UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

"Estudio de catalizadores sólidos heterogéneos en la transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel de segunda generación"

Tesista: Lic. Marisa Belén Navas

Directora: Dra. Mónica Laura Casella
Codirector: Dr. José Fernando Ruggera

2018



Esta Tesis Doctoral fue realizada en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CCT La Plata – Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata), bajo la dirección de la Dra. Mónica Laura Casella y el Dr. José Fernando Ruggera.

El desarrollo de la misma fue posible gracias a la Beca Interna de Posgrado otorgada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a los proyectos acreditados por CONICET y la Universidad Nacional de La Plata, y al Convenio de Cooperación Internacional con la Universidad Complutense de Madrid.

”El conocimiento no es una vasija que se llena,

sino un fuego que se enciende”

-Plutarco

A mis viejos

agradecimientos

Hacia el final de la Tesis llega el momento de atar cabos y de cerrar ciclos. Indefectiblemente, uno piensa en quiénes acompañaron durante el camino.

Agradezco a mis directores, sin quienes esta Tesis no podría haberse llevado a cabo. A Mónica, que me guió en este aprendizaje. Gracias por darme la oportunidad, allá por 2011, de trabajar, aprender y formarme como profesional. A Cutu, que me bancó en todas las formas posibles, siempre tirando para adelante.

A Daniela Lick, por toda la ayuda recibida a lo largo de la Tesis.

A mis compañeros del pasillo, que fueron siempre mi sostén. Gracias por el apoyo, las risas, los mates, la compañía, la catarsis y el consuelo. Los días se hacen placenteros trabajando con ustedes. Silvi, Lau, Mai, Euge, Marco, Pato y Esteban, los quiero infinitamente.

A Virginia, Andrea, Guillermo, Hernán y María, parte del grupo de trabajo, que brindaron su experiencia durante esta Tesis.

Al *dream team* de Química Analítica Instrumental: Marin, Sole, Sofi y Estebancito. Trabajar con ustedes es un privilegio! Gracias por las horas de trabajo compartido, por escucharme y aconsejarme, y por los buenos momentos y las buenas meriendas acumuladas.

A mis amigos, en especial a Ailén, Macarena, Agustín y Francisco. Estuvieron en buenos y malos momentos, para felicitarme con alegría y darme una palabra de aliento cuando fue necesario. Gracias por los mates, los consejos y las horas de charla. Estoy orgullosa de ustedes y les deseo siempre lo mejor, porque lo merecen.

También a Tincho, Bagus y Ángel, por las risas y el ánimo que me dieron día a día. Aún a la distancia, están siempre presentes.

A mis viejos, por su amor y su apoyo incondicional. Ellos me formaron para ser la persona que soy ahora, me acompañaron siempre, y se sintieron orgullosos de cada pequeño logro mío.

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos.....15

1.1 Biocombustibles.....19
1.2 Biodiesel 21
1.2.1 Definición
1.2.2 Propiedades....
Viscosidad cinemática
Densidad
Número de cetano
Estabilidad frente a la oxidación
Cold flow
Lubricidad
1.3 Transesterificación.....25
1.3.1 Reactivos para la producción de biodiesel
1.3.1.1 Aceites vegetales
Aceite de soja
Aceite de ricino
1.3.1.2 Alcoholes
Metanol
Etanol
Butanol y producción de biobutanol
1.3.2 Contenido de FFA y agua en las materias primas
1.3.3 Variables que afectan la transesterificación
Temperatura de reacción
Relación alcohol:aceite
Concentración del catalizador
1.4 Transesterificación catalítica. 39
1.4.1 Catálisis homogénea
Catalizadores ácidos homogéneos
Catalizadores básicos homogéneos
1.4.2 Catálisis heterogénea
Catalizadores ácidos heterogéneos
Catalizadores básicos heterogéneos
1.4.3 Mecanismo y cinética
Catálisis ácida

Catálisis básica
1.4.4 Catálisis enzimática
1.5 Objetivos.....53
1.6 Bibliografía.....53

PRIMERA PARTE

Transesterificación de aceite de soja empleando catalizadores alcalinos y alcalino-térreos

2. Preparación y Caracterización de Catalizadores..pag 67

2.1 Preparación de los catalizadores.....71
2.2 Caracterización morfológica y textural.....72
2.2.1 Espectroscopía de absorción atómica.pag 73
2.2.2 Análisis de fisisorción de N_2
2.2.3 Termogravimetría de CO_2
2.2.4 Análisis de difracción de rayos X
2.2.5 Microscopía de barrido electrónico
2.3 Resumen y Conclusiones parciales.....87
2.4 Bibliografía.....87

3. Ensayos catalíticos y Modelado Molecular.....pag 89

3.1 Reacción de transesterificación.....93
3.1.1 Materiales empleados
3.1.2 Instalación experimental
3.1.3 Condiciones de operación
3.1.4 Análisis de productos de reacción
3.2 Actividad catalítica.....98
3.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol
3.2.2 Comparación de K10% y Na10%
3.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol
3.3 Modelado Molecular.....104
3.3.1 Teoría del Funcional de la Densidad
3.3.2 Detalles computacionales
3.3.3 Geometrías optimizadas y constantes de red
3.3.4 Determinación de las energías de adsorción

3.4 Resumen y Conclusiones parciales.....111
3.5 Bibliografía.....111

4. Diseño de Experimentos.....pag 115

4.1 Elección del mejor catalizador.....119
4.2 Optimización del sistema catalítico.....120
4.3 Resumen y Conclusiones parciales.....125
4.4 Bibliografía.....125

SEGUNDA PARTE

Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores de Ca, Mg y Zn

5. Catalizadores másicos y soportados de Ca, Mg y Zn: Preparación, caracterización y ensayos catalíticos.....129

5.1 Preparación de los catalizadores.....133
5.2 Caracterización morfológica y textural.....134
5.2.1 Análisis de fisisorción de N_2
5.2.2 Termogravimetría de CO_2
5.2.3 Análisis de difracción de rayos X
5.2.3.1 Etapas de calcinación
5.2.3.2 Tamaño de cristalita
5.2.4 Microscopía de barrido electrónico
5.3 Ensayos catalíticos.....151
5.3.1 Reacción de transesterificación
5.3.1.1 Materiales empleados
5.3.1.2 Instalación experimental
5.3.1.3 Condiciones de operación
5.3.1.4 Análisis de productos de reacción
5.3.2 Actividad catalítica
5.3.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol

5.3.2.2 Transesterificación de aceite de ricino con metanol
5.3.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol
5.3.2.4 Transesterificación de aceite de ricino con butanol
5.4 Determinación de la carga metálica en el catalizador fresco y usado……..162
5.5 Resumen y Conclusiones parciales……165
5.6 Bibliografía……167

6. Catalizadores Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg: Preparación, caracterización y ensayos catalíticos……...pag 169

6.1 Preparación de catalizadores……173
6.2 Catalizadores Mg/Ca……174
6.2.1 Caracterización morfológica y textural
6.2.1.1 Análisis de fisisorción de N_2
6.2.1.2 Termogravimetría de CO_2
6.2.1.3 Análisis de difracción de rayos X
6.2.1.4 Microscopía de barrido electrónico
6.2.2 Ensayos catalíticos
6.3 Catalizadores Zn/Ca……184
6.3.1 Caracterización morfológica y textural
6.2.2.1 Análisis de fisisorción de N_2
6.2.2.2 Termogravimetría de CO_2
6.2.2.3 Análisis de difracción de rayos X
6.2.2.4 Microscopía de barrido electrónico
6.3.2 Ensayos catalíticos
6.4 Catalizadores Zn/Mg……193
6.4.1 Caracterización morfológica y textural
6.2.3.1 Análisis de fisisorción de N_2
6.2.3.2 Termogravimetría de CO_2
6.2.3.3 Análisis de difracción de rayos X
6.2.3.4 Microscopía de barrido electrónico
6.4.2 Ensayos catalíticos
6.4.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol
6.4.2.2 Transesterificación de aceite de ricino con metanol
6.4.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol
6.4.2.4 Transesterificación de aceite de ricino con butanol
6.5 Resumen y Conclusiones parciales……207
6.6 Bibliografía……210

7. Conclusiones generales y perspectivas ……. pag 215



apítulo 1



ntroducción

Y



bjetivos

"Lo importante no es la búsqueda de la felicidad, sino la felicidad

De la búsqueda"

-Héctor y El Secreto de la Felicidad (2015)

Índice

1.3 Biocombustibles

1.4 Biodiesel

1.2.1 Definición
1.2.2 Propiedades
Viscosidad cinemática
Densidad
Número de cetano
Estabilidad frente a la oxidación
Cold flow
Lubricidad

1.3 Transesterificación

1.3.1 Reactivos para la producción de biodiesel
1.3.1.1 Aceites vegetales
Aceite de soja
Aceite de ricino
1.3.1.2 Alcoholes
Metanol
Etanol
Butanol y producción de biobutanol
1.3.2 Contenido de FFA y agua en las materias primas
1.3.3 Variables que afectan la transesterificación
Temperatura de reacción
Relación alcohol:aceite
Concentración del catalizador

1.4 Catálisis

1.4.1 Catálisis homogénea
Catalizadores ácidos homogéneos
Catalizadores básicos homogéneos
1.4.2 Catálisis heterogénea
Catalizadores ácidos heterogéneos
Catalizadores básicos heterogéneos
1.4.3 Mecanismo y cinética

Catálisis ácida
Catálisis básica
1.4.4 Catálisis enzimática

1.5 Objetivos

1.6 Bibliografía

1.1 Biocombustibles

Los biocombustibles han cobrado suma importancia por su capacidad de emplearse como sustitutos de los combustibles fósiles. Algunos países como Estados Unidos o miembros de la Unión Europea han impulsado la producción de biodiesel desde el sector agrícola. Para el año 2006, cerca de 6,5 billones de litros de biodiesel fueron producidos mundialmente [1]. Es interesante ver, como se muestra en la Figura 1.1, que el 75% de la producción proviene de la Unión Europea. Esto se debe a los incentivos tanto en producción como en consumo de biocombustibles, dadas las reducciones de impuestos [2].

Para el año 2020, no obstante, se prevé que la producción de biodiesel se incrementará en países como Brasil, China, India, y países del sudeste asiático, como Malasia [3]. Esto será debido a la expansión de los sectores agrícolas, y el desarrollo en energías y seguridad ambiental.

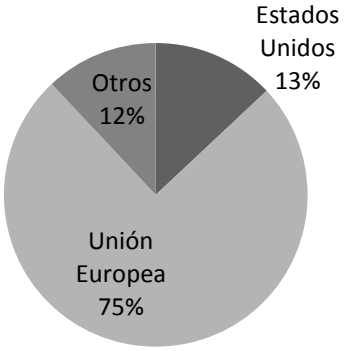


Figura 1.1. Producción mundial de biodiesel en el año 2006

El costo final del biodiesel es el resultado de los costos de los reactivos, producción (incluyendo costos de energía), almacenamiento y transporte, e impuestos locales y nacionales [4]. Aproximadamente el 80% del costo final proviene de la materia prima escogida para la producción, por ende, es la variable más crucial a tener en cuenta para disminuir el costo del biocombustible [5]. La producción está orientada en instancias finales, al empleo de aceites no refinados o aceite de cocina usado. Esto permitirá originar una alternativa renovable y económica a los combustibles de origen fósil.

Dependiendo del tipo de materia prima empleada, puede utilizarse distintos métodos químicos o incluso biológicos para la producción de biocombustibles. Pueden ser clasificados en tres categorías diferentes, que no poseen validez legal o regulatoria [6]:

- De primera generación: producidos a partir de fuentes renovables y comestibles, de gran disponibilidad y mediante tecnologías conocidas y ya evaluadas
- De segunda generación: producidos a partir de fuentes no comestibles y/o involucrando tecnologías avanzadas.
- De tercera generación: biocombustibles generados a partir de algas, mediante el uso de tecnologías avanzadas.

Los biocombustibles de primera generación presentan la desventaja de provenir de fuentes comestibles, por ende, se encontrarían en plena competencia con la industria alimenticia. Es por esto que la investigación está orientada hacia el desarrollo de biocombustibles a partir de fuentes renovables no comestibles.

En general, los biocombustibles son producidos mediante cuatro principales vías [7; 8]:

- *Blending*
- Microemulsificación
- *Cracking*
- Transesterificación

Al hablar de *blending* se hace referencia a la mezcla de un aceite vegetal directamente con el combustible fósil. La mezcla se lleva a cabo con el fin de lograr un combustible con la viscosidad apta para ser empleado en un motor de compresión-ignición, ya que los aceites vegetales empleados solos poseen viscosidades demasiado altas. Fue reportada una mezcla o *blend* con 20% aceite vegetal y 80% diesel empleada exitosamente, es decir, sin necesidad de modificar o ajustar el motor [9] y Ziejewski *et al.* han reportado además una mezcla de 25 partes de aceite de girasol con 75 de diesel, también empleada sin alterar la ingeniería del motor [10]

Por otro lado, una microemulsión se define como una dispersión coloidal conteniendo microestructuras del rango de 1-150 nm, formadas por dos o más líquidos inmiscibles [7]. En estos casos, las microemulsiones poseen tres fases: una acuosa, una de aceite, y una de surfactante. La fase acuosa contiene sales y la de aceite, una mezcla de hidrocarburos y olefinas [11]. Esta mezcla mejora las características de pulverización por vaporización explosiva de las micelas del microspray [7]. Se ha reportado en bibliografía el empleo de microemulsiones formadas por aceite de soja, metanol y 2-octanol [12]; y mezclas de 53% aceite de girasol, 13,3% etanol y 33,4% butanol [13]. En este último trabajo se ha encontrado además que a mayor proporción de butanol, la viscosidad disminuye y se observa una mejora en los sprays.

El c*racking* (o pirólisis) es el proceso de conversión de una sustancia mediante calor, en presencia de un catalizador y en ausencia de aire u oxígeno [11]. El aceite de soja, por ejemplo, puede descomponerse térmicamente en aire, logrando una viscosidad cinemática de 10,2 c*S*t a 37,8°C; este valor aún es mayor que el especificado por el rango de la ASTM para diesel nº 2, pero es mucho menor al del aceite de soja por sí mismo [11]

Al hablar de transesterificación, también conocida como alcohólisis, se hace referencia a la reacción entre un aceite vegetal o una grasa animal con un alcohol, generalmente de cadena corta, para dar lugar a ésteres y glicerol [11].

1.2 Biodiesel

1.2 1. Definición

El biodiesel está definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como un combustible formado por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales, designado B100 [14]. A menos que se indique lo contrario, se emplea la palabra biodiesel para referir a combustibles que contengan 100% ésteres. Con concentraciones menores, por ejemplo B20, se suele usar la expresión "*biodiesel blends*" o mezclas de biodiesel [6] donde el número indica el porcentaje de biodiesel en la mezcla. Las normas ASTM son documentos desarrollados y establecidos a través de los principios de la ASTM, cumpliendo con sus procedimientos y regulaciones [15]. La Norma ASTM D7467 rige las propiedades de las mezclas que contienen entre un 6 y un 20% de biodiesel [16]; y la especificación WK52154 es empleada para mezclas con un contenido mayor al 20% de biodiesel [17].

El biodiesel es un biocombustible no tóxico, biodegradable y que proviene, como ya se ha hablado, de fuentes renovables. Puede ser empleado en motores de compresión-ignición, presentando la ventaja de producir menor daño al medio ambiente que los combustibles fósiles. La presencia de oxígeno en el biodiesel permite un proceso de combustión más completo. Esto resulta en una menor emisión de compuestos tóxicos para el medio ambiente, tales como SOx, CO y material particulado [18]. Puede existir un ligero incremento de emisiones de NOx, debido a las altas temperaturas de combustión [19]. Para un *blend* de B20, se ha encontrado una reducción de material particulado en un 10%, hidrocarburos en un 20%, y CO en un 11%, con un aumento de NOx de 2% con respecto al diesel de petróleo. Mientras tanto, para el B100, las reducciones fueron de 48%, 77% y 48% respectivamente, y el incremento de NOx de un 10% [20]. En otros estudios previos, se encontró que, comparado con el diesel de petróleo, el uso de biodiesel disminuye la emisión de material particulado en un 53-69%, soot seco en un 79-83%, hidrocarburos en un 45-67% y CO en un 4-16% [21; 22].

Debido a su considerable contenido de oxígeno (generalmente un 11%), el biodiesel posee un menor contenido de carbono e hidrógeno que los combustibles diesel; y aproximadamente un 10% menos en contenido de energía en masa. Se ha reportado un contenido de energía de 43 MJ/kg para el diesel de petróleo nº 2, y de 39 MJ/kg para el biodiesel. [6]

1.2.2 Propiedades

Las propiedades del biodiesel son determinadas por el perfil de ácidos grasos que posea la materia prima, de manera que dichas propiedades pueden variar al emplear

una u otra. La Tabla 1.1 presenta las especificaciones técnicas para el biodiesel según los estándares ASTM D6751 y EN14214 [14, 23]

Tabla 1.1. Especificaciones técnicas para los estándares ASTM D6751 y EN 14214

Especificación	ASTM D6751		EN 14214	
	Límite	Método	Límite	Método
Viscosidad cinemática	1,9-6,0 mm^2/s	D445	3,5-5,0 mm^2/s	EN ISO 3104
Número de cetano	47 mínimo	D613. D6890	51 mínimo	EN ISO 5165
Estabilidad frente a la oxidación	3 h mínimo	EN 14112	8 h mínimo	EN 14112. EN 15751
Densidad	-		860-900 kg/m^3	
Glicerol libre	0,02% máximo	D6584	0,02% máximo	EN 14105
Monoglicéridos	0,4% máximo	D6584	0,7% máximo	EN 14105
Glicerol total	0,24% máximo	D6584	0,25% máximo	EN 14105
Valor ácido	0,5 mg KOH/g máximo	D664	0,5 mg KOH/g máximo	EN 14104
Na y K combinados	5 ppm máximo	EN 14538	5 mg/kg máximo	EN 14108. EN 14109
S	0,015 o 0,05% máximo	D5453	10 mg/kg	EN ISO 20846. EN ISO 20884
P	0,001% máximo	D4951	4 mg/kg	EN 14107
Ca y Mg combinados	5 ppm máximo	EN 14538	5 mg/kg máximo	EN 14538

Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática es la medida de la resistencia de un líquido a fluir, debido a fricción interna de una parte del fluido en movimiento sobre otra [20].

