

## TRATAMIENTO DE DIÉSEL CON OZONO PARA LA PREPARACIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

JIMENA ARCAJA<sup>1</sup>, GASTÓN ESCOBAR<sup>2</sup>, MARÍA A. ÁLVAREZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Planta Experimental de Tratamiento de Aguas, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela jimena.arcaya@gmail.com

<sup>2</sup>Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela gaston.escobar@ciens.ucv.ve

<sup>3</sup>Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela maria.alvarez@ciens.ucv.ve

Recibido: noviembre 2013

Recibido en forma final revisado: marzo 2014

### RESUMEN

Se estudió el tratamiento de un diésel comercial con ozono con el objetivo de mejorar las propiedades del combustible respecto al índice de cetano y a las emisiones indeseables. El tratamiento generó dos productos, una fase líquida y una fase sólida, ambos con peso molecular superior y tensión interfacial menor que el diésel original. En comparación con el diésel original, la fase líquida mostró un menor contenido de aromáticos y grupos carbonilos, y la fase sólida un mayor contenido de aromáticos y posiblemente de ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas. Empleando la fase sólida como agente surfactante, se formuló una microemulsión w/o (80 % p/p fase líquida y 0,6 - 0,5 % p/p fase sólida, 3 - 4,4 % p/p de 1-hexanol como co-surfactante, y 15 - 17 % p/p de agua). En relación con el diésel original, la fase líquida presentó un contenido de azufre equivalente a una desulfuración del 22% p/p y tanto la fase líquida como la microemulsión w/o presentaron una disminución del contenido de Ni y un aumento de la °API y del índice de cetano, indicando que ambos productos pueden emplearse como combustibles con mayor poder de ignición y menor toxicidad que el diésel original.

*Palabras clave:* Azufre, Diésel, Índice de cetano, Metales, Microemulsión w/o, Ozono.

### DIESEL TREATMENT WITH OZONE TO OBTAIN AN ALTERNATIVE FUEL

#### ABSTRACT

The treatment of a commercial diesel with ozone was studied in order to improve the properties of the fuel with regard to Cetane index and undesirable emissions. Two products were generated by the treatment, a liquid phase and a solid phase. Both products showed higher molecular weight and lower interfacial tension than the original diesel. Compared with the original diesel, the liquid phase showed lower content of aromatics and carbonyl groups, whereas the solid phase showed higher content of aromatics and probably of acidic, carboxylic, aldehydes and ketones. By using the solid phase as a surfactant, w/o microemulsion was formulated (80% p/p liquid phase and 0.6 - 0.5% w/w solid-phase, 3-4.4% w/w of 1-hexanol as co-surfactant, and 15-17% w/w of water). Compared with the original diesel, the liquid phase presented a sulphur content equal to a desulfurization of 22% w/w and both the liquid phase and the w/o microemulsion showed a decrease of Ni content and an increase of the °API and the cetane index, indicating that both products may be used as fuels with higher power of ignition and lower toxicity than the original diesel.

*Keywords:* Sulfur, Diesel, Cetane Index, Ni, w/o Microemulsion, Ozone.

#### INTRODUCCIÓN

El diésel es una mezcla de diferentes corrientes del destilado del petróleo que se emplea como combustible de motores de combustión interna a ignición por compresión, usados en el transporte terrestre, marítimo y ferroviario. Debido a su bajo costo y elevado rendimiento su demanda está creciendo. Los diésel se clasifican de acuerdo con sus

propiedades físicoquímicas (agua y sedimentos, contenido de azufre, contenido de cenizas, punto de inflamación, residuo de carbón, viscosidad cinemática y número de cetano), y se determinan de acuerdo con procedimientos estándar como los contenidos en las normas ASTM D-975 "Classification of Diesel Fuel Oils" (ASTM D-975), *Strategies and Issues in Correlating Diesel Fuel Properties with Emissions*. EPA 420-P-01-001 (EPA 420-P-01-

001, 2001) internacionalmente y las normas COVENIN 662:1998 "Productos Derivados del Petróleo. Combustibles para Motores Diésel y Gasóleo Industrial" en Venezuela (COVENIN 662:1998).

