Desventaja
Separación por membranas	No es tóxico	Difícil de limpiar y esterilizar
Destilación	Se obtiene un ácido láctico con un alto grado de pureza	Gran consumo de energía, se pueden formar dímeros con un alto punto de ebullición
Destilación reactiva	Menor consumo de energía en comparación con la destilación normal	Se puede dar la formación de subproductos que aumentan el costo de purificación
Destilación molecular	Se obtiene un ácido láctico con un alto grado de pureza	Se requiere de una inversión inicial muy grande
Extracción reactiva	Gran rendimiento y conversión del substrato	La síntesis de los líquidos iónicos requeridos y su postratamiento puede ser complicado

La separación por medio de membranas se basa en la transferencia de uno o más solutos, comúnmente llamado permeado, a través de una barrera física semipermeable (la membrana)

que es atravesada más rápido por algunas sustancias que otras (Seader et al., 2011). La restricción del paso de una sustancia va a depender de la naturaleza del método utilizado, puede deberse a un gradiente de presión, por diferencias en el tamaño de poro (microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración), por la aplicación de un potencial eléctrico y la interacción entre las cargas de la membrana y la mezcla de sustancias (electrodiálisis), por un gradiente de concentración (ósmosis), entre otros (Guauque Torres & Gómez, 2019). En la investigación de Lu et al. (2012), se utilizó una membrana de cerámica de 0,22 μm en un proceso de microfiltración para separar el ácido láctico del medio y recuperar las células de cultivo. Adicionalmente se ha utilizado la electrodiálisis para separar el ácido láctico de un medio de fermentación, la cual permitió la obtención de un producto final con un 98 % de pureza enantiomérica (López-Gómez et al., 2020).

La extracción reactiva consiste en llevar a cabo simultáneamente la separación por diferencias de solubilidad de la extracción y una reacción química que permita una mejor afinidad al solvente utilizado. La separación de ácido láctico por medio de extracción reactiva ha sido investigada por Marták & Schlosser (2007), utilizando líquidos iónicos de fosfonio, los cuales están compuestos por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, lo cual da la posibilidad de que, al usar líquidos de fosfonio que cuentan con un anión hidrófobo, formen complejos con el ácido láctico y otros ácidos a través de un mecanismo de coordinación.

La destilación reactiva consiste en transformar el ácido láctico en su éster, que es relativamente volátil y más fácil de separar por medio de destilación, seguido de una reacción de hidrólisis para recuperar el ácido láctico deseado (Komesu et al., 2015). La recuperación del ácido láctico se da por medio de dos reacciones reversibles: la esterificación e hidrólisis, catalizada por un catalizador ácido, de acuerdo con las ecuaciones R.1 y R.2.



Luego, Xu et al. (2018) también utilizaron la técnica de extracción con la adición de una sal,

una técnica que ha sido ampliamente utilizada en la purificación de moléculas de base biológica, como lo es el ácido láctico y otros ácidos carboxílicos. Esta técnica se basa en las diferencias en el coeficiente de partición de los productos químicos en dos fases, que generalmente consisten de agua, un disolvente orgánico como extractante y sal como reactivo de sal y generalmente se clasifica como una extracción física. Su mecanismo consiste de tres pasos: 1) ionización del ácido en la fase acuosa, 2) reparto del ácido no disociado en la fase orgánica y 3) agregación del ácido en el ácido orgánico.

5.1.1 Disolventes utilizados en la extracción de ácido láctico

Según Oliveira, Araújo, Ferreira, Rebelo, & Marrucho (2012), para la extracción por medio de líquidos iónicos, algunos de los disolventes orgánicos más utilizados para extraer ácidos orgánicos de soluciones acuosas diluidas son el fosfato de tri-n-butilo, la tri-n-octilamina y el óxido de tri-n-octilfosfina. Éstos se pueden utilizar puros o mezclados con otros disolventes orgánicos, como hexanol, octanol, decanol, acetato de butilo, tolueno, hexano, y dodecano. De acuerdo con su investigación, se han obtenido malos resultados utilizando mezclas de tri-n-octilamina y/o fosfato de tri-n-butilo en hexano y utilizando los solventes puros decanol, dodecano y hexano sin un extractante. Por otro lado, se obtuvieron mejores resultados al utilizar tri-n-octilamina en octanol.

En cuanto a la extracción solvente, los agentes de extracción utilizados para ácidos carboxílicos son aminas alifáticas de alto peso molecular, aminas alifáticas que contengan oxígeno enlazado con fósforo y aminas alifáticas que contengan oxígeno e hidrocarburos (Li et al., 2021). De éstos, se considera que los sistemas de extracción más eficaces son los de disolventes complejos a base de aminas terciarias, como tri-n-octilamina y alamine 336 (una mezcla de tri-n-octilamina y tri-n-decilamina), y cuaternarias, como aliquat 336 (que contiene una mezcla de cadenas octilo y decilo). Los disolventes más utilizados son octanol, decanol, alcohol oleílico, acetato de butilo, cloroformo, metilisobutilcetona, hexano, tolueno y aceite de parafina (Yankov et al., 2004).

En la investigación de Xu, Lan, Li, He, & Hu (2018) se agregó Na_2SO_4 al 13,5 % m/m y 1,4-dioxano al 28,0 % m/m a una mezcla de simulación de ácido láctico, regulando el pH a 1,68 luego de agregados los disolventes. La mezcla fue agitada a 300 rpm por 1 h y se dejó en reposo por 2 h para finalmente obtener el ácido láctico en la fase orgánica con una eficiencia del 91 %. De la misma forma, Kumar, Yadav, Nain, & Khare (2020) utilizaron $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 50 %

m/v y n-butanol, regulando el pH de la mezcla a 2,5 luego de agregado el sulfato de amonio y antes de agregar el n-butanol. La eficiencia para el método fue del 86 % de obtención de ácido láctico en la fase orgánica. Finalmente, Elizondo Quirós (2019) utilizó acetato de etilo para realizar la extracción líquido-líquido, bajando el pH de la mezcla entre 3 y 4 antes de agregar el disolvente. En este proyecto se obtuvo una eficiencia del 91,8 %.

En general, los solventes que exhiben buena capacidad de extracción son los que presentan alcalinidad de Lewis y contienen un átomo de oxígeno que puede proporcionar los electrones para formar enlaces de hidrógeno con el sustrato (Xu et al., 2018). También, cuando las extracciones implican enlaces de hidrógeno, el proceso suele ser sensible al pKa del ácido extraído y del agente extractor. El pH del sistema entonces es considerado como el responsable de la eficiencia de la extracción y de la forma en la que el ácido láctico exista en el medio. Xu et al. (2018) encontraron que al aumentar el pH de 1,0 a 3,6, la eficiencia de extracción disminuyó gradualmente al principio y luego disminuyó drásticamente con el pH aumentando de 3,6 a 6,5 debido a que, con el aumento continuo del pH, la cantidad de ácido láctico desprotonado aumentó considerablemente, disminuyendo así en gran medida la eficiencia de extracción ya que éste permanecía en la disolución acuosa. Por otro lado, también encontraron que la eficiencia de la extracción de igual forma aumentó levemente con la temperatura de 308 K a 328 K, debido a que el enlace de hidrógeno intermolecular del agua se debilitó y rompió el equilibrio entre la solución acuosa y la fase orgánica.

Por último, una extracción eficaz para el ácido láctico requiere que se venza la fuerza intermolecular entre el agua y el ácido láctico y la interacción entre las propias moléculas del ácido láctico, debido a que éste puede agregarse consigo mismo cuando se encuentra en alta concentración y forma puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno del agua (Xu et al., 2018). Para vencer esta fuerza se pueden utilizar sales adicionales en el proceso de extracción, o el uso de solventes como líquidos iónicos en donde se lleve a cabo una extracción reactiva, entre otros.

5.2 Análisis utilizados para caracterización

A continuación, se detalla un poco sobre las técnicas de caracterización de productos comunes utilizadas en el presente proyecto.

5.2.1 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico que mide la cantidad y la tasa de cambio en el peso de un material en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada. El peso del material evaluado puede cambiar debido a cambios físicos o químicos ocasionados por el aumento de la temperatura, ya sea por volatilización, descomposición, absorción de gas o reacción química. Los resultados obtenidos como parte de la evaluación de TGA se presentan en un termograma que grafica el peso de la muestra en función de la temperatura en el eje x (Bruno et al., 2019).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que se utiliza en conjunto con el análisis termogravimétrico que mide la diferencia entre el flujo de calor entre una muestra y una referencia a medida que el material se calienta o enfría. El termograma que se obtiene muestra entonces el flujo de calor en unidades de energía o energía por unidades de masa en función de la temperatura y muestra las transiciones exotérmicas y/o endotérmicas que sufre el material. Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido se pueden realizar de dos maneras: por compensación de potencia (midiendo la energía eléctrica necesaria para mantener la temperatura de la bandeja donde se colocó la muestra) o midiendo la temperatura de la muestra (flujo de calor) (Bruno et al., 2019).

5.2.2 Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) ha sido utilizada para estudiar la estructura de los compuestos orgánicos, ya que los núcleos que tienen una cantidad impar de protones/número impar de protones (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P) tienen propiedades magnéticas y son capaces de alinear sus espines nucleares en la presencia de un campo magnético aplicado. Cuando son expuestos a radiación en la región de radiofrecuencia, pueden invertir su espín y generar una diferencia de energía que es detectada por el espectrómetro de RMN para formar una gráfica de frecuencia de señal contra intensidad. El número de señales en un espectro de RMN- ^{13}C indica cuántas clases distintas de carbonos tiene un compuesto de la misma forma que un espectro de RMN- ^1H indica las clases distintas de hidrógenos. Las clases van de acuerdo a la protección diamagnética ocasionada por la densidad electrónica del ambiente en el que se encuentran (Yurkanis Bruice, 2008b).

5.2.3 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopia infrarroja es el estudio de la interacción de la materia con radiación electromagnética para los límites de números de onda de 4000 a 600 cm^{-1} . Esta radiación presenta las frecuencias que coinciden con las de las vibraciones de estiramiento y flexión de las moléculas orgánicas, lo que permite la identificación de enlaces cuando éstos absorben energía. La identificación se realiza haciendo pasar radiación infrarroja a través de una muestra y graficando el porcentaje de la transmitancia de la radiación en función del número de onda. Cada banda de absorción en el espectro IR representa absorción de energía de los enlaces presentes (Yurkanis Bruice, 2008a).

6 METODOLOGÍA

El objetivo de esta investigación consiste en producir ácido láctico por medio de la reacción de glicerol en fase líquida sobre un catalizador elaborado a partir de residuos de la industria del aluminio para el aprovechamiento de los residuos. La parte experimental del proyecto se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Química, mientras que la caracterización del catalizador se llevó a cabo en los laboratorios de diferentes centros de investigación de la universidad como la Unidad de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química, el Centro de electroquímica y energía química (CELEQ) y el Instituto de investigaciones en ingeniería (INII).

6.1 Materiales

Se puede observar en los Cuadros 6.1 y 6.2 los reactivos y equipos, respectivamente, utilizados durante el transcurso del proyecto.

Cuadro 6. 1. Reactivos utilizados durante el proyecto.

Reactivo	Pureza	Marca
Acetato de etilo	Grado técnico	Rectivos Químicos
		GAMMA
Ácido acético	99,7 %	SPECTRUM
Ácido clorhídrico	Grado técnico	GAMMA
Ácido fórmico	98 %	MERCK
Ácido fosfórico	85 %	EMSURE
Ácido láctico	88,6 %	SIGMA-ALDRICH
Ácido oxálico	99,7 %	FERMONT
Agua ultrapura	99,99 %	Lichrosolv
Dióxido de titanio	99,5 %	SIGMA-ALDRICH
Etanol	97 %	FANAL
Etilenglicol	96 %	SIGMA-ALDRICH
Glicerol	99,5 %	LABQUIMAR
Hidrógeno	5,00 %	Trigas
Hidroxiacetona	90 %	SIGMA-ALDRICH
Hidróxido de sodio	99,5 %	LABQUIMAR
L-ácido láctico	98 %	SIGMA-ALDRICH
Lactida	99 %	SIGMA-ALDRICH
Nitrato de cobre hidratado	99 %	FERMONT
Nitrógeno	99,99 %	Praxair
Óxido de calcio	97 %	MERCK
Óxido de magnesio	97 %	FLUKA
Pirualdehído	40 %	SIGMA-ALDRICH
Propilenglicol	99 %	SIGMA-ALDRICH

Cuadro 6. 2. Equipos utilizados durante el proyecto.

Equipo	Placa UCR	Marca
Reactor batch de alta presión de trabajo	404569	Berghof
Sistema de reacción de catálisis heterogénea	387592	Proyecto B6273
Estufa	409029	Lab Companion
Cromatógrafo HPLC	379704	Agilent
Mufla	409391	Lindberg Blue M
Balanza semi analítica	-	Shinko Denshi
Tamices	-	W.S. Tyler
Molino	-	-
Cromatógrafo GC	292733	Shimadzu
Plantilla con agitación	395701	CORNING
Rotavapor	-	BUCHI

Adicionalmente, para el presente proyecto se cuenta con dos residuos provenientes de la industria del aluminio. El primero corresponde a escoria que se genera luego del proceso de fundición de la empresa Modelado y Fundición Saborío, S. A. o Mofusa. Esta empresa, ubicada en Zona Industrial, San Jose, hace fundiciones de hierro, bronce y aluminio para el sector agrícola industrial y alimenticio. El residuo es duro y poco uniforme, apilado en diferentes tamaños, similar a piedras, como se puede apreciar en la fotografía presente en la Figura 6.1.

**Figura 6. 1.** Escoria de aluminio obtenida de la empresa Mofusa.

El segundo residuo corresponde a lodos residuales obtenidos del proceso de anodizado de la empresa Extralum S.A., ubicada en Tejar de El Guarco, Cartago. Ésta se dedica a la

manufactura de aluminio crudo, anodizado y laqueado para uso arquitectónico. El desecho es un precipitado apelmotado en diferentes tamaños, es relativamente suave al tacto y cede al aplicarle fuerza. Una fotografía del residuo obtenido se puede apreciar en la Figura 6.2.



Figura 6. 2. Lodo residual obtenido de la empresa Extralum, S.A.

6.2 Metodología experimental

- **Preparación de alúmina a partir de residuos de la industria del aluminio**

Se preparó alúmina a partir de los desechos utilizando la metodología del trabajo final de graduación de Dianella María Garro Espinoza (2018) para la escoria de aluminio y la metodología de los trabajos finales de graduación de Maricruz Saborío González (2013) y Leonardo Quesada Román (2018) para los lodos residuales.

- Escoria de aluminio

En el primer caso, se procedió a moler el subproducto con un molino elaborado para la tesis de doctorado de M.Sc. Hazel Aragon O'connor. Una vez se tuvo el residuo molido, se hicieron pruebas para determinar si la escoria de aluminio contenía suficiente cantidad de aluminio elemental para poder hacer la alúmina. Estas pruebas consistieron en mezclar una cantidad de aproximadamente 10 g del residuo molido en alrededor de 100 mL de una disolución de hidróxido de sodio al 3,2 mol/L y observar si ocurrían cambios, como efervescencia y

calentamiento, el cual se debe a la reacción del aluminio elemental con el NaOH, como fue observado por Garro Espinoza (2018). Luego de observar la efervescencia y calentamiento y corroborar la presencia de aluminio elemental, se procedió a hacer la reacción de la escoria de aluminio a temperatura controlada con calentamiento de (60 ± 10) °C con una solución de hidróxido de sodio con un pH de (13 ± 1) con una concentración de 0,32 mol/L a presión atmosférica durante tres horas en un balón de tres bocas con agitación magnética, en capilla. La solución de hidróxido de sodio se preparó pesando el reactivo en una balanza semi analítica y con agua destilada medida con una probeta. La relación de sólido/líquido utilizada fue de 1/25, por cada 25 mL de solución de hidróxido de sodio, se agregó 1 g de escoria de aluminio molida. La mezcla de reacción posteriormente se dejó enfriar, se filtró al vacío para recuperar el líquido de la reacción y se trasvasó a un erlenmeyer con agitación magnética en donde se agregó lentamente por medio de un gotero ácido clorhídrico (5,88 % volumen) como agente precipitante hasta obtener un pH entre 8-9. La solución de ácido clorhídrico fue preparada con pipeta y un balón de 500 mL. Al bajar el pH se obtuvo un precipitado, que se filtró al vacío y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro en el filtrado. El precipitado finalmente se secó a 120 °C por 12 h en estufa y se calcinó de acuerdo a la temperatura utilizada por Quesada Román (2018) de 750 °C por 3 h en mufla. En la Figura 6.3 se puede observar el proceso que se llevó a cabo para obtener la alúmina.

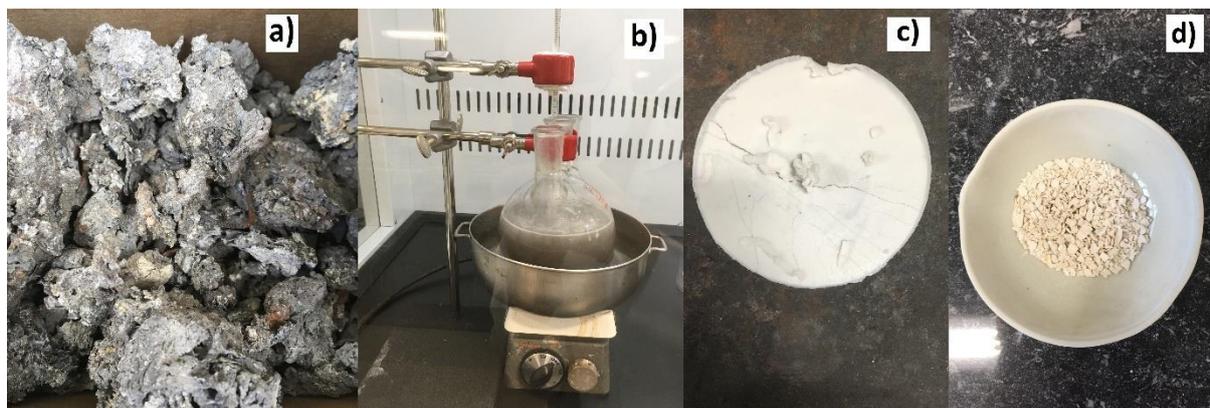


Figura 6. 3. Obtención de alúmina a partir de escoria de aluminio: a) escoria sin tratar, b) reacción con NaOH con temperatura controlada en capilla, c) precipitado obtenido con HCl y d) precipitado calcinado a 750 °C.

- Lodos residuales

En el segundo caso, los lodos residuales fueron secados durante 48 h a 100 °C en una estufa. Posteriormente, se molió el subproducto seco en el molino elaborado para la tesis de doctorado de M.Sc. Hazel Aragon O'connor, a un tamaño de partícula menor a 0,15 mm (100 mesh). El residuo seco se calcinó empleando una temperatura de 750 °C en una mufla. Se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. En la Figura 6.4 se observa el proceso llevado a cabo para la obtención de la alúmina.



Figura 6. 4. Obtención de alúmina a partir de lodos residuales: a) lodos sin tratar, b) lodos secos y c) lodos tamizados y calcinados a 750 °C.

- **Preparación de catalizadores**

En una primera fase, se prepararon tres catalizadores utilizando la alúmina obtenida en mezcla con otros soportes. Esta mezcla de soportes fue luego impregnada con cobre para obtener el catalizador final. Los catalizadores preparados son: 10%Cu-TiO₂/Al₂O₃, 10%Cu-CaO/Al₂O₃ y 10%Cu-MgO/Al₂O₃. Para la segunda fase, de acuerdo con los resultados obtenidos en la primera fase, se escogió hacer un cuarto catalizador con 10%Cu-MgO/CaO/Al₂O₃.

Primero, se hizo una mezcla de la alúmina obtenida de ambos residuos, para la cual se pesaron partes iguales de ambas alúminas y se mezclaron con mortero y pistilo suavemente para evitar el cambio de la fase. Posteriormente, se hizo una mezcla con la alúmina mezclada y el segundo soporte en una proporción en peso de 25 % y 75 % respectivamente, para los catalizadores de la primera fase y con una proporción en peso de 25 % alúmina, 25 % óxido de calcio y 50 % óxido de magnesio para el catalizador de la segunda fase. La mezcla se hizo por medio de la agitación de los soportes en 100 mL de agua destilada durante 2 h. La mezcla obtenida se filtró al vacío y posteriormente se secó en estufa por 24 h a 120 °C.

Posteriormente, se hizo la impregnación del 10 % de cobre por medio del método de impregnación húmeda. Se preparó una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ con la mínima cantidad de agua necesaria para disolver la sal de cobre de acuerdo al peso requerido. Esta disolución se dejó caer gota a gota sobre los soportes secos en un mortero, mezclando constantemente para evitar la formación de cúmulos y se dejó durante toda la noche a $110\text{ }^\circ\text{C}$ en estufa. El catalizador resultante se calcinó a distintas temperaturas dependiendo del soporte utilizado por 3 h en mufla: para el TiO_2 se utilizó una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Rodseanglung et al., 2015), para el CaO se utilizó una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Zabeti et al., 2009) para mantener la fase de la alúmina y eliminar la capa inactiva del CaO y, por último, para el MgO se utilizó una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Du et al., 2021). El proceso de impregnación y mezcla de soportes se aprecia en la Figura 6.5.



Figura 6. 5. Preparación de catalizadores: a) mezcla de soportes con agitación, b) filtración de soportes y c) impregnación de soportes con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{ H}_2\text{O}$.

Los catalizadores obtenidos se comprimieron en una pastilla con una fuerza de 2 TON, se molieron suavemente y se tamizaron en las mallas 40 ($425\text{ }\mu\text{m}$), 45 ($355\text{ }\mu\text{m}$) y 50 ($300\text{ }\mu\text{m}$). Estos se redujeron el mismo día de la reacción a $310\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h en un reactor de cuarzo con un flujo de (60-70) mL/min de la mezcla de 5 % H_2/Ar . La velocidad de calentamiento utilizada fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Los equipos utilizados para la reducción de los catalizadores se aprecian en la Figura 6.6.



Figura 6. 6. Reducción de catalizadores: a) sistema de reducción de catalizador y b) equipo para formación de pastilla.

Posteriormente, se escogieron los catalizadores de la primera fase utilizados en las reacciones a alta presión para ser analizados luego de ser usados en la reacción. La recuperación de catalizadores se hizo por medio de la separación del catalizador asentado en el fondo del reactor del licor de reacción por medio de decantación y la posterior filtración al vacío. El catalizador filtrado fue secado en estufa por 12 h a 120 °C.

- **Determinación de la obtención de ácido láctico mediante el uso de diferentes catalizadores**

Se llevó a cabo la reacción de conversión de glicerol hacia ácido láctico en fase líquida, a 230 °C, en atmósfera de N₂ con dos presiones de carga de 100 kPa y 1100 kPa, agitación de 100 rpm y 1,5 horas de tiempo, en un reactor batch capaz de trabajar a alta temperatura y presión marca Berghof. El licor madre de la reacción se preparó agregando 9,6 mL de glicerol y 5,6 g de NaOH en un volumen de 120 mL de agua destilada, para una concentración final de 1,0 mol/L de glicerol y 1,1 mol/L de NaOH. La disolución se preparó el mismo día de cada reacción y la concentración madre de glicerol fue medida con HPLC en cada ocasión. Se utilizó 500 mg de catalizador previamente reducido. El reactor se cargó con una presión de entrega del cilindro de 100 kPa y 1100 kPa luego de realizar tres cargas-purgas para eliminar los restos de aire dentro del reactor. Cada reacción se hizo por duplicado. El sistema utilizado para hacer las reacciones se puede ver en la Figura 6.7.



Figura 6. 7. Sistema de reactor con controlador de calentamiento para las reacciones: a) condiciones de reacción en el controlador y b) reactor cargado en la plantilla de calentamiento.

Luego de cada reacción, se hizo una separación por medio de decantación del catalizador asentado en el fondo del reactor y el licor de reacción. Se guardó un vial de aproximadamente 10 mL del licor de reacción, junto con otro vial que contenía el licor de reacción neutralizado. La neutralización se hizo tomando 0,5 mL del licor de reacción, filtrándolo por medio de un filtro de jeringa de 0,20 μm y diluyéndolo en 10 mL de una disolución al 0,15 M de ácido fosfórico elaborada previamente con un balón de 500 mL y una pipeta de 10 mL. Las muestras se mantuvieron congeladas hasta su momento de análisis. Adicionalmente, un manual de uso completo del reactor se incluye en el Apéndice D.

- Análisis de muestras líquidas

Los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía HPLC, cuyas condiciones se pueden apreciar en el Cuadro 6.3. La fase móvil se preparó utilizando agua ultrapura y ácido fosfórico al 85 %, con una pipeta de 1 mL en beakers de acuerdo a la cantidad requerida. Para preparar 600 mL de fase móvil, se mide 600 mL de agua ultrapura y se agrega 0,2 mL de ácido fosfórico. Los resultados de cromatografía proporcionaron los tiempos de retención y las áreas en cada tiempo, con los cuales se identificaron las sustancias presentes en las muestras y su respectiva concentración. Para poder determinar esto, se analizaron en el HPLC diferentes muestras de posibles sustancias a obtener como subproductos en la reacción para identificar

sus tiempos de retención y se hicieron curvas de calibración para las sustancias identificadas. Las muestras utilizadas en el HPLC fueron diluidas en partes iguales con la fase móvil antes de su análisis, tomando 0,5 mL de fase móvil y 0,5 mL de muestra. El equipo utilizado se aprecia en la Figura 6.8.

Cuadro 6. 3. Información para los análisis de cromatografía HPLC.

Condición	Valor
Columna	Biorad Aminex HPX-87H 300×7,8 mm
Método	Aminex HPX-87H P.Barbara.M
Volumen de inyección, $V/(\mu\text{L})$	5
Flujo de inyección, $F/(\text{mL}/\text{min})$	0,6
Temperatura de columna, $T/(^{\circ}\text{C})$	60
Longitud de onda, $\lambda/(\text{nm})$	210
Fase móvil	0,005 M de H_3PO_4



Figura 6. 8. Equipo utilizado para el análisis cromatográfico de muestras líquidas

- Análisis de muestras gaseosas

Los productos gaseosos, para el mejor de los catalizadores, fueron analizados mediante cromatografía de gases, con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 con detector de ionización de llama (FID) y de conductividad térmica (TCD). Se utilizó una columna Carboxen 1010 PLOT de 30,0 m, con espesor del film de 25 μm y diámetro interno de 0,53 mm. El método de cromatografía utilizado se muestra en el Cuadro 6.4 y una fotografía del equipo se muestra en la Figura 6.9.

Cuadro 6. 4. Información para los análisis de cromatografía de gases.

Condición	Valor
Temperatura del inyector SPL, $T/(^{\circ}\text{C})$	105,0
Gas de arrastre	Nitrógeno
Flujo total, $F/(\text{mL}/\text{min})$	4,0
Flujo de purga, $F/(\text{mL}/\text{min})$	1,0
Temperatura de la columna, $T/(^{\circ}\text{C})$	50,0
Temperatura del detector FID, $T/(^{\circ}\text{C})$	230,0
Temperatura del detector TCD, $T/(^{\circ}\text{C})$	230,0
Tiempo total de análisis, $t/(\text{min})$	20

**Figura 6. 9.** Fotografía del cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014

La toma de muestra se hizo mediante una jeringa de 5 mL directamente del reactor, una vez se finalizó la reacción y éste se enfrió a (50-60) °C. Se tomaron 3 mL en la jeringa y se pasaron a un vial de cromatografía. El vial utilizado fue llevado previamente al vacío por medio de una bomba durante 5 minutos, como se muestra en la Figura 6.10.



Figura 6. 10. Formación de vacío en el vial para la inyección de la muestra gaseosa.

Una vez llenado con la muestra del reactor, el vial fue nivelado a presión atmosférica por medio de una aguja y un beaker con agua. Del vial de cromatografía con la presión nivelada se tomaron 120 μL , los cuales se inyectaron al cromatógrafo de gases.

Las curvas de calibración se hicieron utilizando el hidrógeno de alta pureza utilizado para la llama del FID, realizando el mismo procedimiento de llenado del vial utilizado para las muestras. Para cada punto de la curva se tomó un volumen distinto de hidrógeno.

- **Variables experimentales**

Variables de respuesta:

- Conversión de glicerol.
- Selectividad de ácido láctico.

Variables de estudio:

- Tipo de catalizador.
- Presión de carga de N_2

Variables fijas controlables:

- Temperatura de reacción.
- Cantidad de catalizador.
- Volumen de reacción.
- Concentración de NaOH.
- Concentración glicerol.
- Relación molar NaOH/glicerol.
- Tiempo de reacción.

VARIABLES FIJAS NO CONTROLABLES:

- Temperatura ambiente.
- Presión atmosférica.
- Humedad ambiente.

- **Caracterización de materiales preparados**
 - Análisis XRD

Se hizo un análisis de difracción de rayos X en la Escuela de Química para identificar las fases presentes y su composición. Esto se hizo para: los tres catalizadores de la primera fase sin utilizar y usados en las mejores condiciones de reacción, las dos alúminas obtenidas, los lodos secos y la escoria de aluminio molida.

Se utilizó un equipo Bruker D8Advance ECO. Las mediciones fueron realizadas a 1000 W de potencia con una fuente de Cobre ($1,54 \text{ \AA}$). Se realizó las mediciones en geometría Bragg-Brentano. El rango de la medición fue de los 0° hasta los 65° - 80° . Se utilizó un tamaño de paso de $0,02^\circ$ con tiempo de 4 segundos. Se hizo un total de 23 a 73 pasos según la muestra. El equipo utilizado se aprecia en la Figura 6.11.



Figura 6. 11. Equipo utilizado para los análisis de difracción de rayos X.

- Análisis XRF

Se realizaron análisis de fluorescencia de rayos X en el Instituto de investigaciones en ingeniería (INII) con el objetivo de observar la composición relativa de cada elemento en la muestra. Se hizo el análisis para la escoria de aluminio molida, el precipitado obtenido de la escoria de aluminio y los lodos secos.

Se utilizó un espectrómetro S8 TIGER, con atmósfera de Helio a 2 bar y cristales analizadores del equipo XS-55, PET y LIF 200. Los resultados son emitidos mediante el software QUANTEXPRESS luego de 15 minutos de detección, utilizando el método de “Best Detection”. La muestra se preparó utilizando las cubetas de BRUKER, con una película de la marca Chemplex de tipo Mylar de 6 micrómetros. En la Figura 6.12 se aprecia la muestra de escoria de aluminio en la cubeta a la izquierda y la colocación de la muestra en el equipo a la derecha. Una fotografía del equipo utilizado se muestra en la Figura 6.13.

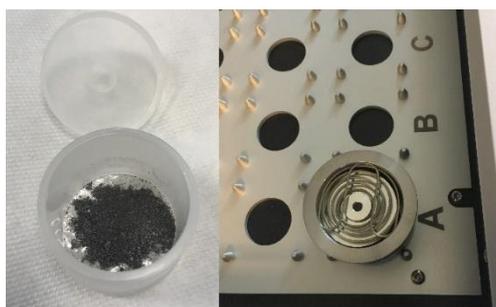


Figura 6. 12. Preparación de la muestra para el análisis semicuantitativo XRF realizado en el INII.



Figura 6. 13. Fotografía del espectrómetro S8 TIGER tomado de la página web de Bruker

- Fisisorción de N₂

Se hizo un análisis de fisisorción de N₂ en el Centro de electroquímica y energía química (CELEQ) para determinar el área superficial, la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro. Esto se hizo para la alúmina obtenida de los lodos calcinados a 750°C.

Se utilizó el equipo marca Quantachrome Instruments que se aprecia en la Figura 6.14, modelo Autosorb iQ C XR con una celda de 6 mm. Primero se hizo una desgasificación a 80 °C durante 30 min, a 120 °C durante 720 min y a 120 °C durante 120 min con una rampa de 5 °C/min. Luego se programó el análisis de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K para las siguientes presiones relativas: determinación del área superficial (0,025 a 0,3) torr, adsorción (0,35 a 0,99) torr y desorción (0,98 a 0,2) torr. Para el análisis de los datos se utilizó el software Quantachrome ASiQwin.



Figura 6. 14. Equipo utilizado para el análisis de Fisisorción de N₂.

- SEM-EDX

Se hizo microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva en el Centro de Investigaciones en estructuras Microscópicas de la Universidad de Costa Rica (CIEMIC) para estudiar la morfología y composición. Esto se hizo para los tres catalizadores de la primera fase sin utilizar y para el mejor catalizador usado en las mejores condiciones de la reacción.

Se utilizó un microscopio HITACHI, modelo S-3700N, con una base de 51 mm, con 3 mm de altura. En la base se colocaron cintas de carbón doble cara y en éstas se esparció la muestra de manera uniforme. Se utilizó un voltaje de 15,0 kV y una corriente de emisión de 85000 nA. Para el SEM se hizo un recubrimiento a la muestra con oro para dar conductividad y proteger la muestra. El análisis EDX se llevó a cabo usando una distancia de trabajo (WD) de 11 mm aproximadamente y un tiempo de análisis de 100 s. El recubrimiento y colocación de la muestra se muestra en la Figura 6.15 y la imagen del equipo se muestra en la Figura 6.16.

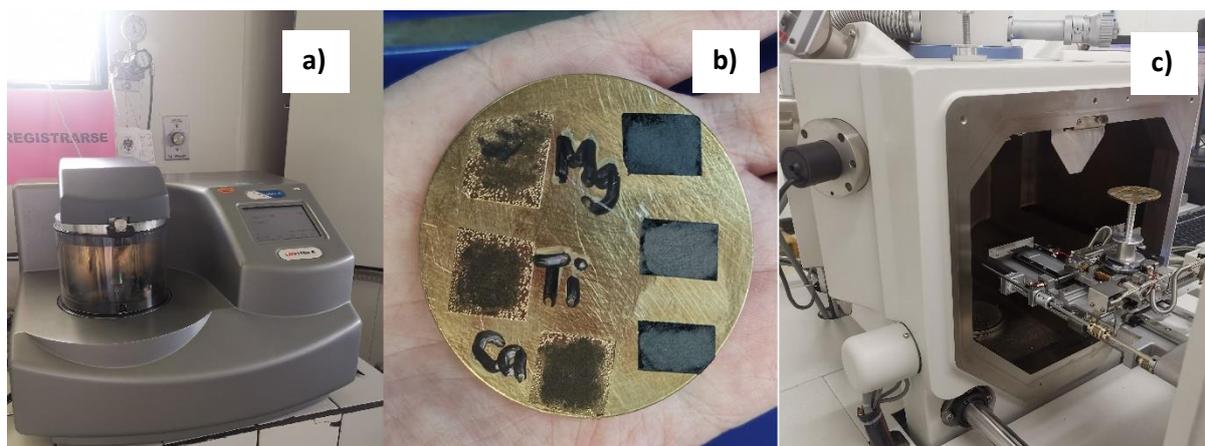


Figura 6. 15. Equipos utilizados para los análisis SEM y EDX, a) para recubrir las muestras con oro, b) la muestra recubierta (izquierda) y sin cubrir (derecha) colocada en la base y c) la base colocada en el equipo.



Figura 6. 16. Equipo utilizado para el análisis SEM.

- **Análisis ICP**

Con el fin de determinar si el catalizador se pasó a la fase líquida durante la reacción, se hizo una cuantificación de Al, Cu y Mg en el licor de reacción a través de Espectroscopia Atómica de Emisión acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-OES) en el Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ). Se utilizó un ámbito de concentración para las curvas de calibración ajustado con las concentraciones aproximadas calculando una posible disolución de un 1 % del material catalítico durante el proceso de reacción. Para el análisis se realizaron curvas de calibración para cada elemento y tanto las curvas de calibración como las muestras se midieron por triplicado.

Se enviaron tres muestras al centro de investigación. La primera consistió en el licor de reacción al utilizar el catalizador de 10%Cu/MgO-Al₂O₃ a una presión de 1100 kPa, luego de dejar sedimentar el catalizador y decantar la parte superior del líquido resultante en un vial de 10 mL. La segunda también fue del licor de reacción al utilizar el catalizador de 10%Cu/MgO-Al₂O₃ a 1100 kPa luego de dejar sedimentar el catalizador y ser decantado, pero haciendo una filtración adicional con un filtro de jeringa de 0,20 μm. La última muestra consistió de un blanco que se preparó de la misma manera que se preparó la disolución madre para cada reacción, adicionando 9,6 mL de glicerol y 5,6 g de NaOH a 120 mL de agua destilada. Para el análisis se hizo un trasvase cuantitativo de las muestras a un balón aforado de 25,00 mL, en donde se les agregó suficiente HNO₃ de tal manera que la muestra fuese neutralizada y al momento del aforo, quedara en un medio de 5 % HNO₃. Este tratamiento se realizó a las muestras y al blanco.