La viscosidad cinemática es la principal razón por la que no se emplean aceites vegetales puros como sustitutos del diesel común, ya que los aceites puros presentan viscosidades sumamente elevadas [6]. La viscosidad no solo afecta el flujo a las distintas temperaturas, sino también la atomización del combustible luego de la inyección en la cámara de combustión [19]. Cuanto mayor sea la viscosidad, se presentarán más complicaciones en el uso de la mezcla como combustible, ya que una viscosidad alta genera una pobre eficiencia de atomización del combustible.

La viscosidad cinemática de las mezclas de ésteres alquílicos se ve afectada por factores estructurales tales como la longitud de las cadenas carbonadas de los ésteres, y el número y posición de los dobles enlaces. La viscosidad se incrementa conforme lo hace el número de átomos de carbono, y con el grado de insaturación [24]. Los compuestos con doble enlaces *trans* presentan mayor viscosidad que los *cis*. Por otra parte, la viscosidad de los ésteres etílicos suele ser mayor que la de los ésteres metílicos [19].

Densidad

La densidad es una propiedad clave en la ingeniería de los sistemas de combustión. Debido a que la inyección de combustible se produce por volumen y no por masa, se pierde combustible dependiendo de la densidad del mismo [6].

En general, la densidad de los biocombustibles es levemente superior a la del diesel de petróleo. Por ende, al incrementar el porcentaje de biodiesel en una mezcla, puede aumentarse su densidad. La densidad de los ésteres alquílicos depende del grado de insaturación y de la longitud de las cadenas hidrocarbonadas: a mayor cantidad de dobles enlaces y cadenas más cortas, mayor densidad [25].

Número de cetano (CN)

El número de cetano es el principal indicador de la calidad de ignición y por ende de la calidad del combustible. En general, cuando un combustible tiene un alto número de octano, posee un bajo número de cetano. El CN está vinculado al tiempo de ignición (ID), que es el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y la ignición en sí misma [24]. Se buscan tiempos cortos de ID, que equivalen a altos CN. Al poseer un CN elevado, se evita el uso de los denominados "mejoradores de cetano", y por ende, las emisiones de NOx vinculadas a estos [24]

Debido a que el biodiesel está compuesto por cadenas hidrocarbonadas largas, en su mayoría no ramificadas, posee un CN mayor al diesel de petróleo. En consecuencia, al incrementar el porcentaje de biodiesel en una mezcla, se elevará el CN [20]. El CN crece conforme crece el número de carbonos en las cadenas y al disminuir el número de insaturaciones. Se ha encontrado que cadenas ramificadas derivadas de la transesterificación con isopropanol, presentan CN similares a las de cadenas transesterificadas con metanol. Es así que dependen significativamente de las insaturaciones en las cadenas hidrocarbonadas, más que del alcohol empleado [26, 27]

En general, los valores de CN de los distintos tipos de biodiesel son cercanos a 50, no obstante, el biodiesel producido desde materias primas ricas en ácidos grasos saturados (tales como aceite de palma) presenta un CN mayor a aquellas menos saturadas (aceite de soja o colza) [6]

Estabilidad frente a la oxidación

La estabilidad frente a la oxidación ha sido objeto de interés en diversas investigaciones, ya que afecta directamente la capacidad de almacenamiento del combustible [19]. Los combustibles inestables incrementan su viscosidad debido a formación de gomas, sedimentos y otros depósitos [20, 28].

La estabilidad no depende solo de la composición en ácidos grasos que posea el biocombustible, sino también de las condiciones y la duración de su almacenamiento. De todas maneras, es posible establecer una relación con las insaturaciones; en general, un elevado número de insaturaciones genera una pobre estabilidad. Esto se debe a la oxidación de dichas insaturaciones, que ocurre en distintos lapsos, dependiendo del

número y la posición de los dobles enlaces [20]. El proceso de degradación oxidativa inicia por la extracción de un átomo de hidrógeno de un carbono adyacente a un doble enlace. Luego, la reacción rápida con O_2 forma hidroperóxidos alílicos; y, la propagación de radicales o las isomerizaciones consecuentes derivan en la formación de aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Los ésteres alquílicos que contienen carbonos adyacentes a dos dobles enlaces son particularmente susceptibles a la inestabilidad oxidativa. Por ello, la norma EN 14214 incluye una especificación especial para los ésteres de ácido linolénico, que contiene dos grupos bis-alílicos [6].

Para mejorar un biocombustible poco estable, tal como el biodiesel derivado de aceite de soja o *Jatropha curcas* [29, 30], se lo puede mezclar con un derivado de un aceite más estable, como el de palma. Otro método consiste en agregar aditivos antioxidantes; aún cuando los aceites vegetales o las grasas animales poseen antioxidantes naturales tales como tocoferoles o carotenoides, los de origen sintético han demostrado ser más efectivos [20, 31].

Performance a bajas temperaturas

Al operar con biodiesel a bajas temperaturas, se deben considerar las propiedades de *cloud point* (CP) y *pour point* (PP) [6, 32, 33]. El CP es el punto donde el material se vuelve turbio como consecuencia de la formación de cristales y solidificación de los compuestos saturados; a menores temperaturas, se forman más sólidos. El PP es la menor temperatura a la cual el material aún fluye [19].

Uno de los principales inconvenientes que presenta el uso de biodiesel a bajas temperaturas es entonces el crecimiento y aglomeración de partículas y cristales, que conllevan a la obstrucción de líneas y filtros [19]. Las pobres propiedades a bajas temperaturas son consecuencia de las cadenas saturadas hidrocarbonadas; los ésteres saturados de más de 12 carbonos incrementan significativamente el CP y el PP, aún en mezclas con diesel normal [34, 35]. En general, con cadenas más largas, se incrementa el punto de fusión, y por ende disminuye la performance a bajas temperaturas [25, 36].

Para mejorar la performance a bajas temperaturas, suelen emplearse distintas vías. Una de ellas es el mezclado con diesel de petróleo [19]. También pueden agregarse aditivos, generalmente de naturaleza polimérica [37]. Otra alternativa es la generación de ésteres con ramificaciones, empleando alcohol isopropílico o isobutílico [38]; y finalmente, la "*winterización*" [39, 40], que consiste en remover mediante filtración los sólidos que se forman durante las etapas de enfriamiento, principalmente ésteres saturados, enriqueciendo así el biodiesel en compuestos insaturados con menor CP y PP.

Lubricidad

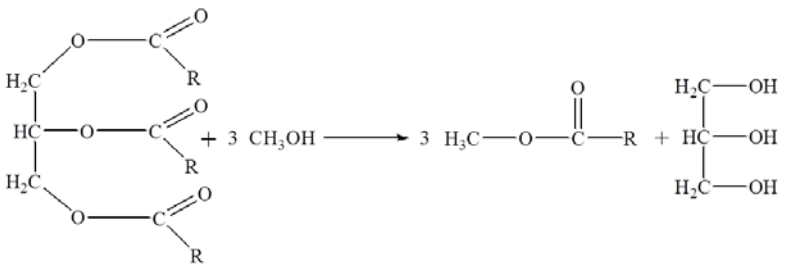
La lubricidad hace referencia a la fricción entre las superficies sólidas en movimiento. Dos mecanismos contribuyen a la lubricidad: la lubricación hidrodinámica y la lubricación límite; en la primera, una capa de líquido (como el diesel en el inyector) previene el contacto entre dos superficies sólidas; en el segundo caso, se emplea un

compuesto que se adhiere a las superficies metálicas, formando una fina capa protectora [6].

El biodiesel proveniente de casi todas las materias primas posee excelente lubricidad. Puede ser atribuida a los grupos ésteres, ya que átomos como O, N o S mejoran la lubricidad en un compuesto, más que los átomos de C [6]

1.3 Transesterificación

La transesterificación es el método comúnmente empleado para la producción de biodiesel. Se les llama triglicéridos a los ésteres de ácidos monocarboxílicos (saturados o insaturados) con la molécula de glicerol [11]. A su vez, se denomina transesterificación a la reacción entre los triglicéridos, provenientes de un aceite vegetal o una grasa animal con un alcohol, generalmente de cadena corta, para dar lugar a ésteres y glicerol [8]. En el Esquema 1.1 puede observarse el esquema general de una transesterificación empleando metanol.



Esquema 1.1. Transesterificación de triglicéridos empleando metanol

La transesterificación consiste en una serie de reacciones consecutivas y reversibles. En cada paso, se genera una molécula de éster metílico de ácidos grasos; y los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, monoglicéridos, y finalmente en glicerol, el principal producto secundario. La estructuras de estas moléculas se muestran en la Figura 1.2. [41]. Dado que la reacción es reversible, suele emplearse un exceso de alcohol para asegurar una reacción completa [8, 11].

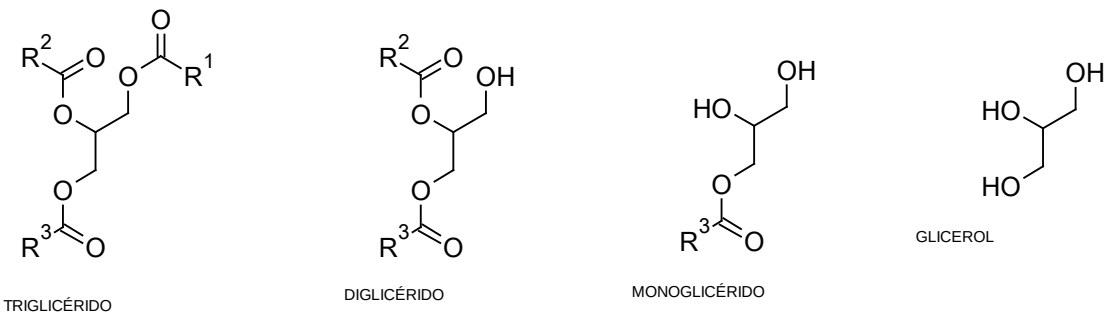


Figura 1.2. Estructuras de un triglicérido, y los diversos productos secundarios de reacción

Al iniciar la reacción de transesterificación, la mezcla entre un aceite vegetal y un alcohol consiste generalmente en dos fases inmiscibles. Lo mismo ocurre hacia el final de la reacción, donde se encuentran presentes la fase éster y la fase glicerol. Estas dos fases pueden ser separadas por gravedad o centrifugación, para luego lavar la fase éster. El lavado se realiza con el fin de eliminar restos de catalizador, y potenciales contaminantes como el glicerol formado como subproducto de reacción [19]. La separación de fases puede ser observada a partir de los 10 minutos, y se completa tras varias horas de asentamiento de la mezcla de reacción; también existe la posibilidad de centrifugar la mezcla para separar las dos fases [28].

1.3.1 Reactivos para la producción de biodiesel

Actualmente existen cientos de referencias bibliográficas de producción de biodiesel empleando una gran variedad de materias primas. La materia prima para la producción de biodiesel puede ser clasificada en materia fuente de lípidos, y alcoholes. La primera incluye aceites vegetales, grasas animales, y organismos tales como microalgas o cianobacterias [41].

Para realizar la selección de la materia prima a emplear se deben considerar ciertos factores, tales como su composición química, los costos y disponibilidad, y el transporte y pretratamiento. [42].

1.3.1.1 Aceites vegetales

Los aceites vegetales son ampliamente utilizados debido a su bajo costo y disponibilidad. Las ventajas del uso de aceites vegetales como materias primas para la producción de biodiesel son su alta viscosidad, baja volatilidad, gran disponibilidad y renovabilidad [8]. Son escogidos por sobre las grasas animales debido a que son renovables y, como tales, una fuente prácticamente inagotable de energía [43]. Además, las grasas animales son sólidas a temperatura ambiente, lo cual dificulta el proceso de producción [11]. La mayor parte de los aceites vegetales usados poseen entre un 90-98% de triglicéridos, y solo una pequeña cantidad de mono y diglicéridos [44].

En general, cada región desarrolla la producción de biodiesel de acuerdo a las plantaciones características de la zona. Por ejemplo, el aceite de soja es ampliamente utilizado en Argentina, así como en Estados Unidos, el aceite de colza en Europa; el aceite de palma en países como Indonesia o Malasia, etcétera [6]. Entre los aceites no comestibles, utilizados en la producción de biodiesel de segunda generación, se encuentran el de jatropha (*Jatropha curcas*), karanja (*Pongamia pinnata*), empleados en países como India [45]; y el aceite de ricino, utilizado principalmente en Brasil [46]

Los aceites vegetales se diferencian entre sí de acuerdo a las cadenas de ácidos grasos que formen la molécula de triglicérido. Esta composición determina propiedades tales como la viscosidad, densidad o número de iodo del aceite vegetal; y, consecuentemente, propiedades del biocombustible tales como su lubricidad o número de cetano [24]. Los ácidos grasos que pueden encontrarse en mayor cantidad en las materias primas usualmente empleadas son el palmítico (hexadecanoico), esteárico

(octadecanoico), oleico (9(Z)-octadecenoico), linoleico (9(Z), 12 (Z)-octadecadienoico) y linolénico (9(Z), 12 (Z), 15(Z)-octadecatrienoico). Algunos aceites vegetales, tales como el aceite de ricino, o de cilantro, exhiben una mayoría de otros ácidos grasos menos comunes, o mayores niveles de ácidos grasos libres, lo cual hace variar enormemente las propiedades del biodiesel obtenido [19]. Además, en general los aceites vegetales contienen pequeñas cantidades de ácidos grasos libres, fosfolípidos, fosfatos, carontenos, tocoferoles, compuestos de sulfuro y trazas de agua [47].

A continuación se describirán con mayor detalle las propiedades de los aceites empleados en los sistemas experimentales presentados en esta tesis.

Aceite de soja

Se denomina comúnmente "soja" a la especie *Glycine max*, que se encuentra solo mediante cultivo, y es miembro de las Papilionáceas. Se cree que es originaria de Australia y África, y que fue dispersada en primera instancia a la región del Pacífico, principalmente China, donde fue "domesticada". Luego, las plantaciones de soja se esparcieron hacia Corea, Japón, entre otros países asiáticos [41].

En la actualidad, el aceite de soja es el más empleado en la producción industrial de biodiesel de primera generación. Las semillas poseen un contenido de aceite que varía entre un 15 y un 22% de acuerdo a las condiciones de maduración de la planta [41]. Su composición en ácidos grasos puede observarse en la Tabla 1.2 [44, 48].

Tabla 1.2. Composición en ácidos grasos de distintos aceites empleados para la producción de biodiesel

Ácido graso	Fórmula	Soja	Jatropha	Girasol	Colza	Pongamia	Palma	Ricino
Láurico	12:0	-	-	-	-	-	0.1	-
Mirístico	14:0	-	0-0.1	-	-	-	1	-
Palmítico	16:0	11	14.1-15.3	6.1	3.5	11.7	42.8	1.8
Esteárico	18:0	4	3.7-9.8	3.3	0.9	7.5	4.5	-
Oleico	18:1	23	34.3-45.8	16.9	64.4	51.6	40.5	-
Linoleico	18:2	54	29.0-44.2	73.7	22.3	16.6	10.1	11.2
Linolénico	18:3	8	0-0.3	-	8.2	-	0.2	-
Aráquico	20:0	-	0-0.3	-	-	-	-	
Behénico	22:0	-	0-0.2	-	-	-	-	
Ricinoléico	18:0(OH)	-	-	-	-	-	-	87.0

Se observa que el aceite de soja es rico en oleico y linoleico, ambos ácidos grasos con insaturaciones.

La Figura 1.3 muestra las estructuras de los ácidos grasos mencionados en la Tabla 1.2.