Las emisiones producidas durante la combustión del diésel se clasifican en emisiones gaseosas y emisiones de particulados (Harrison, 1996; López & Lo Mónaco, 1992). El material particulado (PM) es un complejo agregado de materiales sólidos y líquidos generados en el cilindro del motor durante la combustión, y su composición depende del motor, su carga y la velocidad. El PM producido por el diésel es totalmente respirable y tiene un impacto significativo en la salud humana debido a su tamaño (entre 0,01 y 1  $\mu\text{m}$ ) (Harrison, 1996; Watt *et al.* 1998). Este material particulado se clasifica en: Sólidos, que corresponden a las partículas de carbón seco conocido como hollín; SOF, que son los hidrocarburos pesados absorbidos y condensados en partículas de carbón, llamados fracción orgánica soluble (*Soluble Organic Fraction*); y el radical sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ , o ácido sulfúrico hidratado (Harrison, 1996; López & Lo Mónaco, 1992; Watt *et al.* 1998). En las emisiones gaseosas se consideran los productos de la combustión incompleta del combustible, tales como el monóxido de carbono (CO); los óxidos de nitrógeno (NOx); los óxidos de azufre (SOx) producto de la combustión de compuestos azufrados presentes en el combustible; y los hidrocarburos aromáticos poli-cíclicos (PAH) y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) entre los que se encuentran el benceno, etilbenceno, tolueno y xileno (Watt *et al.* 1998).

La calidad del combustible diésel se clasifica de acuerdo con ciertas propiedades físico-químicas elementales. En Venezuela, entre las propiedades que se evalúan se encuentran el contenido de agua, sedimentos, azufre y cenizas, así como el punto de inflamación, residuo de carbón, viscosidad cinemática y número de cetano. Para la European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) (Harrison, 1996) los parámetros que tienen efecto sobre las emisiones producidas por la combustión del diésel son: contenido de azufre, densidad, número de cetano y PAHs.

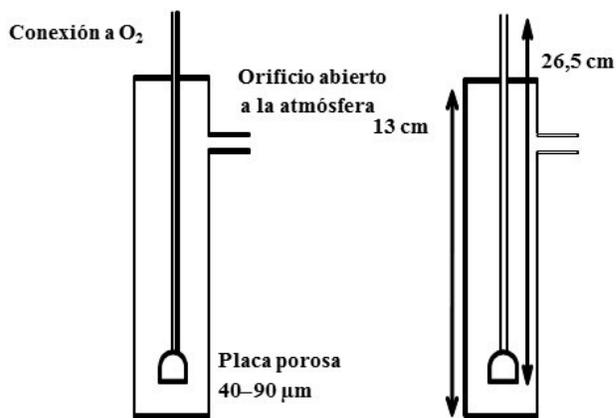
Debido al efecto sobre la salud de las emisiones que produce la combustión del diésel y al cumplimiento de las regulaciones ambientales existentes, en los últimos años se han realizado estudios tendientes a mejorar el combustible y disminuir sus emisiones (Watt *et al.* 1998; Escobar *et al.* 2001; Bailey, 1982; Adames, 2004; Lin & Wang, 2004 (a); Castro *et al.* 2008). Para ello se ha intentado mejorar el número de cetano, mediante la incorporación de oxígeno al diésel, y/o la disminución del contenido de compuestos

aromáticos en el mismo (Bailey, 1982; Adames, 2004). Así, se ha encontrado que la preparación de emulsiones de diésel-agua disminuye las emisiones de gases tóxicos (Lin & Wang, 2004 (b); Castro *et al.* 2008). Debido al elevado contenido de compuestos aromáticos existente en los diésel, es de esperar que el ozono, un poderoso agente oxidante ( $E^\circ = + 2,07 \text{ V}$ ), que puede reaccionar con numerosos compuestos orgánicos en combinación con radiación UV, pueda reaccionar con el diésel, oxidándolo y aumentando el número de cetano, el cual incrementa con la incorporación de oxígeno (Adames, 2004). Estudios realizados empleando ozono para tratar derivados de petróleo, indican que, en el caso del diésel, es posible su oxidación y la obtención de productos oxigenados con actividad interfacial que pueden ser usados como agente surfactante para la formulación de una emulsión. Escobar (Escobar, 1999), estudió la reacción de ozonólisis del crudo Hamaca disuelto en tetracloruro de carbono, obteniendo resultados que reflejan que la ozonólisis aumenta el contenido de hidrógenos alifáticos en la capa acuosa y los disminuye en la capa orgánica. Lugo (Lugo, 1997), estudió la reacción del ozono con soluciones de asfaltenos del crudo Hamaca obteniendo un producto soluble, el cual muestra cierta similitud estructural con los asfaltenos de partida, y un producto insoluble diferente a los asfaltenos. Los espectros de IR y de RMN del producto insoluble sugieren que está formado por aldehídos, cetonas y/o ésteres relativamente sencillos. Adames (Adames, 2004), estudió el efecto de la ozonólisis sobre propiedades de varios diésel comerciales, tales como contenido de azufre, contenido de hidrocarburos aromáticos y de alcanos, a efectos de mejorar su calidad. Reportó que la reacción de ozonólisis para los combustibles tratados, conduce a la formación de dos productos, uno líquido y otro sólido (pasta), así como la incorporación de oxígeno bajo la forma de grupos carbonilos atribuibles a ácidos, aldehídos y/o cetonas, y sugiere el estudio del empleo de la pasta como surfactante en la formulación de emulsiones w/o.