- **Caracterización del ácido láctico obtenido en la reacción**

Se purificó la mezcla del licor de reacción de las reacciones utilizando los cuatro catalizadores con una presión alta, en busca de obtener ácido láctico con un mayor grado de pureza. Para esto se realizó una técnica de extracción líquido-líquido, en donde primero se bajó el pH de la mezcla a 3 con una disolución al 10 % volumen de ácido clorhídrico, como se muestra en la Figura 6.17 a). El volumen requerido para la neutralización fue de partes iguales de disolución de HCl y licor de reacción.

Luego de la neutralización, se tomó una muestra de 100 mL del licor de reacción con un pH bajo y se le hicieron tres lavados con 30 mL de acetato de etilo, respectivamente. En cada caso se mezcló la muestra junto con el acetato de etilo y se dejó reposar para observar la separación

de la fase orgánica y acuosa, como se ve en la Figura 6.17 b). Luego de cada lavado, se recuperó la fase orgánica y se colocó en un beaker aparte. La fase acuosa se mantuvo en el embudo separador y se procedió a lavar nuevamente con el acetato de etilo. Este proceso se repitió con los tres lavados de acetato de etilo.

Finalmente, se eliminó el acetato de etilo de la fase orgánica recuperada. Ésto se hizo utilizando el rotavapor a 80 °C hasta observar la evaporación del disolvente, dando como resultado un líquido con una coloración levemente más oscura. El proceso de evaporación del disolvente se aprecia en la Figura 6.17 c).

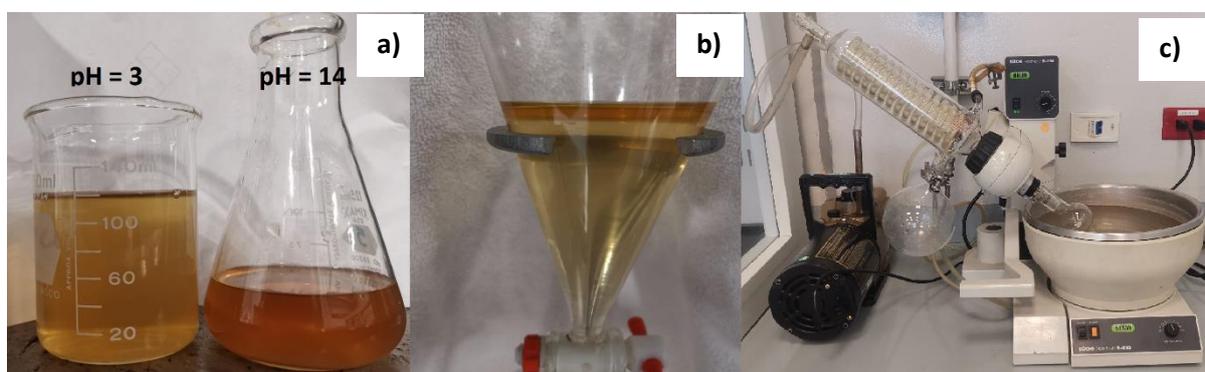


Figura 6. 17. Proceso de purificación del ácido láctico obtenido en la reacción, a) disminución del pH, b) extracción con acetato de etilo y c) eliminación del disolvente en rotavapor.

Se tomaron muestras de la mezcla de productos luego de ser neutralizada, de la fase orgánica y de la fase acuosa para ser analizados mediante HPLC. El producto final obtenido luego de pasar la fase orgánica por el rotavapor fue analizado mediante resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

- Análisis de RMN

El producto obtenido luego de rotavaporar se caracterizó mediante ^1H RMN (desplazamientos químicos de protones para los diferentes grupos funcionales) y ^{13}C RMN (entorno magnético de los átomos de carbono en la estructura del compuesto) mediante un equipo de resonancia magnética. Este se hizo en el Centro de Investigaciones en Productos Naturales (CIPRONA).

Se utilizó un equipo Bruker Ascend 600 controlado por una consola Advance III. Los análisis fueron realizados a 298,1 K; utilizando $\text{d}_6\text{-DMSO}$ (600 μL ; Aldrich, USA) como disolvente.

Los datos de adquisición fueron los siguientes: dimensión total del espectro; 65536, número de escaneos; 64 ($^1\text{HRMN}$) y 2048 ($^{13}\text{CRMN}$), ancho de ventana; 12019,230 Hz ($^1\text{HRMN}$) y 36231,883 Hz ($^{13}\text{CRMN}$), tiempo de adquisición; 2,7 s ($^1\text{HRMN}$) y 0,9 s ($^{13}\text{CRMN}$) y tiempo de espera; 1 s ($^1\text{HRMN}$) y 2 s ($^{13}\text{CRMN}$). Una fotografía del equipo utilizado se puede ver en la Figura 6.18.



Figura 6. 18. Fotografía del equipo de RMN Brucker Ascend 600 tomado de Brucker

- Análisis TGA-DSC

Se hizo un análisis termogravimétrico y una calorimetría diferencial de barrido para observar el comportamiento de la muestra obtenida ante cambios de temperatura. Se utilizó un analizador termogravimétrico simultáneo, marca TA Instruments, modelo SDT 650 en la Escuela de Ingeniería Química. Las condiciones del análisis se pueden ver en el Cuadro 6.5 y una fotografía del equipo se puede ver en la Figura 6.19.

Cuadro 6. 5. Información para los análisis termogravimétricos.

Condición	Valor
Equilibrio a	30,00 °C
Rango de temperatura	(30 - 600) °C
Incremento	10 °C/min
Masa muestra #1 ácido láctico patrón	15,930 mg
Masa muestra #2 ácido láctico recuperado	15,980 mg



Figura 6. 19. Fotografía del analizador termogravimétrico SDT 650 tomado de la página de TA Instruments

- Espectroscopía IR

Se hizo un análisis de Espectroscopia Infrarroja (generación del espectro infrarrojo, mediante absorción de frecuencias características de su estructura) en el Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ). Se utilizó un espectrómetro Infrarrojo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 con un Accesorio Smart ARK (HATR, reflectancia total atenuada). Las condiciones del análisis se pueden ver en el Cuadro 6.6 y una fotografía del equipo se puede ver en la Figura 6.20.

Cuadro 6. 6. Información para los análisis de espectroscopía infrarroja.

Condición	Valor
Número de escaneos	64
Resolución	4
Rango de medición	(4000 a 650) nm
Velocidad óptica	1,8988
Tipo de cristal	Diamante
Detector	MCT-A



Figura 6. 20. Fotografía del espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 tomado de Thermo Scientific

7 ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1 Obtención de γ -alúmina de residuos de la industria del aluminio

7.1.1 Lodos residuales de Extralum

El primer paso en la obtención de la γ -alúmina de los lodos residuales fue el secado de los mismos. Una vez secos, el siguiente paso consistió en la calcinación de los lodos, para lo cual se hicieron dos pruebas de calcinación a distintas temperaturas.

Los lodos residuales secos fueron analizados por medio de difracción de rayos X antes de ser calcinados para confirmar la fase presente, el análisis se observa en la Figura 7.1 a). La fase observada en el difractograma para los lodos sin calcinar es boehmita, de acuerdo con lo esperado para estos residuos. Los lodos entonces fueron calcinados a 700 °C por tres horas, de acuerdo con el diagrama de transiciones térmicas de la alúmina que se presentó en la Figura 2.2 (Joshi & Ranade, 2016), con el objetivo de obtener alúmina en fase gamma (γ -Al₂O₃). En la Figura 7.1 b) se observa que sí se formó la fase γ -Al₂O₃. Sin embargo, algunas señales también calzan con la alúmina en fase eta (η - Al₂O₃), la cual generalmente es una fase que se forma al calcinar la boehmita en un rango de temperaturas entre los 225 °C y los 600 °C y suele dar patrones de difracción semejantes al de la γ -Al₂O₃. Esto puede llevar a la conclusión de que el horno no mantuvo la temperatura necesaria, por lo cual, para asegurar la formación de γ -alúmina, se volvió a calcinar el residuo a una temperatura de 750 °C, de acuerdo con Quesada Román (2018). En este caso se obtuvo γ - Al₂O₃ en su mayoría, como se puede apreciar en la Figura 7.1 c).

Adicionalmente, en el espectro XRD de la Figura 7.1 b), se observó un contaminante de sulfato de sodio en los lodos residuales, el cual proviene del proceso de neutralización del baño de anodizado en el origen del residuo (González Angulo, 2005). Para eliminarlo, se procedió a realizar tres lavados con agua destilada y secado del soporte previamente a la calcinación a 750 °C. El contaminante no se volvió a identificar en el espectro XRD de la Figura 7.1 c).

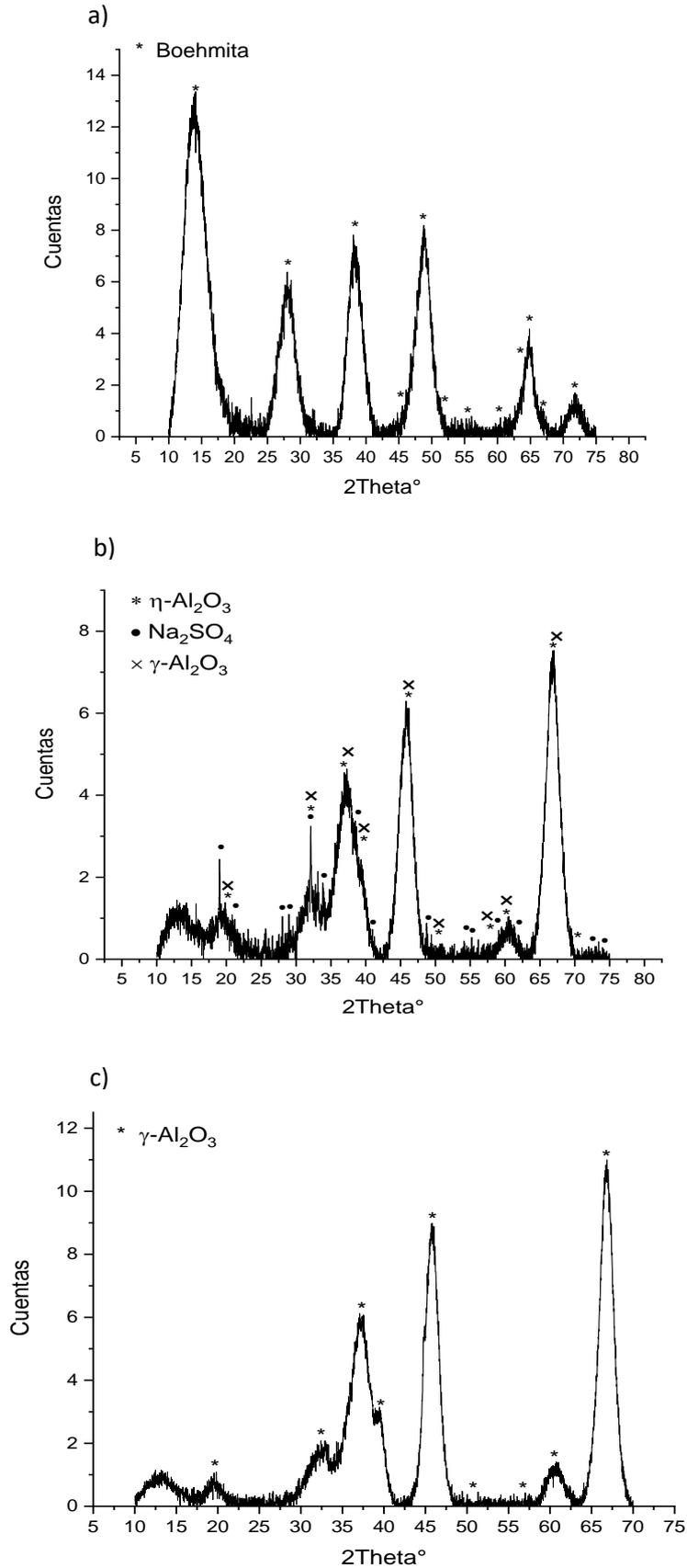


Figura 7. 1. Resultados XRD para los lodos residuales de Extralum a) sin calcinar, b) calcinados a 700 °C y c) calcinados a 750 °C.

En el espectro XRD obtenido por Mahinroosta & Allahverdi (2021) en donde se confirmó la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la alúmina obtenida de desechos de la industria de aluminio, se identificaron tres ángulos principales de 2θ cercanos a 67° , 46° y 37° . Estos ángulos también se pueden apreciar en los resultados de la Figura 7.1 c), en donde se obtuvo un difractograma de forma similar al reportado en la literatura.

También se hizo un análisis XRF para ver el contenido elemental de los lodos, el cual se incluye en la siguiente sección para su comparación con el de la alúmina obtenida con la escoria de aluminio.

7.1.2 Escoria de aluminio

El primer paso para la obtención de alúmina de la escoria de aluminio fue la reducción de su tamaño. El residuo resultó ser sumamente duro y se presentaron problemas para obtener un diámetro promedio menor, en donde el equipo no fue capaz de molerlo, con lo cual se identificó que una de las principales limitantes para el aprovechamiento de este residuo es el proceso de molienda.

Para evitar problemas en el molino, el residuo se quebró previamente con martillo para eliminar pedazos de tornillos y piezas más duras, provenientes de los procesos de fundición de aluminio secundario, como se ve en la Figura 7.2. Este residuo es muy irregular, y este paso se vuelve necesario para homogenizar el desecho a tratar.



Figura 7. 2. Proceso de eliminación de piezas más duras de la escoria de aluminio.

La escoria de aluminio obtenida de la fundidora Mofusa fue analizada entonces por XRD, para identificar el origen de su gran dureza. Asimismo, por medio del XRD se hizo un análisis semicuantitativo para determinar el contenido de cada fase identificada. Los resultados del difractograma y el análisis semicuantitativo realizado se pueden apreciar en la Figura 7.3 y en el Cuadro 7.1, respectivamente.

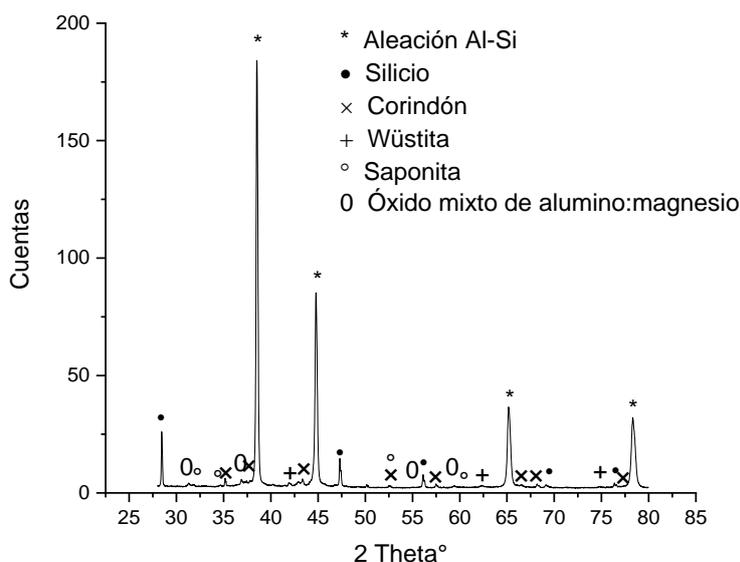


Figura 7. 3. Resultados XRD para la escoria de aluminio luego de ser molida.

Cuadro 7. 1. Resultados del análisis semicuantitativo realizado por medio de XRD para la escoria de aluminio.

Fase	Cantidad (% en masa)
Aleación Al-Si	70,8 %
Óxido mixto de aluminio:magnesio	14,1 %
Silicio	7,7 %
Corindón	4,5 %
Wüstita	< 2,9 %
Saponita	< 2,9 %

De acuerdo con los análisis hechos al residuo por medio de XRD (Figura 7.3), se encontró que la fase predominante es una aleación de aluminio con silicio. Esta se podría denominar como un siluminio (Silumin) pues el contenido de silicio ronda el 7,7 % según el análisis semicuantitativo realizado, con la diferencia de que para el Silumin el contenido ronda entre el 11 % y el 14 % (Frick, 2000). En este caso el contenido de silicio por sí solo no aporta tanta

dureza, sino que se vuelve importante al estar en aleación con el aluminio. En las aleaciones de aluminio con silicio, se ha observado anteriormente que el silicio generalmente aumenta la resistencia al desgaste de las aleaciones de aluminio, proporcionando a la matriz de aluminio más blanda una mayor capacidad de carga durante el contacto deslizante (Anderson et al., 2019), por lo cual no es de sorprender que el residuo sea tan duro. La presencia de silicio es de esperarse para este tipo de residuo, ya que la escoria de aluminio consiste principalmente de aluminio, silicio y otros óxidos y sales de metales como KCl y NaCl (Qingsheng et al., 2010).

Adicionalmente se observan unas señales de muy baja intensidad correspondientes a la α -alúmina (corindón). La estructura del corindón consiste de una disposición densa de iones de oxígeno en empaquetamiento hexagonal con iones Al^{+3} en dos tercios de los sitios octaédricos disponibles, con sus láminas unidas fuertemente por enlaces covalentes, lo que da como resultado una estructura muy dura y densa (Marinescu et al., 2013). Esta fase se obtiene al calcinar la alúmina a temperaturas superiores a los 1000 °C. La presencia de corindón en la escoria de aluminio es común ya que éste se forma como resultado de la reacción del aluminio metálico con oxígeno atmosférico a altas temperaturas (Mahinroosta & Allahverdi, 2018b) las cuales pudieron haberse alcanzado durante el proceso de fundición. También existe la posibilidad de que, durante la molienda, se generaran puntos calientes (hotspots) característicos de un proceso mecanoquímico, donde se alcanzó el calor suficiente para generar corindón en pequeñas cantidades a partir de óxidos de aluminio amorfos.

También se observa la presencia del óxido mixto de aluminio:magnesio de fórmula $MgAl_2O_4$. Esta sustancia también es conocida con el nombre de aluminato de magnesio o espinela y es un material cerámico refractario que se caracteriza por tener un punto de fusión alto (superior a los 2100 °C), buena resistencia térmica, resistencia mecánica, alta resistencia química y a la radiación, baja densidad y baja conductividad eléctrica (Antropova et al., 2022). Este material es utilizado como material de fabricación de hornos de fundición (Shi et al., 2022), en la industria del cemento, siderúrgica y de vidrio, y presenta una dureza de Knoop de 3,2 MPa (Dieter, 1997), por lo cual es de esperarse su presencia en la escoria de aluminio.

Por último, se observa la presencia en muy baja cantidad de saponita y wüstita. La saponita es un mineral trioctaédrico del grupo de las esmectitas, considerado rico en magnesio, de fórmula química $Ca_{0,25}(Mg,Fe)_3((Al,Al)_4O_{10}) \cdot (OH)_2 \cdot n(H_2O) \cdot CO_2$ (Wang, 2019) que puede aparecer como una alteración hidrotermal. Por otro lado, la wüstita es un mineral no estequiométrico de

óxido de hierro ferroso usualmente identificado como $Fe_{1-x}O$, el cual tiene ocurrencia en aceros y cerámicas (Hazen & Jeanloz, 1984).

Para la obtención de la γ -alúmina se hizo pasar a la escoria molida por un proceso de reacción con hidróxido de sodio de acuerdo con la Ecuación R.3 (Hiraki et al., 2007).



Esta reacción es altamente exotérmica y libera hidrógeno a alta presión, por lo que, para regularla, se utilizó una proporción de sólido-líquido diluida, por cada gramo de escoria de aluminio se adicionaron 25 mL de solución de hidróxido de sodio que permitiera un pH cercano a 13, con una concentración de 0,32 mol/L. Adicionalmente, se incorporó calor a la reacción, lo que ayudó a mantenerla controlada ya que, al ser exotérmica, por el principio de Le Châtelier, hace que no se favorezca y no se salga de control. Las condiciones también fueron seleccionadas para favorecer la precipitación de alúmina en su fase boehmita y así tener un precipitado similar al de los lodos de aluminio. Al calcinar el precipitado obtenido a 750 °C se obtuvo γ -alúmina en su mayoría, como se puede ver en su difractograma en la Figura 7.4, lo que parece indicar que el precipitado obtenido fue boehmita.

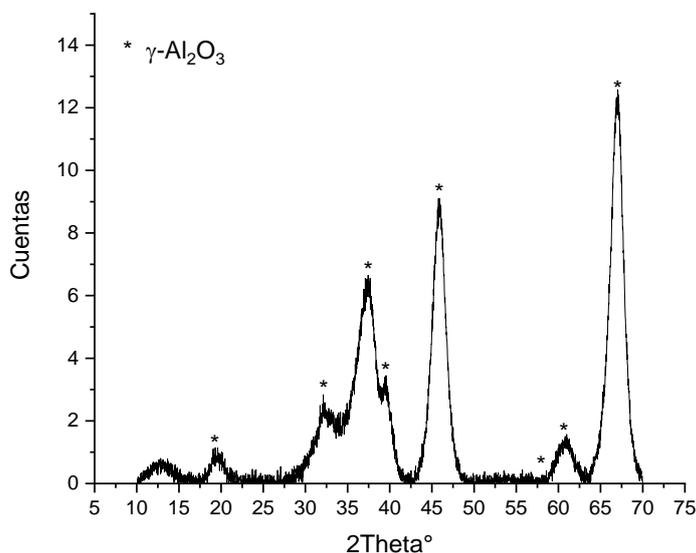


Figura 7. 4. Resultados XRD para el precipitado obtenido de la escoria de aluminio calcinado a 750°C.

El espectro obtenido es similar al obtenido por Mahinroosta & Allahverdi (2021), el cual obtuvo alúmina de escoria de aluminio por una ruta similar de precipitación. En el espectro se observan los tres ángulos principales de 2θ cercanos a 67° , 46° y 37° que también se identificaron para los lodos calcinados a 750°C , que corresponden a la γ -alúmina.

7.1.3 Análisis de fluorescencia de rayos X

Adicionalmente, se hizo un análisis XRF de la escoria de aluminio molida, del precipitado calcinado y de los lodos secos sin calcinar para observar la efectividad del proceso de reacción con NaOH para recuperar el aluminio elemental presente en el residuo en forma de hidróxido de aluminio y comparar ambos precipitados. Los resultados obtenidos se muestran en el Cuadro 7.2.

Cuadro 7. 2. Resultados del análisis semicuantitativo realizado por medio de XRF para la escoria de aluminio, el precipitado obtenido y los lodos residuales de Extralum.

Elemento	Escoria de aluminio molida	Precipitado de escoria de aluminio sin calcinar	Lodos residuales de Extralum sin calcinar
	Cantidad (% relativo)	Cantidad (% relativo)	Cantidad (% relativo)
Rh	8,4	7,3	28
Al	32,3	78,2	18,5
Si	20,4	6,05	0,123
Fe	11,3	0,766	0,779
Mg	7,81	No se detectó	Traza
Ca	6,52	0,186	0,343
Cu	5,69	0,109	Traza
Zn	5,54	Traza	Traza
K	4,05	1,95	Traza
P	1,88	0,131	0,222
Ba	1,19	No se detectó	No se detectó
Ti	1,01	Traza	No se detectó
S	0,509	7,88	0,468
Mn	0,467	Traza	0,184
Ni	0,385	Traza	0,267
Pb	0,274	No se detectó	Traza
Cl	0,171	0,314	Traza
Cr	0,165	No se detectó	No se detectó
Sn	0,121	No se detectó	9,54
Sr	0,102	No se detectó	Traza
Na	No se detectó	3,96	Traza

El análisis realizado es semicuantitativo, por lo que los porcentajes no se pueden considerar como porcentaje real de masa, sino únicamente para comparar la cantidad relativa presente de

cada elemento. Como no se pudo hacer una curva de calibración para cada elemento, se reportan los valores normalizados por el equipo de la señal detectada, que es proporcional a la cantidad del elemento en la muestra.

Como se puede ver en la segunda y tercera columna (Cuadro 7.2) correspondientes a la escoria de aluminio y su precipitado, el tratamiento con el NaOH disminuyó la cantidad relativa de la mayoría de los elementos presentes y aumentó el contenido de aluminio. Esto va de acuerdo con lo esperado, ya que el tratamiento consiste en calentar la escoria de aluminio en condiciones alcalinas, lo cual provoca la disolución del aluminio metálico presente en la escoria. Las especies de aluminio son solubles en un amplio rango de pH (Howe et al., 2012), lo cual hace que al utilizar un pH alto cercano a 13, como se hizo en la reacción, la mayoría de las especies presentes no entren en disolución sino que se mantengan en fase sólida en los cúmulos del residuo en el fondo del balón, los cuales luego son filtrados. La precipitación del hidróxido de aluminio se da mediante la disminución rápida del pH del filtrado, lo que permitió la separación de los hidróxidos de aluminio buscados, como se ve en la Figura 7.5.

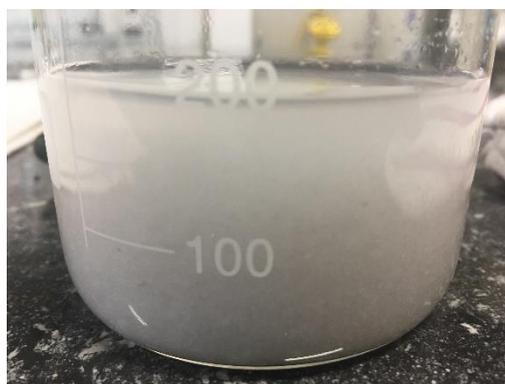


Figura 7. 5. Formación del precipitado de aluminio luego de la reacción de la escoria de aluminio con el hidróxido de sodio.

En cuanto a los elementos que aumentaron su cantidad relativa en el Cuadro 7.2, se tiene al sodio y al cloro. No es de sorprender que estos elementos aumenten ya que se están adicionando al medio en forma de NaOH y HCl.

Para los lodos residuales, en el Cuadro 7.2 se encuentra que el elemento presente en mayor cantidad es el rodio, seguido del aluminio, el estaño y el hierro, respectivamente. Adicionalmente, hay una cantidad importante de azufre, la cual se puede asociar con el contaminante de sulfato de sodio encontrado con los análisis XRD. Al comparar los resultados

obtenidos con análisis reportados en la literatura se obtuvieron diferencias significativas. En los análisis de lodos residuales de Extralum y desechos de la industria de anodizado del aluminio hechos por Vargas en el 2006 y Pereira, Hotzda, Labrincha y Segadaes en el 2012 según fueron reportados por Saborío González (2013), no se encontró la presencia de rodio y el estaño estuvo presente, pero en una cantidad menor a 0,01 % m/m. También, en la literatura citada anteriormente se identificó la presencia de hierro en forma de Fe_2O_3 y de calcio en forma de CaO , lo cual podría asociarse con el contenido de calcio y hierro en el presente análisis. Cabe destacar que se tuvo que eliminar el elemento flúor de este análisis para poder normalizar los datos utilizando el programa del equipo.

7.1.2 Análisis de fisisorción de N_2 para la alúmina obtenida de los lodos

Se realizó un análisis de fisisorción de N_2 para determinar el área superficial, distribución de tamaño de poro y volumen de poro de la alúmina obtenida de los lodos residuales del proceso de anodizado. Se escogió esta alúmina debido a que su proceso de elaboración presenta varias ventajas con respecto a la alúmina obtenida de la escoria de aluminio, ya que no se generan residuos líquidos, no se requieren reactivos adicionales y este residuo es más fácil de trabajar que la escoria de aluminio que tiene una dureza muy alta.

En los análisis BET se determinó que la alúmina presenta un área superficial de $136,585 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual es inferior al valor de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ esperado para soportes de alúmina, como por ejemplo en el estudio de Ortega Quesada (2019) donde se midió un área superficial de $160 \text{ m}^2/\text{g}$ para un catalizador de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que se preparó a partir de reactivos comerciales. Sin embargo, el valor medido es superior al obtenido en estudios anteriores que trabajaron con este residuo y obtuvieron valores de $90 \text{ m}^2/\text{g}$ (Quesada Román, 2018). El área superficial fue determinada mediante el método multipunto, con un coeficiente de correlación R de 0,999 en el ajuste y una constante C positiva de 171,181. La gráfica de la isoterma se puede apreciar en la Figura 7.6 y la recta del método multipunto se muestra en la Figura E.1 en el Apéndice E.

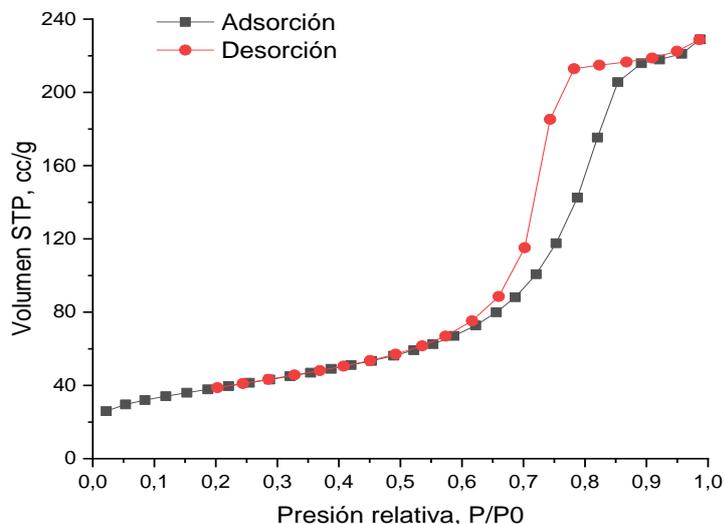


Figura 7. 6. Isotherma de adsorción-desorción con N₂ para la alúmina obtenida de los lodos residuales.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma de adsorción-desorción obtenida es de tipo IV(a) con un lazo de histéresis similar al H1. Esto representa un comportamiento típico de materiales con una gama estrecha de mesoporos uniformes; el lazo empinado y estrecho que se observa es signo de un fenómeno de condensación retardada en la sección de adsorción en la isoterma (Thommes et al., 2015).

Luego se utilizó el método DFT para determinar el tamaño y volumen de poro. Se obtuvo una moda en la distribución del tamaño de poro de 9,098 nm, un tamaño de poro promedio de 10,3708 nm y un volumen de poro acumulado de 0,345 cm³/g. Estos resultados son similares a los obtenidos por El-Katatny et al. (2003), que precipitaron alúmina de residuos de escoria de aluminio y bauxita con distintos agentes precipitantes y obtuvieron valores de tamaño de poro promedio y volumen de poro acumulado de entre (6,2-8,6) nm y (0,28-0,61) cm³/g respectivamente. La distribución de tamaño de poro se puede apreciar en la Figura 7.7.

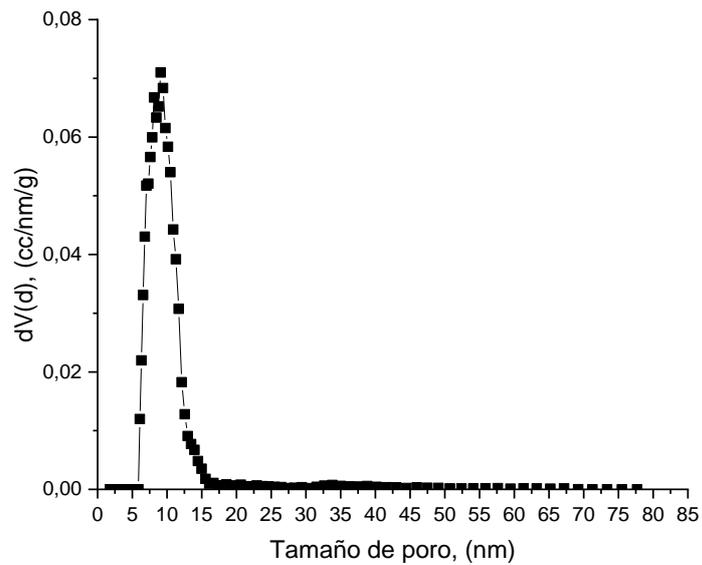


Figura 7. 7. Distribución de tamaño de poro para la alúmina obtenida de los lodos residuales.

7.1.3 Análisis SEM-EDX para la alúmina obtenida de los lodos

La alúmina obtenida de los lodos se analizó adicionalmente por microscopía electrónica de barrido y dispersión de rayos X, para observar su morfología y composición. Los resultados del análisis SEM se pueden observar en la Figura 7.8.

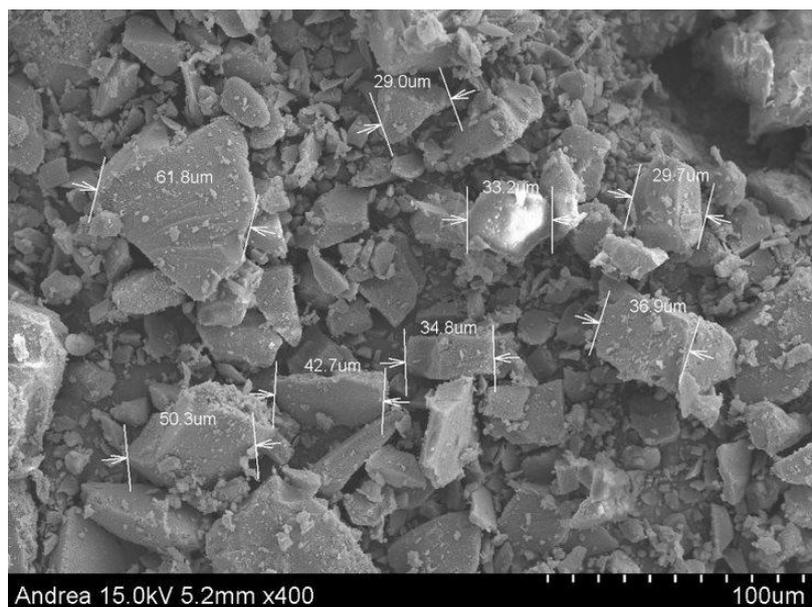


Figura 7. 8. Análisis SEM de la alúmina obtenida de los lodos residuales.

En la Figura 7.8 se puede ver que la alúmina presenta una morfología de partículas con contornos irregulares, con bordes afilados y caras planas para el caso de las partículas grandes. Algunas de las partículas presentan bordes más redondeados, en especial las más pequeñas. Esto se asemeja con lo encontrado anteriormente en la literatura (El-Katatny et al., 2003; Mahinroosta & Allahverdi, 2018a; Silva et al., 2021), de esta forma se puede verificar que la alúmina elaborada no presenta irregularidades morfológicas por fuera de lo esperado a partir de este análisis.

Los resultados obtenidos en el análisis EDX se resumen en el Cuadro 7.3. Los valores reportados son el promedio de dos mediciones realizadas a dos zonas distintas de la muestra de alúmina de los lodos residuales, junto con su desviación estándar (DS) calculada a partir de las dos mediciones hechas.

Cuadro 7. 3. Resultados promediados de dos análisis EDX hechos en dos zonas distintas de la alúmina obtenida de los lodos residuales \pm DS.

Componente	Concentración molar, $x/(%)$	Concentración másica, $m/(%)$
O	60,710 \pm 0,107	47,814 \pm 0,112
Al	39,291 \pm 0,107	52,186 \pm 0,112

Como se puede apreciar de los valores de desviación estándar, la concentración de aluminio y oxígeno no varía en mayor medida a lo largo de la alúmina. Esto es de esperar ya que el residuo es uniforme y no presentó contaminantes en los análisis hechos en el presente proyecto. Adicionalmente, cabe destacar que en el análisis realizado se pudo ver una pequeña cantidad de silicio y azufre, ambos en una cantidad del 0,87 % m/m, así como sodio en 0,54 % m/m. Estos no se tomaron en cuenta en el análisis reportado ya que están presentes en una cantidad muy baja, y se asocian al contaminante de sulfato de sodio observado en los análisis XRD.

7.2 Caracterización de catalizadores frescos reducidos

7.2.1 Análisis de difracción de rayos X

Los catalizadores utilizados en la primera fase del proyecto fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X para la identificación de sus fases presentes. Los resultados de los análisis de rayos X para los catalizadores frescos se pueden ver en las Figuras 7.9, 7.10 y 7.11.