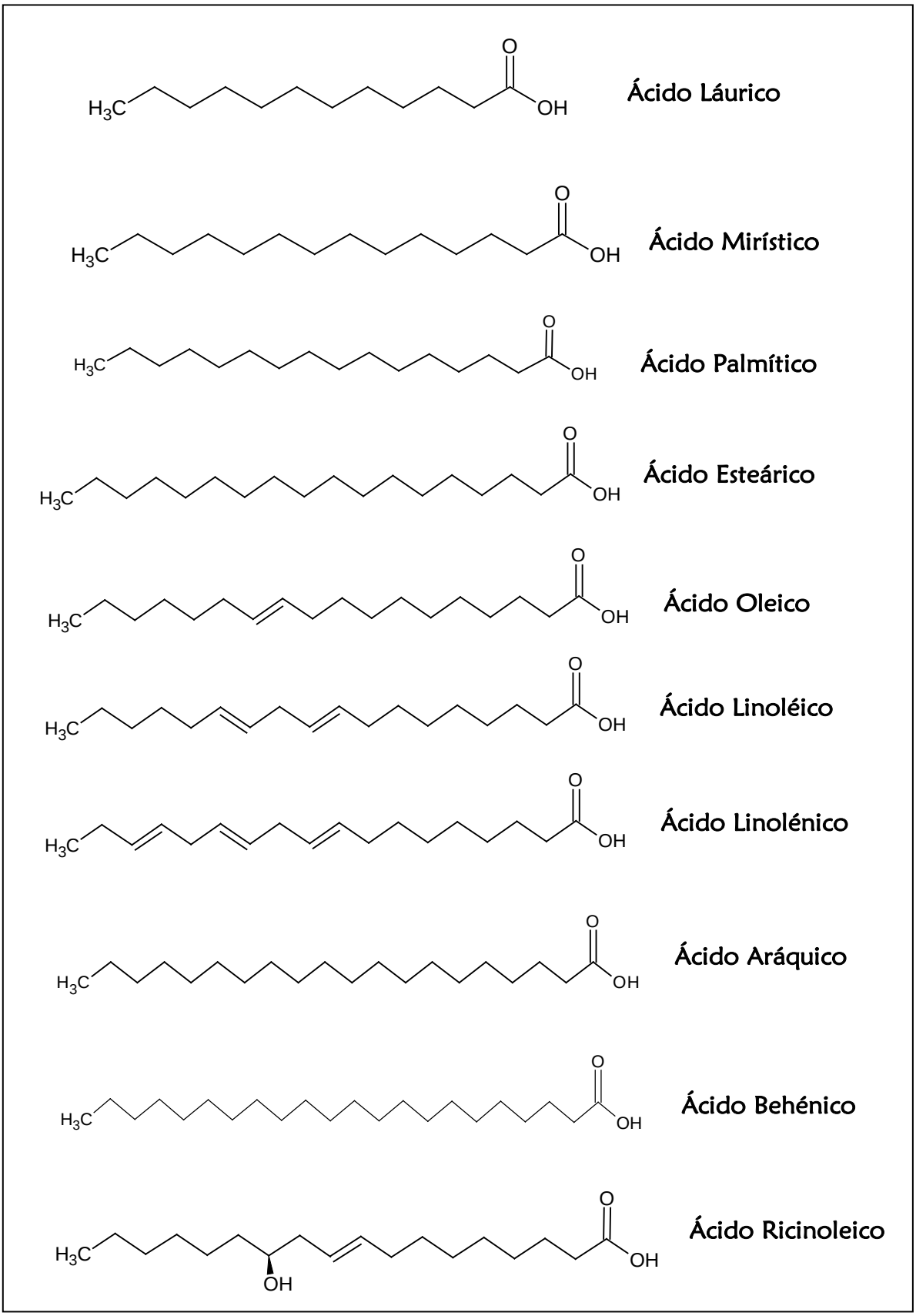


Figura 1.3. Estructuras químicas de los ácidos grasos presentes en mayor proporción en los aceites vegetales empleados para la producción de biodiesel

Aceite de ricino

El aceite de castor o ricino es obtenido mediante prensado o extracción con solventes de las semillas de la especie *Riccinus communis*, esta especial es principalmente cultivada en regiones como el noroeste de Brasil [48]. Hoy en día, los máximos productores de aceite de ricino son India, Brasil y China, según OilWorld [49].

Las semillas de esta planta posee un contenido de aceite que varía entre un 45 y un 60%, y el mismo está compuesto principalmente (alrededor de un 87%) por el ácido graso ricinoleico [ácido (9Z, 12R)-12-hidroxi-9-octadecanoico]. El grupo hidroxilo en el medio de la cadena carbonada permite la formación de puentes de hidrógeno entre los triglicéridos; esta interacción intermolecular da como resultado un aceite de una elevada viscosidad y alta polaridad. La viscosidad del aceite de ricino es de 226 cSt a 40°C, mientras que la de la mayor parte de los aceites vegetales oscila entre 27 y 54 cSt a la misma temperatura [48]. Debido a esto, el biodiesel producido a partir de aceite de ricino posee una viscosidad elevada, lo que lo hace apto para ser mezclado con combustibles fósiles. Sin embargo, esto es contraproducente para su uso puro en los motores de combustión; y como lubricante.

Se ha reportado en bibliografía [50, 51] una comparación entre las propiedades del aceite de ricino, el biodiesel y el combustible diesel común, que puede observarse en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Algunas propiedades del aceite de ricino, biodiesel y diesel común

Análisis	Aceite de ricino	Biodiesel	Diésel
Viscosidad (cSt)	239.39	13.75	3.2
Sulfuro (%)	0	0.0001	0.20
Densidad 15°C (g/cm³)	0.9573	0.9279	0.8503
Densidad 20°C (g/cm³)	0.9584	0.9245	0.8465
Color ASTM	Amarillo	Amarillo	Rojo
Flash point (°C)	310	120	37

El biodiesel generado a partir de aceite de ricino posee una viscosidad menor en comparación al aceite puro, debido al proceso de transesterificación. Aún así, es notablemente mayor que el diesel fósil, según se observa en la Tabla 1.3. Además, al tener un *flash point* mayor, el cual está dado por las impurezas volátiles contaminantes, presenta menores problemas a la hora de almacenarlo y distribuirlo. El *flash point* corresponde a la menor temperatura donde las sustancias volátiles pueden producir ignición [6].

El biodiesel generado a partir de aceite de ricino posee un costo menor comparado con el obtenido a partir de otros aceites vegetales: al ser más soluble en los alcoholes de cadena corta, la transesterificación puede ocurrir a temperatura ambiente [51]. Además, presenta la gran ventaja de no ser empleado como comestible, y por ende no compite con la industria alimenticia.

1.3.1.2 Alcoholes

Estequiométricamente, un mol de triglicéridos requiere 3 moles de alcohol para completar la transesterificación. Sin embargo, debido a la naturaleza reversible de esta reacción, se emplea un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de los ésteres. Dependiendo del tipo de aceite usado y el tipo de catálisis, se necesita cierta relación entre alcohol y aceite para asegurar un máximo de conversión. Por ejemplo, para alcanzar un 92% de conversión en la transesterificación de aceite de karanja, se requiere una relación 10:1 en alcohol:aceite [52, 53]. Otro ejemplo es la transesterificación de aceite de *Cynara cardunculus L.*, reportada por Enciner *et al.* [53], donde se alcanza un máximo de conversión empleando una relación etanol:aceite de 12:1, y la misma decrece al elevarse a 15:1. Cuando la cantidad de alcohol es excesiva, aumenta la polaridad de la mezcla de reacción. Esto favorece la solubilidad del glicerol en la fase éster, promoviendo la reacción inversa (desde ésteres hacia triglicéridos) y reduciendo así el rendimiento a ésteres [41].

La catálisis ácida, no obstante, requiere mayor cantidad de alcohol con respecto al aceite que la catálisis básica [54]. Incluso, cuando el aceite no es de buena calidad, se han reportado excesos de alcohol de hasta 245:1 [55].

Entre los alcoholes usualmente empleados en la producción de biodiesel se encuentran metanol, etanol, propanol, butanol y amil alcohol. No suelen emplearse alcoholes de cadenas más largas debido a su alto costo, aunque poseen excelentes propiedades físicas a bajas temperaturas [56].

Metanol

El metanol es el alcohol más utilizado, debido a su bajo costo y su alta polaridad [8]. No obstante, cuenta con la desventaja de que los triglicéridos suelen ser poco solubles en este alcohol; se ha reportado un mínimo de 3 minutos necesarios para homogeneizar la mezcla de reacción en la transesterificación entre aceite de soja y metanol [57]. Esta cierta inmiscibilidad entre las fases aceite y alcohol limita la etapa de transferencia de masa y hace necesaria una buena agitación mecánica al llevar a cabo la reacción. En ocasiones es necesaria incluso la utilización de un co-solvente [58].

Además, el metanol posee un bajo punto de ebullición, lo que conlleva a un considerable riesgo de explosión debido a los vapores de metanol; tanto el metanol como los metóxidos deben manipularse con extremo cuidado [28].

Este alcohol además se produce principalmente a partir de fuentes fósiles, que presentan la desventaja de no ser renovables, y perjudiciales para el medio ambiente [43]

Etanol

En contraste, el etanol, un alcohol un poco más caro, presenta las ventajas de ser mucho menos tóxico, mejor disolución de los aceites vegetales y, además, puede obtenerse de biomasa. El biodiesel producido a partir del bioetanol es completamente renovable. Es usualmente empleado en países de Sudamérica, por ejemplo Brasil, uno de los principales productores mundiales de etanol desde biomasa [59]; Brasil posee además, el Programa Nacional de Producción y Uso de Biodiesel (PNPB).

El etanol sin embargo es menos reactivo que el metanol, dado que el etóxido formado en la mezcla de reacción es menos nucleófílico que el metóxido, que posee una cadena de carbono más corta [60]. Por consiguiente, la etanólisis demanda mayor consumo de energía que la metanólisis [61]. La etanólisis ocurre a temperaturas bajas y medias mediante el agregado de un catalizador, de otro modo solo ocurre a temperaturas altas [59]. Issariyakul *et al.* han reportado incluso una transesterificación empleando una mezcla de metanol y etanol, donde se observa un 50% más de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), que de ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE) [41].

La menor polaridad del etanol con respecto al metanol presenta ventajas y desventajas en cuando a la cinética de la reacción. Por una parte, al ser más miscible con los aceites que el metanol, disminuye la resistencia a la transferencia de masa en la homogeneización inicial [41]. Pero, por otra parte, favorece la solubilización del glicerol en la fase éster, reduciendo la conversión de triglicéridos y consecuentemente el rendimiento a FAEE. Además, la etanólisis es dependiente de la presencia de agua en la mezcla de reacción [62]. Empleando etanol, pueden formarse emulsiones estables durante la reacción, lo que dificulta la separación de los FAEE.

En comparación a los FAME, los FAEE presentan mayor estabilidad a la oxidación y mejor lubricidad; así como menores *cloud point* y *pour point*, que mejora su empleo a bajas temperaturas [63, 24]

Butanol y producción de biobutanol

El butanol, por otra parte, es menos corrosivo e higroscópico que otros alcoholes de cadena corta [64], lo cual facilita su uso, almacenamiento y distribución. Posee un punto de ebullición más alto (118°C) en comparación al metanol (65°C) o etanol (78°C) [65]. Presenta además una gran miscibilidad con aceites y ésteres. Gran cantidad de investigaciones recientes están orientadas hacia el butanol, dado que los ésteres butílicos poseen un gran contenido energético, gracias a su mayor cantidad de carbonos en comparación a metanol o etanol [66].

La principal característica de interés es que el butanol también puede ser producido a partir de biomasa, como el etanol [64]; y el biodiesel obtenido a partir de la butanólisis de aceites vegetales es completamente renovable y biodegradable [56, 67]. La producción de biobutanol es amplia, dada su utilización como solvente industrial, por ejemplo, en la producción de pinturas y plastificantes. También es empleado como aditivo en productos para pulir y limpiar superficies, y como extractante en la

producción de fármacos tales como antibióticos, hormonas, vitaminas o alcaloides [68, 69].

La síntesis industrial de biobutanol comenzó a desarrollarse alrededor de 1912, mediante la fermentación de acetona-butanol-etanol (ABE) de distintos cereales empleando *Clostridium acetobutylicum* [68]. Un esquema simplificado de la producción de biobutanol puede observarse en la Figura 1.4.

En general, tal como se observa en la Figura 1.4, se emplean como materias primas distintos materiales lignocelulósicos. Estos reciben un tratamiento para su posterior hidrólisis y fermentación, siendo la hidrólisis el "paso clave" que determinará la eficiencia de todo el proceso [64]. Entre estos materiales se encuentran los desechos agrícolas tales como harina de maíz [70], o paja de trigo o cebada [71, 72] y asimismo desechos forestales [73].

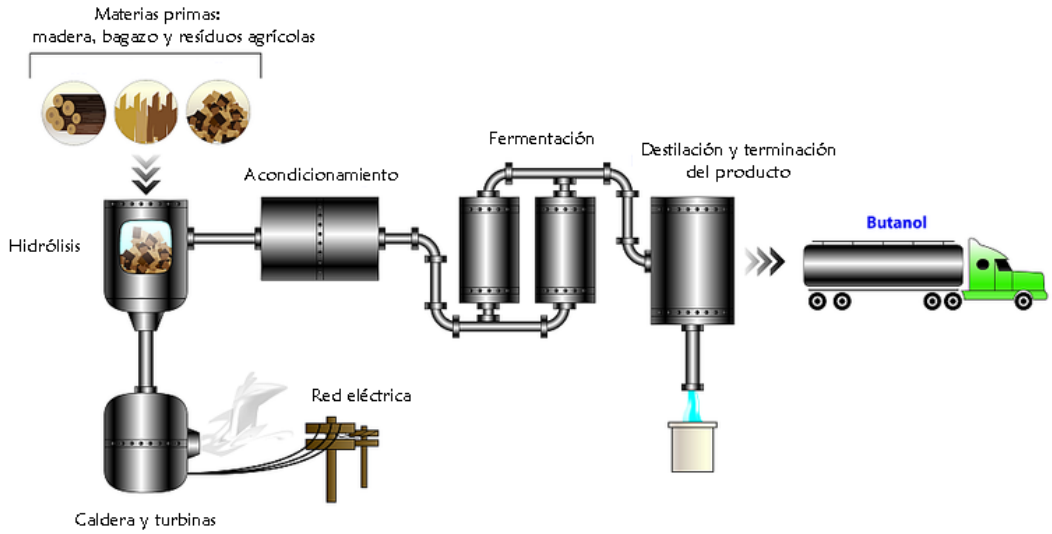


Figura 1.4. Esquema de la producción de biobutanol

1.3.2 Contenido de ácidos grasos libres (FFA) y agua en las materias primas

Las materias primas de baja calidad, tales como el aceite de cocina usado, despiertan interés debido a sus bajos precios. No obstante, poseen un alto contenido de ácidos grasos libres (FFA) y agua, a causa de su exposición a altas temperaturas, y al contacto con la comida. Este alto contenido de ambos es contraproducente en la producción de biodiesel, a causa de la formación de jabones y el consumo de catalizador (Esquema 1.2). Esto se traduce en una disminución en la conversión de triglicéridos [43]. Inicialmente, si el aceite posee un gran cantidad de FFA, será necesario un agregado extra de catalizador alcalino para neutralizarlos [41].

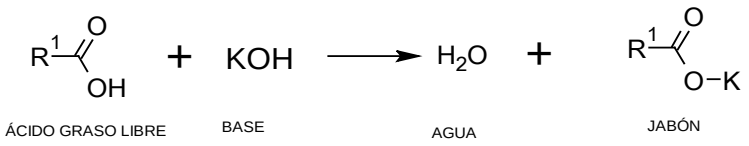
Para una transesterificación llevada a cabo con catálisis homogénea, en general se requiere una materia prima con contenidos de FFA menor al 0,5% [74] y una

proporción de agua menor al 0,06% [75]. La Tabla 1.4 presenta distintos aceites vegetales empleados para la producción de biodiesel, y su contenido de FFA [74, 76]

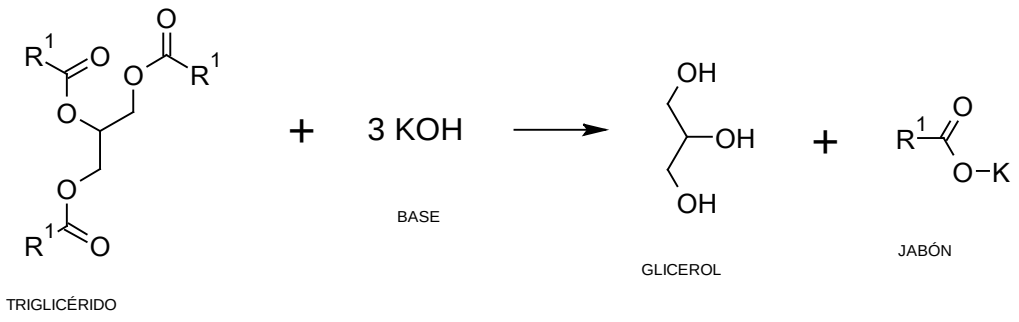
Tabla 1.4. Contenido de FFA para distintos aceites vegetales

Materia prima	FFA (%)
Aceite de soja crudo	1,7
Aceite de soja refinado	<0.5
Aceite de Jatropha curcas	15
Aceite de semilla de caucho	17
Grasa amarilla	<15
Grasa marrón	>15
Aceite de palma	7
Aceite de cocina usado	≥6
Aceite de salvado de arroz	≥40
Aceite de Madhuca indica	20
Aceite de ricino	2

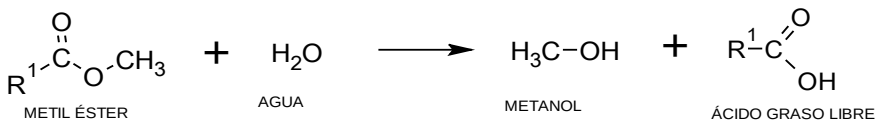
Por otra parte, la presencia de agua en los reactivos (Esquema 1.3), favorece la hidrólisis de los glicéridos para formar jabones y glicerol. Además, el agua promueve la hidrólisis de los ésteres en FFA, lo que disminuye notablemente el rendimiento a ésteres de ácidos graso (Esquema 1.4)



Esquema 1.2. Reacción de saponificación



Esquema 1.3. Reacción de hidrólisis de triglicéridos



Esquema 1.4. Reacción de hidrólisis de los ésteres

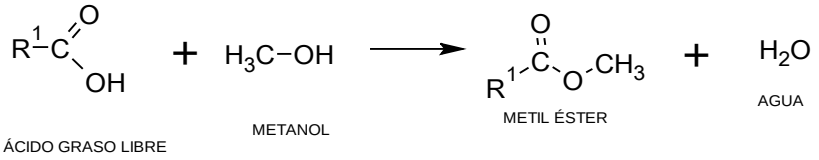
Los jabones formados en el medio de reacción interfieren con la posterior separación del glicerol, ya que elevan la viscosidad de la solución [77].