Sobre la base de estos antecedentes, se estudió el empleo del ozono como medio de oxidación del diésel para modificar su composición química y mejorar sus propiedades como combustible.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Equipos. Se empleó un ozonizador comercial, marca O3 Associates, Modelo 03-21. El montaje para la ozonización consistió en un reactor de vidrio Pyrex® de 100 ml de capacidad, provisto de un burbujeador de placa porosa (40-90  $\mu\text{m}$ ) y una salida lateral, para liberar el exceso de ozono y productos gaseosos generados durante el tratamiento (Figura 1).



**Figura 1.** Reactor de vidrio para el tratamiento con ozono

En la caracterización fisicoquímica se emplearon varios equipos. La determinación de la tensión interfacial se realizó utilizando un tensiómetro marca Lauda Modelo TE-1C. El peso molecular fue determinado con un osmómetro de presión de vapor, marca *Júpiter Instrument CO.*, Modelo 833. La determinación del tamaño de gota se realizó con una cámara de vacío marca JEOL, Modelo JFD 9010C y un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) de 120 kW, marca JEOL, Modelo JEM 120, empleando películas Kodak 4489. Para la caracterización de los grupos funcionales se empleó un espectrómetro FTIR marca Perkin Elmer, Modelo 1760-X y un espectrómetro de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN), marca Jeol, Modelo 270 Mz. La identificación de los hidrocarburos se realizó en un Cromatógrafo de Gases, HP 5890 Series II Plus, detector FID, con una columna capilar marca Supelco 24296. El contenido de azufre se determinó empleando un analizador elemental, Antek 9000 S.

La determinación simultánea del contenido de As, Ni, Pb y V se realizó con un espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) marca Perkin Elmer, Modelo SIMAA 6000, equipado con un corrector de fondo basado en el efecto Zeeman longitudinal; para este análisis, las muestras fueron tratadas empleando un digestor de microondas (MW), marca CEM, Modelo MDS 2000.

Reactivos. Tetrahidrofurano y diclorometano grado HPLC, marca *Burdick & Jackson*; cloroformo, tolueno, 1-hexanol, etanol, acetona y nitrobenzono, marca *Riedel de Haën*; Triton X-100 y ácido nítrico 65% tretradestilado, marca Merck; muestra de referencia certificada de diésel, NIST 1634c, patrones de hidrocarburos  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{40}$  HP; patrón puro *Analytical Standards n-Tridecane* 629-50-5, patrón puro *Analytical Standards n-Tetradecane* 64036-86-8 y patrón puro *Analytical Standards n-Pentadecane* 629-62-9.

## METODOLOGÍA

**Muestra de diésel:** Se empleó un diésel comercial caracterizado y suministrado por PDVSA Intevep, el cual se denominó como diésel original.

**Tratamiento del diésel original con ozono.** El tratamiento de la muestra con ozono se realizó a temperatura ambiente, empleando una frecuencia de generación de ozono de 60 Hz, flujo de ozono de 10 SCFH (*standard cubic feet per hour*) recomendado por el fabricante, presión de oxígeno de 4 psi. El volumen de muestra (diésel original) fue de 10 ml. El tiempo de tratamiento fue determinado sobre la base de la tensión interfacial y los pesos moleculares de los productos obtenidos.

**Formulación de la microemulsión.** Se emplearon la fase líquida y la fase sólida obtenidas en el tratamiento del diésel original con ozono. La preparación consistió en pesar una pequeña cantidad de fase sólida, disolverla en el cosurfactante (1-hexanol), agregar la fase líquida y, finalmente, agregar el agua, agitando durante esta etapa. Las variables experimentales optimizadas para llevar a cabo la formulación y formación de la microemulsión fueron las siguientes: peso de fase líquida, peso de cosurfactante, peso de agua, peso del surfactante, tipo y tiempo de agitación.

**Caracterización fisicoquímica.** La determinación de la tensión interfacial se realizó mediante el conocido método del anillo de *Du Noüy* (anillo de Pt-Ir, 6 cm) (Drelich *et al.* 2002) empleando como interfase la mezcla agua-tolueno y una concentración de 2,2 % p/v de las fases líquida y sólida. Los pesos moleculares fueron determinados a una temperatura de 100 °C utilizando nitrobenzono como solvente. En la caracterización de los grupos funcionales mediante FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN se empleó  $\text{CCl}_4$  como solvente.