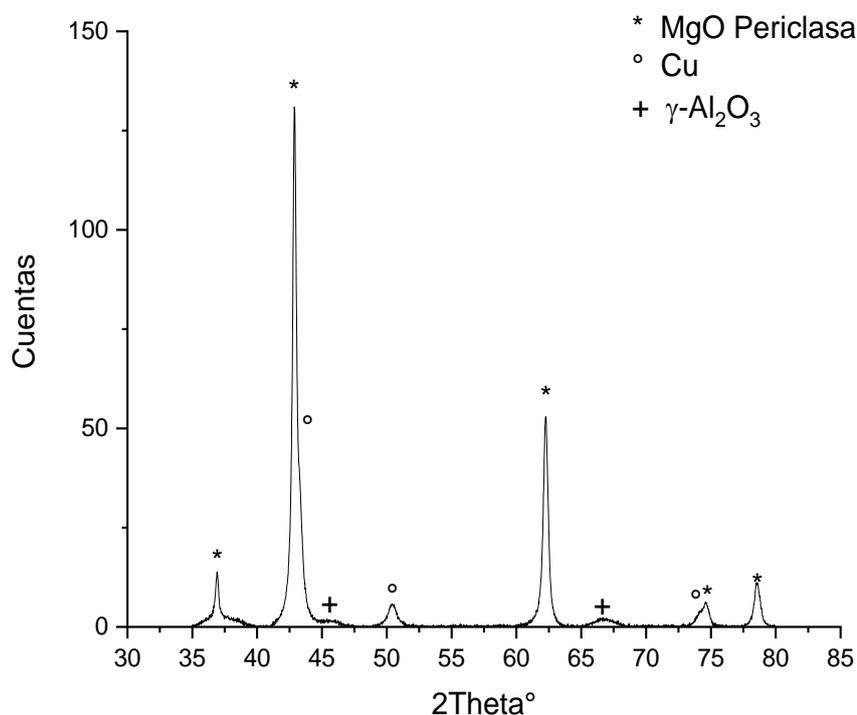


Figura 7. 9. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/MgO-Al₂O₃

El catalizador de óxido de magnesio en la Figura 7.9 presentó los mismos picos que el estudio de Du et al. (2021), en donde se identificó a la γ -alúmina en los picos cercanos a los ángulos 37°, 45°, 67° y al óxido de magnesio en los ángulos 43°, 62°, 74° y 78° para el caso del catalizador con un mayor contenido de MgO. Ambos catalizadores fueron calcinados a 500 °C, por lo que es de esperar que sus difractogramas sean similares. El cobre para el catalizador del presente proyecto se observó en los ángulos de 44°, 51° y 74°, los cuales coinciden con los del análisis reportado para catalizadores de cobre soportados en óxido de magnesio de Yin et al. (2016) y Moreira et al. (2016).

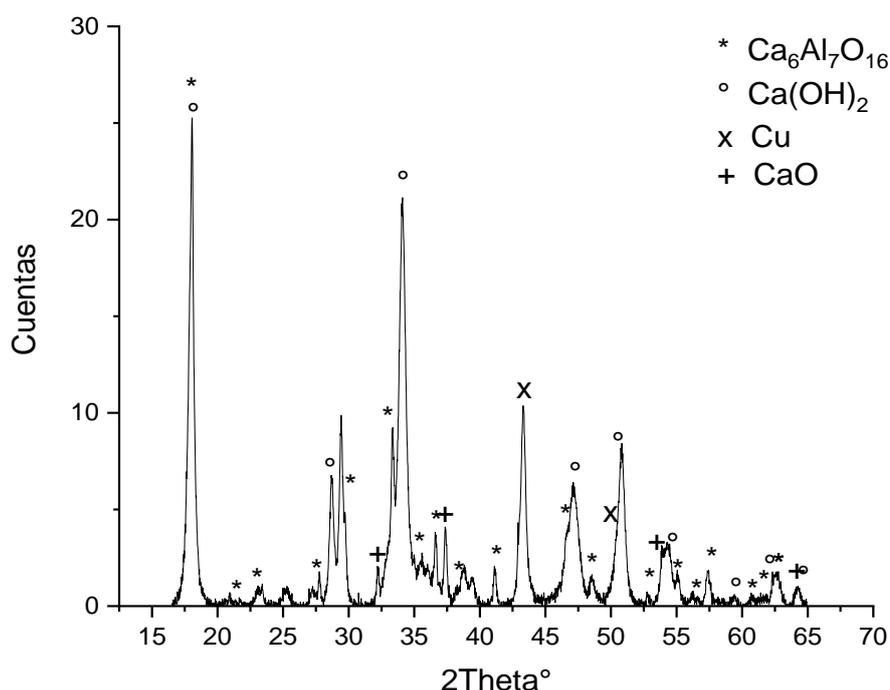


Figura 7. 10. Resultados XRD del catalizador de 10% Cu/CaO-Al₂O₃

Para el caso del catalizador con óxido de calcio en la Figura 7.10, se seleccionó una temperatura de calcinación de 700 °C, la cual pudo haber provocado la formación del óxido combinado de calcio y alúmina. Esta temperatura se escogió basándose en la temperatura reportada por Chen et al. (2014) y los valores obtenidos en la optimización de la activación de un catalizador de CaO/Al₂O₃ obtenidos por Zabeti et al. (2009). Se buscó eliminar la posible capa de CaCO₃ y Ca(OH)₂ en el óxido de calcio utilizado, ya que el reactivo utilizado se ha mantenido guardado por mucho tiempo, y al mismo tiempo mantener la fase de la alúmina utilizada. En los análisis realizados no se detectaron señales para la alúmina sola y al mismo tiempo se pueden observar picos cercanos a los ángulos 18,0°; 20,9°; 23,4°; 27,7°; 29,5°; 33,3°; 35°; 36,6°; 41,1°; 46,7°; 52,8°; 55,1°; los cuales coinciden con el óxido de calcio y aluminio Ca₆Al₇O₁₆. Esto indica que la alúmina presente reaccionó con el óxido de calcio en estado sólido para formar un óxido de calcio y aluminio, lo cual se ha reportado anteriormente para la alúmina y carbonato de calcio (Singh et al., 2017) y para el carbonato de calcio y el Al(OH)₃ (Climent et al., 2010).

El óxido de calcio y aluminio obtenido ha sido sintetizado anteriormente a partir del mineral mayenita (12CaO₇Al₂O₃) a través de procesos de reducción de oxígeno y ha sido utilizado como un electruro inorgánico (C12A7:2e⁻) para la síntesis de amoníaco (Zhu et al., 2019). El

C12A7:2e⁻ también presenta la característica de tener un fuerte poder donador de electrones (Kuganathan et al., 2014) y de almacenar de manera reversible el hidrógeno (Kitano et al., 2012), lo cual puede ser favorable para la reacción.

También se puede observar en la Figura 7.10, picos asociados con el Ca(OH)₂ en 18,0°; 28,7°; 34,1°; 47,1°; 50,8°; 54,2°; lo que indica que durante el tiempo en que se enviaron las muestras para el análisis, el CaO presente de igual forma reaccionó con la humedad del aire. En investigaciones en donde se estudió la activación del CaO, también se obtuvieron picos en 18° y 34° para el Ca(OH)₂ y en 32° y 37° para el CaO (Huang et al., 2013), como en el presente análisis. El cobre se identificó en los ángulos de 44° y 51°, igual que los observados para el catalizador de MgO.

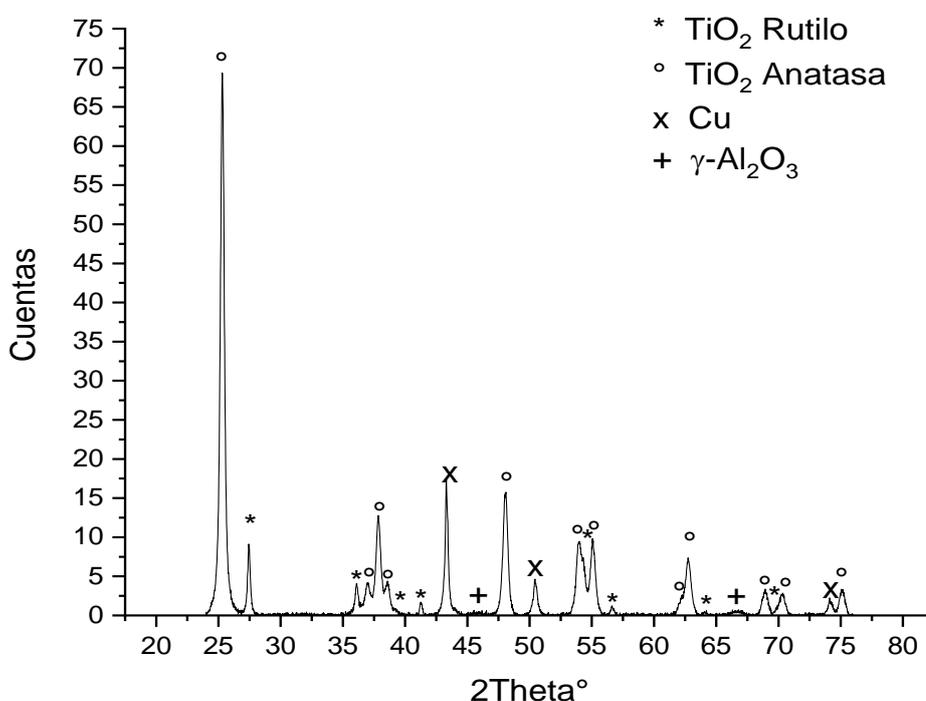


Figura 7. 11. Resultados XRD del catalizador de 10% Cu/TiO₂-Al₂O₃

El catalizador con el dióxido de titanio en la Figura 7.11 presentó picos en los ángulos 27,4°; 36,1°; 41,2°; 54,0°; 56,6°; 69,0°; los cuales corresponden al TiO₂ en fase rutilo y picos en los ángulos 25,3°; 37,0°; 37,8°; 38,6°; 48,0°; 53,9°; 55,1°; 62,1°; 62,7°; 68,8°; 70,2°; 74°; 75°; los cuales corresponden a la fase anatasa. En la literatura también se obtuvieron los picos cercanos a los ángulos 25°, 38°, 48° y 55° correspondientes a la fase anatasa, junto con una disminución

en la cristalinidad que verificó la incorporación de la γ -alúmina (Rodseanglung et al., 2015). En el presente análisis se observa una baja intensidad en las señales, en especial para la alúmina, lo cual es un indicador de baja cristalinidad. El cobre, por su parte, se observó en los ángulos de 44° , 51° y 74° , igual que para el catalizador con MgO.

7.2.2 Análisis SEM-EDX

Los tres catalizadores de la primera fase fueron analizados por medio de microscopía electrónica de barrido y dispersión de rayos X, para observar su morfología y composición. Los resultados de estos análisis se pueden observar en la Figura 7.12.

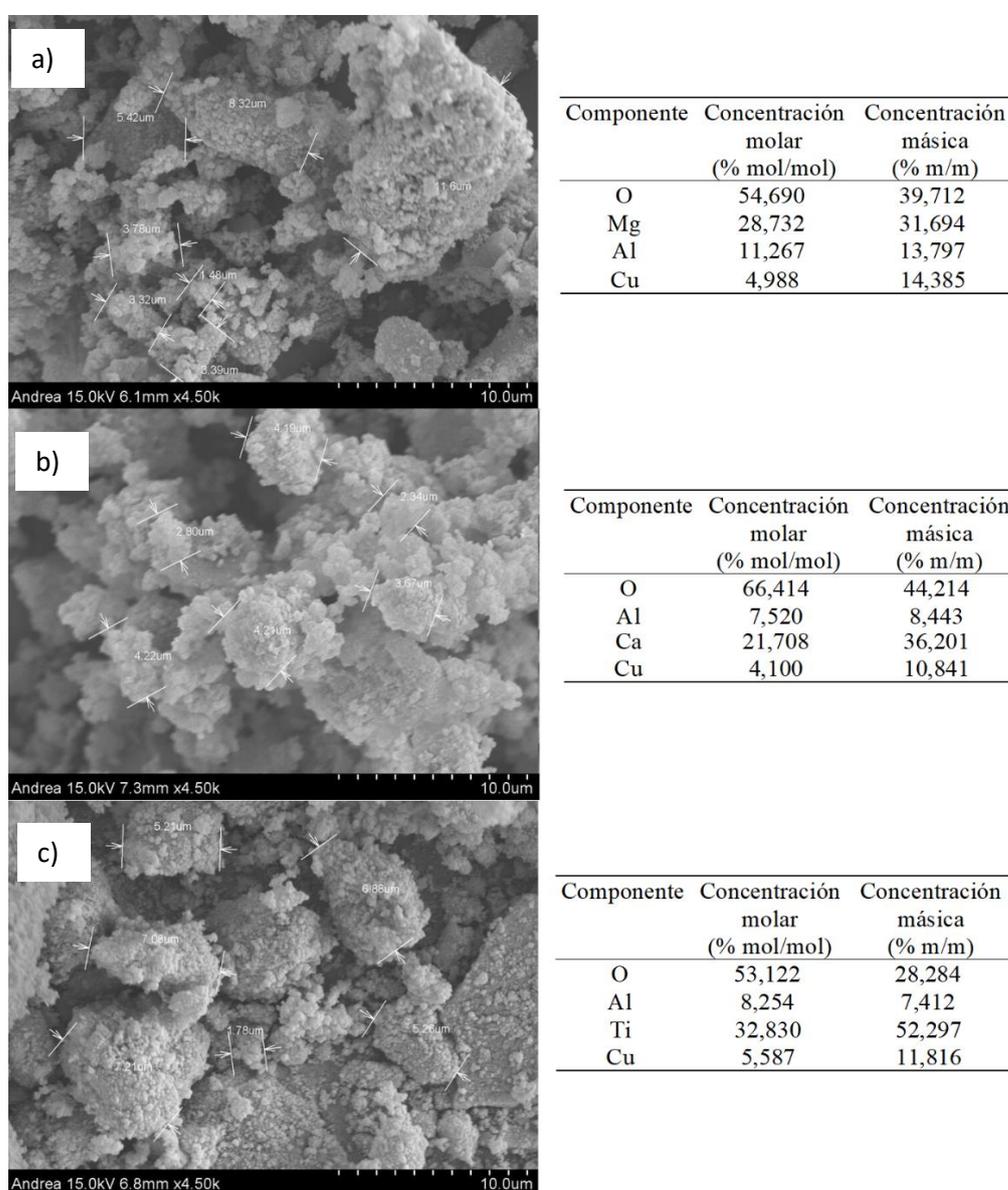


Figura 7. 12. Análisis SEM y EDX de los catalizadores de la primera fase frescos: a) 10% Cu/MgO-Al₂O₃, b) 10% Cu/CaO-Al₂O₃ y 10% Cu/TiO₂-Al₂O₃.

El catalizador de óxido de calcio en la Figura 7.12 b) presenta cúmulos con una forma redondeada y tamaños de partícula inferiores a 5 μm , similar a lo observado por Chen et al. (2014). Los catalizadores de óxido de magnesio en la Figura 7.12 a) y óxido de titanio en la Figura 7.12 c) presentan una distribución del tamaño de partícula más grande, con un rango de (1-12) μm y una morfología indefinida o amorfa, que es característica en soportes de alúmina, como es reportado por Morales-leal et al. (2018). Estos dos catalizadores, en especial el de dióxido de titanio, presentan zonas un poco más claras que se podrían deber al cobre depositado en el soporte. Estas zonas claras no se aprecian para el catalizador de óxido de calcio.

Los resultados obtenidos por la dispersión de rayos X de la Figura 7.12 muestran que los tres catalizadores de la primera fase presentan únicamente los elementos esperados asociados a los soportes y metal utilizados. También, se esperaba obtener un porcentaje másico para el cobre cercano al 10 % en los tres casos, lo cual se cumplió para el catalizador con calcio y titanio. El catalizador con magnesio presentó una cantidad de cobre superior a la esperada, pero que se mantiene cercana al valor buscado. Esta diferencia se puede deber a que el soporte es un material higroscópico y pudo no haber perdido por completo la cantidad de agua absorbida durante el proceso de mezclado, a pesar de haber estado en estufa por un periodo de tiempo largo, y se pesó un valor de masa mayor al del soporte real para hacer los cálculos. Además, la técnica de EDX es superficial y el cobre puede estar en mayor cantidad en esta parte del catalizador debido a la técnica de impregnación utilizada.

7.3 Determinación de la obtención de ácido láctico mediante el uso de distintos catalizadores

Como segundo objetivo del presente proyecto, se procedió a evaluar la alúmina obtenida utilizándola como parte de un catalizador de cobre para la obtención de ácido láctico a partir de glicerol. Primero se llevaron a cabo pruebas para entender el funcionamiento del reactor, luego se procedió a probar las alúminas obtenidas en la reacción para determinar si diferían entre sí, y por último se inició con la primera y segunda fase de las reacciones con los catalizadores. Los resultados se muestran a continuación.

7.3.1 Pruebas de presión y temperatura

Antes de iniciar con la primera fase de reacciones, se hicieron pruebas previas para entender el comportamiento de la presión y la temperatura en el uso del reactor. Las pruebas previas consistieron en cargar el reactor a distintas presiones, así como con distintas sustancias para comprender mejor su funcionamiento. Los resultados se pueden ver en el Figura 7.13.

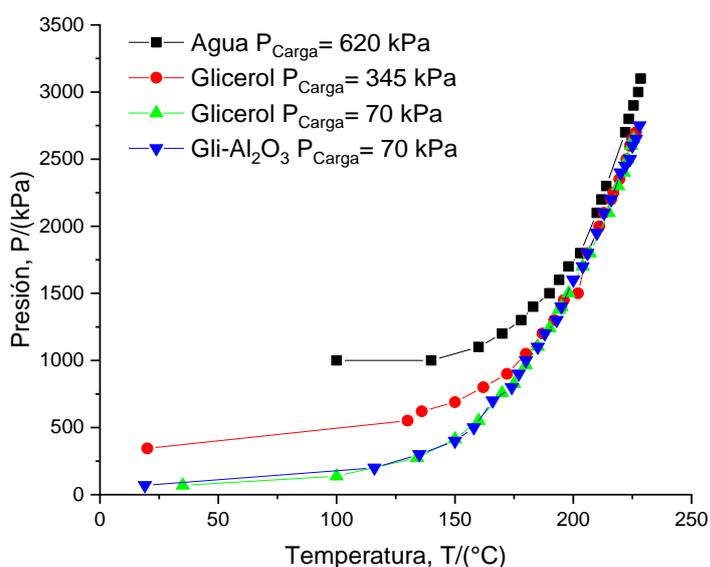


Figura 7. 13. Comportamiento de la presión con la temperatura para el reactor de alta presión

Entre las pruebas hechas se probó calentar el reactor solo con agua con una presión de carga de 620 kPa para observar el comportamiento de la presión y la temperatura. Luego, se utilizó una concentración de 1,0 mol/L de glicerol y se bajó la presión de carga a 345 kPa para observar el aumento de la presión. Después, se probó cargar el reactor con glicerol y utilizar la mínima presión de carga posible (70 kPa) y, por último, se probó con la mínima presión de carga posible, 1,0 mol/L de glicerol y 0,5 g de alúmina obtenida de lodos residuales calcinada a 700 °C.

Como se ve en la Figura 7.13, con el agua, la presión comenzó a aumentar al superar los 100 °C. Aumentó de manera lenta al inicio y luego comenzó a subir de forma más rápida. Con el glicerol, la presión comenzó a aumentar luego de los 110 °C aproximadamente y continuó subiendo de forma leve y luego más rápida. Se puede observar que independientemente de la

presión de carga las curvas con el glicerol se traslapan luego de llegar a los 175 °C, ya que se está utilizando la misma concentración. Se observa que la presencia del catalizador no afecta el aumento de la presión, esto debido a que se está usando una cantidad relativamente pequeña (0,5 g contra 119,8 g de agua tomando su densidad a 20 °C como 0,998 g/mL).

Se encontró que el proceso de calentamiento tarda aproximadamente de 1,5 h a 2 h para alcanzar una temperatura de 227 °C. El calentamiento es rápido al inicio, pero al llegar a 200 °C su velocidad comienza a descender, hasta llegar a calentar 1 °C por 10 min aproximadamente cuando la temperatura está por los 220 °C. Es por esta razón que se decidió iniciar la toma del tiempo de reacción una vez que el reactor llegó a esta temperatura y, debido a la gran cantidad de tiempo que se requiere para calentar y enfriar (1 h, para cada uno), se escogió una duración para la reacción de 1,5 h. El esperar a que el reactor se enfríe por completo es de suma importancia ya que, al estar caliente, mantiene la presión y, si se libera el sello del mismo antes, la expansión espontánea crea un vacío dentro del reactor y puede causar que se doble el sello de PTFE y ocasionar la expulsión del contenido dentro del reactor, lo cual puede ser muy peligroso.

7.3.2 Pruebas con las alúminas obtenidas

Con el objetivo de comparar las dos alúminas en fase gamma obtenidas de residuos distintos en la reacción a estudiar, se procedió a hacer una prueba con ambas alúminas por separado y una tercera prueba con una mezcla de partes iguales en masa de las dos alúminas. Se utilizó una concentración de 1,0 mol/L de glicerol y 1,1 mol/L de NaOH, junto con 0,5 g de alúmina, 100 kPa de N₂ y una temperatura de 220°C-230°C.

Las reacciones se llevaron a cabo para observar si la producción de ácido láctico en cada alúmina fue similar y así poder asegurar que ambas alúminas obtenidas se pueden considerar como iguales. Además de observar la formación de ácido láctico, se identificó si se forman otros productos durante la reacción. En los análisis hechos en HPLC se pudo ver un pico correspondiente a piruvaldehído, como se aprecia en la Figura F.1 en el Apéndice F. Adicionalmente, en el Apéndice F se incluye una explicación del pico observado en 7,5 min. Los resultados para las tres reacciones se pueden ver en el Cuadro 7.4, reportadas como el promedio de las dos mediciones hechas y su respectiva desviación estándar (DS).

Cuadro 7. 4. Resultados de las reacciones utilizando las alúminas obtenidas de residuos de la industria del aluminio \pm DS.

Catalizador	Concentración piruvaldehído, $C_{PA}/(g/L)$	Concentración ácido láctico, $C_{AL}/(g/L)$	Selectividad ácido láctico, $Se_{AL}/(\%)$	Conversión glicerol, $X/(\%)$	Rendimiento, $R/(\%)$
γ -alúmina de lodos	$1,5 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$52,7 \pm 2,2$	$58,5 \pm 10,4$	$30,9 \pm 6,8$
γ -alúmina de escoria	$1,8 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,0$	$50,4 \pm 4,0$	$46,7 \pm 0,1$	$23,5 \pm 1,8$
Mezcla de γ -alúminas	$1,3 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$57,1 \pm 2,3$	$47,6 \pm 3,4$	$27,2 \pm 0,8$

Como se puede ver en los resultados, la concentración final de ácido láctico obtenido es similar para las reacciones hechas con las alúminas obtenidas de ambos residuos y la mezcla de los mismos. Esto es de esperarse ya que ambas alúminas presentan la misma fase. También, en todos los casos se formó el mismo producto de piruvaldehído en concentraciones cercanas y se obtuvo una conversión similar de glicerol, para dar como resultado un rendimiento similar de ácido láctico. Por esta razón, se procede a utilizar la mezcla en partes iguales de las alúminas obtenidas para elaborar los catalizadores. De esta forma, se cumple con el objetivo del presente proyecto de aprovechar los residuos.

Adicionalmente se probó utilizar los lodos residuales con las mismas condiciones, pero utilizando una presión de carga del reactor de 1100 kPa. En esta prueba se obtuvo una concentración final de ácido láctico de 1,2 g/L con una selectividad de 51,9 % y una conversión de glicerol de 42,0 % para obtener un rendimiento de 21,8 %. Una vez más, también se observó la formación de piruvaldehído en una concentración de 0,9 g/L.

7.3.3 Primera fase de experimentos

Para la primera fase de experimentos se elaboraron 3 catalizadores utilizando una mezcla en partes iguales en peso de las dos alúminas obtenidas. Los catalizadores elaborados fueron: 10 % Cu soportado sobre 75 % MgO y 25 % Al₂O₃, 10 % Cu soportado sobre 75 % CaO y 25 % Al₂O₃ y 10 % Cu soportado sobre 75 % TiO₂ y 25 % Al₂O₃. Los catalizadores fueron calcinados luego de ser impregnados con la sal de cobre, a distintas temperaturas cada uno, de acuerdo

con lo investigado en la literatura. La decisión de mezclar la alúmina con otros soportes se hizo con el propósito de obtener en el catalizador sitios ácidos de Lewis, los cuales juegan un rol importante en la conversión de glicerol hacia ácido láctico (Razali & Abdullah, 2017), y se ha demostrado que el uso de CaO y MgO como modificadores de la alúmina aumenta la basicidad del catalizador y conduce a una redistribución de los sitios ácidos en términos de fuerza y densidad (Charisiou et al., 2022). Se espera que al utilizar γ -alúmina que presenta dichos sitios, en conjunto con un soporte básico que ha demostrado anteriormente dar los mejores resultados en la obtención de ácido láctico, se mejore la conversión.

Las corridas de la primera fase de reacciones se llevaron a cabo con una concentración de 1,1 mol/L de NaOH y 1,0 mol/L de glicerol, con 0,5 g de catalizador y agitación de 100 rpm. Se utilizaron dos presiones de carga del reactor distintas, una baja de 100 kPa y otra alta de 1100 kPa. Una ventaja de utilizar presiones bajas es que se consume menor cantidad de nitrógeno por corrida y se ahorran los recursos. La presión baja se escogió debido a que se observó la formación de ácido láctico con las pruebas hechas con la alúmina utilizado la menor presión de carga posible. Por otro lado, la presión alta asegura que dentro del reactor se mantenga la fase líquida y se escogió de acuerdo a lo reportado en la literatura que ha dado buenos resultados y la capacidad de entrega del cilindro de nitrógeno disponible. Por último, los catalizadores fueron calcinados luego de ser impregnados, lo que favoreció que los soportes interactuaran entre sí, por lo que se tiene la posibilidad de que los sitios activos necesarios para que se dé la reacción estén presentes aún sin estar reducidos. Por esta razón, se realizaron las reacciones utilizando los catalizadores sin reducir, paso que también favorece un menor consumo de energía.

Primeramente, se hizo una prueba en blanco utilizando las mismas condiciones de la reacción sin utilizar catalizador, y se obtuvo una concentración final de ácido láctico de 0,5 g/L con una selectividad del 44,4 % y una conversión de glicerol de 51,5 %. En esta prueba se observó la formación de piruvaldehído en una concentración de 0,5 g/L y el rendimiento para el ácido láctico fue de 22,9 %. Los resultados HPLC de la primera fase de reacciones se pueden observar en las Figuras F.3, F.4 y F.5 del Apéndice F; y los resultados de las reacciones a una presión de carga de 100 kPa se observan en el Cuadro 7.5.

Cuadro 7. 5. Resultados de la primera fase de reacciones para la obtención de ácido láctico utilizando una presión de carga del reactor de 100 kPa \pm DS.

Catalizador	$C_{PA}/(g/L)^1$	$C_{PG}/(g/L)^2$	$C_{AL}/(g/L)^3$	Selectividad $Se_{AL}/(\%)$	Conversión $X/(\%)$	Rendimiento $R_{AL}/(\%)$
10%Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	No detectado	5,9 \pm 2,0	18,2 \pm 0,4	72,6 \pm 7,2	67,0 \pm 0,8	48,6 \pm 5,4
10%Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	2,2 \pm 0,6	No detectado	15,8 \pm 3,0	84,7 \pm 5,8	55,8 \pm 8,0	47,5 \pm 10,0
10%Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,1 \pm 0,1	No detectado	2,4 \pm 1,0	62,6 \pm 7,4	39,9 \pm 3,4	25,1 \pm 5,1

Nota: Concentración de piruvaldehído¹, propilenglicol², ácido láctico³

Para todas las reacciones en el Cuadro 7.5, se observa que las reacciones utilizando los catalizadores tuvieron una mayor selectividad para el ácido láctico que sin el uso de catalizador. También se obtuvo una mayor concentración final de ácido láctico con los catalizadores con CaO y MgO que al utilizar las alúminas solas como se reportó en el Cuadro 7.4. De esta forma se evidencia que hace falta el catalizador para que se obtenga el producto en mayor cantidad ya que, como concluyen Yin et al. (2016), el Cu⁰ metálico probablemente cataliza la deshidrogenación del grupo hidroxilo terminal del glicerol en sinergia con el OH⁻. También, en todos los casos el producto principal de la reacción fue el ácido láctico y solamente se observó un subproducto en cada reacción, el piruvaldehído para los catalizadores de CaO y TiO₂ y el propilenglicol para el catalizador de MgO. Las concentraciones de los productos encontradas son bajas en comparación con la del producto principal para los catalizadores de MgO y CaO, mientras que para el TiO₂ la concentración del subproducto de piruvaldehído es muy cercana a la del ácido láctico.

Los resultados del Cuadro 7.5 también muestran que el catalizador que presentó la mayor conversión de glicerol y la segunda mejor selectividad de ácido láctico fue el de óxido de magnesio, seguido por el de óxido de calcio, el cual presentó la mayor selectividad hacia ácido láctico y la segunda mayor conversión de glicerol, y por último el dióxido de titanio, el cual presentó la conversión de glicerol y producción de ácido láctico más baja, incluso inferior que al utilizar las alúminas solas (Cuadro 7.4). Estos resultados van de acuerdo con lo obtenido anteriormente por la estudiante Elizondo Quirós (2019) que trabajó con los soportes puros en su catalizador al 10 % de cobre, en donde el dióxido de titanio presentó una conversión de glicerol del 53,60 % con una concentración final de 1,56 g/L de ácido láctico, mientras que el de óxido de magnesio tuvo una conversión de glicerol del 88,92 % y una concentración final de ácido láctico de 25 g/L. Para este último catalizador también se observó como subproducto

principal al propilenglicol. En todos los casos la concentración final de ácido láctico, junto con su selectividad y la conversión de glicerol obtenida en este proyecto son inferiores. También se han obtenido conversiones de glicerol del 80 % y selectividades de ácido láctico del 81 % utilizando 0,46 g de catalizador de 8%Cu/MgO, temperaturas de 230°C y 2 h de tiempo de reacción (Yin et al., 2016). La disminución de la conversión en el presente trabajo se puede deber a que se está utilizando un reactor distinto que tiene más limitaciones de presión y temperatura, así como también la diferencia en la presión de carga que en este caso es más baja.

El rendimiento de ácido láctico obtenido en el Cuadro 7.5 es similar para los catalizadores de MgO y CaO, y más bajo para el catalizador de TiO₂. Esto va de acuerdo con lo esperado, ya que con el catalizador con MgO se obtuvo una mayor conversión de glicerol y con el catalizador con CaO se obtuvo una mayor selectividad de ácido láctico, mientras que con el catalizador de TiO₂ ambos, la conversión de glicerol y la selectividad de ácido láctico fueron bajas. En investigaciones utilizando un reactor continuo se ha encontrado que el rendimiento promedio de ácido láctico luego de 3 a 6 h de reacción empleando una solución de glicerol al 10 % en volumen, 1,25 g de catalizador, flujo de alimentación de 0,041 mL/min⁻¹ y 240 °C y 35,5 bar fue del 85,8 % con un catalizador de 20%Cu/MgO y entre 80 % y 85 % para un catalizador de 20%Cu/Al₂O₃ (Moreira et al., 2016). También se ha obtenido un rendimiento de 73,1 % utilizando un catalizador de Cu₂O en una reacción batch luego de 6 h, con 3 g de glicerol, relación molar NaOH/glicerol de 1,1, 3,5 mmol de Cu, 14 bar de N₂, 240 °C y un volumen inicial de 30 mL (Roy et al., 2011). El rendimiento obtenido en este proyecto es inferior, principalmente debido a que las conversiones obtenidas son más bajas que las obtenidas en la literatura, ya que en las investigaciones mencionadas todas las conversiones fueron superiores al 80 %.

Tomando en cuenta los resultados del Cuadro 7.5, se aprecia que el orden de conversión de glicerol y concentración final de ácido láctico mencionado anteriormente va de acuerdo con la basicidad de los soportes encontrada en la literatura, alternando el óxido de calcio con el óxido de magnesio. Se sabe a partir de lo obtenido en los análisis XRD, que el óxido de calcio reaccionó con la alúmina para formar un óxido de calcio y aluminio. Estos óxidos han sido utilizados para la transesterificación del glicerol y la producción de biodiesel debido a su alta basicidad, por ejemplo, para el aluminato de calcio Ca₂Al₂O₅, Singh et al. (2017) calcularon una basicidad global de 1,89 mmol/g con la existencia de bases de Lewis en forma de iones de óxido. Sin embargo, a pesar de tener una basicidad más alta en comparación al óxido de magnesio, el óxido de calcio presenta la desventaja de reaccionar con el agua para generar

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo cual baja la basicidad del catalizador, como se mencionó anteriormente. De esta forma, el óxido de magnesio que es más estable en el medio de reacción en comparación con el óxido de calcio, es el que favorece más la formación de ácido láctico debido a su alta basicidad. En cuanto al catalizador con TiO_2 , se ha encontrado que este soporte no favorece la actividad para la conversión de glicerol a ácido láctico en fase líquida al ser utilizado con Co_3O_4 (Torres et al., 2021) y en estudios anteriores se observó este mismo comportamiento al ser utilizado únicamente con cobre (Elizondo Quirós, 2019), lo que lleva a la conclusión de que este soporte no es adecuado para esta reacción incluso al ser utilizado en combinación con otro soporte que aporte sitios ácidos de Lewis que complementen su carácter anfótero. Sin embargo, se sugiere que, al utilizarse con una presión baja, la adición de alúmina aumentó la concentración final de ácido láctico en comparación con este último estudio reportado, que obtuvo una concentración final de ácido láctico de 1,56 g/L. También se ha estudiado este soporte en fase gaseosa, y se han obtenido concentraciones similares de 2,12 g/L en promedio (Alvarado Zúñiga, 2020).

En cuanto a los productos observados, de acuerdo con lo investigado en la literatura, como se indicó en la Figura 3.1, el primer paso de la reacción es la oxidación (deshidrogenación) de los grupos hidroxilo primarios en glicerol sobre el catalizador metálico, para formar gliceraldehído, dihidroxiacetona y posteriormente piruvaldehído (Razali & Abdullah, 2017). La presencia de piruvaldehído se observó en su mayoría para las reacciones con el catalizador con TiO_2 y en menor medida para los catalizadores con calcio, utilizados a una presión baja. La presencia de piruvaldehído ha sido observada en investigaciones anteriores al llevar a cabo la reacción en ausencia de una base, como en este caso el NaOH (Purushothaman et al., 2014), lo que indica que éste es un intermediario hacia la obtención de ácido láctico. Estos resultados sugieren que los soportes con CaO y TiO_2 , al ser de menor basicidad en comparación con el de óxido de magnesio, no permitieron la conversión completa del piruvaldehído hacia ácido láctico. El piruvaldehído también fue observado en las reacciones utilizando solo la alúmina y el blanco sin catalizador, pero no en las reacciones con el catalizador con MgO .

El tiempo de retención de 16,4 min en el HPLC se obtuvo con dos reactivos: hidroxiacetona y propilenglicol. En el presente proyecto se identificó que el producto obtenido en este caso es propilenglicol, debido a que el análisis obtenido para la hidroxiacetona presentó un pico reflejo en el espectro UV, mientras que la señal del propilenglicol no, y, a pesar de que las señales en el UV obtenidas en los resultados no fueron claras, no se observó este pico reflejo. Esto se explica porque la luz ultravioleta sólo tiene la energía suficiente para causar transiciones

electrónicas de orbitales π (Yurkanis Bruice, 2008a) de los enlaces dobles, los cuales solo están presentes en la hidroxiacetona y no en el propilenglicol. En otras palabras, con energía UV solo se pueden identificar sustancias que presenten enlaces dobles. Adicionalmente, la obtención de hidroxiacetona se ha reportado para catalizadores ácidos (Villa et al., 2015), mientras que la formación de propilenglicol se asocia con la reacción de deshidratación catalizada por bases (Maris et al., 2007). Adicionalmente, se ha encontrado que se puede dar la adición del hidrógeno producido in situ al piruvaldehído para formar propilenglicol (Chen et al., 2014), lo que puede explicar la ausencia de piruvaldehído para las reacciones con el catalizador con MgO, que fue el catalizador que obtuvo un mayor aumento en la presión durante la reacción, lo que se asocia con la formación de productos gaseosos. El propilenglicol se observó en su mayoría para las reacciones con el catalizador de MgO, y en menor medida (cantidades menores a 0,1 g/L) para las reacciones con el catalizador de CaO, que van de acuerdo con el aumento de la presión observado durante las reacciones y por ende la cantidad de productos gaseosos formados. El aumento de la presión para cada reacción y por ende la formación de productos gaseosos se discutirá más adelante en la siguiente sección (Figura 7.14 y Figura F.7 en Apéndices).