Dada esta situación, no suele emplearse directamente una transesterificación con catálisis básica en aquellas materias primas de baja calidad. Para esos casos, se les efectúa un pretratamiento para disminuir el contenido de FFA y obtener así un mayor rendimiento a la hora de realizar la transesterificación [41]. Este pretratamiento consiste en el agregado de una solución de NaOH para neutralizar los FFA y precipitar los posibles fosfatos presentes, Luego, se realiza un tratamiento térmico para eliminar el agua. Este puede ser de corta duración (a 90°C durante unos pocos segundos), o de larga duración (a 40°C durante unos 15 minutos).

Luego, la mezcla es centrifugada para separar la fase acuosa, que contiene los jabones, agua y fosfatos precipitados. Este tratamiento reduce los FFA a una proporción menor al 0,05%, y la concentración de fósforo a un valor menor a 2 ppm [41]. No obstante, presenta la desventaja de generar desechos acuosos.

Por otra parte, los FFA pueden ser separados mediante destilación [78]. Se emplean temperaturas de 100 a 180°C, bajo condiciones de vacío, dado que una mayor temperatura puede causar la descomposición de los glicéridos en más FFA. Esta alternativa sin embargo es más cara que el empleo de NaOH.

Finalmente, una última vía para reducir los FFA consiste en un método de esterificación ácida, como el que se presenta en el Esquema 1.5 [79], seguida de una transesterificación básica [41, 81, 82. 83, 84]. En un primer paso, los FFA son esterificados con un alcohol de cadena corta, empleando catálisis ácida para producir ésteres, por ejemplo H_2SO_4 o HCl. Luego, mediante catálisis alcalina, usando NaOH o KOH, se realiza una transesterificación para producir ésteres a partir de los triglicéridos, y así elevar el rendimiento a ésteres. Este proceso, sin embargo, posee ciertas desventajas, como el incremento de los costos de producción, dependiendo de la materia prima que se emplee. Además, requiere varios pasos de lavado y separación del catalizador, dado que tanto los ácidos como bases empleados usualmente son muy corrosivos [85, 86]



Esquema 1.5. Reacción de esterificación de los ácidos grasos libres (FFA)

Es necesario entonces desarrollar un catalizador que pueda al mismo tiempo promover las reacciones de esterificación y transesterificación. La catálisis heterogénea es más tolerante al alto contenido de FFA y agua que la catálisis homogénea [87]. Se ha reportado en bibliografía tanto esterificaciones (que ocurre únicamente con catálisis ácida) [88, 89], como la transesterificación de aceite crudo con un contenido de FFA menor al 3,5% empleando CaO como catalizador heterogéneo [90]. Además, se han reportado en bibliografía la esterificación y transesterificación simultánea, empleando un

único catalizador; en el caso de Yan *et al*, utilizando un catalizador mezcla de ZnO-La_2O_3 [87].

1.3.3 Variables que afectan la transesterificación

Existen ciertas variables que deben ser optimizadas a la hora de llevar a cabo una reacción de transesterificación de aceites vegetales.

Temperatura de reacción

La elección de la temperatura de trabajo es determinada principalmente por el tipo de alcohol con el que se realiza la transesterificación. En líneas generales, siempre debe estar por debajo de la temperatura de ebullición del alcohol, para asegurar que no habrá pérdidas de reactivo por evaporación [11].

Incrementar la temperatura conlleva a una disminución en la viscosidad de la mezcla, lo que aumenta el rendimiento de reacción y disminuye los tiempos de reacción. Sin embargo, Leung y Guo [91]; y Eevera *et al.* [92] encontraron que, si se eleva la temperatura de reacción por sobre el valor óptimo, se ven favorecidas la reacciones de saponificación (Esquemas 1.3 y 1.4). En la Figura 1.5 se observa que al aumentar la temperatura disminuyen los tiempos de reacción, pero esto deriva en menores rendimientos a ésteres, ya que se ve acelerada la reacción de saponificación [91]. Dependiendo del aceite, la temperatura utilizada se encuentra entre 50 y 60°C [8, 28].

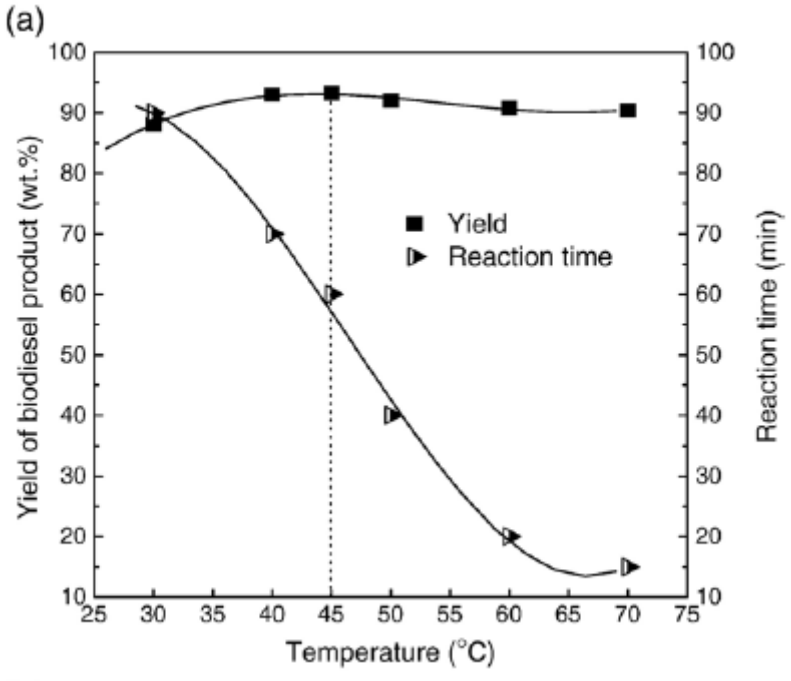


Figura 1.5. Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre la transesterificación de aceite de canola con metanol [91]

Relación alcohol:aceite

Estequiométricamente, la reacción necesita de 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido, pero, como la reacción es reversible, se prefiere trabajar experimentalmente con un exceso de alcohol, para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos [11].

El exceso de alcohol está determinado por el tipo de catalizador a emplear. Por ejemplo, para una transesterificación catalizada por una base suele emplearse una relación de 5:1 o 6:1 de alcohol:aceite; mientras que la misma reacción, catalizada de forma ácida, puede necesitar hasta de una relación 30:1 entre alcohol y aceite [Ma, Hanna 1999]. Freedman *et al.* (1984) estudiaron el efecto de esta relación molar, desde 1:1 a 6:1 en la conversión de diversos aceites vegetales, obteniendo máximos al emplear 6:1 (Figuras 1.6 y 1.7) [74].

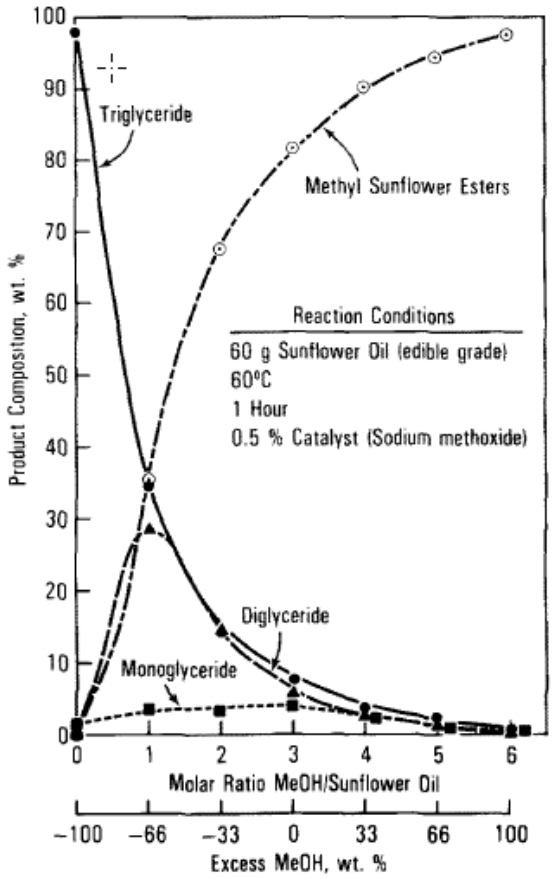


Figura 1.6. Rendimiento a ésteres metílicos (FAME) para la transesterificación entre aceite de girasol y metanol, a diferentes relaciones molares [74]

En materias primas con mayor contenido de ácidos grasos libres, donde se suele aplicar catálisis ácida, se emplean relaciones de 20:1 o mayores [93, 94]

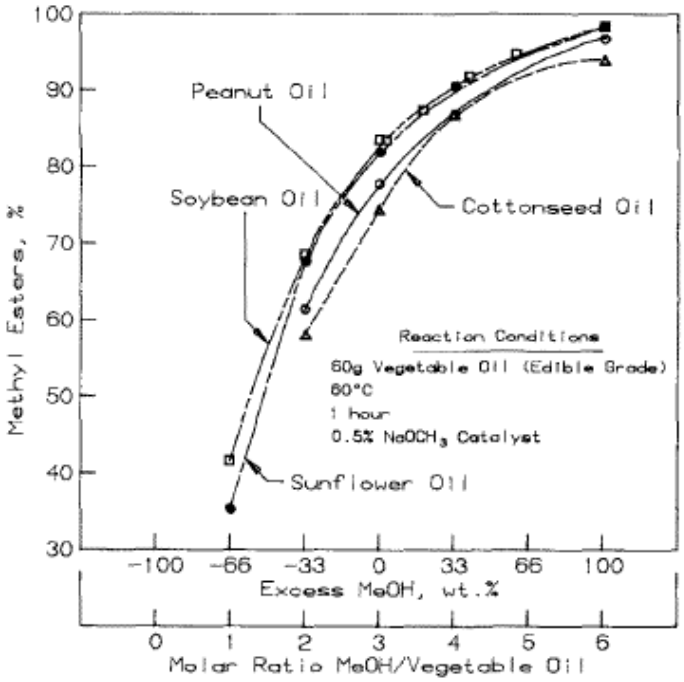


Figura 1.7. Rendimiento a ésteres metílicos (FAME) para la transesterificación entre distintos aceites y metanol, a diferentes relaciones molares [74]

Concentración del catalizador

En general, una mayor concentración de catalizador derivará en un mayor rendimiento de ésteres alquílicos [28, 95]. Como se ha mencionado previamente, se prefiere una catálisis básica por sobre la ácida, debido a que requiere condiciones más suaves de reacción y presenta mayor reactividad [11].

Se han encontrado valores óptimos para la transesterificación de aceite de Jatropha, empleando NaOH, de 0.5-1,5%p/p, para obtener un 90-98% de conversión (Figura 1.8) [95]. Para la misma reacción, empleando KOH, el porcentaje debe elevarse hasta un 2,0% [11].

En el caso de la catálisis básica, es importante tener en cuenta que una mayor concentración de catalizador puede favorecer la reacción secundaria de formación de jabones [91, 92].

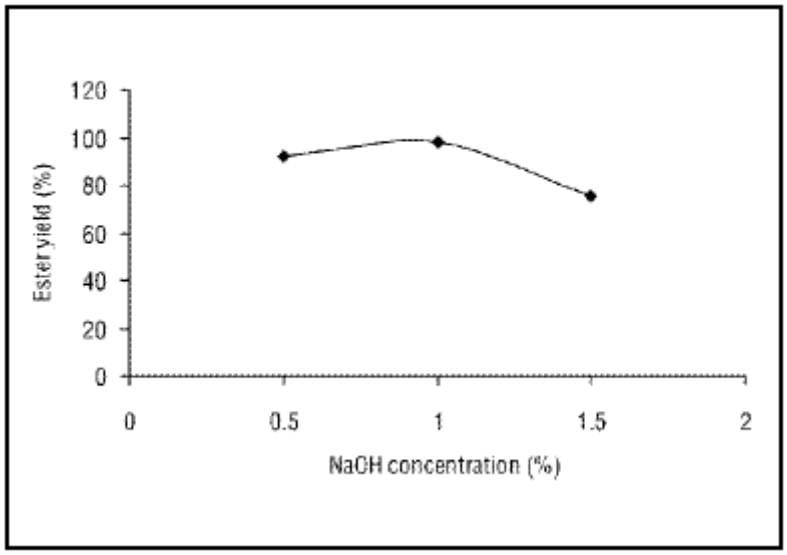


Figura 1.8. Rendimiento a ésteres metílicos (FAME) para la transesterificación entre aceite de Jatropha y metanol, a distintas concentraciones de catalizador [95]

1.3.3.4. Tiempo de reacción

El porcentaje de conversión aumenta conforme lo hace el tiempo de reacción [74]. Al principio de la reacción, se debe superar la etapa de mezclado y dispersión del alcohol en el aceite, y la consecuente resistencia a la transferencia de materia [28]. Pasada esta etapa, la reacción tiene lugar rápidamente.

Para la catálisis básica, en general se obtienen máximos de conversión pasadas las 2 horas de reacción, mientras que empleando catálisis ácida, se requieren tiempos más largos debido a la menor reactividad [96].

Freedman *et al.* estudiaron la transesterificación de los aceites de maní, semilla de algodón, girasol y soja, manteniendo fijas la relación entre el alcohol y el aceite, la concentración del catalizador (Figura 1.9) y la temperatura de reacción. Pasado apenas 1 minuto de reacción, los aceites de girasol y soja alcanzaron un 80% de conversión; y, al cabo de 1 hora de reacción, los cuatro aceites alcanzaron entre un 93 y un 98% de conversión [74].

Es importante tener en cuenta que tiempos de reacción excesivamente largos resultarán en una reducción del porcentaje de conversión al generarse nuevamente triglicéridos por la reacción inversa, dado que la transesterificación es reversible [92].

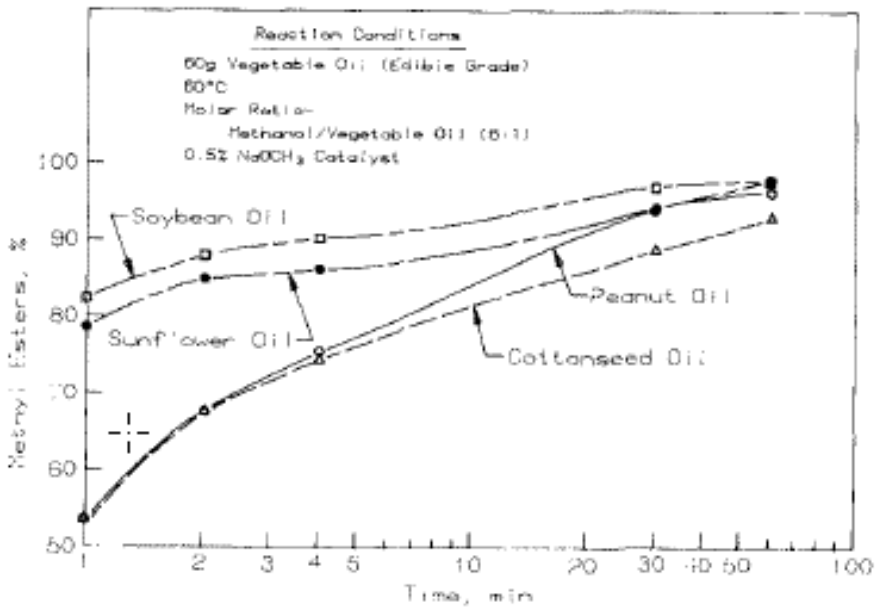


Figura 1.9. Rendimiento a FAME en la evolución de la transesterificación de distintos aceites vegetales con metanol [74]

1.4 Transesterificación Catalítica

La reacción de transesterificación puede ocurrir tanto de manera catalítica como no catalítica. Como una alternativa más económica y sumamente viable, se emplean procesos catalíticos para la producción de biodiesel, que implican menores presiones y temperaturas.

La catálisis puede ser entonces homogénea, heterogénea o enzimática [98]. La catálisis homogénea es aquella que ocurre dentro de la misma fase líquida del medio de reacción, mientras que la heterogénea ocurre en una fase diferente, usualmente un sólido [79]. A su vez, tanto la catálisis homogénea como la heterogénea pueden subdividirse en ácida y básica. Esta última presenta las ventajas de ser más rápida; y la catálisis ácida, aunque necesite mayores tiempos de reacción, es ideal para aquellas materias primas con alto contenido de FFA [98]

1.4.1 Catálisis homogénea

La mayor parte de los procesos industriales comerciales emplean catálisis homogénea debido a que son más sencillos y requieren menor tiempo de reacción para la conversión de triglicéridos [79]. De acuerdo a las características y la pureza de la materia prima, se elige emplear catálisis ácida o básica.