Para la determinación elemental, las muestras fueron llevadas a solución mediante la digestión ácida asistida con un digestor de microonda de acuerdo con el siguiente procedimiento: se pesaron 0,2 g de muestra en el envase ACV del digestor de MW; se agregaron 5 ml de  $\text{HNO}_3$  y 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se colocó la mezcla en un baño de ultrasonido a 40 °C por 30 min; posteriormente se agregó 3 ml de  $\text{HNO}_3$  y se llevó al digestor de MW donde se siguió el proceso de digestión bajo un programa de calentamiento que contempló cinco etapas y presiones entre 20 y 185 psi. Posteriormente, las muestras digestadas fueron llevadas a 20 ml, agregándoles Triton X-100 0,1 % p/v. La muestra de referencia (NIST 1634c), empleada para la validación del método, luego de ser reconstituida

mediante agitación en ultrasonido a 40 °C por 30 min, de acuerdo con el procedimiento incluido en el certificado, fue llevada a solución siguiendo el mismo procedimiento. La determinación simultánea de As, Ni, Pb y V mediante ET AAS se realizó empleando temperaturas de calcinado y de atomización de 1200 y 2450 °C, respectivamente, usando la mezcla de Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+ Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador químico. Los límites de detección del método de análisis (LODm): As = 0,02 µg g<sup>-1</sup>; Ni= 0,2 µg g<sup>-1</sup>; Pb= 0,3 µg g<sup>-1</sup>; y V= 0,5 µg g<sup>-1</sup>. La exactitud de análisis fue validada empleando la muestra de referencia de diésel NIST 1634c. Para esta muestra se obtuvo una concentración de Ni que concuerda con la certificada (P=0,05). El contenido de As no pudo ser determinado, ya que es menor que el LODm, y para el Pb, elemento no certificado, se obtuvo una concentración de 2,40 ± 0,04 ug g<sup>-1</sup>. Los porcentajes de recuperación instrumental obtenidos para el As y el Pb fueron 93 y 98%, respectivamente, lo cual satisface los requerimientos del análisis cuantitativo. Las concentraciones obtenidas para el V por curva de calibración externa y por curva de adición de estándar no difirieron significativamente (P=0,05), pero el porcentaje de recuperación del método fue del 78%, por lo que ocurrirían pérdidas del analito durante la digestión de la muestra.

La determinación del índice de cetano se realizó de acuerdo a las Normas COVENIN 2057-83 y 883:2002 (COVENIN 2057-83 y 883:2002) realizándose la identificación de los hidrocarburos presentes mediante Cromatografía de gases, empleando N<sub>2</sub> como gas de arrastre (109,66 ml min<sup>-1</sup>) y en el detector oxígeno (204,38 ml min<sup>-1</sup>) e hidrógeno (31,45 ml min<sup>-1</sup>). La temperatura de la columna se mantuvo a 250 °C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Tratamiento con ozono

La oxidación de diésel original con ozono generó dos productos, una fase líquida de color más claro que el diésel original y una fase sólida, viscosa, de color oscuro. El color, la masa y la tensión interfacial de ambos productos variaron con el tiempo de reacción con ozono (20-90 min), observándose un aumento del peso del fase sólida (Figura 2) y una disminución de la tensión interfacial de los productos con el aumento tiempo del tratamiento con ozono, en relación con la del diésel original (Figura 3). La relación en peso obtenida: fase sólida/fase líquida, fue del 37% y 52% a los 60 y 90 min de tratamiento, respectivamente.

El peso molecular determinado para la fase sólida, luego del tratamiento con ozono por 60 minutos fue de 600 daltons y con 90 minutos de tratamiento aumentó a 800 daltons.