Por otra parte, los catalizadores también fueron probados a una presión de carga del reactor de 1100 kPa. Los resultados de la primera fase de reacciones a una presión de carga mayor se pueden observar en el Cuadro 7.6.

Cuadro 7. 6. Resultados de la primera fase de reacciones para la obtención de ácido láctico utilizando una presión de carga del reactor de 1100 kPa \pm DS.

Catalizador	$C_{PA}/(\text{g/L})^1$	$C_{PG}/(\text{g/L})^2$	$C_{AL}/(\text{g/L})^3$	Selectividad $Se_{AL}/(\%)$	Conversión $X/(\%)$	Rendimiento $R_{AL}/(\%)$
10%Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	No detectado	4,4 \pm 0,1	23,4 \pm 1,0	81,9 \pm 0,7	72,6 \pm 1,6	59,5 \pm 1,8
10%Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	No detectado	No detectado	7,0 \pm 0,5	100,0 \pm 0,0	48,3 \pm 4,8	-
10%Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,7 \pm 0,1	No detectado	1,2 \pm 0,0	58,2 \pm 1,6	27,6 \pm 8,1	16,1 \pm 5,1

Nota: Concentración de piruvaldehído¹, propilenglicol², ácido láctico³

Para todas las reacciones en el Cuadro 7.6, el producto principal de la reacción fue el ácido láctico y se observa una mayor selectividad para éste que al utilizar la presión de 100 kPa. En todos los casos se observaron los mismos subproductos de propilenglicol y piruvaldehído, pero con una concentración final menor en comparación a las reacciones realizadas a 100 kPa,

volviéndose incluso una traza para el caso del catalizador con CaO. Se obtuvo una mayor concentración final de ácido láctico y conversión de glicerol con el catalizador con MgO, pero para el caso de los catalizadores con CaO y TiO₂, la concentración final disminuyó, al igual que la conversión de glicerol. Los resultados también siguen el mismo orden que los de las reacciones realizadas a 100 kPa, el catalizador que presentó la mayor conversión de glicerol y la segunda mejor selectividad de ácido láctico fue el de óxido de magnesio, seguido por el de óxido de calcio, el cual presentó la mayor selectividad hacia ácido láctico y la segunda mayor conversión de glicerol, y por último el dióxido de titanio.

Los resultados del Cuadro 7.6 son más cercanos a los obtenidos por Alessandra Elizondo Quirós (2019) para el catalizador con óxido de magnesio. La conversión de glicerol aumentó de 67,0 % a 72,6 % y la selectividad aumentó de 72,6 % a 81,9 %, similar al valor de selectividad obtenido por Elizondo Quirós (2019) del 78,05 % y levemente inferior al valor de 88,92 % de conversión de glicerol. En investigaciones anteriores se ha observado que el aumento de la presión de 0,5 MPa a 1,4 MPa favorece la producción de ácido láctico (Yang et al., 2016) utilizando un catalizador de 30%CuO/ ZrO₂, 0,2 g de catalizador, 180 °C y 8 h. En cuanto al rendimiento de ácido láctico, se aprecia un aumento para el catalizador con MgO y una disminución para el catalizador con TiO₂, en comparación con los resultados obtenidos a 100 kPa (Cuadro 7.5). Los cambios se asocian al aumento de la conversión de glicerol para el caso del catalizador con MgO y su disminución para el catalizador con TiO₂.

Por último, se probó utilizar los catalizadores sin reducir. Con estas pruebas se buscó observar si la reacción se puede llevar a cabo sobre el cobre en su estado oxidado. Los resultados se pueden ser en el Cuadro 7.7.

Cuadro 7. 7. Resultados de la primera fase de reacciones para la obtención de ácido láctico utilizando los catalizadores sin reducir a una presión de 100 kPa ± DS.

Catalizador	Concentración ácido láctico, $C_{AL}/(g/L)$	Selectividad ácido láctico, $Sel_{AL}/(\%)$	Conversión, $X/(\%)$
10%Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	3,5 ± 0,1	100,0 ± 0,0	64,4 ± 1,3
10%Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	1,6 ± 0,1	100,0 ± 0,0	59,8 ± 11,5
10%Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,2 ± 0,1	100,0 ± 0,0	69,3 ± 5,6

Como se puede ver de los datos del Cuadro 7.7, el uso de los catalizadores sin reducir dio como resultado una menor concentración final de ácido láctico para el catalizador con MgO y muy similar para los catalizadores de CaO y TiO₂ al compararlo con las reacciones realizadas a 100 kPa con los catalizadores reducidos. La conversión de glicerol fue similar a la obtenida en las reacciones a 100 kPa con los catalizadores reducidos para los catalizadores con MgO y CaO, y aumentó levemente para el catalizador con dióxido de titanio. No se observaron otros subproductos en las reacciones, salvo en el caso del CaO donde se observaron trazas de pirivaldehído. Como no existe una presencia importante de subproductos, no se calculó un valor adicional para el rendimiento, ya que es el mismo valor numérico que la conversión.

En este caso (Cuadro 7.7), los resultados obtenidos son similares al uso de las alúminas solas, a excepción del catalizador con magnesio que presentó una concentración final de ácido láctico levemente mayor. De esta forma se evidencia una vez más que la presencia del Cu⁰ es favorable para la conversión del glicerol al ácido láctico, de acuerdo con lo encontrado por Yin et al. (2016).

7.3.3 Productos gaseosos de la primera fase de experimentos

Durante el transcurso de la primera fase de reacciones se midió la presión dentro del reactor a lo largo de la reacción. Se pudo observar que el aumento de la presión fue distinto para las pruebas hechas con diferentes catalizadores. Los resultados se pueden apreciar en la Figura 7.14.

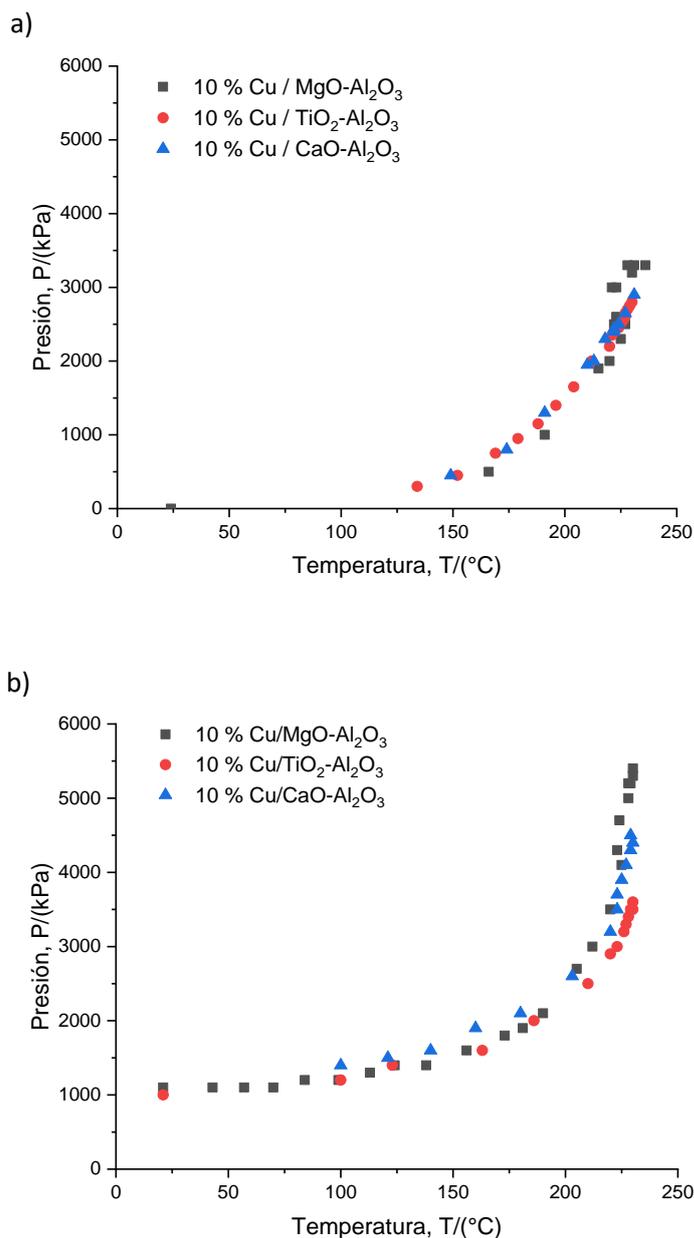


Figura 7. 14. Valores de presión y temperatura medidos para las reacciones de la primera fase, a) con una presión de carga de 100 kPa y b) con una presión de carga de 1100 kPa.

El catalizador de MgO fue el que produjo un mayor aumento en la presión durante el transcurso de la reacción en las pruebas realizadas para la primera fase. Este aumento de presión indica una mayor formación de productos gaseosos. El catalizador con CaO fue el siguiente en producir un aumento de la presión y por último está el de TiO₂, de acuerdo con lo observado a lo largo de las reacciones. Estos resultados siguen la misma tendencia que la producción de ácido láctico y los valores de conversión de glicerol, lo que es de esperar ya que la conversión

hacia ácido láctico requiere de la deshidrogenación del glicerol. Adicionalmente, en las Figuras F.6 y F.7 en el Apéndice F se incluye la presión para las alúminas solas y los catalizadores sin reducir, reacciones que no generaron mayor aumento de la presión fuera de lo esperado para el aumento de la temperatura.

Debido a que se observó un aumento de la presión, se escogió el catalizador de MgO para hacer un análisis de los gases producidos al final de la reacción mediante cromatografía de gases, como se observa en la Figura F.8 del Apéndice F. Se pudo identificar la formación de hidrógeno en altas cantidades por medio del TCD en el minuto 2,0. Para la corrida utilizando la presión de carga del reactor alta se calculó una concentración final de hidrógeno de 1,07 g/mL para los 0,120 mL de muestra tomados del reactor, mientras que para la corrida utilizando una presión baja se obtuvo una concentración de 1,84 g/mL. Esto va de acuerdo con lo esperado ya que el aumento de la presión no favorece los productos gaseosos debido a que el equilibrio en el sistema busca la formación de productos que requieran menor cantidad de volumen, y esta gran formación de hidrógeno se observó también en el trabajo de Elizondo Quirós (2019) en donde, a pesar que no se pudo calcular una concentración final, se obtuvo un área en el GC cercana a 100 000 para 1 h de reacción con el catalizador de 10%Cu/MgO, que se puede comparar al área obtenida en este proyecto utilizando la presión de carga de 1100 kPa en el reactor, que fue de 99750. Cabe mencionar que en el análisis del TCD se observó un pequeño pico adicional cercano a 3 min y que en el análisis del FID no se observaron picos adicionales al de 7,5 min. Estos picos corresponden a oxígeno, ya que se observaron como el pico principal en los análisis hechos a muestras de aire que se midieron antes de analizar las muestras tomadas del reactor para ayudar a que el equipo se terminara de estabilizar. Estos análisis se incluyen en la Figura F.9 y F.10 del Apéndice F.

El hidrógeno se puede convertir entonces en un producto de interés que se puede aprovechar de la reacción, además del ácido láctico. Éste tiene usos energéticos que pueden ser una posible alternativa a los combustibles fósiles que son más contaminantes, ya que es un combustible limpio 1,33 veces más eficiente que los combustibles derivados del petróleo (Megia et al., 2021). Su consumo global está aumentando a un ritmo del (3 - 4) %, principalmente como materia prima industrial, para producir amoníaco, metanol y ciclohexano en el sector agrícola, como un portador de energía flexible para conectar diferentes sistemas de transmisión y distribución en el sector energético y también puede transformarse en diversas formas de energía, como electricidad y calor, para diversas aplicaciones en otros sectores (Igalavithana et al., 2021).

7.3.4 Segunda fase de reacciones

En la segunda fase de reacciones se elaboró un cuarto catalizador de 10 % Cu soportado sobre 50 % MgO, 25 % CaO y 25 % Al₂O₃. Este catalizador se hizo de la misma manera que los catalizadores de la primera fase, utilizando la mezcla en partes iguales de las alúminas obtenidas y calcinándose inmediatamente después de ser impregnado a la temperatura utilizada para el catalizador de CaO por ser la mayor de entre las temperaturas de calcinación de los soportes. Las proporciones del catalizador fueron escogidas de acuerdo a los resultados obtenidos en la primera fase, en donde se observó que los catalizadores de MgO y CaO presentaron mejores resultados. Asimismo, el CaO y el MgO son soportes de carácter básico, por lo que, al ser utilizados en mezcla, pueden ayudar a mejorar la producción de ácido láctico de la reacción. Se escogió una mayor proporción para el MgO por ser el mejor de los catalizadores en la primera fase.

Adicionalmente, se probó utilizar el glicerol purificado por el estudiante Pablo Josué Corrales Aguilera (2021) en su proyecto final de graduación en una reacción utilizando el catalizador que dio los mejores resultados. El glicerol crudo fue facilitado por la empresa Recope y obtenido a partir de aceite de palma con las siguientes características: contenido de metanol del 1,01 % masa; contenido de ácidos grasos de 44,7 % masa; 5,6 % masa de sales disueltas; 35,7 % masa de glicerina; 8,7 % masa de agua y 0,14 % de cenizas sulfatadas. El glicerol purificado obtuvo una densidad de 1,33 g/mL y un contenido de glicerina (pureza) del 91,5 %. La reacción con el glicerol purificado se llevó a cabo con las condiciones de reacción que dieron una mayor concentración final de ácido láctico en la primera fase: 1100 kPa de carga de N₂, 0,5 g de catalizador de MgO reducido, 1,1 mol/L de NaOH y agitación de 100 rpm. La concentración inicial de glicerol utilizada, tomando en cuenta la pureza del glicerol purificado, fue de 0,915 mol/L. Los análisis HPLC de la segunda fase se pueden apreciar en la Figura F.11 del Apéndice F y los resultados de las reacciones se pueden apreciar en el Cuadro 7.8.

Cuadro 7. 8. Resultados de la segunda fase de reacciones para la obtención de ácido láctico \pm DS.

Catalizador	Concentración propilenglicol, $C_{PG}/(g/L)$	Concentración ácido láctico, $C_{AL}/(g/L)$	Selectividad, $S_{eAL}/(\%)$	Conversión, $X/(\%)$	Rendimiento, $R_{AL}/(\%)$
10% Cu/CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 100 kPa	3,0 \pm 0,4	15,0 \pm 0,9	80,9 \pm 2,8	67,5 \pm 1,0	54,6 \pm 2,6
10% Cu/CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 1100 kPa	2,8 \pm 0,6	8,7 \pm 0,3	72,4 \pm 4,9	64,5 \pm 5,2	46,5 \pm 0,6
10% Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con glicerol purificado a 1100 kPa	No detectado	1,9 \pm 0,1	100,0 \pm 0,0	45,2 \pm 5,4	-

En los resultados del Cuadro 7.8 para el catalizador de 10%Cu/CaO-MgO-Al₂O₃ se puede ver que sigue la misma tendencia del catalizador de CaO de la primera fase, disminuyendo la concentración final de ácido láctico con el aumento de la presión. Se observa una mejor conversión de glicerol y una selectividad de ácido láctico similar en comparación con el catalizador de CaO de la primera fase, lo que parece indicar que este soporte tuvo la mayor influencia en la reacción. También, el rendimiento obtenido es similar para las reacciones a 100 kPa (Cuadro 7.5) e inferior al obtenido con el catalizador de MgO a 1100 kPa (Cuadro 7.6). De esta forma, el mayor rendimiento de las pruebas realizadas sigue siendo el obtenido con el catalizador de MgO de la primera fase.

Por otro lado, la presión siguió un comportamiento similar, siendo menor que la obtenida para el catalizador con MgO pero mayor que la que se obtuvo con el catalizador de CaO, al comparar las presiones obtenidas con este catalizador con las de los catalizadores con MgO y CaO de la primera fase de reacciones, como se ve en las Figuras 7.15 y 7.16.

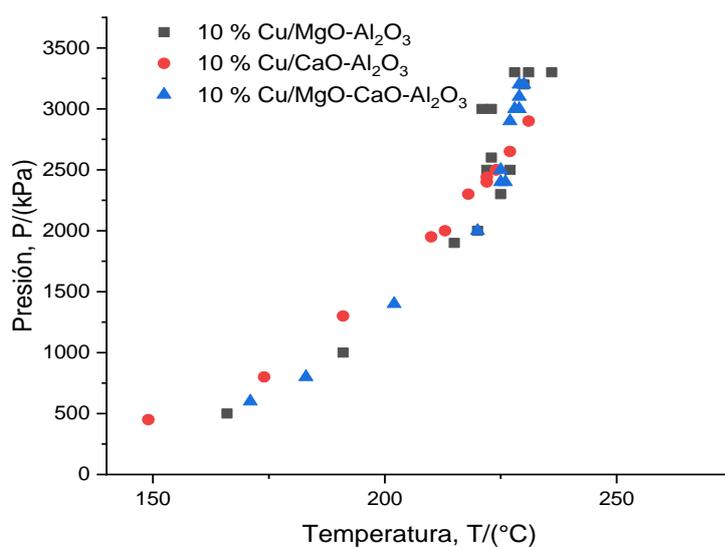


Figura 7. 15. Comparación de valores de presión y temperatura medidos para las reacciones con los catalizadores de 10%Cu/CaO-Al₂O₃, 10%Cu/MgO-Al₂O₃, y el cuarto catalizador de 10%Cu/MgO-CaO-Al₂O₃ con una presión de carga de 100 kPa.

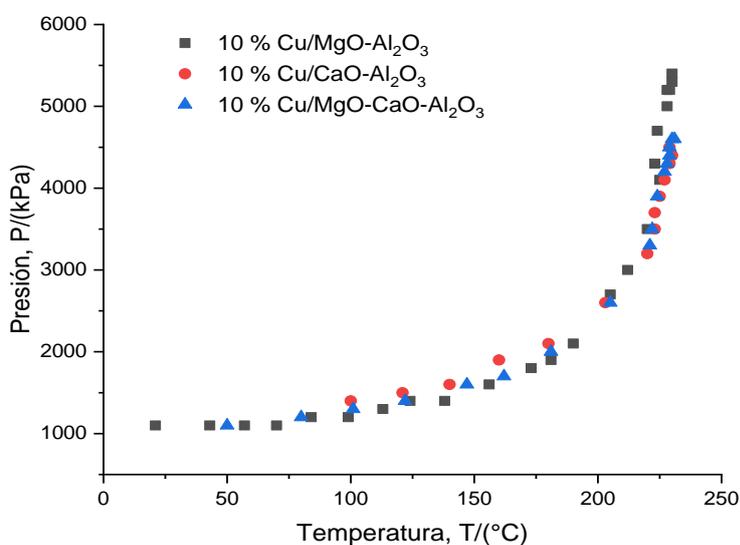


Figura 7. 16. Comparación de valores de presión y temperatura medidos para las reacciones con los catalizadores de 10%Cu/CaO-Al₂O₃, 10%Cu/MgO-Al₂O₃, y el cuarto catalizador de 10%Cu/MgO-CaO-Al₂O₃ con una presión de carga de 1100 kPa.

Para el caso de la prueba hecha con el glicerol purificado, se puede ver en el Cuadro 7.8 que la conversión de glicerol y la concentración final de ácido láctico disminuyeron en comparación

con la prueba hecha con el glicerol comprado (Cuadro 7.6). El licor de reacción resultante en este caso fue distinto al obtenido en las reacciones anteriores, presentando grumos y espuma en gran cantidad, como se ve en la Figura 7.17.



Figura 7. 17. Licor de reacción de la prueba utilizando el glicerol purificado de la empresa Recope.

Estos grumos se pueden asociar a las impurezas presentes en el glicerol de la disolución madre, que consisten principalmente de ácidos grasos. En comparación con el glicerol comercial grado reactivo completamente transparente utilizado en las demás reacciones, el glicerol purificado era de apariencia oscura, con tonalidad café. El olor del licor de reacción también fue distinto, siendo más dulce y menos a caucho, como fue el de las reacciones anteriores.

Por último, el aumento de la presión en esta reacción fue inferior al medido para la reacción con el glicerol comprado. La disminución en el aumento de la presión indica que se formó una menor cantidad de productos gaseosos durante la reacción, lo que va de acuerdo con lo esperado, ya que la concentración final de ácido láctico en este caso fue mucho menor, de 1,9 g/L, en comparación con la concentración final de 23,4 g/L obtenida con el glicerol comprado grado reactivo a las mismas condiciones. La comparación del aumento de la presión en ambos casos se aprecia en la Figura 7.18

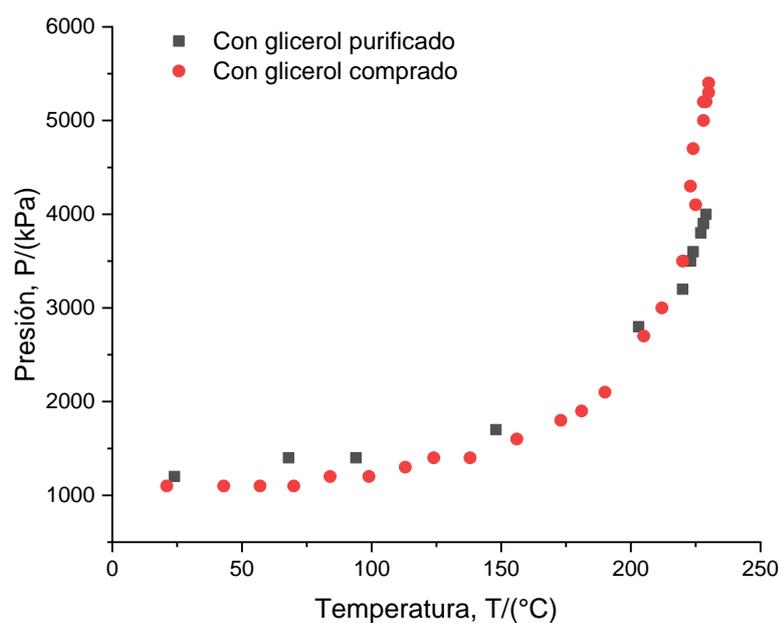


Figura 7. 18. Comparación de valores de presión y temperatura medidos para las reacciones con el catalizador de 10%Cu/MgO-Al₂O₃ utilizando el glicerol purificado y el glicerol comprado a 1100 kPa.

Finalmente, en el Cuadro 7.9 se muestra un resumen con los mejores resultados obtenidos durante la primera y segunda fase. En el cuadro se muestra el mejor catalizador, el 10%Cu/MgO-Al₂O₃, a una presión de 1100 kPa, junto con el porcentaje de rendimiento obtenido en cada caso y la concentración de hidrógeno medida para la primera fase.

Cuadro 7. 9. Resumen del catalizador que obtuvo el mejor rendimiento de ácido láctico para la primera y segunda fase de reacciones.

Catalizador	Concentración ácido láctico, C_{AL} /(g/L)	Concentración hidrógeno, C_{H_2} /(g/mL)	Rendimiento ácido láctico, R_{AL} (%)
10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ a 1100 kPa	23,4 ± 1,0	1,07	59,5 ± 1,8
10%Cu/CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 100 kPa	15,0 ± 0,9	-	54,6 ± 2,6

7.4 Caracterización de catalizadores usados

7.4.1 Análisis XRD

Los catalizadores fueron recuperados luego de ser utilizados en las reacciones con la presión de carga del reactor de 1100 kPa. Fueron filtrados del licor de reacción y secados a 120 °C por 12 h en estufa, para posteriormente ser analizados mediante análisis de difracción de rayos X. Los difractogramas de rayos X para los catalizadores usados se pueden ver en las Figuras 7.19, 7.20 y 7.21.

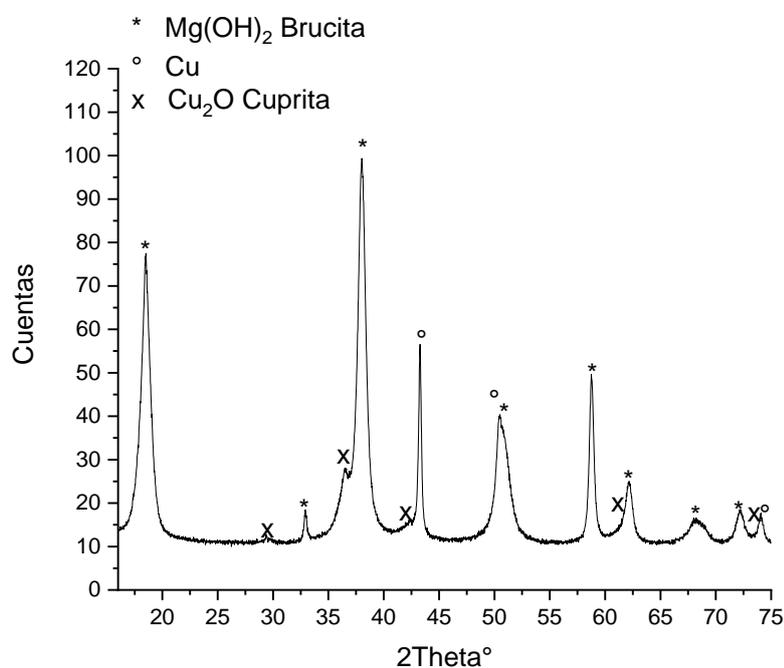


Figura 7. 19. Resultados XRD del catalizador de 10% Cu/MgO-Al₂O₃ luego de ser utilizado con una presión de carga del reactor de 1100 kPa.

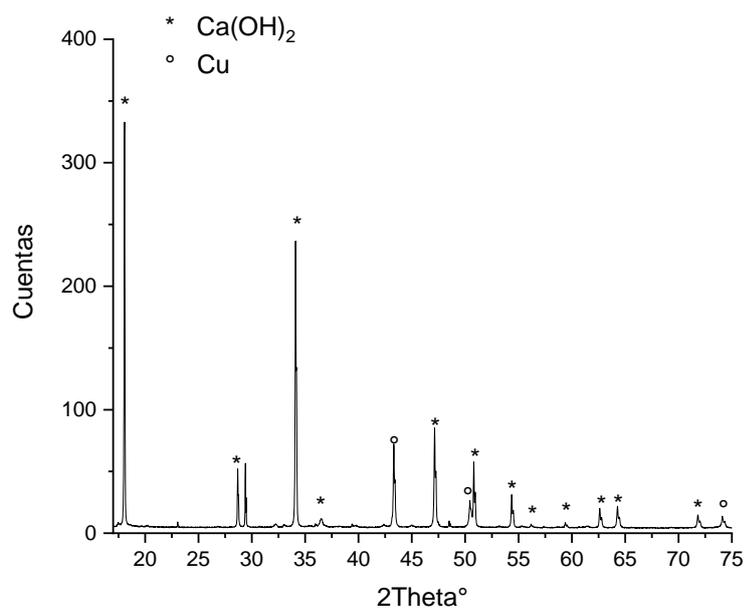


Figura 7. 20. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/CaO- Al_2O_3 luego de ser utilizado con una presión de carga del reactor de 1100 kPa.

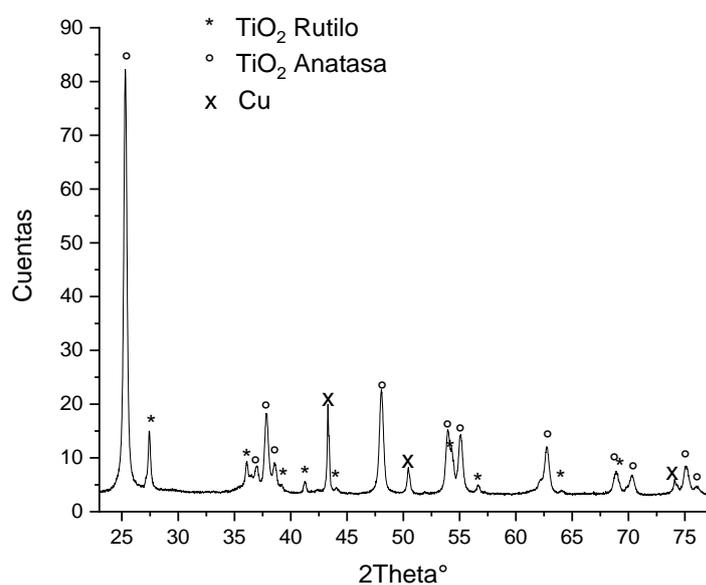


Figura 7. 21. Resultados XRD del catalizador de 10%Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 luego de ser utilizado con una presión de carga del reactor de 1100 kPa.

En todos los casos, la señal para la alúmina no fue detectada, lo que puede llevar a la conclusión de que la alúmina se pudo haber disuelto en el licor de reacción. Esto es de esperarse ya que la

solubilidad del óxido de aluminio aumenta con el pH luego de valores superiores a 10 (Kreysa G., 2008), y el pH utilizado en la reacción es superior a 14.

Para el caso de los catalizadores con óxido de calcio y magnesio, se puede apreciar que los óxidos también reaccionaron en su totalidad con el agua en la reacción, pasando a ser Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 respectivamente. En el caso del óxido de magnesio, la entalpía libre de formación para el Mg(OH)_2 es menor que para el MgO , por lo que en la presencia de agua se puede dar la reacción $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$ (Pourbaix & Van Muylder, 1974). Esta reacción es lenta para las especies densas preparadas por calcinación en altas temperaturas, por lo que se puede recomendar calcinar el catalizador con una temperatura mayor para observar si se mantiene el soporte original, a pesar de los altos niveles de pH. De la misma forma, el CaO también presenta una gran inestabilidad al entrar en contacto con el agua e incluso con el aire, y no presenta región alguna con estabilidad termodinámica en la presencia de agua, siguiendo la reacción de hidratación $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (Pourbaix & Van Muylder, 1974). El catalizador de óxido de titanio presentó la mayor estabilidad en el medio de reacción, ya que las señales identificadas fueron casi idénticas a las obtenidas para el catalizador fresco.

Por último, el cobre en su estado reducido se mantiene con las señales observadas en los catalizadores frescos en los ángulos de 44° , 51° y 74° para los catalizadores con magnesio y titanio y en los ángulos 44° y 51° para el catalizador con calcio. Adicionalmente, para el catalizador con óxido de magnesio se puede apreciar la presencia de cuprita en los ángulos cercanos a 29° , 36° , 42° , 61° y 73° . Esto indica que el cobre pasó a un estado oxidado +2 durante la reacción.

7.4.2 Análisis SEM-EDX

El catalizador con óxido de magnesio recuperado luego de ser utilizado a una presión de carga del reactor de 1100 kPa fue analizado adicionalmente mediante microscopía electrónica de barrido y dispersión de rayos X. Los resultados de estos análisis se pueden ver en la Figura 7.22. Los valores reportados para el cuadro en la Figura 7.22 son el promedio de dos mediciones realizadas a dos zonas distintas de la muestra del catalizador usado, junto con su desviación estándar calculada para estas dos mediciones.

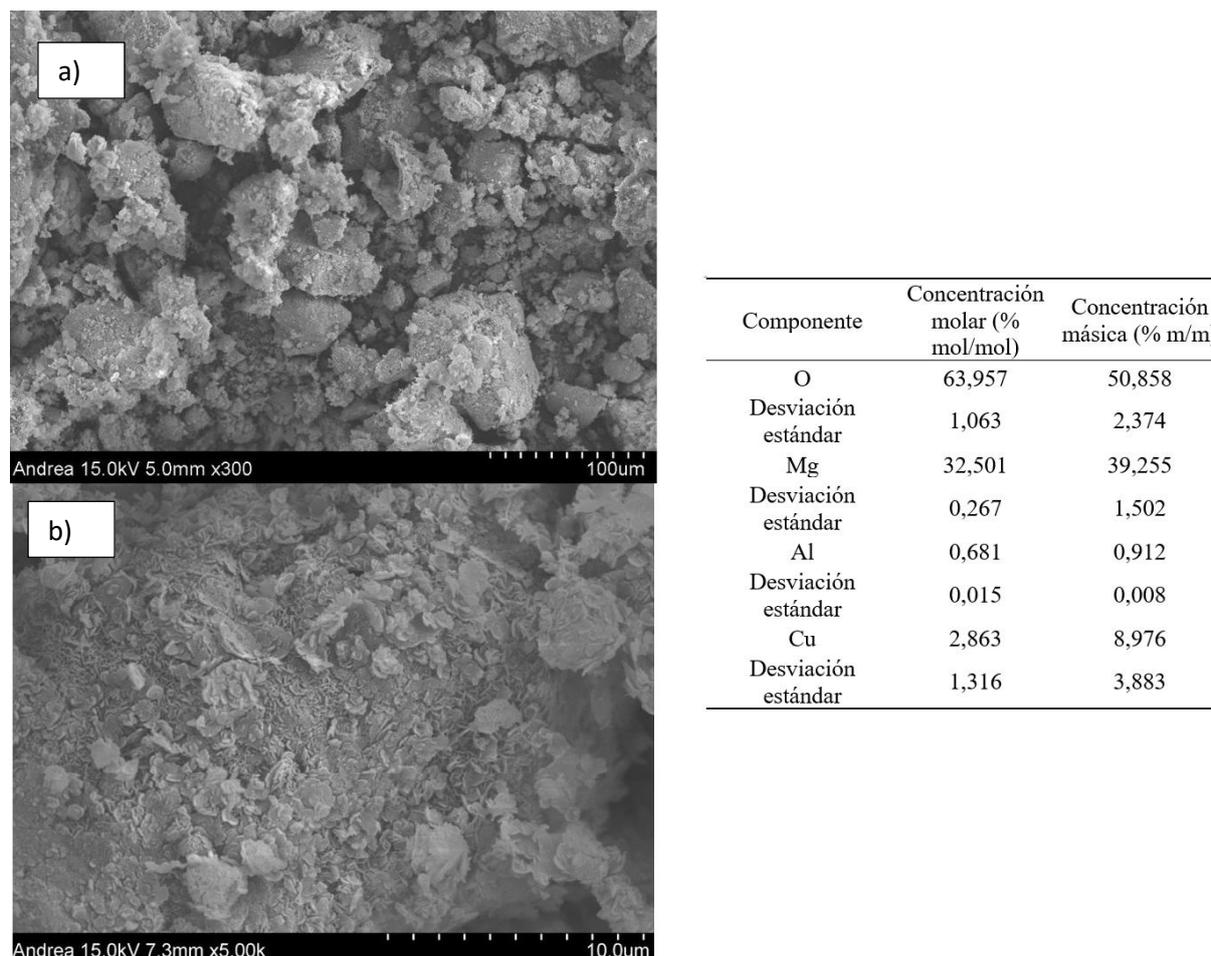


Figura 7. 22. Análisis SEM-EDX del catalizador 10% Cu/MgO-Al₂O₃ usado a una presión de carga del reactor de 1100 kPa, a) con 300 aumentos y b) con 5000 aumentos.

Se puede observar en la Figura 7.22 que el óxido de magnesio usado se encuentra en pequeños cúmulos que tienen bordes más rectos y que parecen escamas. Éste mantiene la morfología amorfa que presentó el catalizador sin usar, con la diferencia de que los cúmulos parecen amontonarse con los bordes de manera más recta.

Por último, se observa que la composición del catalizador de óxido de magnesio luego de ser utilizado en la reacción cambió, disminuyendo su cantidad en masa de aluminio y cobre en un 93,4 % y 37,6 % respectivamente. Esto va de acuerdo con los análisis XRD realizados, en donde no se observaron señales correspondientes a la alúmina, con lo que se confirma una vez más que el aluminio se disolvió durante la reacción. La cantidad de cobre presente también disminuyó, pero se observa una desviación estándar mayor en la muestra del catalizador usado, por lo que la distribución de este metal en la misma no es tan uniforme. Esto también se puede

ver en la imagen SEM de la Figura 7.22 a), en donde se pueden ver zonas más claras que se podrían deber a depósitos de cobre en el soporte.

7.5 Análisis ICP del licor de reacción

En investigaciones anteriores se ha reportado que la alúmina en el catalizador se puede pasar a la fase líquida durante la reacción (Roy et al., 2011), por lo cual se decidió realizar un análisis de cuantificación de metales presentes en la fase líquida para la reacción con el catalizador de óxido de magnesio utilizado a una presión de carga del reactor de 1100 kPa. Se hizo una cuantificación de Al, Cu, Mg en el licor de reacción a través de Espectroscopia Atómica de Emisión acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-OES) en el Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ).