Catalizadores ácidos homogéneos

La principal ventaja de la catálisis ácida con respecto a la básica, es que es tolerante a la presencia de FFA en la mezcla de reacción [83]. Incluso puede promoverme simultáneamente las reacciones de transesterificación y esterificación, aumentando así el rendimiento final a ésteres. Se ha reportado que la catálisis ácida es eficiente en mezclas conteniendo más de un 1% de FFA [54, 74]. En ocasiones, económicamente resulta más viable utilizar catalizadores ácidos, debido a que con la catálisis básica se debe considerar el paso extra de la neutralización de los FFA [5].

Los catalizadores ácidos más utilizados son H_2SO_4, HCl y ácidos sulfónicos; también se han reportado trabajos empleando BF_3, H_3PO_4 o CF_3CO_2H [41, 79, 83]. El más escogido entre todos ellos es el H_2SO_4, que suele emplearse en una concentración entre 1-2%. El HCl, si bien es una opción viable, no suele utilizarse comercialmente debido a la complejidad en la preparación de la solución, ya que conlleva el burbujeo de HCl en MeOH (o el alcohol seleccionado para la reacción); o, como una variante, agregar cloruro de acetilo lentamente en el alcohol hasta que la concentración sea de un 5% [98]. Para utilizar BF_3, también debe burbujearse sobre el alcohol, por lo que tampoco es popularmente usado [41].

Otras cuestiones a tener en cuenta al utilizar catalizadores ácidos son: largos tiempos de reacción y mayores temperaturas de reacción necesarias, y un exceso mucho mayor de alcohol con respecto al aceite, en comparación con la catálisis básica. Por ejemplo, Wang *et al.* han reportado la reacción de transesterificación entre aceite de cocina usado y metanol, con H_2SO_4 como catalizador; empleando una relación de 16:1 entre alcohol:aceite y 12 h de reacción (Figura 1.10) [99].

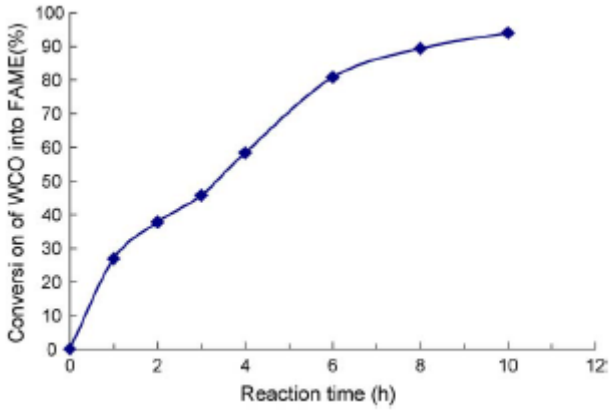


Figura 1.10. Conversión de triglicéridos empleando aceite usado de cocina y metanol como reactivos, relación 16:1 de alcohol:aceite y 4% de H_2SO_4 como catalizador [99]

Freedman, testeó también la transesterificación usando H_2SO_4 como catalizador, empleando un exceso de alcohol de 30:1 con respecto al aceite y 69 h de tiempo de reacción [74]

Catalizadores básicos homogéneos

La catálisis básica homogénea presenta las ventajas de poseer altas velocidades de reacción (hasta 4000 veces más rápidas que la catálisis ácida) y requieren condiciones suaves de temperatura y presión [97].

Los catalizadores básicos más empleados incluyen hidróxidos como NaOH y KOH, alcóxidos tales como metóxido de Na o K, y carbonatos. Entre ellos, son frecuentemente empleados a escala industrial NaOH y KOH [83]; debido a su bajo precio. Ambos son altamente solubles en metanol formando los correspondientes metóxidos, pero aún así, son menos efectivos que emplear los correspondientes metóxidos de manera directa [44].

Al emplear catálisis básica homogénea se debe tener especial cuidado con la presencia de agua en los reactivos [43], para no favorecer la reacción de saponificación. Los jabones disminuyen el rendimiento a ésteres y dificultan la posterior separación de ésteres y glicerol [8]. Se aconseja emplear este tipo de catalizadores sólo cuando la materia prima a emplear posea menos del 0,5% de FFA [99] o un valor ácido menor a 1mg KOH/g [100]

No obstante, la catálisis homogénea presenta ciertas desventajas a nivel industrial. Por ejemplo, los costos de producción se elevan debido a la gran cantidad de etapas de purificación y lavado necesarias para eliminar el catalizador del producto final. Tanto el Na como el K, por citar dos ejemplos, son difíciles de remover del biodiesel. Para ello, deben emplearse grandes cantidades de agua de lavado, junto con el consecuente tratamiento de aguas residuales que conlleva; debido a esto, los costos se ven incrementados [101]

Para resolver estas dificultades a nivel industrial, se han investigado y desarrollado distintos catalizadores que permitan una catálisis heterogénea.

1.4.2 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea presenta considerables ventajas con respecto a la homogénea. En primer lugar, los productos de reacción son más sencillos de separar y purificar [102, 103], en contraste con la catálisis homogénea, donde se requieren largos procesos de destilación y purificación [54]. Además, no se generan desechos en fase acuosa durante el proceso [104]

No solo los productos de reacción son sencillos de separar, sino también el catalizador. En general, alcanzan algunas etapas de filtrado y lavado para que el sólido esté en condiciones de ser reutilizado. El reciclado de catalizador no solo es beneficioso económicamente, sino que también es favorable para el medio ambiente [2]. La mayor desventaja con la que cuentan estos sólidos es la lixiviación, y por ende la pérdida de la fase activa en la catálisis. El desarrollo de catalizadores heterogéneos está orientado hacia minimizar la lixiviación para incorporarlos a un sistema de producción continuo [105]. Este tipo de procesos minimiza las etapas de separación y purificación de

productos, haciéndolo económicamente viable y capaz de competir con la producción de combustibles derivados del petróleo [106].

Los catalizadores heterogéneos, usualmente sólidos inorgánicos, pueden diseñarse de manera de tener carácter ácido, básico o bifuncional [79]. En general, son escogidos los sólidos básicos, ya que requieren menores temperaturas y tiempos de reacción más cortos que los ácidos [107]. No obstante, los sólidos ácidos presentan la ventaja de ser más tolerantes a materias primas con alto contenido de agua y FFA [105].

La síntesis de nuevos materiales con tamaño de poro controlado; por ejemplo, aquellos basados en sílice o alúmina, permite el desarrollo de todo un abanico de catalizadores ideales para cada combinación entre aceites vegetales y alcoholes.

Catalizadores ácidos heterogéneos

La catálisis ácida heterogénea se presenta como una alternativa prometedora a las vías homogéneas ya mencionadas. Los sólidos presentan, así como los catalizadores ácidos homogéneos, gran tolerancia a los FFA presentes en el aceite, y permiten que sucedan simultáneamente las reacciones de transesterificación y esterificación, lo cual incrementa el rendimiento final a ésteres. Además, permiten eliminar completamente la etapa de lavado del biodiesel, son fácilmente separados del producto final, y asimismo son fáciles de regenerar y reutilizar [2, 41].

Por otra parte, este tipo de catalizadores reduce los problemas de corrosión, lo que permite que sean incorporados a reactores de flujo continuo, minimizando así los costos de separación y purificación del producto [105].

El catalizador ácido sólido ideal para una transesterificación debería poseer gran cantidad de poros, una alta concentración de sitios ácidos (que pueden tener distinta fuerza) y superficie hidrofóbica [83]. Los sólidos se describen en base a su acidez de Brønsted o Lewis, la fuerza y número de sitios, y la morfología. Algunos ejemplos de catalizadores ácidos heterogéneos reportados en bibliografía son ZrO_2, TiO_2, SnO_2, zeolitas, catalizadores a base de sílica o carbones sulfonados y heteropoliácidos [2].

Los óxidos ZrO_2, TiO_2 y SnO_2 son opciones viables, que además pueden impregnarse con una solución ácida (por ejemplo, H_2SO_4) para obtener los respectivos óxidos sulfatados, que presentan sitios ácidos más fuertes [108, 109, 110]. Además, se han reportado trabajos combinando ZrO_2, Al_2O_3 y WO_3, para formar catalizadores denominados "superácidos" [111]; aplicados en la transesterificación de aceite de soja en reactores de lecho fijo. Por otra parte, la reactividad del TiO_2 puede ser incrementada añadiendo SiO_2, lo que aumenta considerablemente la superficie específica [112].

En la actualidad, las zeolitas han cobrado gran importancia, debido a que son una alternativa económica, que no resulta perjudicial para el medio ambiente, y con altos valores de superficie específica [44]. Este tipo de materiales están constituidos por tetraedros de AlO_4^{5-} y SiO_4^{4-}, enlazados por átomos de oxígeno; poseen generalmente la fórmula $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$, donde M es un catión externo que balancea la carga aniónica de la estructura de los tetraedros [44]. De acuerdo a la síntesis que se lleve a cabo, se pueden modificar la estructura, y propiedades tales como la relación Al/Si, y el diámetro y densidad de poros. De hecho, el diseño de zeolitas mesoporosas es una gran

oportunidad para obtener un material tolerante a los FFA y el agua, en materias primas de baja calidad. El uso de zeolitas en la reacción de transesterificación ha sido reportado en bibliografía, con diversos resultados. Se muestran ejemplos en las Figuras 1.11 y 12. [113, 114, 115, 116].

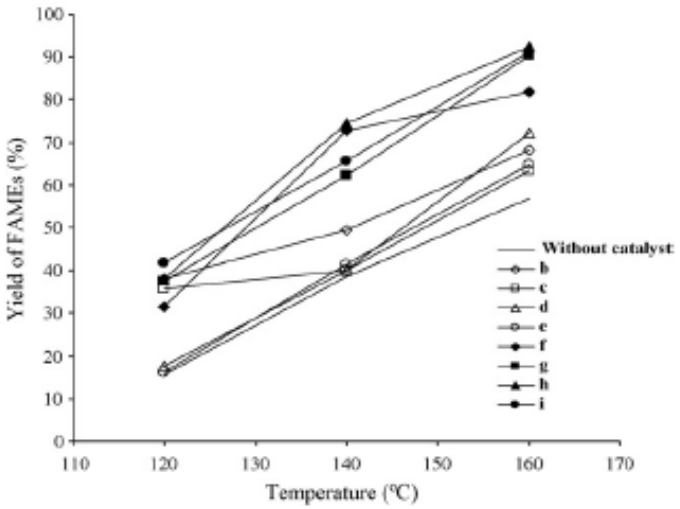


Figura 1.11. Rendimientos a FAME obtenidos a distintas temperaturas empleando catalizadores de Ti y Zr de tipo zeolita [114]

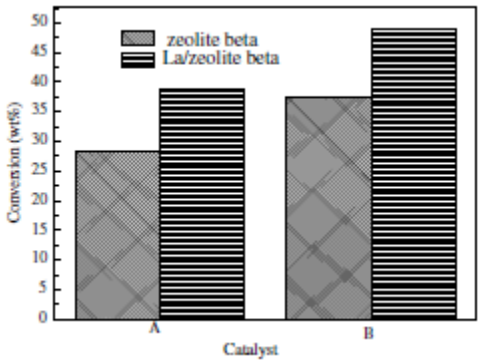


Figura 1.12. Conversión de triglicéridos obtenida a partir de dos catalizadores tipo zeolita beta [115]

Los materiales con estructura mesoporosa, tales como sílices o aquellos basados en carbón, son utilizados como catalizadores debido a su capacidad de minimizar los problemas de difusión de reactivos hacia los sitios activos [117]. Además, se puede modificar sus propiedades fisicoquímicas adicionando grupos funcionales orgánicos o inorgánicos en la matriz, por ejemplo, grupos sulfónicos orgánicos; el uso de grupos SO_3H en sílice fue reportado por Melero *et al.* [118]. Los materiales basados en carbón suelen obtenerse por calcinación incompleta de azúcares, almidón o celulosa. Por ejemplo Lou *et al.* prepararon catalizadores sulfonados basados en carbón, usando almidón, celulosa, sacarosa y D-glucosa como precursores, aplicados en la

transesterificación de aceite de cocina usado. Los resultados que han publicado se muestran en la Figura 1.13. [119].

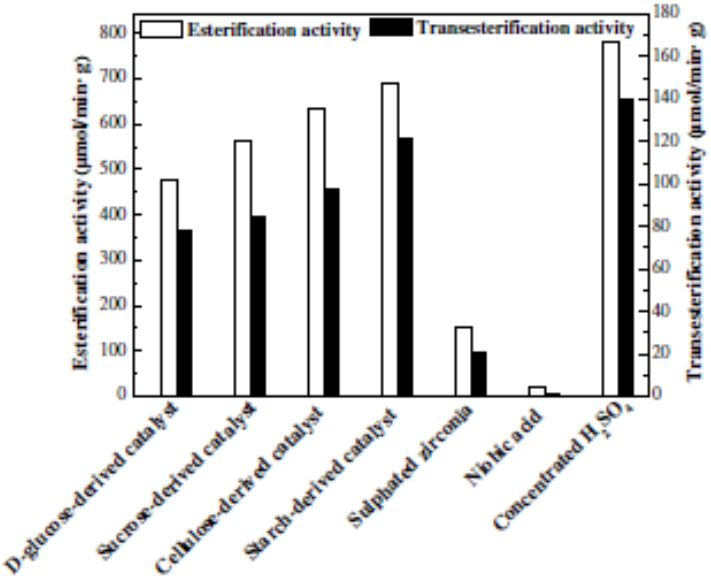


Figura 1.13. Actividad catalítica presentada por diversos catalizadores ácidos sulfonados basados en carbón [119]

Los heteropoliácidos (HPAs), por otra parte, son ácidos complejos formados por heteropolianiones con octaedros como unidad básica; las fórmulas generales son de tipo $H_{8-x}X^{x}M_{12}^{6+}O_{40}$ y $H_{8-x+n}X^{x}M_{12-n}^{6+}V_{n}^{5+}O_{40}$, donde X^{x} puede ser Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, As^{5+}; y M: Mo^{6+} o W^{6+} [44]. Poseen en general fuerte acidez de Brønsted, principalmente cuando se sustituyen sitios X^{x} por Ti^{4+}, Zr^{4+} o Th^{5+}. La actividad de los HPAs como catalizadores depende no solo de su composición sino también del método de preparación utilizado, que condiciona la estructura que tendrá el material [120]. Los HPAs más comúnmente empleados son $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}0_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$ [121].

La principal desventaja de este tipo de catalizadores es su baja tolerancia al alto contenido de agua, por lo que no suelen ser empleados en aceites vegetales de baja calidad. No obstante, Cao *et al.* [122] testeó el $H_3PW_{12}O_{40}$ en la producción de biodiesel a partir de aceite usado de cocina, con un 15,65% de FFA, obteniendo un rendimiento de 87% a 65°C. Además, una posible solución es introducir ácidos de Lewis en la estructura, tales como ZrO_2 o TiO_2, que eleven la acidez de los HPAs [123].

Las desventajas de los catalizadores ácidos heterogéneos son similares a sus análogos homogéneos: necesitan de temperaturas elevadas (alrededor de los 200°C) y tiempos largos de reacción (8-20 h) para obtener conversiones aceptables [41]. Además, si ocurre la lixiviación del catalizador dentro del biodiesel, esto requerirá una etapa adicional para removerlo y purificar así el producto, con el perjuicio económico consecuente [41]

Catalizadores básicos heterogéneos

La catálisis básica heterogénea presenta grandes ventajas en comparación a las alternativas ya mencionadas. Las reacciones ocurren más rápidamente que con catálisis ácida, y en condiciones más suaves [83]; presentan además actividad y rendimientos mayores. Por otro lado, cuentan con la enorme ventaja de la fácil separación y purificación del catalizador, lo que permite su reutilización, o su uso en ciclos continuos de trabajo [2]. Los catalizadores heterogéneos básicos pueden emplearse con excelentes resultados principalmente en aquellas materias primas de buena calidad, con poca cantidad de FFA [41].

Los catalizadores pueden ser clasificados en cinco grandes grupos [44]: óxidos de metales puros, óxidos metálicos mixtos o dopados, zeolitas, óxidos metálicos soportados, e hidrotalcitas. Han sido desarrollados gran cantidad de catalizadores, testeados en diversas condiciones. Los más comúnmente empleados son los óxidos de metales alcalinos, y alcalino térreos.

Los óxidos de metales alcalinos y alcalino térreos suelen ser producidos mediante calcinación directa de los carbonatos o hidróxidos correspondientes. Suelen ser insolubles en alcohol y no tóxicos, además de una opción viable y económica. [44]. La actividad de estos óxidos depende principalmente de la fuerza de sus sitios básicos; en los óxidos alcalino térreos, por ejemplo, la fuerza básica crece de esta manera: MgO<CaO<SrO<BaO [124].

El MgO es preparado generalmente por calcinación del carbonato. [125] ha reportado la transesterificación de aceite de soja con metanol a 180°C empleando MgO, obteniendo un rendimiento a FAME del 95% (Figura 1.14).

El CaO es una de las opciones más escogidas, dado que es económico, se puede encontrar en forma natural, y es no tóxico [44]; puede encontrase además en formas naturales y en desechos, tales como cáscaras de huevo o moluscos; estas cáscaras contienen carbonatos naturales que permiten generar CaO [126]. El uso del CaO ha sido estudiado ampliamente; se han reportado buenos rendimientos a temperaturas entre 50 y 80°C [79]. Además, otros autores, como Granados [127], por ejemplo, analizaron el efecto del agua y el CO_2 en el deterioro del catalizador en contacto con la atmósfera. Se encontró que la superficie del CaO resulta envenenada por dicho contacto, pudiendo reactivarse luego de un tratamiento térmico.