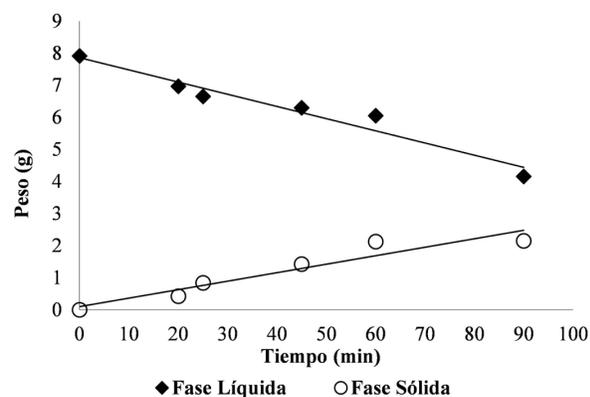


Figura 2. Variación del peso de los productos con el tiempo de ozonización

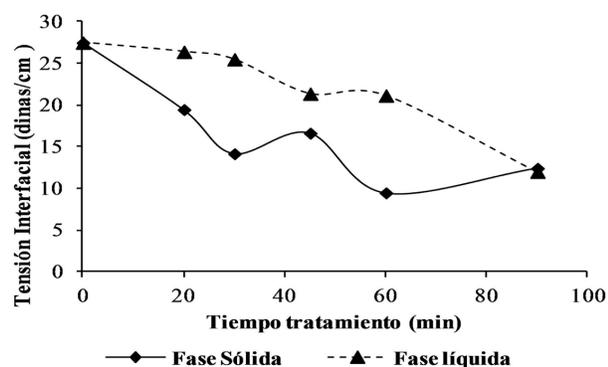


Figura 3. Variación de la tensión interfacial de los productos con el tiempo de ozonización

El peso molecular de la fase líquida fue de 400 daltons, comparable al del diésel original (PM 350 daltons), y no varió apreciablemente con el tiempo de tratamiento. Los valores obtenidos para la fase sólida indican la presencia de compuestos de elevado peso molecular, posiblemente debido a la unión de varias moléculas mediante reacciones de condensación tipo aldólica. Resultados similares han sido observados en el tratamiento de soluciones de asfaltenos con ozono (Escobar, 1999; Lugo, 1997). El tiempo de tratamiento óptimo del diésel original con ozono se estableció en 60 min, cuando existe la mayor diferencia entre las tensiones interfaciales de la fase líquida y la fase sólida, observándose para la fase sólida una tensión interfacial de 9,5 dinas/cm, valor comparable al de un surfactante no iónico como el Span®.

### Caracterización de los grupos funcionales

Mediante FTIR se observaron para la muestra de diésel original, bandas características de compuestos alifáticos y aromáticos en el intervalo de frecuencia de 2970- 2850 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las vibraciones de estiramiento C

sp<sup>3</sup>-H; dos bandas de baja intensidad en los intervalos de frecuencia de 1605-1600 cm<sup>-1</sup> y 1680 - 1.610 cm<sup>-1</sup>, que corresponden al estiramiento C=C de los anillos aromáticos y al estiramiento C=C de los alquenos, respectivamente; asimismo se destacó una banda intensa a 1470 - 1340 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración de flexión C-H de los grupos -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>; y una banda de baja intensidad observada a 806 cm<sup>-1</sup> que puede ser atribuida a la vibración de flexión C-H de los alquenos o de los anillos aromáticos, en el intervalo de frecuencia de 995 - 675 cm<sup>-1</sup> y 900 - 690 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. De acuerdo con estos resultados el diésel original se puede clasificar como una mezcla de hidrocarburos aromáticos y parafínicos. Para la fase líquida, además de las señales presentes en la muestra de diésel original, se observó una banda ancha e intensa a 1698,34 cm<sup>-1</sup> atribuible a la vibración del grupo funcional carbonilo (C=O), la cual estaría asociada con productos como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres. No se observaron señales entre 3500-3000 cm<sup>-1</sup>, característicos del enlace O-H asociados con ácidos carboxílicos, por lo que la banda del grupo carbonilo debe corresponder a compuestos tipo aldehídos, cetonas o ésteres de bajo peso molecular solubles en el diésel. La fase sólida obtenida, mostró las mismas señales descritas para la fase líquida y, adicionalmente, una banda ancha e intensa a 3390,18 cm<sup>-1</sup>, atribuida a la vibración de estiramiento O-H típica de los ácidos carboxílicos y una banda ancha e intensa a 1694,35 cm<sup>-1</sup>, que correspondería a la vibración de estiramiento C=O de los ácidos carboxílicos, cuyo ensanchamiento se debería a la presencia de puentes de hidrógeno; asimismo se observaron bandas entre 760 y 660 cm<sup>-1</sup>, asociadas con compuestos aromáticos, y bandas de baja intensidad entre 1216,43 cm<sup>-1</sup> y 817,86 cm<sup>-1</sup>, atribuibles a compuestos tipo sulfonas (R-SO<sub>2</sub>-R). De acuerdo con estos resultados, la fase líquida posee un contenido bajo de aromáticos y grupos carbonilos, que pudieran ser aldehídos o cetonas, mientras que la fase sólida presenta adicionalmente compuestos aromáticos y posiblemente ácidos carboxílicos, lo cual sugiere que la incorporación de oxígeno fue mayor en la fase sólida que en la fase líquida.