Se analizaron dos muestras, una filtrada antes de ser enviada al centro de investigación y otra sin filtrar, las cuales correspondieron a dos corridas de la misma reacción. Se analizaron estas dos muestras para verificar si el proceso de filtrado del licor de reacción eliminaba las especies de los metales disueltas en el medio, ya que se observó una diferencia en la turbidez del licor de reacción antes y después de ser filtrado. En el Cuadro 7.10 se resume la concentración de cada elemento en las muestras analizadas.

Cuadro 7. 10. Determinación de la concentración elemental de Al, Cu, Mg en los licores de reacción.

Muestra	Elemento	Concentración, C/(mg/L)	Límite de detección, L/(mg/L)	Límite de cuantificación, L/(mg/L)
Sin Filtrar	Al	1,73	0,32	1,08
	Cu	0,86	0,19	0,64
	Mg	2,50	0,49	1,63
Filtrada	Al	3,03	0,32	1,08
	Cu	1,43	0,19	0,64
	Mg	3,80	0,49	1,63

En general, los valores observados en el Cuadro 7.10 para la muestra filtrada fueron mayores que los observados en la muestra sin filtrar. Esta observación se refiere al estado inicial de los licores de reacción cuando a las muestras se les dio ingreso. Los niveles de concentración determinados para los tres elementos indican una posible disolución del material catalítico en

aproximadamente 0,1 % de la cantidad colocada inicialmente. Luego, la diferencia observada entre la muestra sin filtrar y la muestra filtrada se puede deber a que las muestras provienen de corridas distintas, entonces los resultados reflejan la variabilidad entre dos experimentos realizados y la cantidad de especies que se disuelven entre un experimento y otro.

Inicialmente, se esperaba que se disminuyera el paso de la alúmina a la fase líquida, al estar en mezcla con el soporte de MgO en el catalizador. En los análisis XRD realizados a los catalizadores, se encontró que las señales correspondientes a la alúmina fueron de baja intensidad lo cual podría ser un indicativo de que la alúmina se dispersó uniformemente en el catalizador; sin embargo, como se observó una disminución en el contenido elemental de aluminio en los análisis EDX realizados a los catalizadores antes y después de ser utilizados en la reacción, se puede concluir que la dispersión no impidió que la alúmina entrara en disolución. Esto se puede deber a que, a pesar de que la alúmina presenta su mínima solubilidad en condiciones neutras y de temperatura ambiente (Sayehi et al., 2020), en medio ácido o básico sí es posible que se disuelva. Las condiciones utilizadas en la reacción podrían favorecer la disolución, ya que se trata de un medio con un pH de 14 (1 M de NaOH) y una alta temperatura (230 °C).

Adicionalmente, es importante mencionar que luego del proceso de acidificación de las muestras se observó la presencia de un sólido en las disoluciones, como se muestra en la Figura 7.23. Se procedió por tanto a filtrar las muestras a través de un filtro con tamaño de poro de 0,25 μm antes de los análisis.



Figura 7. 23. Disoluciones luego de acidificadas para el análisis ICP-OES.

Se ha reportado que la alúmina puede formar aluminatos en condiciones alcalinas y altas temperaturas (Roy et al., 2011), como las que se alcanzan durante la reacción. El sólido observado se puede deber entonces a la precipitación de aluminato de sodio, el cual es un sólido blanco cristalino (Pohanish, 2017). Esta precipitación y filtración que se realizó previo a los análisis explicaría la discrepancia entre el análisis EDX realizado al catalizador de óxido de magnesio luego de ser utilizado en la reacción, en donde se encontró que la cantidad de aluminio presente disminuyó en una cantidad mayor que el Mg y el Cu y; sin embargo, en el análisis ICP realizado al licor de reacción, estos se encuentran en una cantidad similar.

7.6 Caracterización del ácido láctico obtenido

Como objetivo final del presente proyecto, se hizo una caracterización del ácido láctico obtenido en las reacciones. Se utilizó una mezcla de los productos obtenidos utilizando los cuatro catalizadores con la presión mayor.

El licor de reacción obtenido de las reacciones presentó una coloración amarillo oscuro, indicando la formación de ácido láctico, el cual ha sido descrito como un líquido viscoso amarillo (Lewis, 2007) ya que la glicerina utilizada inicialmente es incolora. Para su purificación se hizo una extracción líquido-líquido utilizando acetato de etilo, de acuerdo con el método utilizado por Elizondo Quirós (2019). El primer paso de la extracción fue la disminución del pH de 14 entre 3 y 4, en el cual se observó un cambio de color hacia un amarillo más claro. Este cambio se puede deber a que el color de un compuesto es el resultado de las longitudes de onda que el compuesto no absorbe y son reflejadas, por lo que depende del color de las longitudes de onda de la luz que absorbe (Yurkanis Bruice, 2008a). Durante el proceso de disminución del pH, el ácido láctico, que a un pH alto se encuentra como lactato, es protonado a su forma ácida y por consiguiente puede cambiar la longitud de onda de absorción. De la misma forma, los compuestos presentes en la disolución pueden presentar este fenómeno.

Durante la extracción se espera que la mayor parte del ácido láctico pase a la fase orgánica y que el glicerol y demás sustancias presentes se mantengan en la fase acuosa. El glicerol presenta una polaridad alta, con una constante dieléctrica de 42,5 a 25°C (Y. Zhang, 2020) y 3 grupos OH, mientras que el ácido láctico tiene una constante dieléctrica de 19,4 y el acetato de etilo de 6, con lo cual la polaridad de estas últimas dos sustancias es más cercano. Estas diferencias en polaridad permiten predecir que el ácido láctico será más afín al acetato de etilo menos

polar, y que se pueda dar la separación de éste del glicerol. Los resultados de la extracción se muestran en el Cuadro 7.11.

Cuadro 7. 11. Resultados de la extracción líquido-líquido para la purificación del ácido láctico obtenidos mediante HPLC.

Muestra	Concentración de ácido láctico, C/(g/L)	Concentración de glicerol, C/(g/L)
Fase acuosa	9,7	23,3
Fase orgánica	6,0	3,7
Obtenida del Rotavapor	37,6	14,4

En el Cuadro 7.11 se puede ver cómo la concentración de glicerol aumenta en la fase acuosa, como es de esperar, mientras que el ácido láctico presentó una mayor concentración en la fase acuosa que en la fase orgánica. Esto se puede deber a que la afinidad del acetato de etilo al ácido láctico no es tan grande. En los resultados se aprecia que la muestra obtenida del rotavapor presenta mayormente ácido láctico; sin embargo, el glicerol no se pudo eliminar por completo y está presente en una cantidad considerable.

Se procede a hacer la caracterización del ácido láctico obtenido del rotavapor.

7.6.1 Análisis RMN

Primero, se hizo un análisis $^{13}\text{CRMN}$ y $^1\text{HRMN}$ del producto obtenido del rotavapor. Las señales obtenidas para el hidrógeno 1 están muy juntas, por lo que no se identificaron ni se utilizaron para el cálculo de la pureza de la muestra. Éstas se incluyen en la Figura 7.24. Los resultados para el carbono 13 con la asignación de la mayor parte de las señales se puede apreciar en la Figura 7.25.

El análisis $^{13}\text{CRMN}$ obtenido muestra los picos característicos del ácido láctico, cercanos a 179 ppm, 69 ppm y 20 ppm. Como se puede ver de la Figura 7.23, la muestra presenta contaminantes de ftalato de dietilo, etanol, acetato de etilo y ácido acético además del glicerol y el ácido láctico esperado. Esta muestra entonces se volvió a pasar por el rotavapor para asegurar una mayor eliminación del disolvente y se volvió a analizar por medio de esta técnica.

A partir del segundo análisis $^{13}\text{CRMN}$ de la muestra del rotavapor se corrieron otros espectros que ayudaron en la asignación de señales y generar un porcentaje molar aproximado, con el cual se calculó un porcentaje de masa de la muestra, resultados que se pueden ver en el Cuadro

7.12. Los cálculos para el porcentaje molar a partir de los resultados del análisis fueron hechos por el centro de investigación.

Cuadro 7. 12. Resultados del análisis ^{13}C RMN realizado al ácido láctico obtenido.

Compuesto	Porcentaje molar obtenido, $x/(\%)$	Concentración másica calculada, $m/(\%m/m)$
Ftalato de dietilo	21,6	41,9
Ácido acético	2,6	1,4
Ácido láctico	45,9	36,1
Glicerol	25,8	20,7
Otros	4,1	0,0

La muestra obtenida entonces no contiene una pureza alta de ácido láctico, y no fue posible eliminar el glicerol por completo. Cabe destacar que los resultados son imprecisos, porque se utilizó el ^{13}C en lugar del ^1H que se utiliza comúnmente.

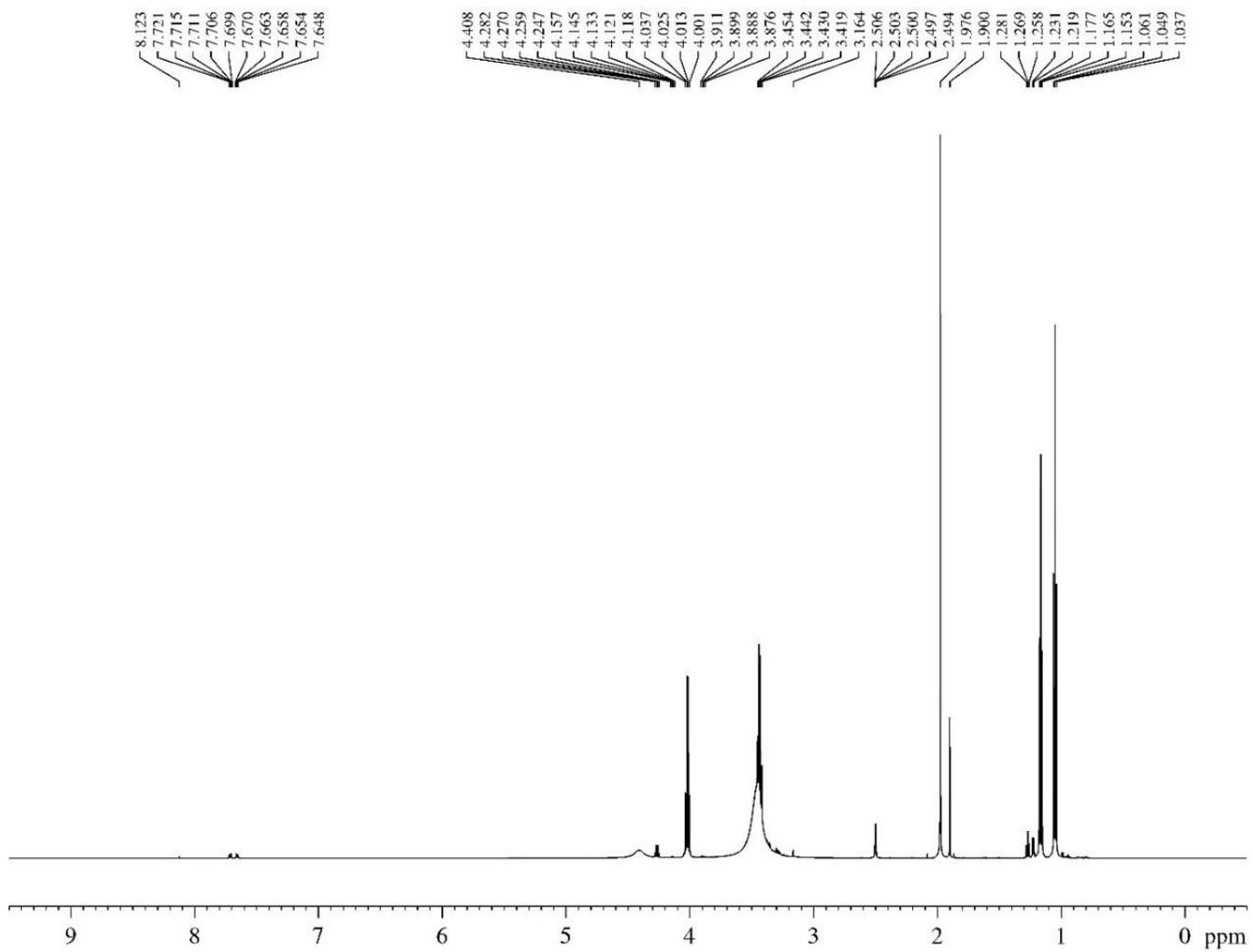


Figura 7. 24. Análisis ¹HRMN para el ácido láctico obtenido.

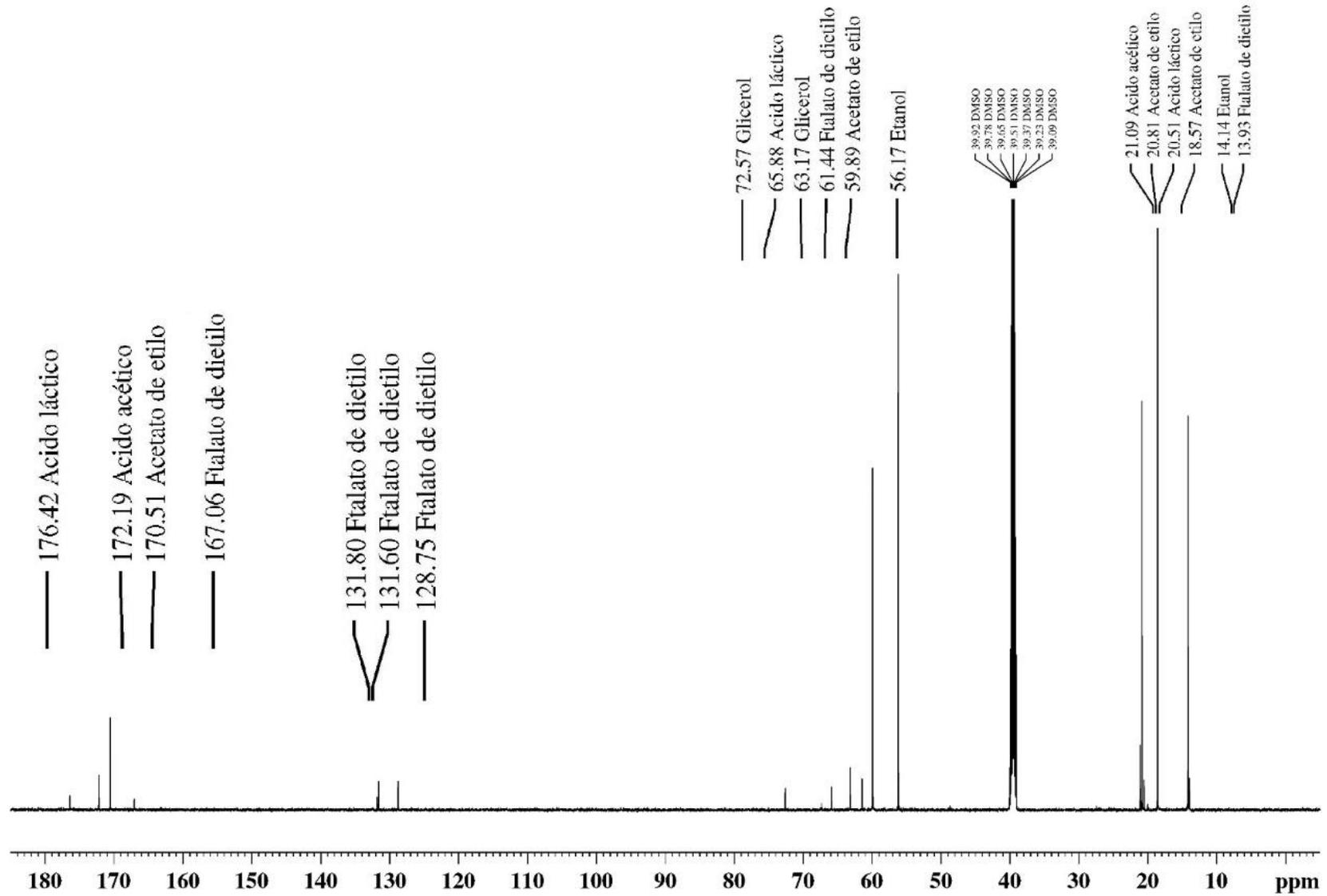


Figura 7. 25. Análisis ¹³CRMN para el ácido láctico obtenido.

7.6.2 Análisis IR

Se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja para la muestra obtenida del rotavapor por segunda vez. El espectro también se obtuvo para una muestra de reactivo patrón de ácido láctico. Los resultados se muestran en la Figura 7.26.

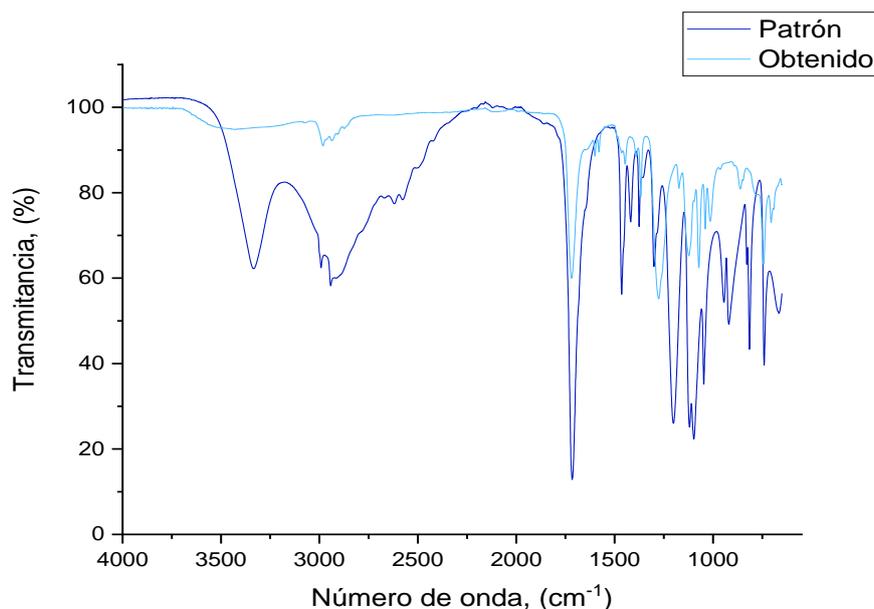


Figura 7. 26. Análisis de espectroscopía infrarroja para el ácido láctico obtenido.

En el espectro infrarrojo se puede apreciar que la muestra obtenida presenta una menor transmitancia para el pico del O—H, correspondiente a la zona entre $(3500-3250) \text{ cm}^{-1}$. Este pico es angosto en el ácido láctico patrón, lo que indica una menor intensidad de puentes de hidrógeno (Yurkanis Bruice, 2008a) y presenta la forma asociada a un ácido carboxílico. La zona cercana a los 3000 cm^{-1} muestra la presencia de hidrógenos unidos a carbonos con hibridación sp^3 y ausencia de hidrógenos unidos a carbonos con hibridación sp^2 y sp , ya que las bandas de absorbancia están a la derecha, cerca de 2950 cm^{-1} . El espectro también presenta en ambos casos una banda de absorbancia cerca de 1700 cm^{-1} , que se asocia al enlace C=O, junto con una absorción cerca de 1100 cm^{-1} , que se asocia al enlace C—O. Por último, el espectro para el ácido láctico obtenido presenta una pequeña banda de absorbancia en 1600 cm^{-1} y a 1450 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de un anillo de benceno que se puede deber al ftalato de dietilo. De esta forma, los resultados obtenidos van de acuerdo a lo esperado según los análisis obtenidos en el $^{13}\text{CRMN}$.

7.6.3 Análisis TGA-DSC

El compuesto obtenido del rotavapor y el ácido láctico patrón también fueron analizados por medio de análisis termogravimétricos. Los resultados obtenidos se aprecian en la Figura 7.27.

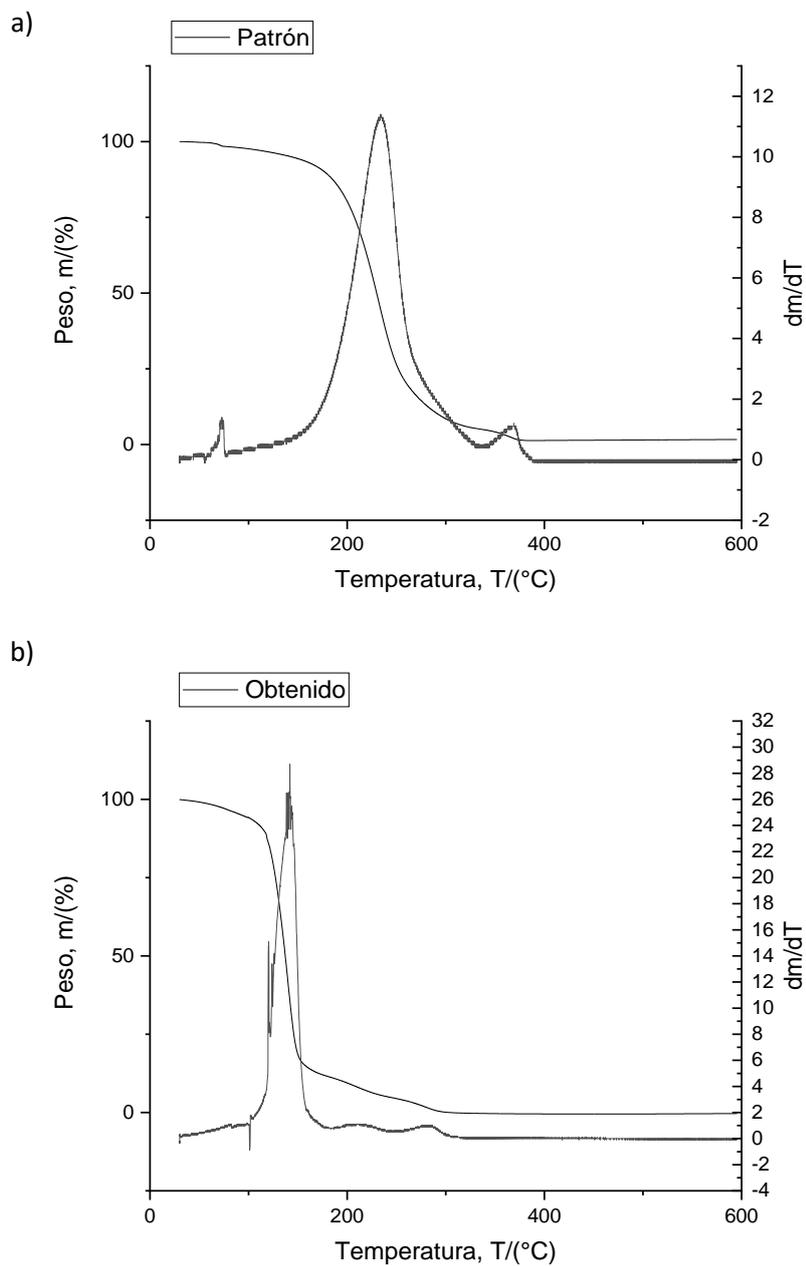


Figura 7. 27. Análisis termogravimétrico para el ácido láctico a) patrón y b) obtenido.

La curva que se observa en la Figura 7.27 es la típica para una evaporación en una sola etapa para ambos casos. En el caso del ácido láctico patrón en la Figura 7.27 a), se observan dos cambios adicionales antes y después de la evaporación principal, en 69,63 °C y en 366,07 °C respectivamente. Estos se pueden deber a sustancias presentes en el patrón utilizadas como disolvente. En el ácido láctico recuperado en la Figura 7.27 b), los dos cambios adicionales observados ocurren después de la evaporación principal, en 209,47 °C y 281,95 °C respectivamente. Se puede deducir que el cambio en 281,95 °C corresponde al glicerol presente en la muestra de acuerdo con los análisis de HPLC y RMN, ya que su punto de ebullición es similar, siendo el punto de ebullición del glicerol cercano a 290 °C.

Se espera que la temperatura de descomposición para el ácido láctico a partir de lo observado en el análisis realizado al patrón sea de 231,33 °C. El ácido láctico obtenido tuvo la mayor descomposición en 139,53 °C, por lo que existe una disminución en la temperatura en donde se espera tener la mayor pérdida de masa para el ácido láctico recuperado en comparación con el ácido láctico patrón. Esto demuestra una reducción en la estabilidad térmica de la sustancia (Bruno et al., 2019), ya que se dio la descomposición a una temperatura 91,8 °C menor. También se puede deducir a partir de los valores de la derivada del cambio de masa con la temperatura que el ácido láctico recuperado perdió su masa a una velocidad mayor que la del ácido láctico patrón.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- El proceso utilizado para elaborar las alúminas a partir de la escoria de aluminio y de los lodos residuales de anodizado del aluminio dio como resultado la formación de la γ -alúmina buscada, identificada mediante análisis XRD en los picos de tres ángulos principales de 2θ cercanos a 67° , 46° y 37° . La alúmina obtenida de los lodos residuales presentó un área superficial levemente menor a la esperada, pero de igual forma grande, de $136,585 \text{ m}^2/\text{g}$, y a través de los análisis SEM-EDX se encontró que ésta no presenta contaminantes en cantidades importantes que puedan afectar la reacción, por lo que es un soporte apropiado a ser utilizado en los catalizadores para las reacciones del presente proyecto.
- En la primera fase de experimentos, el catalizador que presentó los mejores resultados de rendimiento y concentración final de ácido láctico fue el de $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, seguido del de $10\% \text{Cu}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, y por último el de $10\% \text{Cu}/\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, con una mejora en el rendimiento de ácido láctico en comparación al obtenido con las reacciones sin el uso de catalizador y utilizando las alúminas solas. El uso de los catalizadores sin reducir dio como resultado una menor formación de ácido láctico que al utilizar los catalizadores reducidos, con lo que se confirma la necesidad del cobre reducido para catalizar la reacción del presente proyecto, y, en la segunda fase de experimentos, el cuarto catalizador de $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ presentó un comportamiento similar al del catalizador de la primera fase con CaO , con lo cual esta combinación de soportes no demostró una mejora en la reacción con respecto al catalizador de $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Además del ácido láctico, la reacción produjo otro producto que se podría considerar como de valor en futuras investigaciones, ya que se midió una concentración de hidrógeno en los productos gaseosos de $1,07 \text{ g/mL}$ y $1,84 \text{ g/mL}$ al utilizar el catalizador de $10\% \text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ a una presión de 1100 kPa y 100 kPa , respectivamente.
- Se comprueba mediante el análisis XRD que el catalizador de CaO reaccionó con la alúmina presente para formar un óxido de calcio y aluminio $\text{Ca}_6\text{Al}_7\text{O}_{16}$ y los catalizadores de MgO y CaO reaccionaron con el agua del licor de reacción para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respectivamente, lo que afectó su cantidad de sitios básicos

presentes. Por medio de análisis SEM-EDX se comprueba que el procedimiento de impregnación empleado fue adecuado ya que los catalizadores presentaron la proporción en masa de Cu esperado cercano al 10 %.

- El análisis EDX realizado al catalizador de MgO usado mostró que hubo una disminución del Al y en menor medida del Cu en comparación con el catalizador sin utilizar. En los análisis XRD realizados al catalizador de MgO usado no se observó la presencia de aluminio, lo que indica que parte del catalizador se pasó a la fase líquida durante la reacción, lo cual se comprobó por medio de un análisis ICP donde se confirmó la presencia de Mg, Cu y Al en el licor de reacción, disueltos en aproximadamente 0,1 % de la cantidad colocada inicialmente.
- En el análisis ^{13}C RMN se observaron los picos esperados para el ácido láctico en 179 ppm, 69 ppm y 20 ppm, con una cantidad calculada de 36,1 % en masa. Se observó la presencia de ftalato de dietilo, ácido acético, ácido láctico y glicerol., que concuerda con lo observado en los análisis de espectroscopía IR y TGA-DSC, lo que indica que el método de purificación empleado no fue óptimo y el ácido láctico recuperado no está puro.

Recomendaciones

- Realizar un tratamiento químico a la escoria de aluminio para reducir su dureza y facilitar el proceso de reducción de tamaño promedio.
- Evaluar las condiciones de temperatura, concentración inicial de NaOH, agitación y relación sólido líquido durante el tratamiento a la escoria de aluminio para maximizar la recuperación de γ -alúmina.
- Hacer un estudio estadístico evaluando la presión y tiempo de reacción para maximizar las condiciones de reacción para obtener ácido láctico a partir de glicerol utilizando el catalizador propuesto con óxido de magnesio.
- Estudiar el uso de los catalizadores propuestos utilizando altas concentraciones de glicerol para evitar su paso a la fase líquida durante la reacción.
- Probar calcinar el catalizador con MgO a una temperatura mayor en busca de obtener un soporte más denso que no reaccione con el agua en el licor de reacción.

NOMENCLATURA

A	Área	nRIU*s
C	Concentración	mol/L
P	Presión	kPa
R	Rendimiento	%
V	Volumen	mL
T	Temperatura	°C
X	Conversión	%
c	Pendiente	nRIU*s mol ⁻¹ L ⁻¹
m	Masa	%
t	Tiempo	min
n	Total de muestras	adim.
x	Fracción molar	adim.
i	Contador numérico	adim.

Subíndices

0	Condición inicial
1	Condición final

BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah, A. Z., Yaacob, M. H., & Basir, N. I. (2020). Synergy between oxides of Ni and Ca for selective catalytic lactic acid synthesis from glycerol in a single step process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85, 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.011>
- Alvarado Zúñiga, B. (2020). *Evaluación del efecto de las condiciones de operación en la síntesis de ácido láctico a partir de glicerol mediante catálisis heterogénea en fase gas*. Universidad de Costa Rica.
- Ancheyta, J. (2016). 2.4.1 Preparation of Supports. In *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts - Fundamentals and Modeling*. John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt00CR3ZP9/deactivation-heavy-oil/preparation-supports>
- Anderson, K., Weritz, J., & Kaufman, J. G. (2019). Silicon content, size and shape. In *ASM Handbook, Volume 2B - Properties and Selection of Aluminum Alloys* (p. 133). ASM International. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01208TOF/asm-handbook-volume-2b/silicon-content-size>
- Antropova, I. G., Budaeva, A. D., Khomoksonova, D. P., Batueva, S. Y., & Gulyashinov, P. A. (2022). A new method of obtaining potassium magnesium sulfate and magnesium aluminate spinel from synnyrite, a potassium-rich aluminosilicate raw material. *Minerals Engineering*, 187(August), 107779. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107779>
- Basrur, A., & Sabde, D. (2016). Catalyst Synthesis and Characterization. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00004-5>
- Bruno, T. J., Deacon, R., Jansen, J. A., Magdefrau, N., Mueller, E., Vander Voort, G. F., & Yang, D. (2019). *ASM Handbook, Volume 10 - Materials Characterization (2019 edition)*. ASM International.
- Carranza, C., & Montero Villalobos, M. (2002). Producción de sulfato de aluminio y zeolita a partir de los lodos residuales de la empresa Extralum S.A. *Tecnología En Marcha*, 15(3), 49–54.
- Charisiou, N. D., Italiano, C., Pino, L., Sebastian, V., Vita, A., & Goula, M. A. (2022). Hydrogen production via steam reforming of glycerol over Rh/g-Al₂O₃ catalysts modified with CeO₂, MgO or La₂O₃. *Catalysis Today*, 162(2020), 908–925. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.037>
- Chen, H. Y. T., Tosoni, S., & Pacchioni, G. (2016). A DFT study of the acid–base properties of anatase TiO₂ and tetragonal ZrO₂ by adsorption of CO and CO₂ probe molecules. *Surface Science*, 652, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.02.008>
- Chen, L., Ren, S., & Ye, X. P. (2014). Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. *Fuel Processing Technology*, 120, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.019>
- Cheremisnoff, N. P., Rosenfeld, P., & Davletshin, A. R. (2008). 7.4 Aluminum Manufacturing. In *Responsible Care - A New Strategy for Pollution Prevention and Waste Reduction through Environmental Management* (pp. 457–462). Gulf Publishing Company. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt005WJQD1/responsible-care-new/aluminum-manufacturing>
- Climent, M. J., Corma, A., Frutos, P. De, Iborra, S., Noy, M., Velty, A., & Concepción, P. (2010). Chemicals from biomass : Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts . The role of acid – base pairs. *Journal of Catalysis*, 269(1), 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.001>

- CVG Alunasa. (2015). *Manejo y procesamiento de la escoria de aluminio de los hornos de fusión y espera*.
- Dai, C., Sun, L., Liao, H., Khezri, B., Webster, R. D., Fisher, A. C., & Xu, Z. J. (2017). Electrochemical production of lactic acid from glycerol oxidation catalyzed by AuPt nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 356, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.010>
- Daintith, J., & Martin, E. (2010). *Dictionary of Science* (6th ed.). Oxford University Press. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007X6SRA/dictionary-science-6th/glycerolglycerine-propane>
- Das, B. R., Dash, B., Tripathy, B. C., Bhattacharya, I. N., & Das, S. C. (2007). Production of η -alumina from waste aluminium dross. *Minerals Engineering*, 20(3), 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.09.002>
- Dash, B., Tripathy, B. C., Bhattacharya, I. N., Das, S. C., Mishra, C. R., & Mishra, B. K. (2009). Precipitation of boehmite in sodium aluminate liquor. *Hydrometallurgy*, 95(3–4), 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.07.002>
- Dieter, G. E. (1997). Mechanical Properties of Selected Advanced Ceramics. In *ASM Handbook, Volume 20*. ASM International. <https://app.knovel.com/hotlink/itble/rcid:kpASMHVMS2/id:kpASMHVMS2/asm-handbook-volume-20/asm-handbook-volume-20>
- Du, L., Li, P., Gao, W., Ding, X., Jiao, W., & Liu, Y. (2021). Enhancement degradation of formaldehyde by MgO/ γ -Al₂O₃ catalyzed O₃/H₂O₂ in a rotating packed bed. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 118, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.01.011>
- El-Katatny, E. A., Halawy, S. A., Mohamed, M. A., & Zaki, M. I. (2003). Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tailings chemical waste. *Powder Technology*, 132(2–3), 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00047-0](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00047-0)
- Elizondo Quirós, A. (2019). *Conversión de glicerol a ácido láctico mediante catálisis heterogénea en fase acuosa*. Universidad de Costa Rica.
- Escobar-Alarcón, L., Klimova, T., Escobar-Aguilar, J., Romero, S., Morales-Ramírez, C., & Solís-Casados, D. A. (2013). Preparation and characterization of Al₂O₃-MgO catalytic supports modified with lithium. *Fuel*, 110, 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.013>
- Frick, J. P. (2000). *Woldman's Engineering Alloys* (9th ed.). ASM International. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpWEAE0001/woldmans-engineering/woldmans-engineering>
- Garro Espinoza, D. M. (2018). *Evaluación del efecto del uso de óxido de aluminio subproducto de la fabricación de papel aluminio como soporte de catalizador heterogéneo en la producción de biodiesel*. Universidad de Costa Rica.
- Ghaffar, T., Irshad, M., Anwar, Z., Aqil, T., Zulifqar, Z., Tariq, A., Kamran, M., Ehsan, N., & Mehmood, S. (2014). Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.03.002>
- Gomes, S. A., & Ramaswamy, P. (2022). Plasma sprayed magnesium aluminate and alumina composite coatings from waste aluminum dross. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.108>
- González Angulo, C. A. (2005). *Estudio del efecto de los lodos residuales de la empresa Extralum como aditivo en las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica*. Universidad de Costa Rica.