Se ha probado que adicionar otro metal en la superficie de los óxidos permite incrementar su actividad catalítica, brindándole estabilidad e incrementando la basicidad [44]. Una de las plantas productoras de biodiesel comercial más exitosa, Hesterfip-H Technology, emplea un óxido mixto de Zn y Al como catalizador de lecho continuo [125].

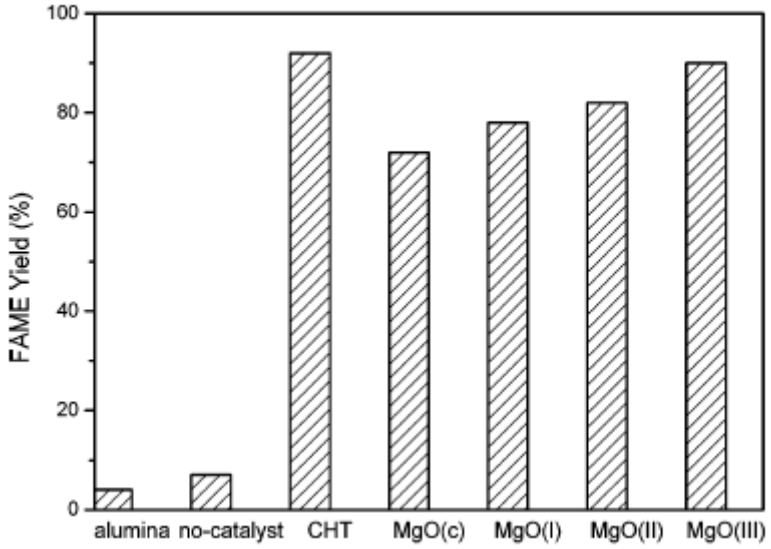


Figura 14. Rendimientos a FAME obtenidos en la transesterificación de aceite de soja con metanol, a 180°C y 1h de reacción, para distintos catalizadores a base de MgO [125]

La Tabla 1.5 presenta diversos resultados obtenidos empleando catalizadores heterogéneos básicos. D'Cruz *et al.* [128] han preparado óxidos de Ca, Mg y Ba, dopados con Na, Li y K, aplicados en la transesterificación de aceite de canola con metanol a 50°C. Los rendimientos fueron de 96,7; 97,5 y 96,9% para Li/BaO, Na/BaO y K/BaO respectivamente. Por otra parte, Wen *et al.* [129] prepararon un catalizador de KF/CaO mediante impregnación, obteniendo un rendimiento a FAME del 96% en la transesterificación de aceite de semilla de sebo chino. Encimar *et al.*, alcanzaron un 98% impregnando CaO con KNO_3, en la transesterificación de aceite de colza con metanol [130]. Wen *et al.* también prepararon MgO dopado con Li, encontrando mayor actividad que al emplear MgO puro; esto es un indicio del efecto promotor del Li [131]. El incremento en la basicidad se atribuye a la generación de nuevos centros O^- debido al reemplazo de un M^{2+} por un M^+, con el consecuente desbalance de cargas y la aparición de defectos en el sólido [132].

Si bien este tipo de catalizadores presenta muy buenas actividades, se encuentra de manera recurrente el problema de la lixiviación de la carga metálica. Una opción prometedora es soportar estos óxidos en materiales como alúmina o sílice. La actividad catalítica estará ligada entonces no solo a la basicidad sino también a la morfología de la superficie. Variables como la superficie específica y el volumen de poro cobran mayor importancia al emplear un soporte [44]. La basicidad dependerá fuertemente del tipo de soporte escogido y la carga metálica sobre él, así como del método de preparación elegido y la temperatura de calcinación. Por ejemplo Zabeti *et al.* [124] estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en el CaO soportado sobre Al_2O_3, aplicado a la transesterificación de aceite de palma con metanol. Este efecto también fue evaluado por Benjapornkulaphong *et al.*, quienes prepararon nitratos de Li, Na, K, Mg y Ca, convirtiéndolos en óxidos mediante calcinación. [133]

Tabla 1.5. Diversos resultados obtenidos en reacciones de transesterificación con metanol, empleando catalizadores básicos heterogéneos

Catalizador	Aceite	Treacción (h)	Rendimiento a ésteres (%)	Referencia
Li/BaO	Canola		96,7	D'Cruz 2007
Na/BaO	Canola		97,5	D'Cruz 2007
K/BaO	Canola		96,9	D'Cruz 2007
KF/CaO	Semilla de sebo	3	96	Wen 2010
CaO/KNO_3	Colza	3	98	Encinar 2010
Li/MgO	Soja	2	86,9	Wen 2010b
MgO	Soja	2	3,5	Wen 2010[b]
$NaOCH_3/Al_2O_3$	Colza	2	60	Bota 2010
CaO/SiO_2	Soja	8	95	Samart 2010
$NaSIO_3$	Soja	1	95	Guo 2010

Catalizadores a base de K, como KI/Al_2O_3, KF/Al_2O_3, K_2CO_3/Al_2O_3, KOH/Al_2O_3 o KNO_3/Al_2O_3 han sido estudiados en diversos trabajos [134, 135, 136, 137] con aplicación en la transesterificación de aceites vegetales, obteniéndose diversos resultados de conversión, y siendo más activos el KI y el KF soportados. También han sido estudiados catalizadores soportados de Na; por ejemplo Bota *et al.* [138] prepararon $NaOCH_3$ soportado en γ-Al_2O_3 y aplicado en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol.. Arzamendi *et al.* compararon la actividad del NaOH al ser soportado en Al_2O_3 o en SiO_2 [139]

Si bien la Al_2O_3 es ampliamente utilizada como soporte, se han evaluado intensamente distintos tipos de sílices y silicatos. Por ejemplo, Li y Rudolph [140]; y Meher [141] estudiaron distintos tipos de sílices soportando MgO y CaO respectivamente. El CaO ha sido soportado en sílice mesoporosa por varios autores, por ejemplo, Samart *et al.* [142] obtuvieron un rendimiento a FAME de más del 95% en la transesterificación de aceite de soja. Guo *et al.* [143] evaluaron un silicato de sodio empleando aceite de soja, que además tenía en particular un alto contenido de FFA y agua. Estos resultados pueden ser observados en la Tabla 1.5.

El uso de hidrotalcitas para la producción de biodiesel ha sido estudiado por varios investigadores. Han cobrado interés debido a su elevada actividad y tolerancia a la presencia de agua [125]. Este tipo de materiales son arcillas aniónicas y básicas, que poseen fórmulas generales del tipo $M^{2+}_{1-x}M_x^{3+}(OH_2)^{X+}(A_{x/n})^{n-}.yH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son metales, A^{n-} es un anión n-valente (por ejemplo CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^- o NO_3^-), y x usualmente tiene un valor entre 0,25 y 0,33 [144]. Las hidrotalcitas poseen una estructura de doble capa de hidróxidos conteniendo a los metales M^{2+} y M^{3+} coordinados octaédricamente; separadas por una capa intermedia de los aniones A^{n-} que balancean el exceso de carga [145].

La hidrotalcitas son preparadas usualmente por coprecipitación de los nitratos empleando carbonatos [132]. No obstante, este método genera materiales con baja superficie específica y esencialmente microporosos, lo cual es contraproducente para la

transesterificación de triglicéridos. Para solucionar estos incovenientes, pueden prepararse hidrotalcitas mediante el método sol-gel, que no solo eleva la superficie específica, sino que también permite una composición más homogénea [146]

El tipo de hidrotalcita más empleado es la de Mg y Al. Di Serio *et al.* [125] emplearon este tipo de catalizador en la transesterificación de aceite de soja con metanol, con rendimientos a FAME mayores al 95%.

Además de la catálisis ácida y básica, la reacción de transesterificación puede llevarse a cabo en condiciones supercríticas, empleando altas presiones y temperaturas; por ejemplo Demirbas *et al.* han trabajado con metanol a 250°C aproximadamente, evaluando relaciones alcohol:aceite desde 6:1 a 40:1 [43]. No obstante, llevar a cabo una reacción en condiciones supercríticas, incrementa el gasto de energía involucrado, lo que incrementa consecuentemente los costos del proceso [44].

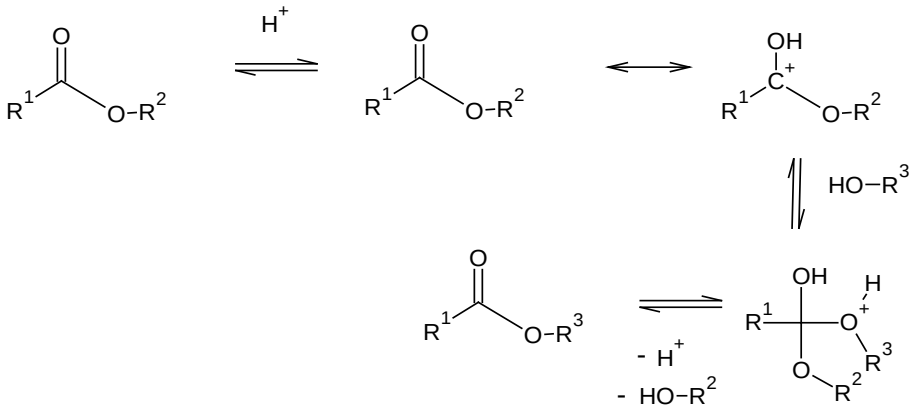
1.4.3 Mecanismo y cinética

Entender el mecanismo de reacción de la transesterificación y su cinética es clave para diseñar un catalizador específico para cada sistema de reacción.

Es necesario además tener en cuenta las propiedades nucleofílicas o electrofílicas de los grupos carbonilo presentes en los triglicéridos, para entender los mecanismos de transesterificación y esterificación. El carbono del carbonilo, debido a la polarización creada por los átomos de oxígeno circundantes, tiene carácter electrofílico.

Catálisis ácida

En la catálisis ácida homogénea, presentada en el Esquema 1.6, el grupo carbonilo del triglicérido es protonado por el catalizador ácido, formando así un carbocatión. Luego, el alcohol ataca al carbono, que adquirió carácter electrofílico y se produce un intermediario tetraédrico. Este intermediario, debido a su inestabilidad, evoluciona en un éster alquílico de ácido graso, que se libera, y un diglicérido. Se continúa de este modo con los siguientes carbonilos hasta llegar a la molécula de glicerol [11, 43]. El protón es liberado luego del rearreglo del intermediario, lo que permite la regeneración del catalizador.

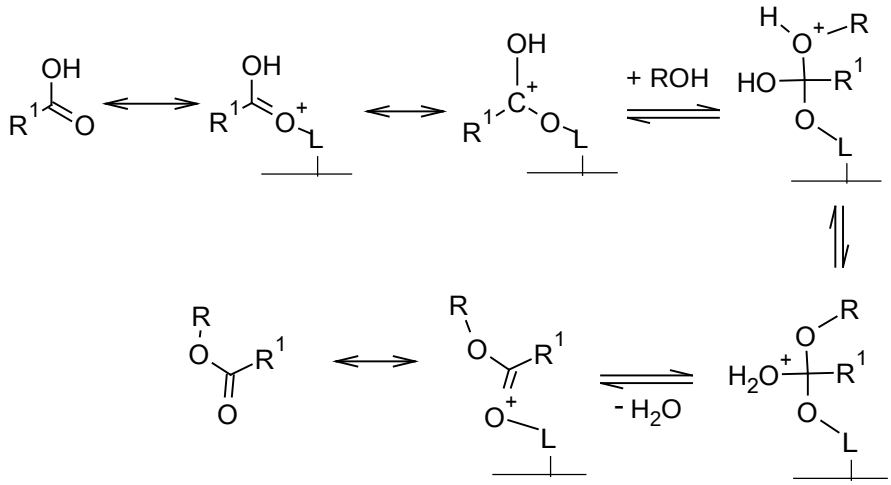


Esquema 1.6. Mecanismo de la reacción de transesterificación empleando catálisis ácida

Es preciso recordar que la catálisis ácida permite que se produzcan simultáneamente las reacciones de transesterificación de triglicéridos, y la esterificación de ácidos grasos libres (FFA).

En el caso de la transesterificación heterogénea, el triglicérido es adsorbido en la superficie del catalizador mediante la interacción con el oxígeno doblemente enlazado, formando un carbocatión. El alcohol luego, al igual que en caso homogéneo, ataca al carbono electrofílico formando un intermediario tetraédrico, que luego se rearregla para dar diglicéridos y una molécula de éster alquílico en cada paso [41].

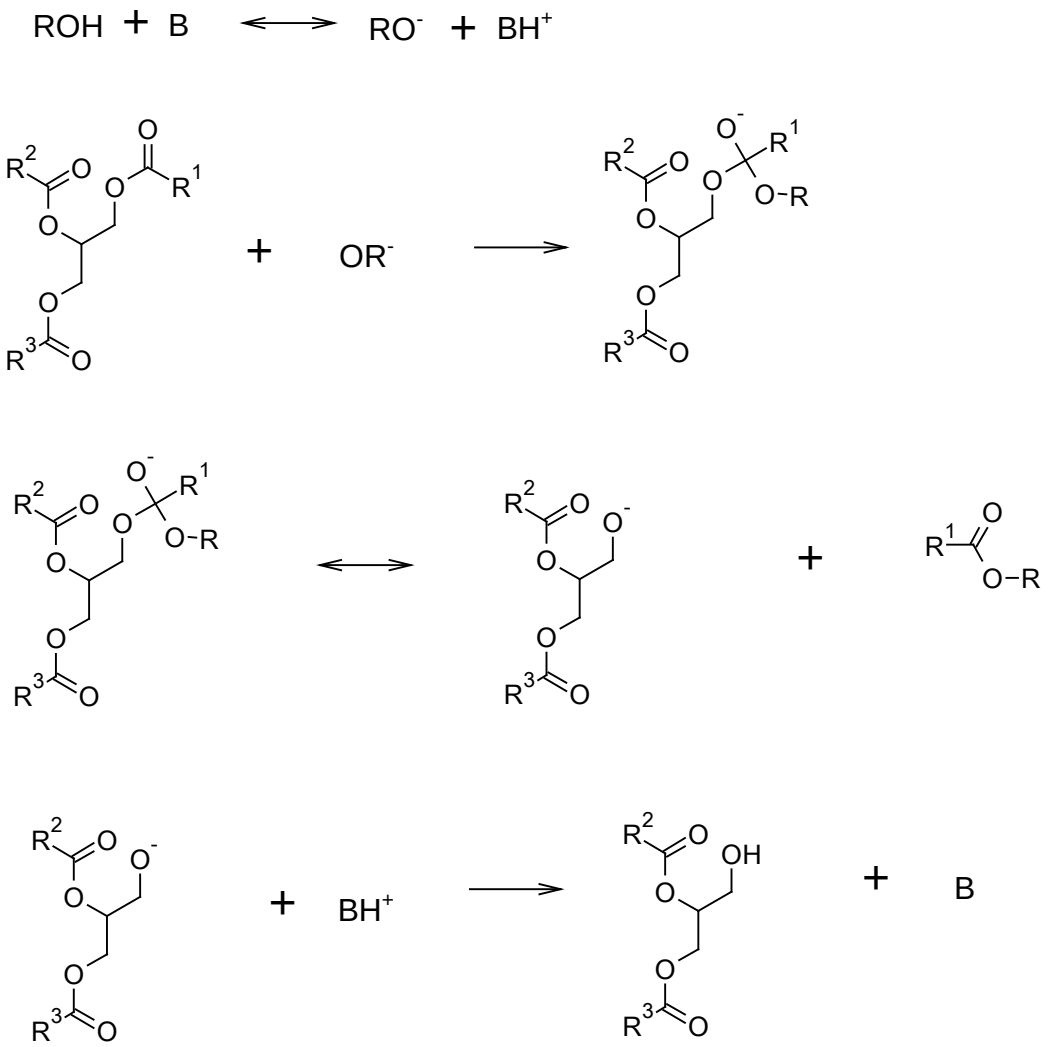
La esterificación de FFA ocurre de manera similar (Esquema 1.7): en un primer paso el FFA se adsorbe en la superficie del catalizador mediante el oxígeno con el doble enlace, así se forma el carbocatión y se produce el ataque del alcohol. Luego del rearreglo, en este caso se libera una molécula de agua y una de éster alquílico de ácido graso.