Los resultados obtenidos para el contenido de carbono alifático y aromático <sup>13</sup>C-RMN (Tabla 1) reflejan lo mismo que el de protones y concuerdan con la información obtenida por FTIR. La relación del contenido de protones alifáticos y aromáticos, determinada a partir de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN, indica que el tratamiento del diésel original con ozono produce una disminución apreciable de su contenido de protones aromáticos, por lo que el contenido de protones alifáticos en la fase líquida es relativamente mayor. Adicionalmente, es posible que los aldehídos y/o cetonas, formados como productos de la reacción, reaccionen entre

sí formando un producto con un mayor contenido molecular y mayor contenido de aromáticos que precipita. Reacciones de este tipo han sido reportadas previamente con otro tipo de diésel (Adames, 2004).

**Tabla 1.** Relación RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de la muestra diésel y productos de reacción

Muestra	H <sub>alifáticos</sub> / H <sub>aromáticos</sub>	Var. %	C <sub>alifáticos</sub> / C <sub>aromáticos</sub>	Var. %
Diésel	6,86		2,68	
Fase líquida	19,77	188	5,77	115
Fase sólida	4,15	39	3,35	25

De acuerdo con las propiedades de los productos del tratamiento de la muestra de diésel original con ozono, se consideró la posibilidad de emplear la fase sólida como agente surfactante para la formulación de una microemulsión a partir de la fase líquida producto del tratamiento.

#### Formulación de la microemulsión w/o

Para la formulación de la microemulsión se realizaron diferentes experiencias previas para determinar la composición, el orden de mezcla de los componentes y el tipo y duración de la agitación a ser empleada.

La mezcla de la fase líquida (oleosa), el cosurfactante (1-hexanol) y agua no produjo ninguna emulsión estable. La incorporación del sólido a la mezcla anterior permitió la formación de la microemulsión. Los valores de tensión interfacial de la fase líquida y sólida indican que ambos productos contienen compuestos con actividad interfacial, por lo que, posiblemente, actúen en forma sinérgica en la conformación de la microemulsión.

La microemulsión se preparó a partir de la fase líquida, obtenida en el tratamiento del diésel original con ozono, empleando la fase sólida como agente surfactante, 1-hexanol como agente co-surfactante y agua, aplicando agitación mecánica durante el proceso de mezcla. La agitación mecánica se realizó empleando un agitador casero, marca Norco, modelo *Deluxe Cordless* Mini Mixer. Este agitador es de dos aspas (longitud 4 cm, ancho 0,5 cm) de material plástico y de una sola velocidad. La agitación con ultrasonido no fue eficaz.

La relación en peso del surfactante y el co-surfactante se mantuvo en 5% p/p, de acuerdo con la literatura (Shaw, 1977, 1985; Salager, 1999, 2004). El procedimiento con el

cual se obtuvo la microemulsión w/o fue el siguiente: en un envase se pesó el surfactante (fase sólida) y se agregó el cosurfactante (1-hexanol) dejándose la mezcla por 24 h para garantizar la disolución completa; a esta solución se le agregó la fase líquida y luego el agua, pesadas previamente, agitándose durante el proceso de mezcla. La agitación se mantuvo durante 30 min. La composición final de la microemulsión w/o fue la siguiente: 80 % p/p de la fase líquida, entre 0,5 y 0,6 % p/p de surfactante (fase sólida), entre 3 y 4 % p/p de cosurfactante (1-hexanol) y entre 15 y 17 % p/p de agua. La microemulsión w/o así obtenida fue transparente, no se observó la coloración azulada que caracteriza a las nanoemulsiones (Anton & Vandanme, 2011; McClements, 2012), y permaneció estable por tiempo indefinido (estuvo en el laboratorio durante año y medio, hasta que se desechó sin observarse el rompimiento de la microemulsión). El procedimiento de la formación de la microemulsión w/o fue reproducible y repetible, obteniéndose los mismos resultados a partir de los productos de tres tratamientos independientes con ozono.

### Caracterización fisicoquímica

**Tamaño de gota.** Para la determinación del tamaño de gota, se hicieron réplicas de criofractura de las muestras del diésel original, así como de la fase líquida y la microemulsión y se tomaron micrografías mediante TEM. Las micrografías de las tres muestras, diésel original, microemulsión w/o y fase líquida, no mostraron diferencias significativas entre sí, y no presentaron curvaturas que permitieran determinar el tamaño de gota.

**Contenido de Azufre.** El contenido de azufre en la fase sólida fue bajo (0,05 % p/p) y el de la microemulsión w/o (0,25 % p/p) fue comparable al de la fase líquida (0,32 % p/p). Los resultados del contenido de azufre para la fase líquida, la fase sólida y la microemulsión, correspondientes a tres tratamientos independientes del diésel original con ozono, indicaron que la reproducibilidad del procedimiento fue del 8% y la repetitividad en el 4%.