- Guaque Torres, M., & Gómez, S. L. (2019). Ácido láctico: una revisión sobre los métodos de determinación y purificación. *Biociencias*, 14(2), 149–175.
- Hazen, R., & Jeanloz, R. (1984). Wüstite (Fe_{1-x}O): A review of its defect structure and physical properties. *Reviews of Geophysics*, 22, 37–46. <https://doi.org/10.1029/RG022i001p00037>
- He, L., Shi, L., Huang, Q., Hayat, W., Shang, Z., Ma, T., Wang, M., Yao, W., Huang, H., & Chen, R. (2021). Extraction of alumina from aluminum dross by a non-hazardous alkaline sintering process: Dissolution kinetics of alumina and silica from calcined materials. *Science of the Total Environment*, 777, 146123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146123>
- Hiraki, T., Yamauchi, S., Iida, M., Uesugi, H., & Akiyama, T. (2007). Process for recycling waste aluminum with generation of high-pressure hydrogen. *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4454–4457. <https://doi.org/10.1021/es0628831>
- Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R., & Rhodes Tchobanoglous, G. (2012). Principles of Water Treatment. In *Principles of Water Treatment* (p. 152). John Wiley & Sons. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CR49S1/principles-water-treatment/stoichiometry-metal-ion>
- Huang, W., Tang, S., Zhao, H., & Tian, S. (2013). Activation of commercial CaO for biodiesel production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(34), 11943–11947. <https://doi.org/10.1021/ie401292w>
- Igalavithana, A. D., You, S., Zhang, L., Shang, J., Lehmann, J., Wang, X., Zhu, Y. G., Tsang, D. C. W., Park, Y. K., Hou, D., & Ok, Y. S. (2021). Progress, Barriers, and Prospects for Achieving a “hydrogen Society” and Opportunities for Biochar Technology. *ACS ES and T Engineering*. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00510>
- Joshi, S. S., & Ranade, V. V. (2016). 4.2.2.2 Sol-Gel. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt01101ZV6/industrial-catalytic/sol-gel>
- Kakaei, K., Esrafil, M. D., & Ehsani, A. (2019). Introduction to Catalysis. *Interface Science and Technology*, 27, 1–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0>
- Kitano, M., Inoue, Y., Yamazaki, Y., Hayashi, F., Kanbara, S., Matsuishi, S., Yokoyama, T., Kim, S.-W., Hara, M., & Hosono, H. (2012). Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store. *Nature Chemistry*, 4(11), 934–940. <https://doi.org/10.1038/nchem.1476>
- Km, A., & Amjad, A. (2022). A review on catalytic role of heterogeneous acidic catalysts during glycerol acetylation to yield acetins. *Indian Chemical Society*, 99(6). <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100459>
- Komesu, A., Martinez, P. F. M., Lunelli, B. H., Filho, R. M., & Maciel, M. R. W. (2015). Lactic acid purification by reactive distillation system using design of experiments. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.05.005>
- Kreysa G., S. M. (2008). DECHEMA Corrosion Handbook - Revised and Extended. In G. Kreysa & M. Schutze (Eds.), *DECHEMA Corrosion Handbook - Revised and Extended 2nd Edition* (2 nd). DECHEMA. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDECHEMA3/dechema-corrosion-handbook/dechema-corrosion-handbook>
- Kuganathan, N., Hosono, H., Shluger, A. L., & Sushko, P. V. (2014). Enhanced N_2 dissociation on Ru-loaded inorganic electride. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6), 2216–2219. <https://doi.org/10.1021/ja410925g>

- Kumar, S., Yadav, N., Nain, L., & Khare, S. K. (2020). A simple downstream processing protocol for the recovery of lactic acid from the fermentation broth. *Bioresource Technology*, 318(August), 124260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124260>
- Lewis, R. J. S. (2007). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* (15th ed.). John Wiley & Sons.
- Li, C., Gao, M., Zhu, W., Wang, N., Ma, X., Wu, C., & Wang, Q. (2021). Recent advances in the separation and purification of lactic acid from fermentation broth. *Process Biochemistry*, 104(March), 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.03.011>
- Li, S., Deng, W., Li, Y., Zhang, Q., & Wang, Y. (2019). Catalytic conversion of cellulose-based biomass and glycerol to lactic acid. *Journal of Energy Chemistry*, 32, 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.07.012>
- Li, Y., Zhang, Y., Chen, F., Yang, C., & Zhaang, Y. (2011). Polymorphic transformation of aluminum hydroxide precipitated from reactive $\text{NaAl}(\text{OH})_4\text{NaHCO}_3$ solution. *Crystal Growth and Design*, 11(4), 1208–1214. <https://doi.org/10.1021/cg101413e>
- Liu, H., Huang, Z., Han, Z., Ding, K., Liu, H., Xia, C., & Chen, J. (2015). Efficient production of methanol and diols via the hydrogenation of cyclic carbonates using copper-silica nanocomposite catalysts. *Green Chemistry*, 17(8), 4281–4290. <https://doi.org/10.1039/c5gc00810g>
- Liu, Z., Cortés-Concepción, J. A., Mustian, M., & Amiridis, M. D. (2006). Effect of basic properties of MgO on the heterogeneous synthesis of flavanone. *Applied Catalysis A: General*, 302(2), 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.007>
- López-Gómez, J. P., Alexandri, M., Schneider, R., Venus, J., & Latorre-s, M. (2020). Organic fraction of municipal solid waste for the production of L-lactic acid with high optical purity. *Cleaner Production*, 247. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119165>
- Lu, Z., Wei, M., & Yu, L. (2012). Enhancement of pilot scale production of l (+)-lactic acid by fermentation coupled with separation using membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 47(3), 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.11.022>
- Mahinroosta, M., & Allahverdi, A. (2018a). A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross. *Journal of Cleaner Production*, 179, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.079>
- Mahinroosta, M., & Allahverdi, A. (2018b). Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 223(February), 452–468. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.068>
- Mahinroosta, M., & Allahverdi, A. (2021). Pilot-scale valorization of hazardous aluminum dross into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoadsorbent for efficient removal of fluoride. *Environmental Technology and Innovation*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101549>
- Mahinroosta, M., Allahverdi, A., Dong, P., & Bassim, N. (2019). Green template-free synthesis and characterization of mesoporous alumina as a high value-added product in aluminum black dross recycling strategy. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.009>
- Marcilly, C. (2006). 2.2.2.1 Overview - Synthesis and Brief Description of the Solid. In *Acido-Basic Catalysis, Volume 1 - Application to Refining and Petrochemistry*. Editions Technip. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt00B952M1/acido-basic-catalysis/overview-synthesis-brief>
- Marinescu, I. D., Rowe, W. B., Dimitrov, B., & Ohmori, H. (2013). Corundum. In *Tribology of Abrasive Machining Processes* (2nd ed.). Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BIIXEU/tribology-abrasive-machining-polishing-quartz>

- Maris, E. P., Ketchie, W. C., Murayama, M., & Davis, R. J. (2007). Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, 251(2), 281–294. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.08.007>
- Marták, J., & Schlosser, Š. (2007). Extraction of lactic acid by phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 57(3), 483–494. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.09.013>
- Megia, P. J., Vizcaino, A. J., Calles, J. A., & Carrero, A. (2021). Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. *Energy and Fuels*, 35(20), 16403–16415. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02501>
- Meshram, A., & Singh, K. K. (2018). Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 130(September 2017), 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.026>
- Monge Montero, C. (2014). *Utilización de los extractos lipídicos del pericarpio y endocarpio del fruto de la palma real (attalea butyracea) en la preparación de biodiesel con lipasa porcina pancreática como catalizador y lodos residuales procedentes de la producción de aluminio an.* Universidad de Costa Rica.
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88(November 2016), 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- Morales-leal, F. J., Rivera, J., Rosa, D., Lucio-ortiz, C. J., Bustos, D., Haro, D. A. De, Rio, D., Garza-navarro, M. A., Martínez-vargas, D. X., & Garcia, C. D. (2018). Applied Catalysis A , General Comparison between the catalytic and photocatalytic activities of Cu/Al₂O₃ and TiO₂ in the liquid – phase oxidation of methanol – ethanol mixtures : Development of a kinetic model for the preparation of catalyst. *Applied Catalysis A, General*, 562(February), 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.032>
- Moreira, A. B. F., Bruno, A. M., Souza, M. M. V. M., & Manfro, R. L. (2016). Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts. *Fuel Processing Technology*, 144, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.025>
- Oliveira, F. S., Araújo, J. M. M., Ferreira, R., Rebelo, L. P. N., & Marrucho, I. M. (2012). Extraction of l-lactic, l-malic, and succinic acids using phosphonium-based ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 85, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.002>
- Ortega Quesada, B. A. (2019). *Determinación de condiciones de reacción para la obtención de hidroxiacetona a partir de glicerol en fase gas.* Universidad de Costa Rica.
- Palacio, R., Torres, S., Lopez, D., & Hernandez, D. (2018). Selective glycerol conversion to lactic acid on Co₃O₄/CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 302(November 2016), 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.053>
- Panias, D., & Krestou, A. (2007). Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions. *Powder Technology*, 175(3), 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.01.028>
- Pohanish, R. P. (2017). Sodium Aluminate. In M. Deans (Ed.), *Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens* (7th ed., p. 2687). William Andrew.
- Pourbaix, M., & Van Muylder, J. (1974). 12. Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium page. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Second, pp. 139–154). NACE International. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt0127WA3G/atlas-electrochemical/stability-magnesium-peroxide>

- Purushothaman, R. K. P., van Haveren, J., van Es, D. S., Melián-Cabrera, I., Meeldijk, J. D., & Heeres, H. J. (2014). An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. *Applied Catalysis B: Environmental*, *147*, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.068>
- Qingsheng, L., Xue, J., & JING, Q. (2010). Preliminary research on preparation al-si-ti alloy with aluminum dross as electrolysis materials. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 639–644. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01111G21/epd-congress-2010-proceedings/preliminar-introduction>
- Quesada Román, L. (2018). *Optimización de la generación de hidrógeno mediante la reacción de reformado de glicerina con vapor de agua catalizada mediante nanopartículas de níquel (0) soportadas sobre alúmina gamma producida de residuos de la industria del anodizado de aluminio*. Universidad de Costa Rica.
- Razali, N., & Abdullah, A. Z. (2017). Production of lactic acid from glycerol via chemical conversion using solid catalyst: A review. *Applied Catalysis A: General*, *543*(December 2016), 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.002>
- Rodseanglung, T., Ratana, T., Phongaksorn, M., & Tungkaman, S. (2015). Effect of TiO₂ Incorporated with Al₂O₃ on the Hydrodeoxygenation and Hydrodenitrogenation CoMo Sulfide Catalysts. In *Energy Procedia* (Vol. 79). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.506>
- Roy, D., Subramaniam, B., & Chaudhari, R. V. (2011). Cu-based catalysts show low temperature activity for glycerol conversion to lactic acid. *ACS Catalysis*, *1*(5), 548–551. <https://doi.org/10.1021/cs200080j>
- Saborío González, M. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores de Co y Ni soportados en alúmina, sintetizada a partir de desechos de la industria de aluminio y su uso en la reacción de reformado de etanol, para la producción de hidrógeno*. Universidad de Costa Rica.
- Sayehi, M., Tounsi, H., Garbarino, G., Riani, P., & Busca, G. (2020). Reutilization of silicon- and aluminum- containing wastes in the perspective of the preparation of SiO₂-Al₂O₃ based porous materials for adsorbents and catalysts. *Waste Management*, *103*, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.013>
- Schmitz, C. (2014). Alumina refinery (Bayer process). In *Handbook of Aluminium Recycling (2nd Edition) - Mechanical Preparation - Metallurgical Processing - Heat Treatment* (2nd ed., pp. 17–20). Vulkan Verlag. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHAREMPM1/handbook-aluminium-recycling/handbook-aluminium-recycling>
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). *Separation process principles* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Shen, L., Zhou, X., Wang, A., Yin, H., Yin, H., & Cui, W. (2017). Hydrothermal conversion of high-concentrated glycerol to lactic acid catalyzed by bimetallic CuAu: X (x = 0.01-0.04) nanoparticles and their reaction kinetics. *RSC Advances*, *7*(49), 30725–30739. <https://doi.org/10.1039/c7ra04415a>
- Shen, Y., Zhang, S., Li, H., Ren, Y., & Liu, H. (2010). Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO₂ Catalysts. *Chem Eur J*, *16*, 7368–7371. <https://doi.org/10.1002/chem.201000740>
- Shi, M., Li, Y., & Shi, J. (2022). Fabrication of periclase and magnesium aluminate spinel refractory from washed residue of secondary aluminum dross. *Ceramics International*, *48*(6), 7668–7676. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.312>

- Shinzato, M. C., & Hypolito, R. (2016). Effect of disposal of aluminum recycling waste in soil and water bodies. *Environmental Earth Sciences*, 75(7), 628. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5438-3>
- Silva, S., Carvalho, C. M., Porto, E., Selvasembian, R., Chaukura, N., Oliveira, L. M. T. M., Simoni, M., Meneghetti, P., & Meili, L. (2021). Efficient adsorption of dyes by γ -alumina synthesized from aluminum wastes : Kinetics , isotherms , thermodynamics and toxicity assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(August). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106198>
- Singh, V., Yadav, M., & Sharma, Y. C. (2017). Effect of co-solvent on biodiesel production using calcium aluminium oxide as a reusable catalyst and waste vegetable oil. *Fuel*, 203, 360–369. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.111>
- Singh, R. V. (2011). *History of aluminium, introduction to production processes and elementary metallurgy*. McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780070704442/chapter/chapter11>
- Speight, J. G. (2002). *Manufacture of chemicals*. McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071374330/chapter/chapter2>
- Tang, Z., Cao, H., Tao, Y., Heeres, H. J., & Pescarmona, P. P. (2020a). Transfer hydrogenation from glycerol over a Ni-Co/CeO₂ catalyst: A highly efficient and sustainable route to produce lactic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 263(May 2019), 118273. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118273>
- Tang, Z., Cao, H., Tao, Y., Heeres, H. J., & Pescarmona, P. P. (2020b). Transfer hydrogenation from glycerol over a Ni-Co/CeO₂ catalyst: A highly efficient and sustainable route to produce lactic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 263(October 2019), 118273. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118273>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Torres, S., Palacio, R., & Diana, L. (2021). Support effect in Co₃O₄-based catalysts for selective partial oxidation of glycerol to lactic acid. *Applied Catalysis A: General*, 621(October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118199>
- Tsakiridis, P. E. (2012). Aluminium salt slag characterization and utilization - A review. *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.052>
- Vargas Camareno, M., & Montero Villalobos, M. (2006). Estudio del uso del lodo residual de la empresa Extralum S. A. como material alternativo en la fabricación de cementos especiales. *Tecnología En Marcha*, 19(3), 17–26.
- Villa, A., Dimitratos, N., Chan-Thaw, C. E., Hammond, C., Prati, L., & Hutchings, G. J. (2015). Glycerol oxidation using gold-containing catalysts. *Accounts of Chemical Research*, 48(5), 1403–1412. <https://doi.org/10.1021/ar500426g>
- Wan, Z., Hameed, B. H., Mohammad Nor, N., & Ali Bashah, N. A. (2018). Optimization of methyl ester production from waste palm oil using activated carbon supported calcium oxide catalyst. *Solid State Phenomena*, 280 SSP, 346–352. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.280.346>
- Wang, Q. (2019). Saponite. In *Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Materials* (pp. 109–106). Royal Society of Chemistry. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011TW3C2/post-combustion-carbon/front-matter>

- Wang, Z., Yang, L., Zhang, J., Guo, Z. cheng, & Zhang, Y. (2010). Adjustment on gibbsite and boehmite co-precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 20(3), 521–527. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60172-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60172-2)
- Xiu, Z., Wang, H., Cai, C., Li, C., Yan, L., Wang, C., Li, W., Xin, H., Zhu, C., Zhang, Q., Liu, Q., & Ma, L. (2020). Ultrafast Glycerol Conversion to Lactic Acid over Magnetically Recoverable Ni-NiO_x@C Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(21), 9912–9925. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01145>
- Xu, S., Lan, K., Li, J., He, T., & Hu, C. (2018). Separation of lactic acid from synthetic solutions and the mixture directly derived from corn stover by aqueous two phase extraction. *Separation and Purification Technology*, 204(May), 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.086>
- Yang, G. Y., Ke, Y. H., Ren, H. F., Liu, C. L., Yang, R. Z., & Dong, W. S. (2016). The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 283, 759–767. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.027>
- Yankov, D., Molinier, J., Albet, J., Malmay, G., & Kyuchoukov, G. (2004). Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane. *Biochemical Engineering Journal*, 21(1), 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.03.006>
- Yin, H., Zhang, C., Yin, H., Gao, D., Shen, L., & Wang, A. (2016). Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 288, 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.010>
- Yurkanis Bruice, P. (2008a). Espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja y espectroscopia ultravioleta/visible. In *Química Orgánica* (Quinta, pp. 528–555). Pearson Educacion.
- Yurkanis Bruice, P. (2008b). Espectroscopia de RMN. In *Química Orgánica* (Quinta, pp. 569–620). Pearson Educacion.
- Zabeti, M., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2009). Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General*, 366(1), 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.047>
- Zhang, C., Wang, T., Liu, X., & Ding, Y. (2016). Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 37(4), 502–509. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61055-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61055-5)
- Zhang, Y. (2020). 1.2 Plasticization and Antiplasticization. In E. Payne (Ed.), *Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications*. Matthew Deans. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt012H2V12/processing-development/plasticization-antiplasticization>
- Zhu, Q., Frolov, T., & Choudhary, K. (2019). Computational Discovery of Inorganic Electrides from an Automated Screening. *Matter*, 1(5), 1293–1303. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.06.017>

APÉNDICES

A. DATOS EXPERIMENTALES

Mediciones de dispersión de Rayos X

Cuadro A. 1. Valores de concentración obtenidos en los análisis EDX para la alúmina obtenida de los lodos residuales para distintas zonas de la muestra de alúmina.

Componente	Concentración mol, <i>x</i> /(%)	Concentración másica, <i>m</i> /(%)
O	60,785	47,893
Al	39,215	52,107
O	60,634	47,735
Al	39,366	52,265
O*	60,108	47,150
Na*	0,484	0,545
Al*	38,221	50,561
Si*	0,632	0,870
S*	0,556	0,874

*Valores no utilizados para el cálculo del promedio

Cuadro A. 2. Valores de concentración obtenidos en los análisis EDX para el catalizador de MgO utilizado a una presión de carga del reactor de 1100 kPa.

Componente	Concentración mol, <i>x</i> /(%mol/mol)	Concentración másica, <i>m</i> /(%m/m)
O	64,709	52,536
Mg	32,689	40,317
Al	0,670	0,917
Cu	1,932	6,230
O	63,205	49,179
Mg	32,312	38,193
Al	0,691	0,906
Cu	3,793	11,722

Áreas obtenidas por cromatografía

Cuadro A. 3. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para las alúminas y el blanco.

Catalizador	Área Madre, A/(nRIU*s)	Área PA ¹ , A/(nRIU*s)	Área AL ² , A/(nRIU*s)	Área GLI ³ , A/(nRIU*s)
Blanco	2499010	1688	1131	116884
Alúmina de Lodos a 1100 kPa	2971210	2729	2467	166320
Alúmina de Lodos	2830140	5064	4449	133692
	2725820	4081	4056	90117
	2184010*	4560*	4892*	164940*
Alúmina de Escoria	2883590	6292	4769	148184
	2883590	4912	4694	148612
	No se midió*	23303*	28096*	647035*
Mezcla de alúminas	2885980	3931	4089	139413
	2803400	3714	4439	148223
	No se midió*	8338*	8897*	249997*

*Reacciones eliminadas

NOTA: ¹Pirivaldehído, ²Ácido láctico, ³Glicerol

Cuadro A. 4. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.

Catalizador	Área Madre, A/(nRIU*s)	Área PA ¹ , A/(nRIU*s)	Área PG ² , A/(nRIU*s)	Área AL ³ , A/(nRIU*s)	Área GLI ⁴ , A/(nRIU*s)
10%Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	2946670	0	19088	37005	95537
	2976340	0	11742	38154	93497
	No se midió*	0*	8206*	46068*	44468*
	3324990*	2247*	12138*	58004*	137202*
10%Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	2784440	8084	0	28115	134121
	3266370	5566	0	37055	121787
	4569480*	2273*	0*	12051*	289460*
10%Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2761790	3081	0	3478	166596
	2829260	3671	0	6489	157659
	2759740*	26386*	0*	24827*	235512*

* Reacciones eliminadas

NOTA: ¹Pirivaldehído, ²Propilenglicol, ³Ácido láctico, ⁴Glicerol

Cuadro A. 5. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.

Catalizador	Área Madre, A/(nRIU*s)	Área PA ¹ , A/(nRIU*s)	Área PG ² , A/(nRIU*s)	Área AL ³ , A/(nRIU*s)	Área GLI ⁴ , A/(nRIU*s)
10% Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	2738210 3292390 5364140*	0 0 0*	11408 11544 14670*	49884 47118 69598*	69613 90601 126667*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	2731030 2816880	0 0	0 0	13710 15212	127378 149913
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2896040 2551750	2259 2002	0 0	2527 2450	218563 164328

*Reacción eliminada

NOTA: ¹Pirivaldehído, ²Propilenglicol, ³Ácido láctico, ⁴Glicerol

Cuadro A. 6. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para los catalizadores de la primera fase utilizados sin reducir a una presión de 100 kPa.

Catalizador	Área Madre, A/(nRIU*s)	Área AL ¹ , A/(nRIU*s)	Área GLI ² , A/(nRIU*s)
10% Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	1963080 2979010 3189940*	7028 7312 10396*	65727 104983 140941*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	2818630 2688040 2640560*	3190 3426 8202*	87246 125474 139247*
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2451980 2838200 1970940*	2217 2592 2274*	82210 73494 126379*

*Reacciones eliminadas

NOTA: ¹Ácido láctico, ²Glicerol

Cuadro A. 7. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de reacción mediante el equipo de HPLC para la segunda fase de reacciones.

Catalizador	Área Madre, A/(nRIU*s)	Área PG ¹ , A/(nRIU*s)	Área AL ² , A/(nRIU*s)	Área GLI ³ , A/(nRIU*s)
10%Cu/ CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 100 kPa	2672010 2784980	7205 8464	32360 29587	82120 89206
10%Cu/ CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 1100 kPa	2784980 2719590	6306 8532	18468 17674	105291 83796
10%Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con glicerol purificado	1696320 1737830	0 0	3675 3984	96026 85482

NOTA: ¹Propilenglicol, ²Ácido láctico, ³Glicerol

Cuadro A. 8. Área de hidrógeno obtenida para las reacciones con el catalizador de 10%Cu/MgO-Al₂O₃ obtenidas con el TCD del cromatógrafo de gases.

Presión utilizada, P/(kPa)	Área, A/(Adim.)
100	451575,5
1100	99749,6

Cuadro A. 9. Área de los diferentes compuestos obtenidos en las muestras de la purificación del ácido láctico obtenidas mediante el equipo de HPLC.

Muestra	Área AL ¹ , A/(nRIU*s)	Área GLI ² , A/(nRIU*s)
Fase acuosa	179275	708941
Fase orgánica	109736	111178
Recuperada del rotavapor	693182	439416

NOTA: ¹Ácido láctico, ²Glicerol

Curvas De Calibración

Cuadro A. 10. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del ácido láctico.

Concentración, C/(mol/L)	Área RID, A/(nRIU*s)
0,120	397081
0,010	40000
0,007	25000
0,003	13000
0,001	4565
0,000	0

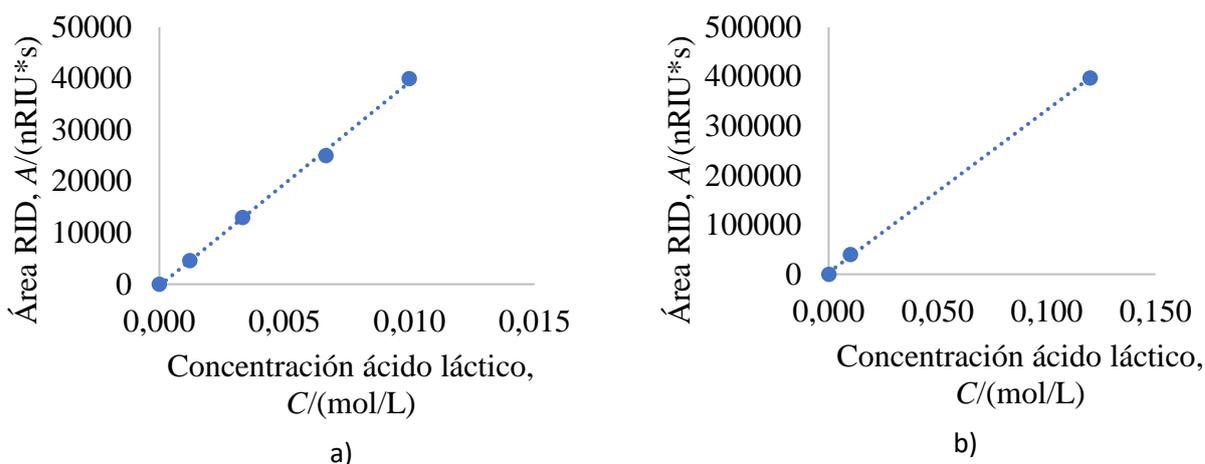


Figura A. 1. Curva de calibración del ácido láctico con una concentración a) baja y b) alta
Se utilizó la curva con la concentración baja para calcular la concentración de los productos de la reacción y la alta para calcular la concentración del ácido láctico purificado.

Cuadro A. 11. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del glicerol.

Concentración, C/(mol/L)	Área RID, A/(nRIU*s)
1,361	7653600
0,681	3832960
0,454	2477430
0,340	1857430
0,100	564000
0,070	402133
0,030	175778
0,011	64700
0,000	0

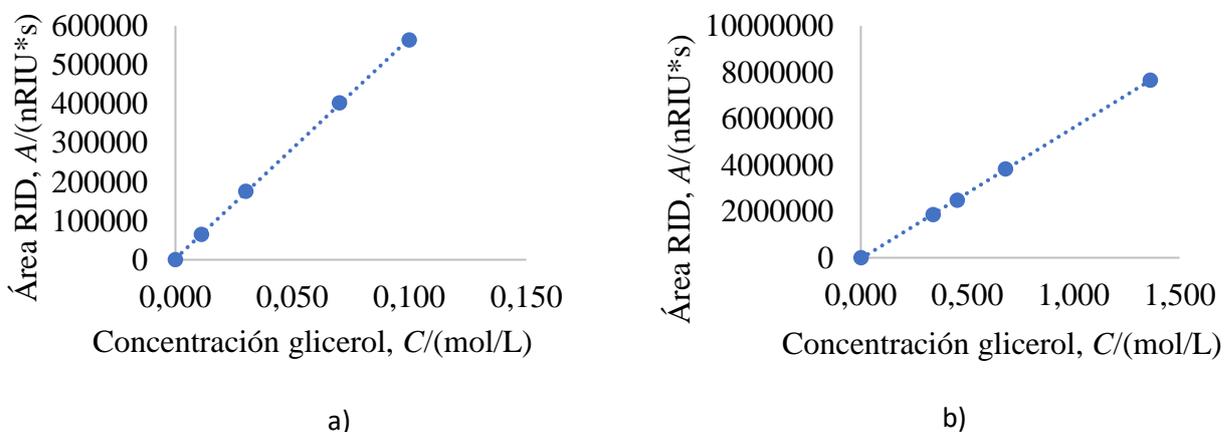


Figura A. 2. Curva de calibración del glicerol con una concentración a) baja y b) alta.

Se utilizó la curva con la concentración baja para calcular la concentración del glicerol final en la reacción y la alta para calcular la concentración en las muestras de ácido láctico purificado.

Cuadro A. 12. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del piruvaldehído.

Concentración, C /(mol/L)	Área RID, A /(nRIU*s)
0,0066	30700
0,0042	20000
0,0028	12265
0,0014	6560
0,0007	3363
0,0000	0

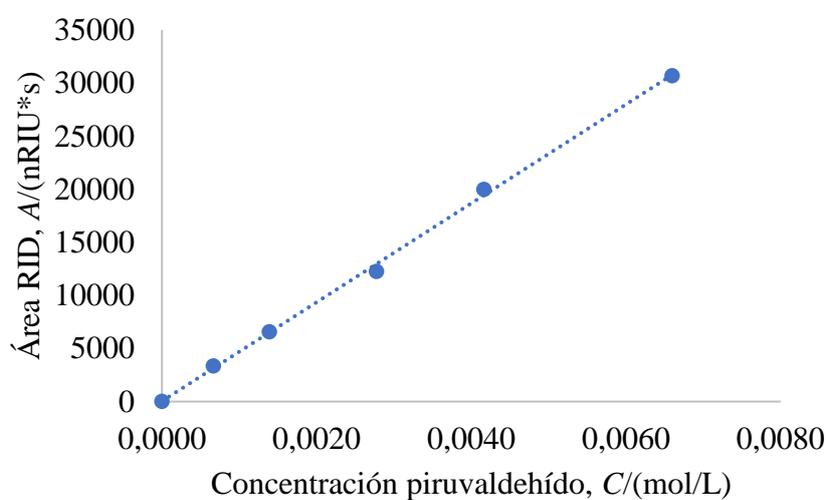


Figura A. 3. Curva de calibración del piruvaldehído

Cuadro A. 13. Valores utilizados para el cálculo de la curva de calibración del propilenglicol.

Concentración, C /(mol/L)	Área RID, A /(nRIU*s)
0,0540	225484
0,0394	166505
0,0271	112153
0,0135	59240
0,0066	29435
0,0000	0

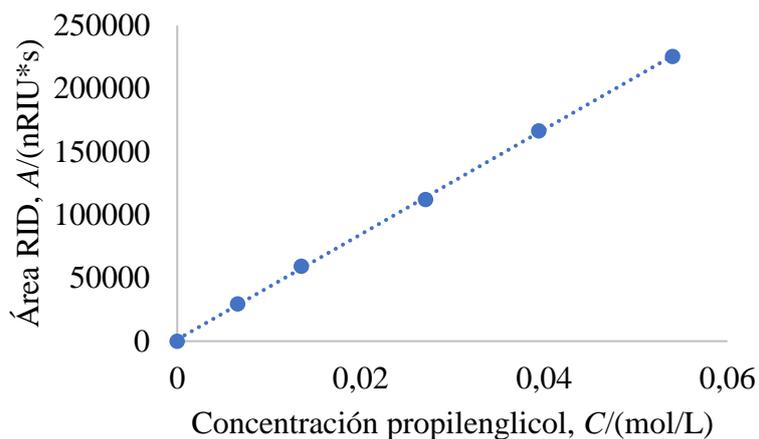


Figura A. 4. Curva de calibración del propilenglicol

Cuadro A. 14. Área de hidrógeno obtenida para la curva de calibración.

Área TCD, A/(μ V*min)	Volumen Gas, V/(μ L)	Masa H ₂ , m/(g)
580388,3	250	0,249975
442421	220	0,219978
350196,1	200	0,19998
179534	150	0,149985
75514,7	120	0,119988

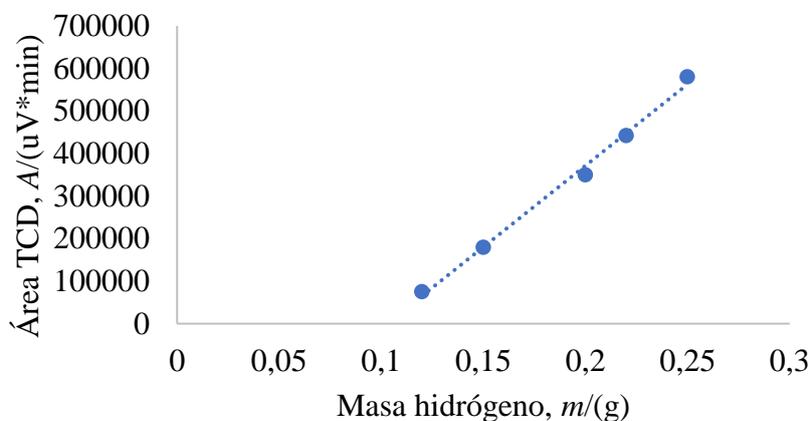


Figura A. 5. Curva de calibración del Hidrógeno

B. RESULTADOS INTERMEDIOS

Concentraciones de las reacciones

A continuación, se muestran las concentraciones calculadas para la disolución madre, el glicerol luego de ocurrida la reacción y los productos medidos. En todos los casos, la concentración denominada como “diluida” hace referencia a la muestra neutralizada, que fue la que se midió por medio de HPLC, y la concentración denominada como “final” hace referencia a la concentración original de la reacción, luego de aplicado el factor de dilución.

Cuadro B. 1. Concentraciones y conversión de glicerol calculadas para las alúminas y el blanco.

Catalizador	Madre		Glicerol		Conversión, X/(%)
	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)	
Blanco	0,446	0,892	0,021	0,432	51,5
Alúmina de Lodos	0,505	1,010	0,024	0,494	51,1
	0,486	0,973	0,016	0,333	65,8
	0,390*	0,779*	0,029*	0,610*	21,8*
A 1100 kPa	0,530	1,060	0,029	0,615	42,0
Alúmina de Escoria	0,514	1,029	0,026	0,548	46,8
	0,514	1,029	0,026	0,549	46,6
	No se midió*	1,000*	0,114*	2,391*	0,0*
Mezcla de alúminas	0,515	1,030	0,025	0,515	50,0
	0,500	1,000	0,026	0,548	45,2
	No se midió*	1,000*	0,044*	0,924*	7,6*

*Reacciones eliminadas

Cuadro B. 2. Concentraciones de los productos calculadas para las alúminas y el blanco.

Catalizador	Ácido Láctico		Pirivaldehído	
	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)
Sin catalizador	$2,88 \times 10^{-4}$	0,006	$3,61 \times 10^{-4}$	0,008
Alúmina de Lodos a 1100 kPa	$6,29 \times 10^{-4}$	0,013	$5,84 \times 10^{-4}$	0,012
Alúmina de Lodos	$1,13 \times 10^{-3}$	0,024	$1,08 \times 10^{-3}$	0,023
	$1,03 \times 10^{-3}$	0,022	$8,73 \times 10^{-4}$	0,018
	$1,25 \times 10^{-3*}$	0,026*	$9,76 \times 10^{-4*}$	0,020*
Alúmina de Escoria	$1,22 \times 10^{-3}$	0,026	$1,35 \times 10^{-3}$	0,028
	$1,20 \times 10^{-3}$	0,025	$1,05 \times 10^{-3}$	0,022
	$7,16 \times 10^{-3*}$	0,150*	$4,99 \times 10^{-3*}$	0,105*
Mezcla de alúminas	$1,04 \times 10^{-3}$	0,022	$8,41 \times 10^{-4}$	0,018
	$1,13 \times 10^{-3}$	0,024	$7,95 \times 10^{-4}$	0,017
	$2,27 \times 10^{-3*}$	0,048*	$1,78 \times 10^{-3*}$	0,037*

*Reacciones eliminadas

Cuadro B. 3. Rendimiento de ácido láctico y selectividades de los productos calculadas para las alúminas y el blanco.

Catalizador	Selectividad ácido láctico, <i>Sel</i> /(%)	Selectividad pirivaldehído, <i>Sel</i> /(%)	Rendimiento ácido láctico, <i>R</i> /(%)
Sin catalizador	44,4	55,6	22,9
Alúmina de Lodos a 1100 kPa	51,9	48,1	21,8
Alúmina de Lodos	51,1	48,9	26,1
	54,2	45,8	35,7
	56,1*	43,9*	12,2*
Alúmina de Escoria	47,5	52,5	22,2
	53,2	46,8	24,8
	59,0*	41,0*	0,0*
Mezcla de alúminas	55,4	44,6	27,7
	58,7	41,3	26,6
	56,0*	44,0*	4,3*

*Reacciones eliminadas

Cuadro B. 4. Concentraciones y conversión de glicerol calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.

Catalizador	Madre		Glicerol		Conversión, X/(%)
	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)	
10% Cu/ MgO- Al ₂ O ₃	0,526	1,051	0,017	0,353	66,4
	0,531	1,062	0,016	0,346	67,5
	No se midió*	1,000*	0,008*	0,164*	83,6*
	0,593*	1,630*	0,024*	0,507*	57,3*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	0,497	0,993	0,024	0,496	50,1
	0,583	1,165	0,021	0,450	61,4
	0,815*	1,630*	0,051*	1,070*	34,4*
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,493	0,985	0,029	0,616	37,5
	0,505	1,009	0,035	0,740	42,3
	0,492*	0,985*	0,029*	0,870*	11,6*

*Reacciones eliminadas

Cuadro B. 5. Concentraciones de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.

Catalizador	Pirualdehído		Propilenglicol		Ácido láctico	
	C _{diluida} / (mol/L)	C _{final} / (mol/L)	C _{diluida} / (mol/L)	C _{final} / (mol/L)	C _{diluida} / (mol/L)	C _{final} / (mol/L)
10% Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	No detectado	-	0,005	0,095	9,44×10 ⁻³	0,198
	No detectado	-	0,003	0,059	9,73×10 ⁻³	0,204
	No detectado*	-*	0,002*	0,041*	1,17×10 ⁻² *	0,247*
	4,81×10 ⁻⁴ *	0,010*	0,003*	0,061*	1,48×10 ⁻² *	0,311*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	1,73×10 ⁻³	0,036	No detectado	-	7,17×10 ⁻³	0,151
	1,19×10 ⁻³	0,025	No detectado	-	9,45×10 ⁻³	0,198
	4,86×10 ⁻⁴ *	0,010*	No detectado*	-*	3,07×10 ⁻³ *	0,065*
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	6,26×10 ⁻⁴	0,013	No detectado	-	8,44×10 ⁻⁴	0,018
	7,86×10 ⁻⁴	0,016	No detectado	-	1,65×10 ⁻³	0,035
	5,65×10 ⁻³ *	0,119*	No detectado*	-*	6,33×10 ⁻³ *	0,133*

*Reacciones eliminadas

Cuadro B. 6. Selectividades de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 100 kPa.