Esquema 1.7. Esterificación de ácidos grasos libres mediante catálisis ácida heterogénea. L corresponde a un sitio activo

Catálisis básica

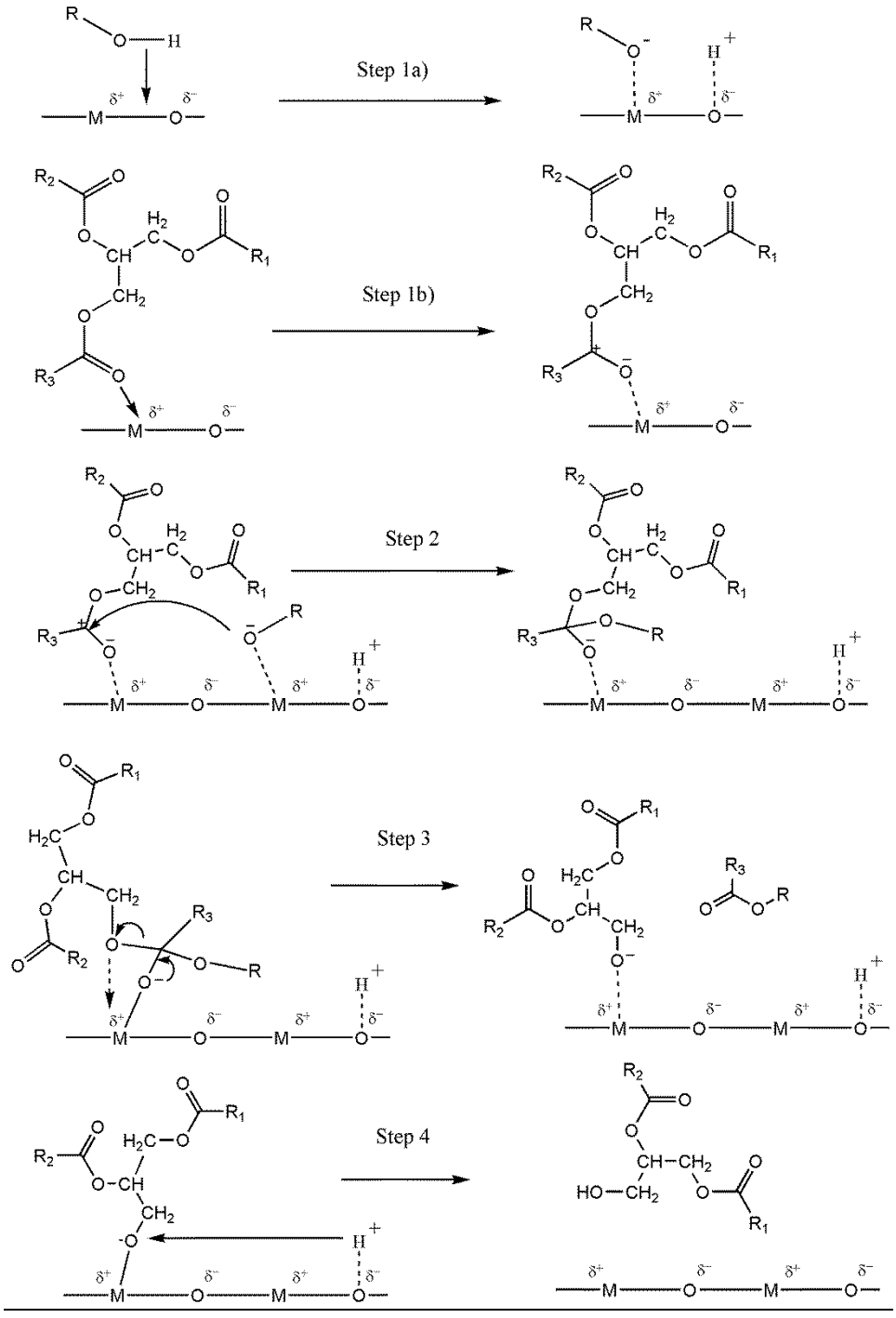
Si consideramos el mecanismo de la catálisis básica de tipo homogéneo (Esquema 1.8), el primer paso será la reacción del alcohol con la base en la fase acuosa, formando el alcóxido correspondiente. Este alcóxido ataca nucleofílicamente al carbonilo del triglicérido, formando un intermediario tetraédrico. Finalmente, se libera la molécula de éster alquílico y el diglicérido, con la consecuente regeneración del catalizador [43]



Esquema 1.8. Mecanismo para la catálisis básica homogénea

Para el caso de la catálisis básica heterogénea (Esquema 1.9), se ha planteado el modelo de Langmuir-Hinshelwood, estudiado por Dossin *et al.* [147], que consta de tres pasos. Inicialmente, ambos reactivos (la molécula de alcohol y la de triglicérido) son adsorbidas en la superficie del catalizador. El catalizador permite además la formación del alcóxido, abstrayendo el protón del alcohol. En un segundo paso, este alcóxido, cargado negativamente, ataca al carbono de uno de los carbonilos del triglicérido, generando un intermediario tetraédrico. Luego, este intermediario sufre un reordenamiento para así generar el éster alquílico de ácido graso, y un diglicérido. Este

mecanismo vuelve a repetirse para dar lugar a un monoglicérido y finalmente glicerol. [8, 44]. El mecanismo se basa entonces en la formación de un alcóxido nucleofílico, que ataca cada carbono electrofílico de los carbonilos del triglicéridos [44].



Esquema 1.9. Mecanismo para la catálisis básica heterogénea

La catálisis básica y heterogénea, con su mecanismo asociado, es de interés en el tema de esta tesis, ya que es el tipo de catálisis que se empleó para las pruebas experimentales.

1.4.4 Catálisis enzimática

El uso de enzimas como catalizador para la producción de biodiesel ha sido ampliamente estudiado durante la última década. Las lipasas suele emplearse para catalizar reacciones de hidrólisis, alcohólisis, esterificación y transesterificación de ácidos carboxílicos. Poseen muy buena actividad y estabilidad en medios no acuosos, lo que facilita su uso en reacciones de transesterificación de aceites vegetales, y esterificación de ácidos grasos libres. Las enzimas permiten normalmente una separación y purificación sencilla de los productos de reacción. Asimismo, se producen pequeñas cantidades de desechos acuosos [148]. Además, dado que el uso de enzimas en la producción de biodiesel se considera beneficioso a nivel ambiental, se espera maximizar su empleo en el futuro [59].

Las enzimas comenzaron a evaluarse como catalizadores en la reacción de transestificación en Lvming Co. Ltd. Y Hainabaichuan Co. Ltd., en China, donde se utilizaron las lipasas inmovilizadas *Cándida sp* 99-125 y *Novozym 435* [149]. Se empleó aceite de cocina usado como fuente de triglicéridos, y se alcanzó un 90% de rendimiento a FAME. Nassreddine *et al.* obtuvieron más de un 90% de conversión de triglicéridos para la reacción entre aceite de girasol y metanol a 40°C [150].

Las lipasas suelen inmovilizarse para mejorar su estabilidad y permitir su reuso como catalizador [59]. Se conoce como inmovilizada a la enzima "físicamente confinada o localizada en una cierta región del espacio con retención de su actividad catalítica, y que puede ser utilizada en forma continua y repetida" [148]. Los métodos más comúnmente utilizados para inmovilizar una enzima son: adsorción, enlace covalente, encapsulamiento y entrecruzamiento [149].

El rendimiento a ésteres depende no sólo del tipo de lipasa seleccionada, sino también del soporte, la técnica empleada para inmovilizarla y las condiciones de reacción [149, 151]. Usualmente, se elige el etanol como reactivo para la transesterificación cuando se emplean lipasas como catalizador; si bien posee cierto efecto inhibitorio en la enzima provocado por la polaridad de los alcoholes de cadena corta, es menor que en el caso de emplear metanol [152]. Además, se obtienen mejores resultados adicionando el alcohol en sucesivos pasos, en lugar de la totalidad al comienzo de la reacción. Shimada *et al.* han reportado, para la transesterificación con *Cándida antarctica*, mejores resultados adicionando metanol en tres sucesivos pasos, en relación a un único agregado [153]. Bernardes *et al.* han reportado que el rendimiento a FAEE (ésteres etílicos de ácidos grasos) resultó ser mayor al adicionar el etanol en tres pasos, en lugar de un único paso al principio de la reacción, en la transesterificación de aceite de soja usando *Rhizomucor miehei* como catalizador [154]. Reemplazar los alcoholes de cadena corta por acil aceptores, como metilacetato o etilacetato, permite evitar la desactivación de las lipasas. Por ejemplo, con la enzima comercial Novozym 435, se han obtenido rendimientos a ésteres de 92% [155].

Por otra parte, para minimizar el efecto inhibitorio, pueden emplearse además solventes de reacción. Estos que ayudan a mantener la homogeneidad de la mezcla de reacción, reduciendo así los efectos de transferencia de masa e incrementando tanto la eficiencia de la reacción como el rendimiento a ésteres [156]. Una de las opciones más

elegidas es el t-butanol. Royon *et al.* estudiaron la transesterificación de aceite de semilla de algodón con metanol, eliminando la inhibición de la enzima *Candida antárctica* mediante la adición de t-butanol a la mezcla de reacción. Esto produjo además un rendimiento a ésteres del 97% [157].

La temperatura es una variable que afecta enormemente la actividad catalítica de la enzima. El valor óptimo es de 30°C a 40°C, dependiendo de la enzima y la técnica de inmovilización empleadas [59]. La cantidad de agua presente también se considera otro factor que influencia la estabilidad y actividad catalítica de la enzima. Una cierta cantidad es necesaria para mantener la actividad de la enzima en solventes orgánicos, ya que la lipasa actúa en la interfase entre la fase acuosa y la orgánica. No obstante, un exceso produce reacciones no deseadas, tales como la hidrólisis de los ésteres [158, 159]. El contenido de agua óptimo para una determinada reacción depende del tipo de enzima, las materias primas y el soporte empleado para la inmovilización, entre otras variables [149]. La enzima comercial *Novozym 435* no requiere una cantidad extra de agua para brindar buenos resultados de conversión [153, 155, 157].

La principal desventaja reside en los elevados precios de las enzimas [59]. Además, la velocidad de reacción es menor que la que se alcanza empleando catalizadores heterogéneos; y se requiere un control mucho más riguroso de las variables de reacción [77].

1.5 Objetivos

Dado este marco general, se considera que la catálisis heterogénea en la reacción de transesterificación de aceites vegetales es promisoria, dada las notorias ventajas que presenta en comparación a la catálisis homogénea. Entre ellas, la posibilidad de reutilización de los catalizadores, la facilidad para implementar procesos continuos, el hecho de que no se formen jabones y una purificación más sencilla del producto.

Así, el objetivo general de esta Tesis fue orientado hacia el desarrollo de catalizadores básicos heterogéneos, y el estudio de su comportamiento en la reacción de transesterificación de aceites vegetales, con miras a la producción de biodiesel de segunda generación.

1.6 Bibliografía

1. TBW. Biofuels: the promise and risks. The World Banck (2008)

2. M. Lam, K. Lee, A. Mohamed, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500-518

3. Thurmond W. BIODIESEL 2020: Global market survey, feedstock trends and market forecasts. Emerging Markets Online (2008). http://www.emergingmarkets.com/biodiesel/default.asp

4. MJ Hass, AJ McAloon, WC Yee, TA Foglia, *Bioresource Technology* 97, (2006) 671-8

5. MK Lam, KT Tan, KT Lee, AR Mohamed, *Renewable ans Sustainable Energy Rev* 13 (2009) 1456-64

6. S. Kent Hoekman, Amber Brocha, Curtis Robbinsa, Eric Cenicerosa, Mani Natarajanb, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 143– 169

7. A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, *Renewable Energy* 29 (2004) 727–742

8. F. Ma, M. Hanna. *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15

9. S. Singh, D. Singh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 200–216

10. Ziejewski M, Goettler H, Pratt GL. International congress and exposition. Detroit, MI; 24–28 February (1986)

11. M.Koh, T. Ghazi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2240–2251

12. Goering CE. Final report for project on effect of non petroleum fuels on durability of direct-injection diesel engines under contract 59-2171-1-6-057-0. Peoria IL:USDA, ARS; (1984).

13. J. Czerwinski. *Performance of D.I. Diesel engine with addition of ethanol and rapeseed oil*, SAE 940545, (1994)

14. ASTM (American Society for Testing and Materials) International D6751. *Standard test method for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels.* ASTM, West Conshohocken, PA. Report no. D6751-08. ASTM; (2008)

15. www.astm.org

16. ASTM (American Society for Testing and Materials) International D7467. *Stándars specification for diesel fuel oil, biodiesel blend (B6 to B20).* ASTM West Conshohocken, PA.

17. ASTM (American Society for Testing and Materials) International WK52154. *New specification for biodiesel or biodiesel, diesel blends with greater tan 20% biodiesel for use as a compression ignition fuel*. ASTM West Conshohocken, PA.

18. C. Carraretto, A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato, S. Tonon. *Energy* 29 (2004) 2195–2211

19. G. Knothe, L. Razon, *Progress in Energy and Combustion Science* 58 (2017) 36-59

20. G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl, editores. *The biodiesel handbook*. Urbana, IL 61802: AOCS Press (2005) 81-83

21. M. Lapuerta, O. Armas, J. Rodriguez Fernandez, *Prog Energy Comb Sci* 34 (2008) 198-223

22. S. Chincholkar, S. Srivastava, A. Rehman, S. Dixit, A. Lanjewar, *Asian J Exp Sci*, 19 (2005) 13-22

23. Cen (European Commitee for Standardization) EN 14214 *Automotive fuels – fatty acid metil esters (FAME) for diesel engines- requirements and test methods*. Brussels. Belgium; CEN

24. G. Knothe, Fuel Processing Technology 86 (2005) 1059– 1070

25. A. Refaat, *International Journal of Environmental Science and Technology* 6 (2009) 677-94

26. G Knothe, A. Matheaus, T. Ryan, *Fuel* 82 (2003) 971

27. Y. Zhang, J. Van Gerpen, *Soc Automot Eng*, [Spec Publ] SP, SP-1160, (1996) 1-15

28. Leung DYC, Wu X, Leung MKH. *Appl Energy* 87 (2010) 1083–95.

29. B. Moser, *Energy and Fuels* 22 (2008) 4301-6

30. R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay, R. Malhotra *Fuel* 86 (2007) 1365-71

31. Y. Liang, C. May, C. Foon, M. Ngan, C. Hock, Y. Basiron, *Fuel* 85 (2006) 867-70

32. ASTM (American Society for Testing and Materials) International D2500 *Standard test method for clud point of petroleum products*, ASTM, West Consshohocken, PA

33. ASTM (American Society for Testing and Materials) International D97 *Standard test method for pour point of petroleum products*, ASTM, West Consshohocken, PA

34. A. Serdari, E. Lois, S Stournas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 3543-8

35. S. Stournas, E. Lois, A. Serdari, *Journal of the American Oil Chemists Society* 72 (1995) 433-7

36. R. Dunn, M Bagby, *Journal of the American Oil Chemists Society* 72 (1995) 985-904

37. G. Knothe, R. Dunn, M. Bagby, *ACS Symp Ser* 666 (1997) 172-208

38. I. Lee, L. Jonhson, E. Hammond, *J Am Oil Chem Soc* 73 (1996) 631-6

39. R. Dunn, M. Shockley, M. Bagby, *SAE Tech Pap Ser 971682 (1997)*

40. I. Lee, L. Johnson, E. Hammond, *J Am Oil Chem Soc* 72 (1995) 1155-60

41. T.Issariyakul, A. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 446–471

42. M. Olutoye, B. Hameed. *Bioresource Technology,* 132 (2013) 103-108

43. A. Demirbas, *Energy and Combustion Science* 31 (2005) 466–487

44. A. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy 35* (2011) 3787-3809

45. Y. Sharma, B Singh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 1646–1651

46. S. Meneghetti, M. Meneghetti, T. Serra, D. Barbosa, C. Wolf, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 3746-3747

47. A. Srivastava, R. Prasad, *Renew and Sust Energy Rev.* 4 (2000) 111-133

48. D. da Costa Barbosa, T. Serra, S. Meneghetti, M. Meneghetti *Fuel* 89 (2010) 3791-3794

49. www.oilworld.de/statistics. (6/22/2015)

50. M. Conceicao, R. Candeia, H. Dantas, L. Soledade, V. Fernandez Jr., A Souza, *Energy Fuels* 19 (2005) 2185-8

51. M. Conceicao, R. Candeia, F. Silva, A. Bezerra, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 964–975

52. S. Karmee, A. Chadha, *Bioresource Technology* 96 (2005) 1425–1429

53. J. Enciner, J. Gonzalez, J. Rodriguez, A. Tajedor, *Energy Fuels*, 16 (2002) 443-50

54. M. Canakci, J. Van Gerpen, Trans ASAE, 42 (5) (1999) 1203-10

55. S. Zheng, M. Kates, M. Dubé, D. MacLean, *Biomass Bioenergy* 30 (2006) 267-72

56. M. Sánchez, F. Bergamin, E. Peña, M. Martínez, J. Aracil, *Fuel* 143 (2015) 183-188

57. W. Zhou, D. Boocock, *J Am Oil Chem Soc* 83(12) (2006) 1041-5

58. D. Boocock, S. Konar, V. Mao, H. Sidi, *Biomass Bioenergy* 11(1) (1996) 43-50

59. S. Stamenkovic´ , Ana V. Velic˘kovic´ , Vlada B. Veljkovic´, *Fuel* 90 (2011) 3141–3155

60. R. Sridharan, I. Mathai, *JJ Sci Ind Res* 22 (1974) 178-87

61. U. Avciata, M. Teker, *Chim Acta Turc,* 20 1992 181-6

62. E. Bikou, A Louloudi, N. Papayannakos, *Chem Eng Technol* 22 (1999) 70-5

63. H. Joshi, B. Moser, J. Toler, T. Walker, *Biomass and Bioenergy* 34 2010 14-20

64. C. Cheng, P. Che, B. Chen, W. Lee, C. Lin, J. Chang, *Applied Energy* 100 (2012) 3-9

65. M.Hajek, F. Skopal, A. Vávra, J. Kocik, *Journal of Cleaner Production* (2016) 1-6

66. D. Nimcevik, R. Puntigam, M. Worgetter, J. Gapes, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 275-280

67. M. Navas, J. Ruggera, M. Casella. Tranesterificación catalítica de aceite de ricino con butanol sobre óxidos soportados de Mg y/o Zn. IX *Congreso de Catálisis del Mercosur (2017)*

68. M. Kumar, K. Gayen, *Applied Energy*, 88 (2011) 1999-2012

69. P. Durre. *Biotechnol J* 2 (2007) 1525–34.

70. Qureshi N, Saha BC, Hector RE, Dien B, Hughes S, Liu S, *et al. Biomass Bioenergy* (2010) doi:10.1016/j.biombioe.2009.12.023.