Los porcentajes de azufre obtenidos en la fase líquida muestran que el tratamiento del diésel original con ozono condujo a la disminución del 28% p/p de su contenido de azufre. Estos resultados sugieren que parte del azufre presente en el diésel original puede ser eliminado mediante el ataque electrofílico del ozono sobre un átomo de azufre del tipo R-S-R para producir  $SO_{x(g)}$  y sulfonas, los cuales precipitarían debido a su baja solubilidad en la fase líquida. El azufre que permanece en la fase líquida debe ser del tipo tiofeno, que es estable y resistente al ataque electrofílico. Esto concuerda con las bandas de baja intensidad, atribuible

a la vibración S=O de las sulfonas, observadas entre 1216 y 817  $cm^{-1}$  en el espectro IR para la fase sólida.

**Contenido de As, Ni, Pb y V.** En el diésel original se determinó un contenido de Ni de  $0,93 \pm 0,01 \mu g g^{-1}$  y cantidades no determinables ( $< LOD_m$ ) de As, Pb y V. El contenido de As, Ni, Pb y V en la microemulsión w/o no fue determinable ( $< LOD_m$ ). La ausencia de Ni en la microemulsión se relacionó con su remoción durante el tratamiento con ozono. Se desconocen compuestos volátiles de Ni que pudieran formarse, por lo que la remoción podría ocurrir mediante su precipitación con compuestos afines en la fase sólida. El contenido de la fase sólida incorporado en la microemulsión es tan pequeño (0,5-0,6 % p/p) que el contenido de Ni agregado no fue determinable. Así, el tratamiento de la muestra de diésel original con ozono permitió la disminución del contenido de Ni. Esto no pudo comprobarse para los elementos As, Pb y V, debido a que su concentración en el diésel original no fue determinable.

**Determinación del índice de cetano.** El índice de cetano (IC) (COVENIN 2057-83 y 883:2002) se estimó de manera teórica (Tabla 2) utilizándose para ello la fracción en peso de las parafinas presentes, determinadas mediante CG empleando patrones entre  $C_5 - C_{20}$ . En el diésel original se identificaron las parafinas correspondientes a  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ , mientras que en la fase líquida y la microemulsión w/o, no se detectó la correspondiente a  $C_{10}$  y apareció la  $C_{16}$ . Adicionalmente, en las tres muestras se obtuvieron señales que podrían corresponder a olefinas asociadas con las parafinas, y en las muestras de fase líquida y microemulsión w/o aparecieron otras señales que podrían corresponder a compuestos aromáticos y/o oxigenados, los cuales no fueron identificados.

**Tabla 2.** Determinación del índice de cetano teórico (COVENIN 2057-83 y 883:2002)

Resultado	Ecuaciones
Índice de cetano, IC	$IC = 420,34 + 0,016 G^2 + 0,192 G \log M + 65,01(\log M)^2 - 0,0001809 M^2$ donde: G = gravedad °API; M=Temperatura media de ebullición (°C), corregida a la presión barométrica estándar
Densidad teórica promedio de la solución, $\rho$	$1/\rho = \sum(x_i / \rho_i)$ $\rho_i$ determinado a $T_i$ , donde: $T_i = 15,6^\circ C$
Gravedad °API, G	$^\circ API = [141,5 / ge] - 131,5$ donde: $ge = \rho / \rho_0$ °C ; $\rho =$ densidad de la muestra a $T_i$ ; $\rho_0 =$ densidad del agua a $T_i$

**Tabla 3.** Índice de cetano determinado para el diésel original, fase líquida y microemulsión w/o

Muestra	T <sub>media ebullición</sub> (°C) ± sdv	°API± sdv	IC± sdv
Diésel	240 ± 5	24 ± 1	810 ± 14
Fase líquida	270 ± 2	29 ± 5	840 ± 8
Microemulsión	280 ± 2	32 ± 7	860 ± 10

Los valores determinados para la temperatura media de ebullición (TME), la gravedad °API y el índice teórico de cetano (IC) en las muestras de diésel original, fase líquida y micromulsión w/o se muestran en la Tabla 3. Los valores mayores de estos parámetros se obtuvieron en la microemulsión w/o. La temperatura TME y el IC de la fase líquida y la microemulsión w/o fueron mayores, significativamente (P=0,05), que los correspondientes en la muestra de diésel original, y aunque las diferencias en la gravedad °API no fueron significativas, se observó la tendencia del aumento en el siguiente orden: diésel original < fase líquida < microemulsión w/o. El aumento de la TME, °API e IC en la fase líquida respecto al diésel original es producto de la incorporación de oxígeno mediante el tratamiento con ozono, de acuerdo con los resultados de la caracterización IR y RMN de las muestras. En el caso de la microemulsión w/o, el aumento es más notorio debido al aporte adicional de oxígeno por la presencia de agua, 1-hexanol y fase sólida presente en la mezcla. La disminución del contenido de azufre y el aumento del IC en la fase líquida y en la microemulsión w/o, respecto al diésel original, así como la incorporación de agua en la microemulsión son factores que indican que el tratamiento con ozono puede conducir a combustibles de menor impacto ambiental (Lif & Holmberg, 2006).