Catalizador	Selectividad	Selectividad	Selectividad	Rendimiento
	piruvaldehído, <i>Sel</i> /(%)	propilenglicol, <i>Sel</i> /(%)	ácido láctico, <i>Sel</i> /(%)	ácido láctico, <i>R</i> /(%)
10% Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	0,0	32,5	67,5	44,8
	0,0	22,3	77,7	52,4
	0,0*	14,3*	85,7*	71,7*
	2,6*	15,9*	81,4*	46,6*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	19,4	0,0	80,6	40,4
	11,2	0,0	88,8	54,5
	13,7*	0,0*	86,3*	29,7*
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	42,6	0,0	57,4	21,5
	32,2	0,0	67,8	28,7
	47,1*	0,0*	52,9*	6,1*

*Reacciones eliminadas

Cuadro B. 7. Concentraciones y conversión de glicerol calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.

Catalizador	Madre		Glicerol		Conversión, <i>X</i> /(%)
	Concentración diluida, <i>C</i> /(mol/L)	Concentración final, <i>C</i> /(mol/L)	Concentración diluida, <i>C</i> /(mol/L)	Concentración final, <i>C</i> /(mol/L)	
10% Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	0,488	0,977	0,012	0,257	73,7
	0,587	1,175	0,016	0,335	71,5
	0,957*	1,914*	0,022*	0,468*	75,5*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	0,487	0,974	0,022	0,471	51,7
	0,503	1,005	0,026	0,554	44,9
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,517	1,033	0,038	0,808	21,8
	0,455	0,910	0,029	0,607	33,3

*Reacción eliminada

Cuadro B. 8. Concentraciones de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.

Catalizador	Pirivaldehído		Propilenglicol		Ácido láctico	
	$C_{diluida}$ (mol/L)	C_{final} (mol/L)	$C_{diluida}$ (mol/L)	C_{final} (mol/L)	$C_{diluida}$ (mol/L)	C_{final} (mol/L)
10% Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	No detectado	-	0,003	0,057	0,013	0,267
	No detectado	-	0,003	0,058	0,012	0,252
	No detectado	-*	0,003*	0,073*	0,018*	0,373*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	No detectado	-	No detectado	-	0,003	0,073
	No detectado	-	No detectado	-	0,004	0,081
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	$4,83 \times 10^{-4}$	0,010	No detectado	-	0,001	0,014
	$4,28 \times 10^{-4}$	0,009	No detectado	-	0,001	0,013

*Reacción eliminada

Cuadro B. 9. Selectividades de los productos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados a 1100 kPa.

Catalizador	Selectividad pirivaldehído, Sel (%)	Selectividad propilenglicol, Sel (%)	Selectividad ácido láctico, Sel (%)	Rendimiento ácido láctico, R (%)
10% Cu/ MgO-Al ₂ O ₃	0,0	32,5	82,4	60,7
	0,0	22,3	81,4	58,2
	0,0*	16,4*	83,6*	63,1*
10% Cu/ CaO-Al ₂ O ₃	0,0	0,0	100,0	51,7
	0,0	0,0	100,0	44,9
10% Cu/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	42,9	0,0	57,1	12,5
	40,7	0,0*	59,3	19,7

*Reacción eliminada

Cuadro B. 10. Concentraciones de los diferentes compuestos calculadas para los catalizadores de la primera fase utilizados sin reducir a una presión de 100 kPa.

Catal.**	Madre		Ácido láctico		Glicerol		Conversión, X/(%)
	<i>C</i> _{diluida/} (mol/L)	<i>C</i> _{final/} (mol/L)	<i>C</i> _{diluida/} (mol/L)	<i>C</i> _{final/} (mol/L)	<i>C</i> _{diluida/} (mol/L)	<i>C</i> _{final/} (mol/L)	
10% Cu/ MgO- Al ₂ O ₃	0,350	0,700	1,79×10 ⁻³	0,038	0,012	0,243	65,3
	0,531	1,063	1,86×10 ⁻³	0,039	0,018	0,388	63,5
	0,569*	1,138*	2,65×10 ⁻³ *	0,056*	0,025*	0,521*	54,2*
10% Cu/ CaO- Al ₂ O ₃	0,503	1,006	8,13×10 ⁻⁴	0,017	0,015	0,322	67,9
	0,480	0,959	8,74×10 ⁻⁴	0,018	0,022	0,464	51,6
	0,471*	0,942*	2,09×10 ⁻³ *	0,044*	0,025*	0,515*	45,4*
10% Cu/ TiO ₂ - Al ₂ O ₃	0,437	0,875	5,65×10 ⁻⁴	0,012	0,014	0,304	65,3
	0,506	1,013	6,61×10 ⁻⁴	0,014	0,013	0,272	73,2
	0,352*	0,703*	5,80×10 ⁻⁴ *	0,012*	0,022*	0,468*	33,6*

*Reacciones eliminadas

**Catalizador

Cuadro B. 11. Concentraciones de glicerol calculadas para la segunda fase de reacciones.

Catalizador	Madre		Glicerol	
	Concentración diluida, <i>C</i> /(mol/L)	Concentración final, <i>C</i> /(mol/L)	Concentración diluida, <i>C</i> /(mol/L)	Concentración final, <i>C</i> /(mol/L)
10% Cu/CaO-MgO- Al ₂ O ₃ a 100 kPa	0,477	0,953	0,014	0,304
	0,497	0,994	0,016	0,330
10% Cu/CaO-MgO- Al ₂ O ₃ a 1100 kPa	0,497	0,994	0,019	0,389
	0,485	0,970	0,015	0,310
10% Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con glicerol purificado	0,303	0,605	0,017	0,355
	0,310	0,620	0,015	0,316

Cuadro B. 12. Concentraciones de los productos calculadas para la segunda fase de reacciones.

Catalizador	Propilenglicol		Ácido láctico	
	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)
10% Cu/CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 100 kPa	0,002	0,036	0,008	0,173
	0,002	0,042	0,008	0,158
10% Cu/CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 1100 kPa	0,002	0,032	0,005	0,099
	0,002	0,043	0,005	0,095
10% Cu/MgO-Al ₂ O ₃ con glicerol purificado	No detectado	-	0,001	0,020
	No detectado	-	0,001	0,021

Cuadro B. 13. Selectividades de los productos calculadas para la segunda fase de reacciones.

Catalizador	Selectividad propilenglicol, Sel/(%)	Selectividad ácido láctico, Sel/(%)
10% Cu/CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 100 kPa	17,2	82,8
	21,1	78,9
10% Cu/CaO-MgO-Al ₂ O ₃ a 1100 kPa	24,2	75,8
	31,1	68,9

Cuadro B. 14. Concentraciones de los productos calculadas para la purificación del ácido láctico.

Muestra	Ácido láctico		Glicerol	
	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)	Concentración diluida, C/(mol/L)	Concentración final, C/(mol/L)
Fase acuosa	0,054	0,108	0,126	0,253
Fase orgánica	0,033	0,066	0,020	0,040
Recuperada del rotavapor	0,209	0,417	0,078	0,157

Curvas de calibración

Cuadro B. 15. Cálculo de la curva de calibración de ácido láctico.

Característica	Valor (concentración baja)	Valor (concentración alta)
Pendiente, $c/(nRIU \cdot s \cdot mol^{-1} \cdot L^{-1})$	$1/(2,55 \times 10^{-7})$	$1/(3,01 \times 10^{-7})$
Coefficiente de ajuste, R^2	0,999	0,999

Cuadro B. 16. Cálculo de la curva de calibración de glicerol.

Característica	Valor (concentración baja)	Valor (concentración alta)
Pendiente, $c/(nRIU*s mol^{-1} L^{-1})$	$1/(1,759 \times 10^{-7})$	$1/(1,784 \times 10^{-7})$
Coefficiente de ajuste, R^2	0,999	0,999

Cuadro B. 17. Cálculo de la curva de calibración de piruvaldehído.

Característica	Valor
Pendiente, $c/(nRIU*s mol^{-1} L^{-1})$	$1/(2,14 \times 10^{-7})$
Coefficiente de ajuste, R^2	0,999

Cuadro B. 18. Cálculo de la curva de calibración de propilenglicol.

Característica	Valor
Pendiente, $c/(nRIU*s mol^{-1} L^{-1})$	$1/(2,38 \times 10^{-7})$
Coefficiente de ajuste, R^2	0,999

Cuadro B. 19. Cálculo de la curva de calibración de hidrógeno.

Característica	Valor
Pendiente, $c/(\mu V*min g^{-1})$	$1/(2,6 \times 10^{-7})$
Intercepto, $b/(\mu V*min g^{-1})$	$-(1,03 \times 10^{-1}) \times (2,6 \times 10^{-7})$
Coefficiente de ajuste, R^2	0,994

C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Preparación de los catalizadores impregnados

El cálculo del peso de nitrato de cobre hidratado requerido para la impregnación de la masa de los soportes para elaborar los catalizadores se realizó a partir de la ecuación C.1. Se toma como ejemplo Cu soportado en $TiO_2 - Al_2O_3$ 10 % m/m.

$$\begin{aligned} \text{Masa de sal} &= \text{Masa de soporte} * \frac{\%Cu}{g \text{ de soporte}} * \frac{1}{MM_{Cu}} \\ &* \frac{mol \text{ Cu}}{mol \text{ Cu}(NO_3)_2 * 2,5 H_2O} * MM_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5 H_2O} \end{aligned} \quad (C.1)$$

Para 2,749 g de soporte:

$$\begin{aligned} 2,749 \text{ g } TiO_2|Al_2O_3 * \frac{10 \% Cu}{1 \text{ g } TiO_2|Al_2O_3} * \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g Cu}} * \frac{1 \text{ mol Cu}(NO_3)_2 \cdot 2,5 H_2O}{1 \text{ mol Cu}} \\ * \frac{232,59 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,0063 \text{ g de sal} \end{aligned}$$

El mismo procedimiento se siguió para la preparación de los demás catalizadores.

C.2. Concentración inicial de la reacción

La disolución madre de la reacción se preparó calculando el volumen de glicerol a agregar, siguiendo la siguiente reacción:

$$V_{gli} = C_{gli} * V_{agua} * MM_{gli} * \frac{1}{\rho_{gli}} * \frac{1}{Pureza_{gli}} \quad (C.2)$$

Para el glicerol en 120 mL de volumen medido de agua destilada y una concentración deseada de 1,0 mol/L:

$$V_{gli} = 1 \frac{mol}{L} * 120 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * 92,09 \frac{g}{mol} * \frac{1}{1,26 \frac{g}{cm^3}} * \frac{1}{0,995} = 8,8 \text{ mL}$$

La masa de NaOH a agregar se calculó con la siguiente reacción:

$$masa_{NaOH} = C_{NaOH} * V_{agua} * MM_{NaOH} * \frac{1}{Pureza_{NaOH}} \quad (C.3)$$

Para el NaOH con una concentración deseada de 1,1 mol/L:

$$masa_{NaOH} = 1,1 \frac{mol}{L} * 120 mL * \frac{1 L}{1000 mL} * 40 \frac{g}{mol} * \frac{1}{0,995} = 5,3 g$$

Este procedimiento no toma en cuenta el volumen que se agrega de glicerol y NaOH en el volumen total, por lo que se utiliza la siguiente ecuación para verificar la cantidad correcta a agregar de cada reactivo:

$$C_{reactivo} = \frac{mol_{reactivo}}{V_{Total}} \quad (C.4)$$

Para el glicerol se probó varios volúmenes hasta alcanzar la concentración final deseada de 1,0 mol/L, como se ve en la ecuación:

$$C_{gli} = \frac{9,6 ml * 1,26 \frac{g}{cm^3} * \frac{1 mol}{92,09 g}}{120 mL + 9,6 mL + 2,5 mL} = 1,0 mol/L$$

Se siguió el mismo procedimiento para el NaOH. Se agregaron las mismas cantidades de 9,6 mL de glicerol y 5,6 g de NaOH a los 120 mL de agua destilada para cada reacción.

C.3. Promedio y desviación estándar

Para el cálculo del promedio se utilizó la siguiente ecuación:

$$Promedio = \frac{\sum x_i}{n} \quad (C.5)$$

Se utilizan los valores de concentración mol del oxígeno para dos zonas. Cuadros A.1, Columna 2, Filas 2 y 5.

$$Promedio = \frac{60,785 + 60,634}{2} = 60,710$$

Valor reportado en el Cuadro 7.3, Columna 2, Fila 2.

Para el cálculo de la desviación estándar se utilizó la siguiente ecuación:

$$Desviación\ estándar = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (C.6)$$

Se utilizan los valores de concentración mol del oxígeno para dos zonas. Cuadros A.1, Columna 2, Filas 2 y 5 y el promedio calculado para las mismas.

$$Desviación\ estándar = \sqrt{\frac{(60,785 - 60,710)^2 + (60,634 - 60,710)^2}{2 - 1}} = 0,107$$

Valor reportado en el Cuadro 7.3, Columna 2, Fila 3.

El mismo procedimiento se utilizó para los valores reportados para los resultados de las reacciones.

C.4. Concentración final de la reacción

Se calcula la concentración de la muestra medida en HPLC con la pendiente de la curva de calibración como se ve en la siguiente ecuación:

$$Concentración\ de\ la\ muestra = A * c \quad (C.7)$$

Para el ácido láctico en la reacción del catalizador de 10% Cu/MgO-Al₂O₃ utilizado a una presión de carga de 1100 kPa, se utiliza el recíproco de la pendiente de la curva de calibración presente en el Cuadro B.15, en la Columna 2, Fila 2. Se utiliza el área obtenida para el ácido láctico en el RID del HPLC presente en el Cuadro A.5, Columna 5, Fila 2.

$$Concentración\ de\ la\ muestra = 49884 * 2,55 \times 10^{-7} mol/L = 0,013 mol/L$$

Valor tabulado en el Cuadro B.8, Columna 6, Fila 3.

Se calcula el factor de dilución (FD) de la muestra, utilizando el volumen inicial de la muestra y el volumen final de la muestra luego de hacer la dilución con la disolución de ácido fosfórico utilizada para bajar el pH para hacer las mediciones en el HPLC, como se ve en la siguiente ecuación:

$$FD = \frac{V_{final}}{V_{inicial}} \quad (C.8)$$

Para las muestras tomadas del reactor, se diluyó 0,5 mL de licor de reacción en 10 mL de disolución de ácido fosfórico.

$$FD = \frac{10,5 \text{ mL}}{0,5 \text{ mL}} = 21$$

Se calcula la concentración final de ácido láctico en mol/L como se ve en la siguiente ecuación:

$$C_{1mol} = C_{muestra} * FD \quad (C.9)$$

Se utiliza la concentración de la muestra en el Cuadro B.8, Columna 6, Fila 3 y el factor de dilución calculado:

$$C_{1mol} = 0,013 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 21 = 0,267 \text{ mol/L}$$

Valor tabulado en el Cuadro B.8, Columna 7, Fila 3.

Se calcula la concentración final de ácido láctico en g/L como se ve en la siguiente ecuación:

$$C_1 = C_{1mol} * MM_{AL} \quad (C.10)$$

Se utiliza la concentración en mol/L en el Cuadro B.8, Columna 7, Fila 3 y la masa molar (MM) del ácido láctico:

$$C_1 = 0,267 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * \frac{90,08 \text{ g}}{\text{mol}} = 24,1 \text{ g/L}$$

Valor tabulado en el Cuadro 7.6, Columna 4, Fila 2.

Se sigue el mismo procedimiento para todas las concentraciones calculadas a partir de muestras medidas por HPLC.

C.5. Selectividad de ácido láctico

La selectividad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Sel_i = \frac{C_{1,mol,i}}{C_{1molPA} + C_{1molPG} + C_{1molAL}} * 100 \quad (C.11)$$

Para la reacción del catalizador de 10%Cu/MgO-Al₂O₃ utilizado a una presión de carga de 1100 kPa, se utiliza la concentración final en mol/L de todos los productos presentes al final de la reacción. Utilizando los datos del Cuadro B.8, Fila 2, Columnas 3 (piruvaldehído), 5 (propilenglicol) y 7 (ácido láctico).

$$Sel_{AL} = \frac{0,267 \frac{mol}{L}}{(0,000 + 0,057 + 0,267) \frac{mol}{L}} * 100 = 82,4 \%$$

Valor tabulado en el Cuadro 7.6, Columna 5, Fila 2.

Se sigue el mismo procedimiento para las demás reacciones y demás productos.

C.6. Conversión de glicerol

La conversión se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$X = \frac{C_0 - C_1}{C_0} * 100 \quad (C.12)$$

Para la reacción del catalizador de 10%Cu/MgO-Al₂O₃ utilizado a una presión de carga de 1100 kPa, se utiliza la concentración final en mol/L del glicerol inicial (madre) y al final de la reacción. Utilizando los datos del Cuadro B.7, Fila 3, Columnas 3 (inicial) y 5 (final).

$$X = \frac{0,977 \frac{mol}{L} - 0,257 \frac{mol}{L}}{0,977 \frac{mol}{L}} * 100 = 60,7 \%$$

Valor tabulado en el Cuadro 7.6, Columna 6, Fila 2.

El mismo procedimiento se sigue para las demás reacciones.

C.7. Rendimiento de ácido láctico

El rendimiento se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$R = \frac{X * Sel_{AL}}{100} \quad (C.13)$$

Para la reacción del catalizador de 10% Cu/MgO-Al₂O₃ utilizado a una presión de carga de 1100 kPa, se utiliza la conversión de glicerol y la selectividad del ácido láctico. Utilizando los datos del Cuadro 7.6, Fila 2, Columnas 5 y 6.

$$R = \frac{82,4 * 73,7}{100} = 60,7 \%$$

Valor tabulado en el Cuadro 7.6, Columna 7, Fila 2.

El mismo procedimiento se sigue para las demás reacciones.

C.8. Masa de hidrógeno

El cálculo de la masa de hidrógeno se hace mediante la siguiente ecuación:

$$Masa\ hidrógeno = Volumen\ hidrógeno * Pureza\ cilindro \quad (C.14)$$

Se utiliza el volumen de muestra tomado del cilindro. Datos del Cuadro A.8, Columna 2, Fila 2.

$$Masa\ hidrógeno = 250\ \mu L * \frac{1\ mL}{1000\ \mu L} * \frac{99,99\ g}{100\ mL} = 0,249975\ g$$

Valor utilizado en la curva de calibración de la Figura A.5.

C.9. Porcentaje másico de muestra de ácido láctico purificado

Para calcular el porcentaje másico de la muestra de ácido láctico purificado a partir de los resultados dados por el análisis ¹³CRMN se utiliza la siguiente ecuación:

$$\%masa_i = \frac{mol_i * MM_i}{\sum mol_i * MM_i} \quad (C.15)$$

Se utiliza el valor de porcentaje molar dado por el análisis ¹³CRMN de todas las sustancias identificadas en el Cuadro 7.11, Columna 2. Se multiplica cada uno por la respectiva masa molar de la sustancia y se suman, asumiendo 100 mol de muestra.

$$\begin{aligned} \text{masa total} &= 21,6 \text{ mol} * 222,24 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 2,6 \text{ mol} * 60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 45,9 \text{ mol} * 90,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &+ 25,8 \text{ mol} * 92,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 11467,21 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\% \text{masa}_{AL} = \frac{45,9 \text{ mol} * 90,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{11467,21 \text{ g}} * 100 = 36,1 \%$$

Valor tabulado en el Cuadro 7.11, Columna 3, Fila 4.

Se sigue el mismo procedimiento para las demás sustancias presentes.

D. MANUAL DE USO DEL REACTOR DE ALTA PRESIÓN BERGHOF

Operación: Cargar y descargar el reactor para hacer una reacción

Partes: Placa calefactora de laboratorio BLH, bloque calefactor BAH, Controlador de temperatura BTC-3000, Reactor de alta presión BR-200

Herramientas y materiales: Llave #15, Pastilla de agitación, Sello, Forro PTFE, Isopos

Pasos Importantes	Puntos Clave	Razones
Llenar y cerrar el reactor	<p>1. Revisar en el manual si es necesario el uso del forro de PTFE. El material del reactor es Acero inoxidable 316Ti (1.4571) o Hastelloy C-22 (2.4602).</p>  <p>2. Colocar los reactivos en el reactor. El volumen máximo del reactor sin forro es de 250 ml. Con forro es de aprox. 195 ml. Asegurarse de que tanto el forro como las paredes internas del reactor estén completamente secos.</p> <p>3. Verificar que el sello esté regenerado: debe calzar de forma ajustada entre el forro y las paredes del reactor.</p>  <p>4. Colocar la parte superior del reactor de forma en que calce.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • El uso de ácidos o bases fuertes puede dañar las paredes del reactor • Si hay restos de agua u otros líquidos entre las paredes del reactor y el forro, al calentarse y expandirse existe la posibilidad de pandear el forro. • El sello previene las fugas. Para regenerarlo es necesario calentarlo en mufla a 310-315°C por 3h.  <ul style="list-style-type: none"> • Si se soca uno de los lados por completo primero, la prensa va a quedar dispareja y se pueden tener fugas o deformaciones. • Si se intenta utilizar algún tipo de herramienta para socar el reactor, se puede generar una deformación o la posibilidad de que luego no se pueda soltar, ya que este está diseñado para ser socado con la fuerza de la mano únicamente.

	 <p>5. Colocar la prensa para sujetar la parte inferior y superior del reactor. Socar las roscas con la mano, de forma equitativa en cada lado hasta que ya no se pueda socar más.</p> 	
Cargar el reactor	<ol style="list-style-type: none"> 1. Revisar que las válvulas del reactor estén cerradas. De la misma forma, revisar que las válvulas del cilindro de alimentación de gas estén cerradas. 2. Conectar la manguera de alimentación con el gas a utilizar en la válvula nombrada “Gas Feeding”. 	<ul style="list-style-type: none"> • La manguera con la entrada de gas debe quedar bien sujeta, sobre todo si se utiliza una presión de carga del reactor alta. • Anotar el valor de presión en el cilindro de gas es importante para mantener un control sobre la cantidad disponible de gas. • Si se abre la válvula de “Gas Sample Extraction” de forma rápida, se pueden salir los contenidos dentro del reactor.



3. Socar con la mano hasta que ya no se pueda más y, luego, con la llave #15 de la caja de herramientas del reactor socar levemente la manguera en su lugar.



4. Abrir la válvula del cilindro (1 en la imagen) y anotar el valor de presión del cilindro en el manómetro más cercano al cilindro (1 en la imagen). Abrir la válvula reguladora de presión (2 en la imagen) y seleccionar la presión de carga del reactor, en el manómetro más lejos del cilindro (2 en la imagen). Abrir la válvula de seguridad (3 en la imagen). Por último, abrir la llave de alimentación a la manguera (4 en la imagen).



- La purga de los gases se hace para eliminar restos de aire dentro del reactor y asegurar la atmósfera escogida.
- Si se está utilizando una presión de carga muy alta, es posible que la manguera tenga la tendencia de salir disparada al soltarla, por lo que es importante sostenerla.

NOTA: Procurar transportar el reactor en su soporte de madera siempre.



NOTA: Para que sea más fácil recordar el orden de apertura de las válvulas, asegurarse de **entender** el recorrido que tiene el gas y la función de cada válvula. El orden para cerrar las válvulas una vez se finalizó el proceso de carga es el inverso del del inicio de la carga.



****NOTA:** Se incluyen las imágenes en anexos.

5. Abrir la válvula de “Gas Feeding” lentamente. Observar la presión en el manómetro del reactor hasta que se mantenga constante y sentir las vibraciones en el reactor hasta que se detengan. Cerrar la válvula.
6. Abrir la válvula denominada “Gas Sample Extraction” que está en la parte superior **lentamente** hasta que el manómetro llegue a cero y no se escuche más la salida del gas. Cerrar la válvula.



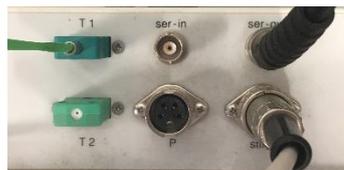
7. Repetir la purga de los gases 3 veces. Cargar el reactor a la presión escogida. La presión máxima del reactor es de 200 bar.
8. Una vez cargado el reactor, cerrar la válvula de alimentación a la manguera (4 en la imagen) y la del cilindro (1 en la imagen). Anotar la presión del cilindro luego de cargado el reactor.
9. Asegurándose que las válvulas de alimentación al reactor y de la manguera del gas estén cerradas, soltar con la llave #15 la conexión de la manguera. Sujetar bien la manguera.

	<p>10. Asegurándose que la llave del cilindro esté cerrada, abrir la llave de alimentación a la manguera y observar la presión decaer en ambos manómetros del cilindro, liberando el gas atrapado. Sujetar la manguera con la mano firmemente.</p> <p>11. Cuando ambos manómetros estén en cero, cerrar las demás válvulas.</p>	
Encender el reactor	<p>1. Colocar el reactor en el bloque de calentamiento. Asegurarse que el disco de ruptura esté dirigido lejos de usted.</p>  <p>2. Verificar que tanto el controlador, como el bloque de calentamiento estén conectados. Conectar el enchufe principal.</p>  <p>3. Encender la plantilla de calentamiento en el costado derecho.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> El disco de ruptura puede romperse en cualquier momento en el que se exceda las condiciones del reactor, es importante que no esté dirigido hacia usted u otras personas alrededor.  <ul style="list-style-type: none"> Si no se enciende el calentamiento y la agitación de la plantilla, el reactor no va a calentar, aunque se encienda el controlador. <p>NOTA: El reactor tarda mucho en calentarse, no apagarlo y volverlo a encender o cambiar el set point durante la corrida porque puede alterarse el proceso de calentamiento.</p>

4. Encender el calentamiento y la agitación de la plantilla con los botones blancos.



5. Conectar el sensor de temperatura en el controlador en T1.



6. Insertar el sensor de temperatura dentro del reactor.



7. Encender el controlador en la parte de atrás.



	<p>8. Una vez que el controlador esté encendido, colocar las condiciones de la reacción utilizando los botones de ↑ y ↓ para seleccionar la condición y los botones de + y – para ajustar los valores. La temperatura máxima del reactor es de 300°C. Una vez seleccionadas las condiciones del reactor, presionar el botón verde y observar como el controlador pasa de “Stop” a “Run”.</p> 	
<p>Apagar el reactor</p>	<p>1. Presionar el botón rojo y observar como el controlador pasa de “Run” a “Stop”.</p>  <p>2. Apagar el calentamiento y la agitación en la plantilla con los botones blancos.</p> 	<p>CUIDADO: El reactor está caliente</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dejar que el reactor se enfríe lentamente, si se enfría muy rápido se puede pandear el forro de PTFE o se puede dañar el temple del reactor. • NUNCA abrir el reactor mientras aún está caliente o sin haber liberado la presión residual, ya que al soltar la prensa se puede generar una expansión rápida del gas, empujando el contenido del reactor y la parte superior del mismo, salpicando los alrededores o golpeando a alguien. • Si se abre la válvula de “Gas Sample Extraction” de forma rápida, se pueden salir los contenidos dentro del reactor.

	<ol style="list-style-type: none"> 3. Sacar el reactor con cuidado del bloque de calentamiento y colocarlo en su soporte de madera. 4. Esperar a que enfríe. 5. Una vez frío, abrir la válvula de “Gas Sample Extraction” lentamente para liberar la presión en el reactor. Una vez hecho esto, se puede abrir el reactor soltando la prensa. 6. Apagar la plantilla y el controlador. Desconectar el sensor de temperatura y colocarlo cerca de la caja de herramientas del reactor. 7. Desconectar el enchufe principal. 	
Limpiar el reactor	<ol style="list-style-type: none"> 1. Enjuagar bien el reactor con agua, asegurándose de eliminar todos los residuos tanto del forro de PTFE como de las paredes interiores del reactor y el sello. 2. Abrir las válvulas de “Gas Sample Extraction” y “Gas Feeding” para que los restos de líquido en la parte superior del reactor salgan. 3. Utilizar un isopo para limpiar los agujeros de gas en la parte superior del reactor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Si no se abren las válvulas mientras se limpia el reactor, pequeñas cantidades de líquido pueden quedar succionadas.

E. CURVA PARA EL MÉTODO MULTIPUNTO EN EL ANÁLISIS BET

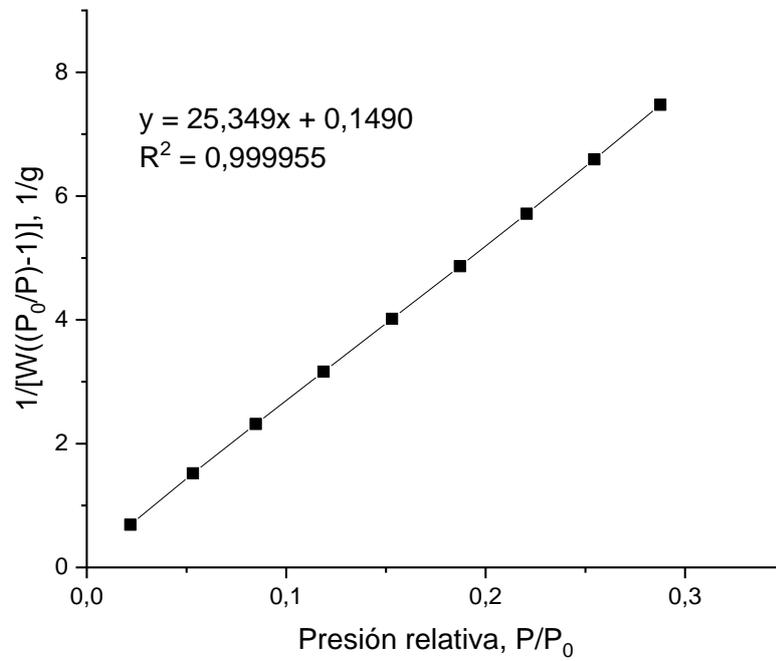


Figura E. 1. Curva para el método multipunto en el análisis BET de la alúmina obtenida de los lodos residuales

F. ANÁLISIS HPLC Y PRODUCTOS GASEOSOS DE LAS REACCIONES

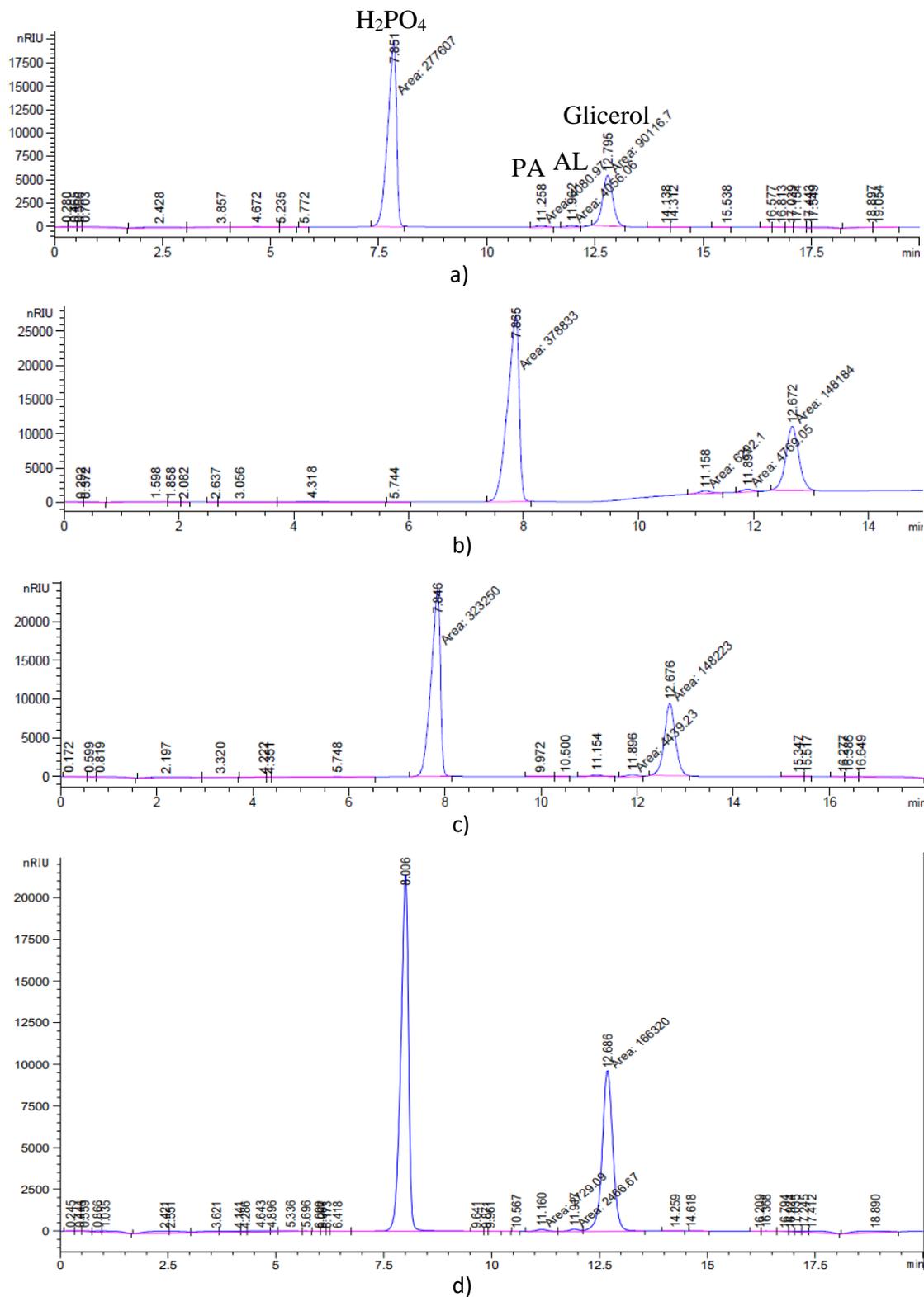


Figura F. 1. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para las pruebas previas realizadas con las alúminas obtenidas de: a) lodos residuales, b) escoria de aluminio, c) mezcla 50 % en masa de ambas y d) lodos residuales a una presión de carga de 1100 kPa.

En los análisis HPLC para las reacciones realizadas se escogió los resultados obtenidos en el RID debido a que los picos se identifican con mayor claridad, mientras que el UV presentó montañas sin una definición clara, por lo que no se tomaron en cuenta. Los picos identificados a lo largo del proyecto fueron: 7,5 min, 11,1 min, 11,9 min, 12,6 min y 16,4 min.

El ácido láctico y el glicerol fueron medidos por medio de una curva de calibración y reactivos patrón, y sus picos fueron identificados en 11,9 min y 12,6 min respectivamente. Los picos en 11,1 min y 16,4 min fueron identificados por medio de pruebas de análisis en el HPLC utilizando el reactivo diluido en fase móvil, y se identificaron como piruvaldehído y propilenglicol.

Por último, se tiene el pico en 7,8 min. Este pico originalmente se identificó como ácido oxálico, el cual se obtiene por la oxidación y la ruptura de enlaces C-C del glicerol mediante una ruta en donde el gliceraldehído obtenido del glicerol se oxida a ácido glicérico para posteriormente obtener el ácido oxálico (Villa et al., 2015). Sin embargo, el pico observado es mucho más grande en comparación a los demás picos en las reacciones, dando como resultado concentraciones de ácido oxálico muy grandes. Este pico también fue constante, se obtuvo en todas las reacciones, independientemente de si fueron con o sin catalizador, con o sin oxidar, con una alta o baja presión. Es por esta razón que se consideró la posibilidad de que este pico no fuera la señal de un producto de la reacción.

Para poder analizar las muestras en el HPLC, se debe ajustar el pH del licor de reacción obtenido de 14 entre 2 y 3. Esto se hizo mediante una disolución de ácido fosfórico al 0,15 M, el mismo ácido de la fase móvil. Si bien la fase móvil no genera ningún pico visible en los análisis, la cantidad de ácido fosfórico que contiene es muy baja (0,005 M) en comparación con la disolución que se agrega en gran cantidad durante la preparación de la muestra (para cada 0,5 mL del licor de reacción se agregan 10 mL de disolución). El pico de 7,5 min entonces se asocia a este ácido. Para poder probar esto se hicieron distintas pruebas. Primero, se probó hacer un análisis de la disolución de ácido fosfórico con fase móvil, luego analizar la mínima cantidad de licor de reacción diluido en fase móvil y por último neutralizar una muestra con otro ácido. Los resultados se pueden ver en el Figura F.2.