### CONCLUSIONES

El tratamiento del diésel original con ozono incorporó oxígeno y generó una fase líquida y una fase sólida con tensiones interfaciales menores y mayor peso molecular que el diésel original. La fase líquida obtenida en el tratamiento puede ser empleada como un combustible alternativo de mejor calidad que el diésel original, puesto que presentó una °API y un índice de cetano mayores que las del diésel original. Adicionalmente, las características de la fase sólida obtenida permitieron su empleo como un agente surfactante en la formulación de una microemulsión w/o, cuya calidad como combustible (IC= 860) supera la del diésel original y de la fase líquida, debido a la incorporación adicional de oxígeno mediante el agregado de agua y 1-hexano. La obtención, mediante el tratamiento del diésel original con ozono, de un agente surfactante útil en la formulación de

una microemulsión w/o, representa un alcance económico adicional del tratamiento aplicado.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT (proyectos S1-2002000296 y PG-2001000874) por el aporte financiero.

### REFERENCIAS

- ADAMES, N. (2004) Mejoramiento en la calidad de combustible diésel venezolano. Trabajo Especial de Grado no publicado, Facultad de Ciencias, UCV.
- ANTON, N. & VANDANME, T. F. (2011). *Pharm. Res.*, 28, pp. 978-985.
- ASTM D-975. CLASSIFICATION OF DIESEL FUEL OILS.
- BAILEY, P. S. (1982). *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York.
- CASTRO, S. J., NILSON DE SOUSA, A., LOPES, A., SIMONE, G., (2008). *Fuel*, 89, pp. 1180-1185.
- COVENIN (1983). Cálculo del Índice de Cetano de los Combustibles Destilados. 2057-83.
- COVENIN (1998). Productos Derivados del Petróleo. Combustibles para Motores Diésel y Gasóleo Industrial. 662:1998.
- COVENIN (2002). Petróleo Crudo y sus Derivados. Determinación de la Gravedad API. Método del Hidrómetro. 883:2002.
- DRELICH, J., FANG, CH., WHITE, C.L. (2002). *The Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Measurement of Interfacial Tension in Fluid/Fluid Systems*, Marcel- Dekker.
- ESCOBAR, G., PATIÑO P., ACEVEDO, S., ESCOBAR, O, RANAUDO, M.A., PEREIRA, J. C. (2001). *Petroleum Science & Technology*, 19, p.107.
- ESCOBAR, O. (1999). Degradación oxidativa de crudo Hamaca mediante ozonólisis, Trabajo Especial de Grado no publicado, Facultad de Ciencias, UCV.
- HARRISON, R. M. (1996). *Pollution, Causes, Effects and Control*. 3rd. Edition, England. The Royal Society of

Chemistry.

- LIF, A. & HOLMBERG, K. (2006). *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126, pp. 231-239.
- LIN, C.Y. & WANG, K.H. (2004a). *FUEL*, 82, PP. 507-515.
- LIN, C.Y. & WANG K.H. (2004b). *FUEL*, 82, PP. 537-545.
- LÓPEZ, L. & LO MÓNACO, S. (1992). *Sociedad Venezolana de Química*, 15, pp. 19-23.
- LUGO, P. (1997). *Tratamiento de asfaltenos y crudos con ozono*, Trabajo Especial de Grado no publicado, Facultad de Ciencias, UCV.
- McCLEMENTS, D.J. (2012). *Soft Matter*. 8, pp. 1719-1729.
- SALAGER, J. L. (1999). *Formulación composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas*. Estado del arte, Cuaderno FIRP S747-A, ULA.
- SALAGER, J. L. (2004). *Surfactantes, generalidades y materia prima*. Cuaderno FIRP S301-PP. ULA.
- SHAW, D. J. (1985). *Macro and Microemulsions USA*. American Chemical Society.
- SHAW, D. J. (1977). *Introducción a la química de superficies y coloides*, 2da edición, Madrid, Editorial Alhambra.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2001). *Strategies and Issues in Correlating Diesel Fuel Properties with Emissions*. EPA 420-P-01-001.
- WATT, S. L., TUNALEY, D., BIGGS, S. (1998). *Colloids and Surfaces A*, 137, pp. 25-33.