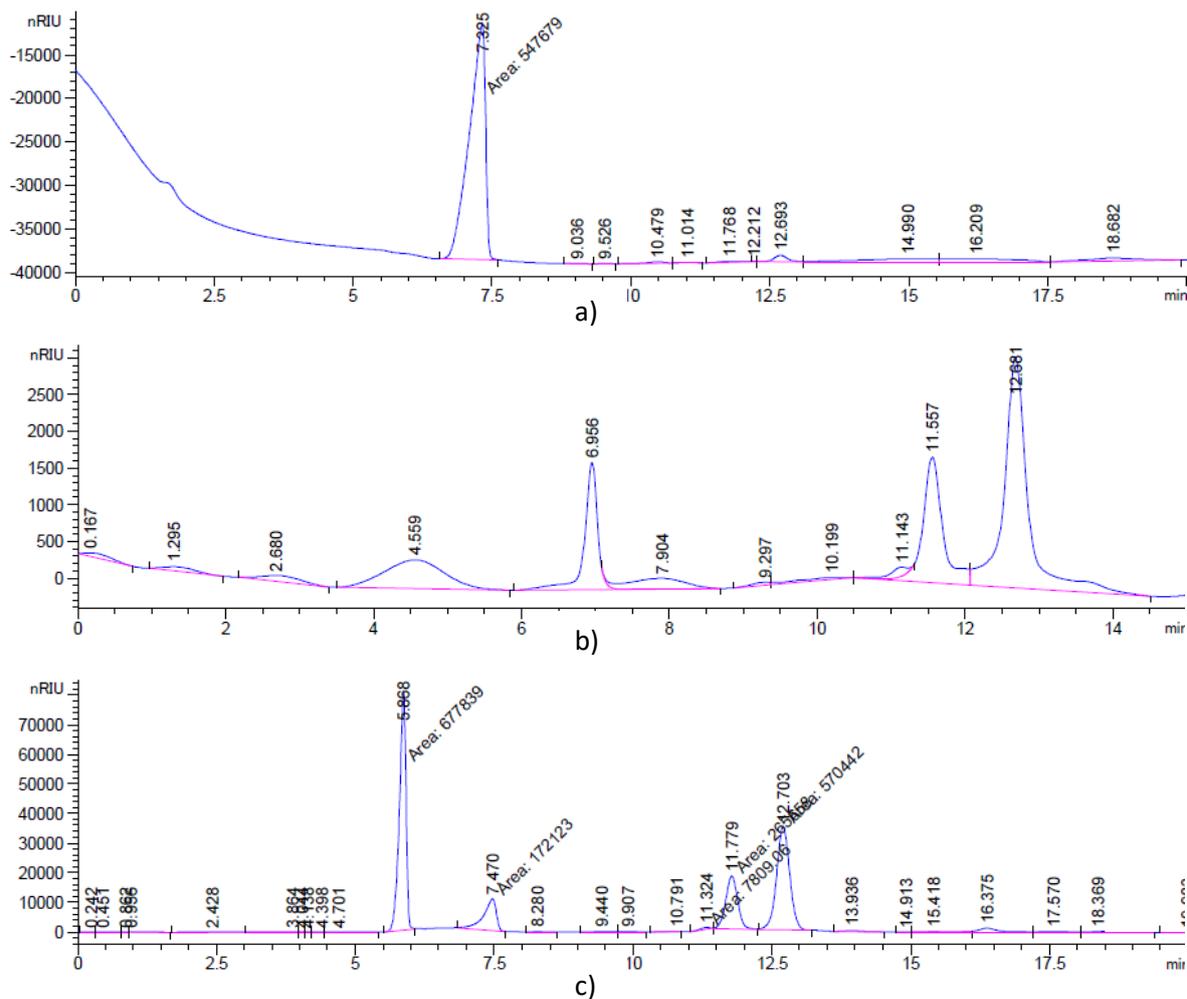


Figura F. 2. Pruebas para identificar la sustancia asociada al tiempo de retención en el HPLC en 7 min: a) disolución de ácido fosfórico con fase móvil, b) mínima cantidad de licor de reacción diluido en fase móvil y c) muestra neutralizada con HCl

Como se puede apreciar en el Figura F.2, al inyectar solo ácido fosfórico se observa un pico en 7,5 min (a), al no utilizar ácido fosfórico para neutralizar, se puede ver que el pico más grande en 7,5 min desaparece (b) y si se compara el análisis hecho neutralizando con ácido fosfórico y con ácido clorhídrico, se puede ver que el pico también desaparece y adicionalmente aparece un nuevo pico grande con el HCl, lo cual podría indicar que el ácido sí se ve en los análisis (c).

Se puede apreciar que en los análisis hechos sin utilizar el ácido fosfórico (Figura F.2. b) aparece una nueva señal con un área mucho menor, incluso menor que la del ácido láctico, que puede ser el verdadero pico correspondiente al ácido oxálico.

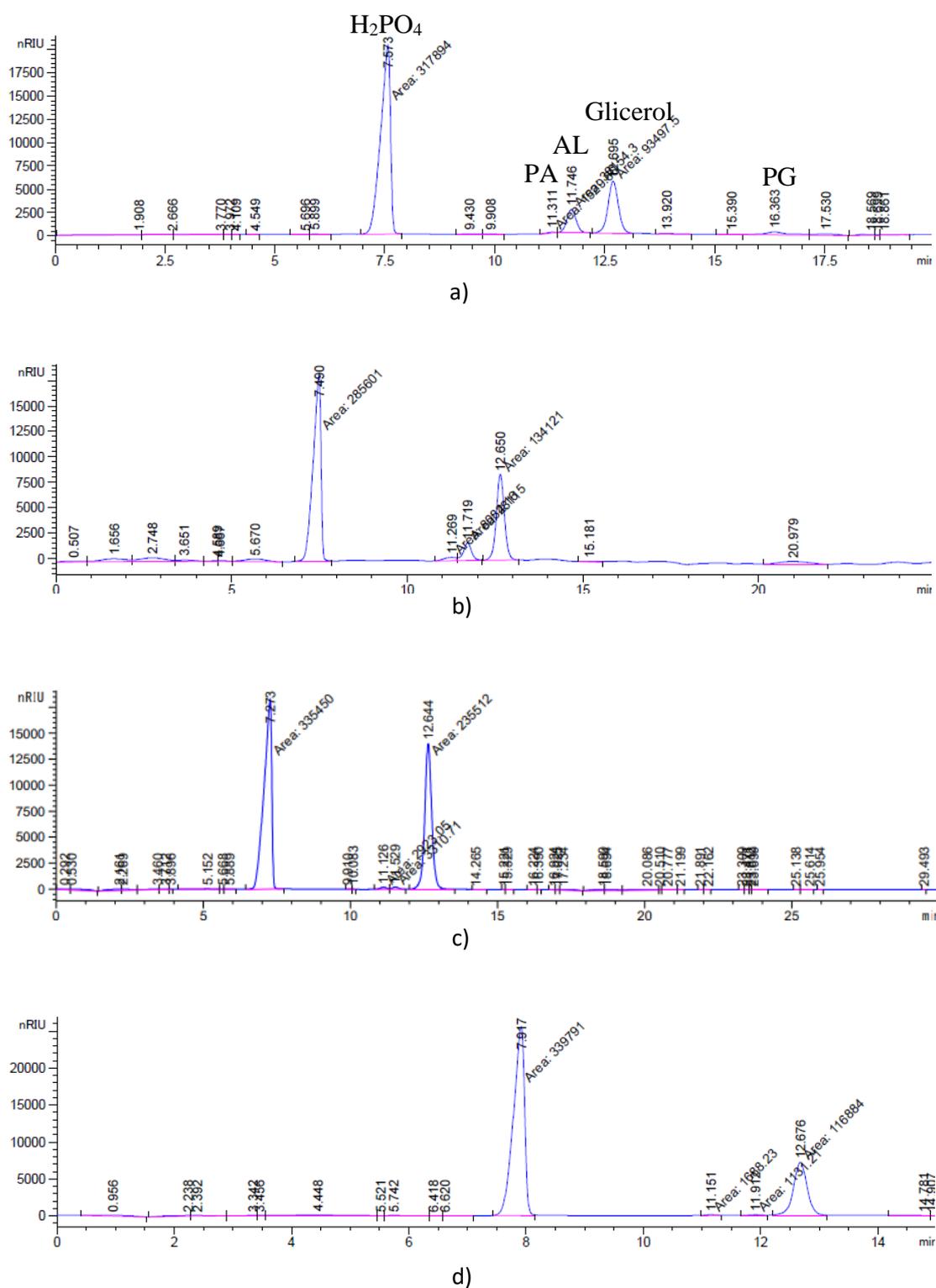


Figura F. 3. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para la primera fase de reacciones utilizando una presión de carga del reactor de 100 kPa: a) con 10% Cu/MgO-Al₂O₃, b) con 10% Cu/TiO₂-Al₂O₃, c) con 10% Cu/CaO-Al₂O₃ y d) sin uso de catalizador (blanco).

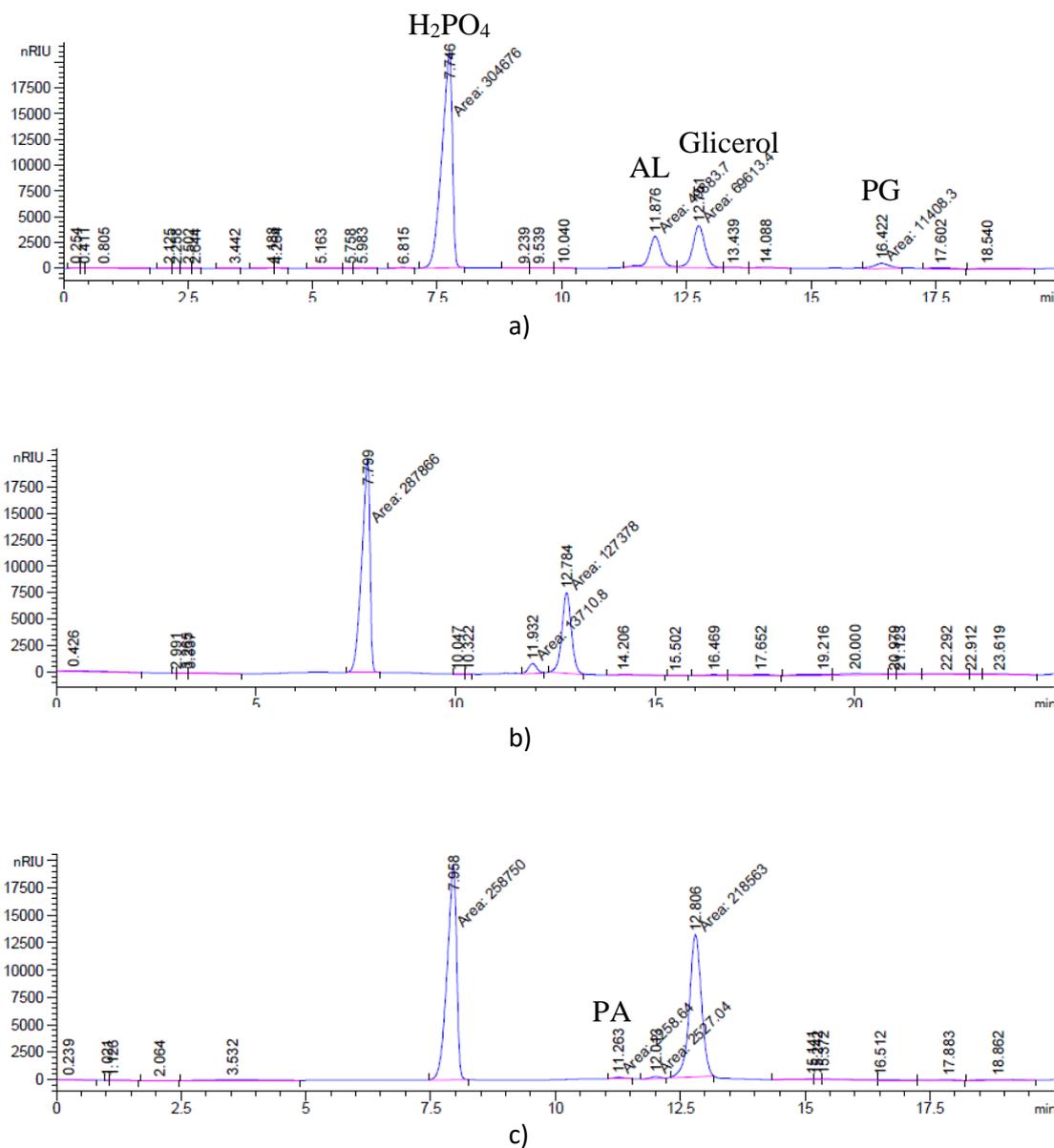


Figura F. 4. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para la primera fase de reacciones utilizando una presión de carga del reactor de 1100 kPa: a) con 10%Cu/MgO- Al_2O_3 , b) con 10%Cu/CaO - Al_2O_3 y c) con 10%Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 .

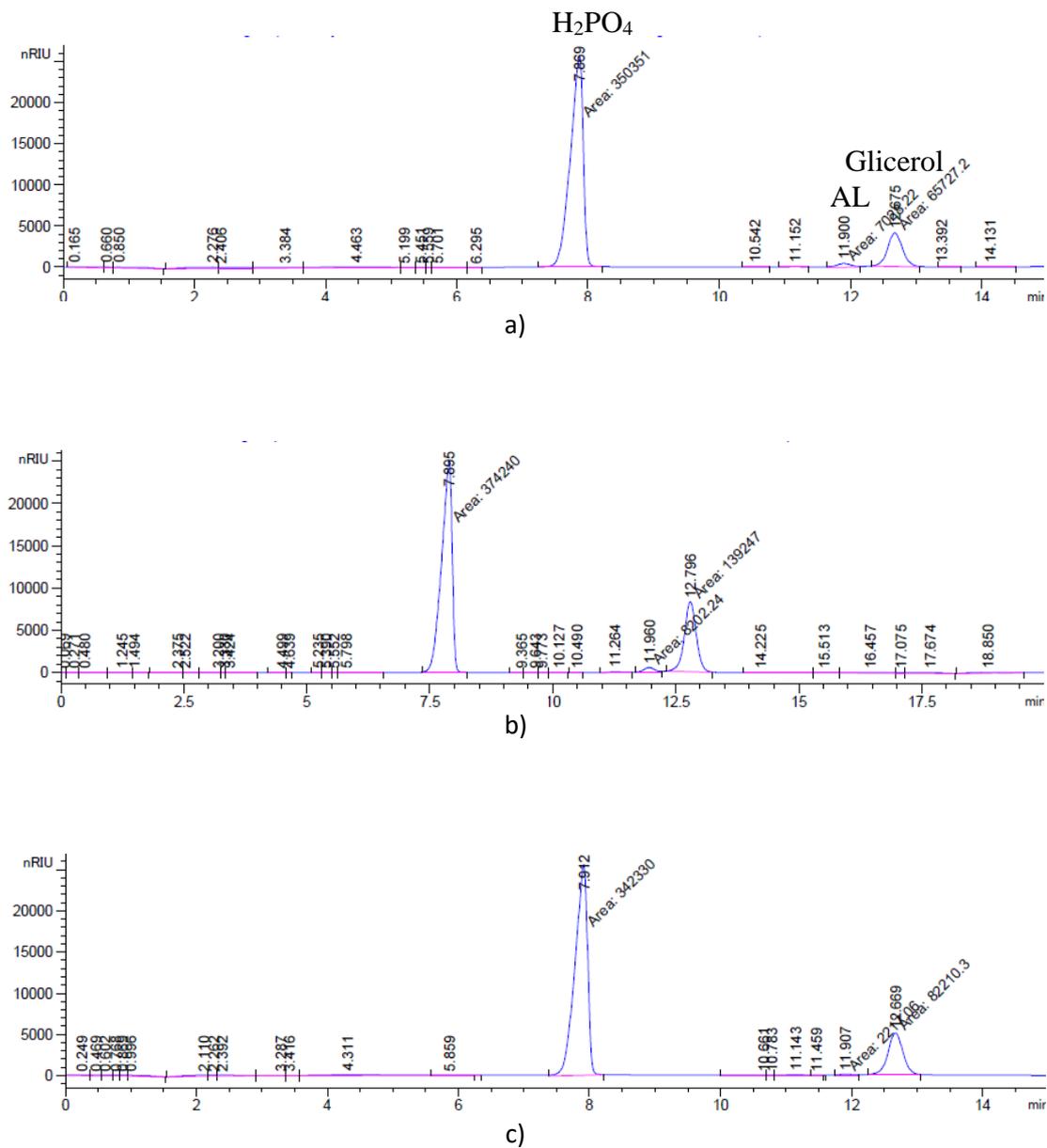


Figura F. 5. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para las pruebas hechas utilizando los catalizadores sin reducir a 100 kPa: a) con 10%Cu/MgO-Al₂O₃, b) con 10%Cu/CaO -Al₂O₃ y c) con 10%Cu/ TiO₂-Al₂O₃.

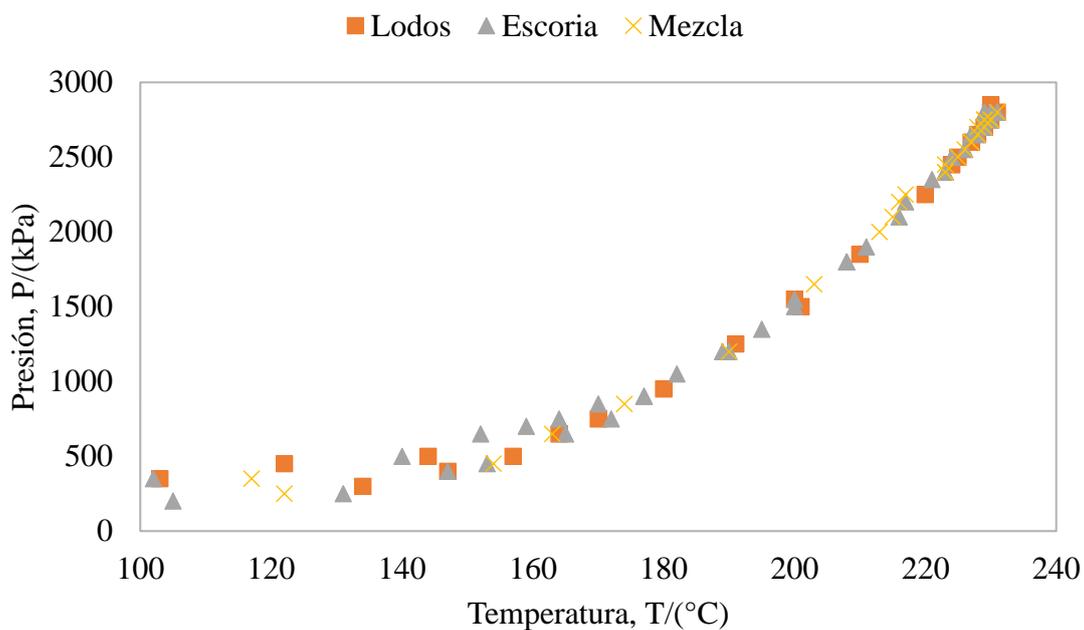


Figura F. 6. Valores de presión y temperatura para las pruebas hechas con las alúminas

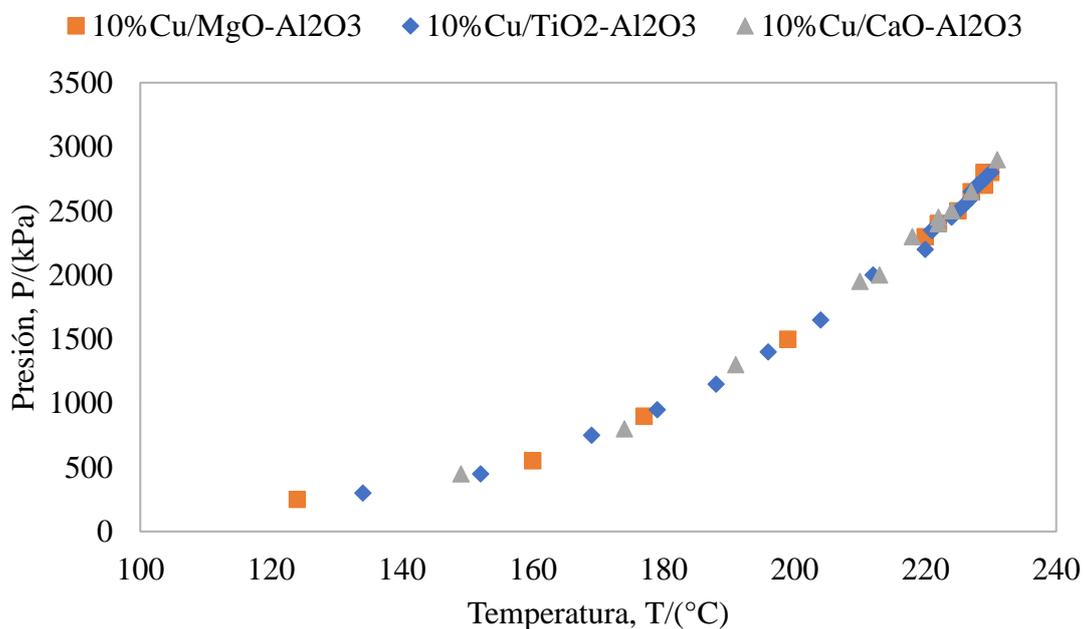
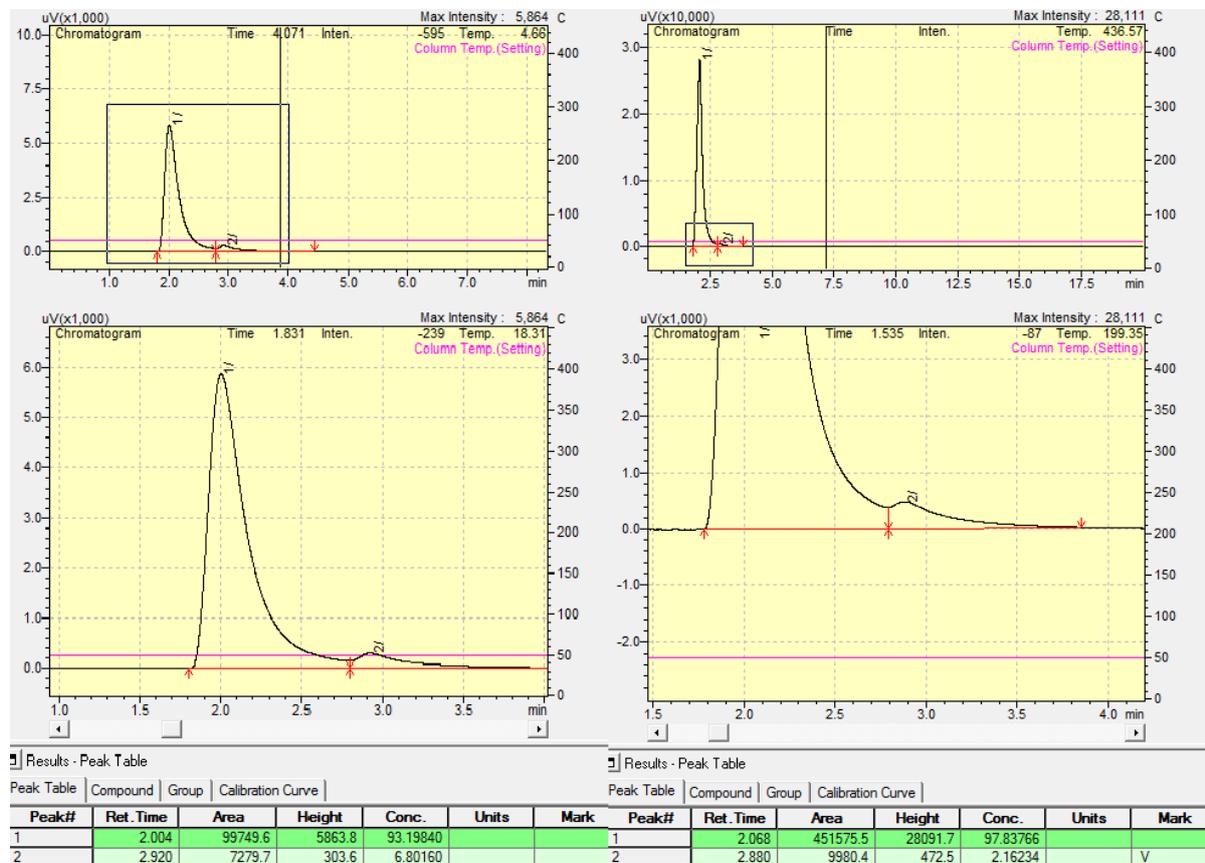


Figura F. 7. Valores de presión y temperatura para las pruebas hechas con los catalizadores sin reducir



a)

b)

Figura F. 8. Cromatogramas obtenidos por GC en el TCD para las reacciones: a) con 10% Cu/MgO-Al₂O₃ con presión de carga de 1100 kPa y b) con 10% Cu/MgO-Al₂O₃ con presión de carga de 100 kPa

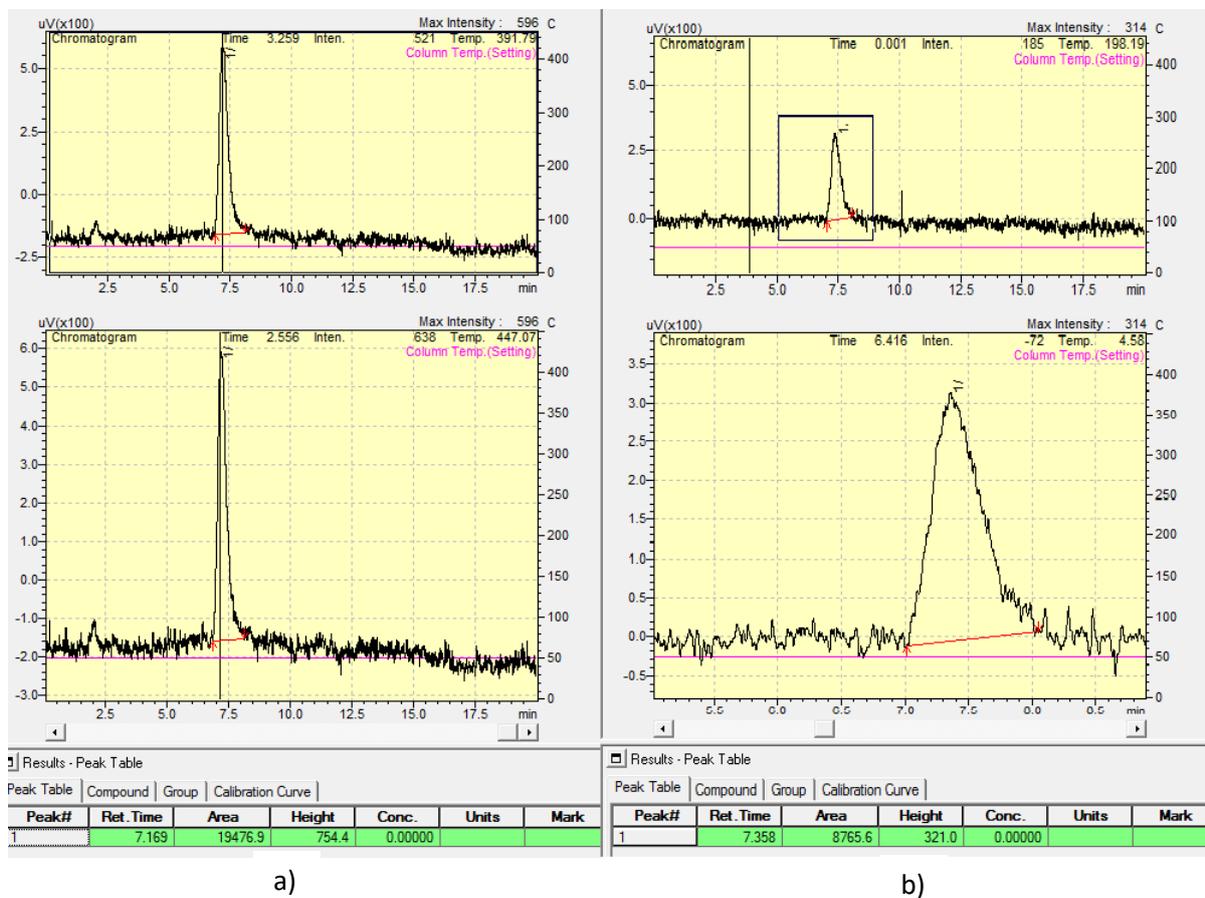


Figura F. 9. Cromatogramas obtenidos por GC en el FID para las reacciones: a) con 10%Cu/MgO-Al₂O₃ con presión de carga de 1100 kPa y b) con 10%Cu/MgO-Al₂O₃ con presión de carga de 100 kPa

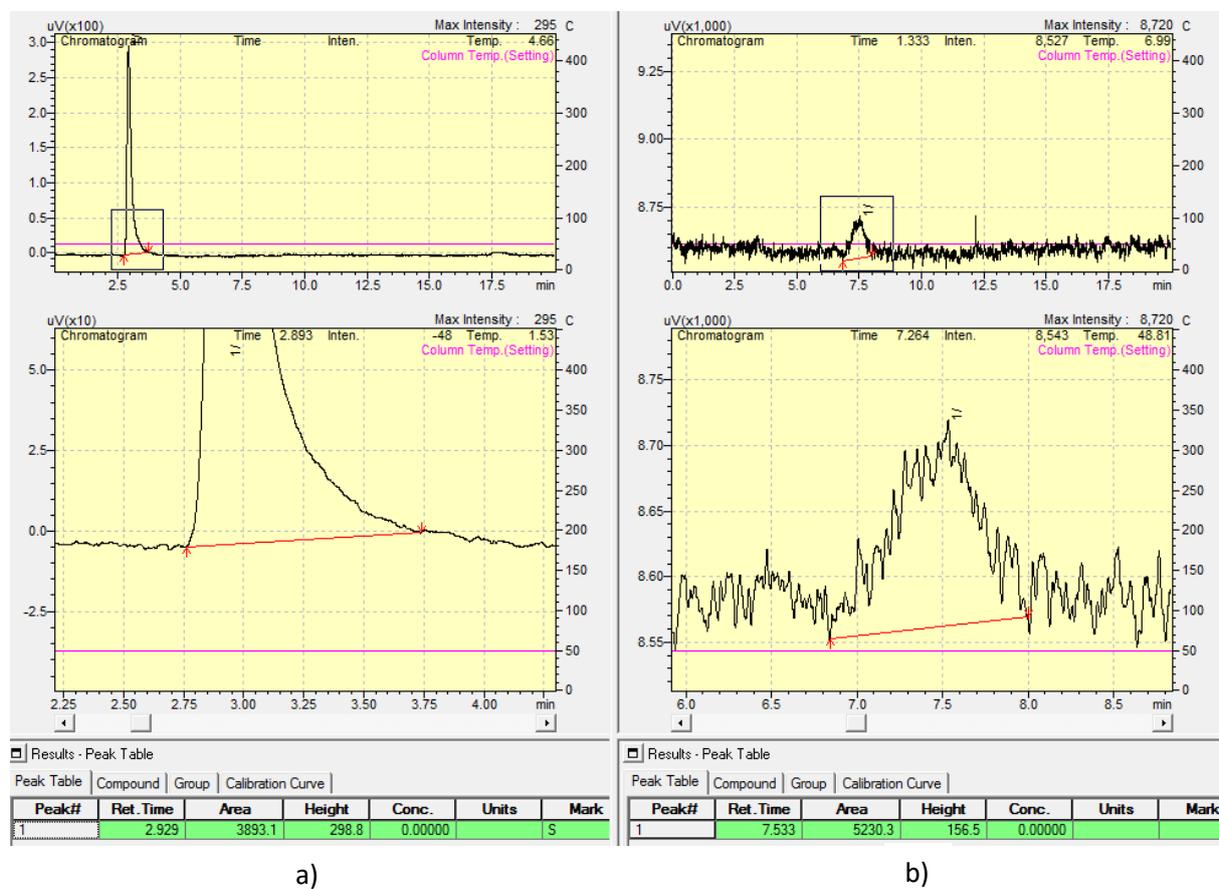


Figura F. 10. Cromatogramas obtenidos por GC para el aire: a) del TCD y b) del FID

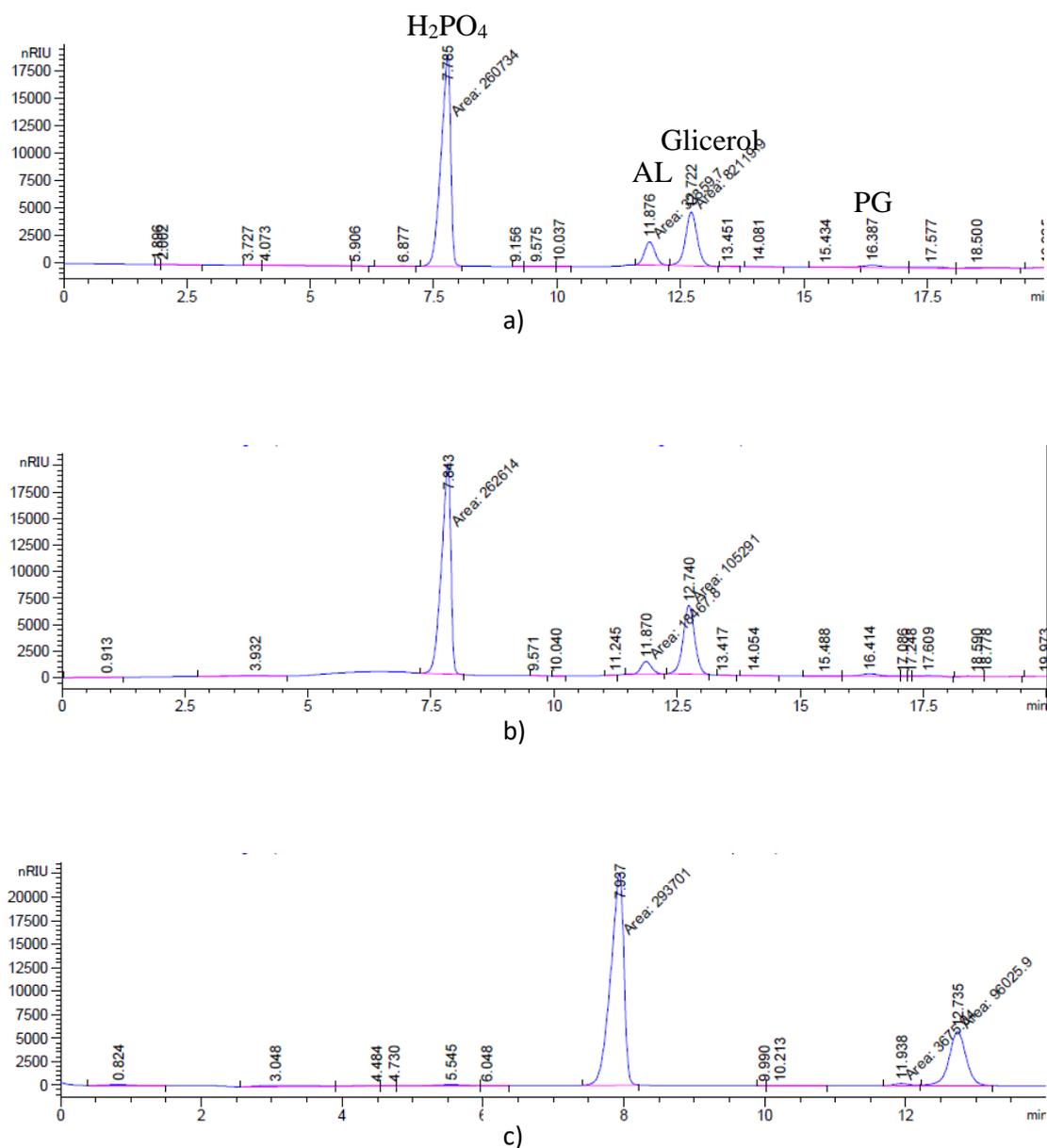


Figura F. 11. Cromatogramas obtenidos por el detector RID del HPLC para la segunda fase de reacciones: a) con 10% Cu/MgO-CaO-Al₂O₃ con presión de carga de 100 kPa, b) con 10% Cu/MgO-CaO-Al₂O₃ con presión de carga de 1100 kPa y c) con el glicerol purificado de Recope.