71. Qureshi, Biomass Bioenergy, 2009 Qureshi N, Ezeji TC, Ebener J, Dien BS, Cotta MA, Blaschek H. *Bioresour Technol* 99 (2008) 5915–22.

72. Qureshi N, Saha BC, Dien B, Hector RE, Cotta MA. *Biomass Bioenergy* 34 (2010) 559–65.

73. Chauhan S. *Biomass Bioenergy* (2010) doi:10.1016/j.biombioe.2010.04.003:1-9.

74. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1638

75. F. Ma, L.D. Clements, M.A. Hanna, *Trans. ASAE* 41 (1998) 1261–1264

76. B. Wahlen, B. Barney, L. Seefeldt, *Energy & Fuels* 22 (2008) 4223-4228

77. L. Meher, D. Sagar, S. Naik. *Renew and Sust Energy Rev* 10 (2006) 248-6

78. P. Martins, V. Ito, C. Batistella, M. Maciel, *Sep Purif Technol* 48 (2006) 78-84

79. M. Borges, L. Diaz, *Renew and Sust Energy Rev* 16 (2012) 2839-2849

80. T. Issariyakul, M. Kulkarni, A. Dalai, N. Bakhshi, *Fuel Process Tech* 88 (2007) 429-436

81. H.L. Ngo, N.A. Zafiropoulos, T.A. Foglia, *Energy Fuels* 22 (2008) 626–634

82. M. Canakci, J. Gerpen, *Trans. ASAE* 44 (2001) 1429–1436

83. Kulkarni and Dalai. *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 2901-2913

84. I. Huerga, M. Zanuttini , M. Gross, C. Querini, *Energy Conversion and Management* 80 (2014) 1–9

85. B. Narendra, D.C. Drown, K. Roger, H. Dwight, U.S., 1995; G. Vicente, M. Martı´nez, J. Aracil, *Bioresour. Technol*. 92 (2004) 297–305

86. G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 297–305].

87. S.Yan, O. Salley, K. Simon Ng, *Applied Catalysis A: General* 353 (2009) 203–212

88. K. Ishihara, M. Nakayama, S. Ohara, H. Yamamoto, *Tetrahedron* 58 (2002) 8179–8188

89. F. Omota, A.C. Dimian, A. Bliek, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3175–3185

90. S.L. Yan, H.F. Lu, B. Liang, *Energy Fuels* 22 (2007) 646–651

91. D. Leung, Y. Guo, *Fuel Process Technol* 87 (2006) 883-90

92. T. Eevera, K. Rajendran, S. Saradha, *Renew Energy* 34 (2009) 762-5

93. Soriano Jr NU, Venditti R, Argyropoulos DS. *Fuel* 88 (2009) 560–5.

94. Miao X, Li R, Yao H. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 2680–4.

95. Chitra P, Venkatachalam P, Sampathrajan A. *Energy for Sustainable Development* 9 (2005) 13–8.

96. K. Georgogianni, A. Katsoulidis, P. Pomonis, G. Manos, M. Kontominas, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1016-22

97. H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (2001) 405-416

98. L. Liu. *J Am Oil Chem Soc* 71(11) (1994) 1179-87

99. Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue, S. Tang *J Mol Catal A: Chem*,252 (2006) 107-112

100. P. Felizardo, M. Neiva Correa, I. Raposo, J. Mendes, R. Berkemeier, J. Bordado. *Waste Manage* 26 (2006) 487-494

101. S. Semwal, A. Arora, R. Badoni, D. Tuli. *Bioresource Technology* 102 (2011) 2151-2161

102. A. Sarma, J Sarmah, L Barbora, P Kalita, S. Chatterjee, P Mahanta, *Recent Patent Eng* 2 (2008) 47-58

103. J. Lee, S. Saka, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7191-7200

104. A. Chouhan, A. Sarma, *Renew and Sust Energy Reviews* 15 (2011) 4378-4399

105. E. Lotero, Y. Liu, D. Lopez, K. Suwannakarn, D. Bruce, J. Goodwin Jr. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5353-5363

106. R. de Almeida, L. Noda, N Goncalves, S. Menghetti, M. Meneghetti, *App Catalysis A* 347 (2008) 100-5

107. M. Hara, *CheSusChem* 2 (2009) 129-135

108. C. Miao, Z. Gao, *Mater Chem Phys* 50 (1997) 15-9

109. H. Chen, B. Peng, *Front Chem Eng Chin* 1 (2007) 11-5

110. R. Gutierrez-Baez, J. Toledo-Antonio, M. Cortes-Jacome, P. Sebastian, A. Vazquez. *Langmuir* 20 (2004) 4265-71

111. S.Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata. *Catal Commun*, 5 (2004) 731-3

112. B. Peng, Q. Shu, J. Wang, G. Wang, D. Wang, M. Han, *Process Saf Environ Prot* 86 (2008) 441-7

113. A.Brito, M. Borges, N. Otero, *Energy Fuels*, 21 (2007) 3280-3

114. Y. Brito, V. Mello, C. Macedo, M. Meneghetti, P. Suarez, S. Meneghetti, *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 24-28

115. Q. Shu, B. Yang, H. Yuan, S. Quing, G. Zhu. *Catal Commun* 8 (2007) 2159-65

116. A. Kiss, A. Dimian, G. Rothenberg, *Adv Synth* Catal 348 (2006) 75-81

117. I. Mbaraka, S.Shanks, *J Am Oil Chem Soc* 83 (2006) 79-91

118. J. Melero, L. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, R. Sanchez-Vazquez. *Chem Eng* (2009) doi: 10.1016/j.cej.2009.12.037

119. W.Lou, M. Zong, Z. Duan, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8752-8

120. Kozhevnikov IV, Kloetstra KR, Sinnema A, Zandbergen HW,Van Bekkum H. *J Mol Catal A Chem* 114 (1996) 287-98.

121. S. Zhang, Y. Zu, Y. Fu, M. Luo, D. Zhang, T. Efferth *Bioresource Tech* 101 (2010) 931-6

122. F. Cao, Y. Chen, F. Zhai, J. Li, J. Wang, X. Wang *Biotechnol Bioenerg* 101 (2008) 93-100

123. X.Zhang, J. Li, Y. Cheng, J. Wang, L. Feng, X. Wang *Energy Fuels* 23 (2009) 4640-6

124. M. Zabeti, W. Wan Daud, M. Aroua, *Fuel Process Tech* 90 (2009) 770-7

125. M.Di serio, M. Ledda, M. Cozolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Sanctacesaria. *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 3009-14

126. N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop, K. Faungnawakij, *Bioresource Tech* 101 (2010) 3765-7

127. M.Granados, M. Poves, D. Alonso, R. Mariscal, F. Galisteo, R. Moreno-Tost, *Appl Cat B* 73 (2007) 317-326

128. A.D'Cruz, M. Kulkarni, L. Meher, A. Dalai, *J Am Oil Chem Soc* 84 (2007) 937-43

129. Libai Wen, Yun Wang, Donglian Lu, Shengyang Hu, Heyou Han, *Fuel* 89 (2010) 2267-71

130. J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, G. Martínez, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1530-6

131. Zhenzhong Wen, Xinhai Yu, Shan-Tung Tu, Jinyue Yan, Erik Dahlquis, *App Energy* 87 (2010) 743-8

132. Lee, Bennett, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 7887.

133. Benjapornkulaphong L, Ngamcharussrivichai C,Bunyakiat K, *Chem Eng J* 145 (2009) 468-74.

134. Boz N, Kara M. *Chem Eng Commun* 196 (2009) 80-92

135. Xie W, Li H. A. *J Mol Catal A Chem* 255 (2006) 1-9

136. Teng A, Gao L, Xiao G, Liu H. *Energy Fuels* 23 (2009) 4630-4.

137. Noiroj K, Intarapong P, Luengnaruemitchai A, Jai- *S Renew Energy* 34 (2009)1145-50.

138. Bota RM, Houthoofd K, Grobet PJ, Jacobs PA. *Catal Today* 152 (2010) 99-103

139. Arzamendi G, Campo I, Arguinarena E, Sanchez M,Montes M, Gandia M. *Chem TechnolBiotechnol* 83 (2008)862-70

140. Li E, Rudolph V. *Energy Fuels* 22 (2008) 145-9

141. Meher LC, Kulkarni MG, Dalai AK, Naik SN. *Eur J Lipid Sci Technol* 108 (2006) 389-97.

142. Chanatip Samart, Chaiyan Chaiya, Prasert Reubroycharoen, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1428-31

143. Feng Guo, Zhen-Gang Peng, Jian-Ying Dai, Zhi-Long Xiu, *Fuel Processing Tech* 91 (2010)322-8

144. Helwani Z, Othman MR, Aziz N, kim J, Fernando WJN. *Appl Catal A* 363 (2009) 1-10.

145. F. Cavani, F. Trifiro, Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991)

146. Federica Prinetto, Giovanna Ghiotti, Patrick Graffin, Didier Tichit, *Microporous Mesoporous Mater* 39 (2000) 229-47

147. Dossin TF, *Appl Cat B* 61 (2006) 35-45

148. K. Jegannathan, A. Sariah, P. Denis, C. Seng, R. Pogaku. *Crit Rev Biotechnol* 28 (2008) 253-64

149. T. Tan, J. Lu, K. Nie, L. Deng, F. Wang, *Biotechnol Adv.* 28 (2010) 628-34

150. S. Nassreddine, A. Karout, M. Christ, A. Pierre, *App Catal A: Gen*, 344 (2008) 70-7

151. N. Ognjakovic, S. Petrovic, D. Bezbradica, Z. Knezeivc-Jugovic. *Chem Ind.* 64 (2010) 1-8

152. J. Chen, W. Wu, *J Biosci Bioeng* 95 (2003) 466-9

153. Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, *J Am Oil Chem Soc* 76 (1999) 789-93

154. O. Bernardes, J. Bevilaqua, M. Leal, D. Freire, M. Langone, *Appl Biochem Biotechnol* (2007) 137-140, 105-14

155. W. Du, Y. Xu, D. Liu, J. Zeng, *J Mol Catal BEnzym* 30 (2004) 125-9

156. A. Ghaly, D. Dave, M. Brooks, s. Budge, *Am J Biochem Biotech,* 6 (2010) 54-76

157. D. Royon, M. Daz, G. Ellenrieder, S. Locatelli, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 648-53

158. J. Lu, Y. Chen, F. Wang, T. Tan, *J Mol Catal B Enzym* 56 (2009) 122-5

159. S. Shah, S. Harma, M. Gupta, *Energy fuels,* 18 (2004) 154-9



RIMERA PARTE

Transesterificación de aceite de soja empleando catalizadores alcalinos y alcalino-térreos



apítulo 2



reparación y



aracterización de



atalizadores

"Ve hacia toda la vida que existe,

con todo el valor que puedas reunir,

y toda la fe que logres invocar"

-Stephen King

ÍNDICE

2.1 Preparación de los catalizadores

2.2 Caracterización morfológica y textural

2.2.1 Espectroscopía de absorción atómica
2.2.2 Análisis de fisisorción de N_2
2.2.3 Termogravimetría de CO_2
2.2.4 Análisis de difracción de rayos X
2.2.5 Microscopía de barrido electrónico

2.3 Resumen y Conclusiones parciales

2.5 Bibliografía

En este capítulo se describirá el método empleado para preparar los catalizadores a base de metales alcalinos y alcalino-térreos. Asimismo, se describirá su caracterización fisicoquímica, textural y morfológica, exhibiéndose los resultados obtenidos mediantes diversas técnicas de caracterización.

2.1 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores heterogéneos soportados pueden prepararse mediante tres métodos convencionales: método sol-gel, impregnación o precipitación [1].

En el método sol-gel, inicialmente se prepara una solución o una dispersión coloidal a partir de un precursor. Luego se adiciona usualmente un ácido o una base para dar lugar a la condensación. La solución resultante se deja envejecer, para luego, mediante un proceso de secado, dar origen a un gel. Dicho gel consiste en su sistema polimérico, condensado químicamente.

El producto de un proceso sol-gel es secado y calcinado para su empleo, formando finalmente un sólido poroso. Esta técnica es ampliamente utilizada para la preparación de soportes.

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: en la primera se produce el contacto del soporte con la solución impregnante durante un cierto periodo de tiempo. Luego, una etapa de secado para remover el líquido restante que permanece en los poros, y finalmente una etapa de activación del catalizador mediante calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se desee preparar.

La técnica de impregnación posee dos variedades: seca (o a humedad incipiente) y húmeda. En la primera de ellas se emplea un volumen de solución impregnante muy pequeño, generalmente igual o apenas superior al volumen de soporte que será tratado, y el proceso ocurre mediante acción capilar. Por el contrario, en la impregnación húmeda, el volumen de los poros se satura con la solución empleada, y el proceso ocurre mediante difusión.

El proceso de precipitación consiste usualmente en la mezcla de dos o más soluciones o dispersiones. El precipitado formado debe ser lavado, filtrado y secado, y posteriormente suele requerir una calcinación para ser activado.

En todos los casos, el secado suele realizarse a temperaturas entre 50° y 200°C, y por encima de dicha temperatura, tiene lugar la calcinación. Si la activación requiere de una reducción, se utiliza normalmente una atmósfera de H_2.

Para la preparación de catalizadores heterogéneos a partir de hidróxidos de K, Na, Li, Ca y Ba soportados, se seleccionó el método de impregnación húmeda, ya reportados en bibliografía para la preparación de este tipo de catalizadores [2, 3] . Se empleó como soporte γ-Al_2O_3 de 60-100 mesh.

Se prepararon inicialmente los catalizadores de K, con un 5% y 10% en peso de K, y el resto se preparó de forma tal de poseer la misma relación molar de metal sobre soporte. Las masas pesadas se observan en la Tabla 2.1.

Inicialmente, la γ-Al_2O_3 comercial fue molida en una prensa hidráulica y luego en mortero de vidrio hasta un tamaño de 60-100 mesh, y luego calcinada durante 2h a 500°C para su posterior empleo.

Luego, se disolvió la cantidad necesaria del correspondiente hidróxido (suministrados por Anedra) en una suspensión acuosa de γ-Al_2O_3. La impregnación se llevó a cabo en un equipo rotavapor IKA a 60 rpm y una presión de 22 mmHg. La temperatura fue de 75° para los catalizadores de Na y K, de 50°C para los de Li, Ba y Ca. Finalmente, luego de la impregnación, se calcinaron a 250°C durante 3h. La Tabla 2.1 muestra además la fase activa obtenida luego de la calcinación, determinada, como se presentará más adelante, mediante la técnica de difracción de rayos X.

Tabla 2.1. Datos correspondientes a la preparación de los catalizadores

Nomenclatura	Masa de hidróxido pesada (g)	Masa de metal (g)	Moles de metal	Temp de impregnación (°C)	Fase Activa
K 5%	3,5893	2,4997	0,0641	75	KOH
K 10%	7,2190	5,0275	0,1289	75	K_2O
Na 5%	2,5644	1,4745	0,0641	75	NaOH
Na 10%	5,1288	2,9491	0,1282	75	Na_2O
Li 5%	1,5359	0,4452	0,0641	50	$LiAl_2(OH)_7.xH_2O$
Li 10%	3,0625	0,8878	0,1278	50	$LiAl_2(OH)_7.xH_2O$
Ca 5%	4,7490	2,5670	0,0641	50	$Ca(OH)_2$
Ca 10%	9,4997	5,1350	0,1284	50	$Ca(OH)_2$ y CaO
Ba 5%	10,9837	8,8040	0,0641	50	BaO_2
Ba 10%	21,9663	17,6071	0,1282	50	BaO_2

2.2 Caracterización morfológica y textural

Inicialmente, se corroboró el contenido metálico de dos de los catalizadores en representación de la serie, por medio de un análisis de absorción atómica. Luego, para obtener las características texturales y morfológicas de las muestras, se emplearon distintas técnicas de caracterización: fisisorción de N_2, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de adsorción de CO_2. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas empleadas

2.2.1 Espectroscopía de absorción atómica

Para conocer el contenido real de los metales que quedaron depositados en los catalizadores se analizó su contenido metálico mediándote espectroscopía de absorción atómica, empleando un equipo Perkin Elmer A Analyst 100. En particular, esta técnica fue aplicada a las muestras de Na y K; el método de cuantificación utilizado fue estándar externo, empleándose NaOH y KCl como patrones, respectivamente.

Se preparó inicialmente una solución madre de 200 ppm del metal correspondiente, y luego sucesivas diluciones de distintas concentraciones para construir la curva de calibración, utilizando en todos los casos agua deionizada. Para el análisis, se pesaron 100 mg de cada muestra, que fueron disgregadas con 15 ml de HCl 1:1. Se empleó agua deionizada como blanco.

Para evaluar si el método de preparación brindó los resultados esperados y permitió la correcta impregnación de los metales (en su forma óxido u hidróxido), se evaluaron cuatro catalizadores (K5%, K10%, Na5% y Na10%), representando las series. Además, se le realizó el análisis al catalizador de K10% ya empleado en la reacción de transesterificación, para estudiar su lixiviación, es decir, la pérdida de carga metálica durante su empleo en la reacción.

La curva de calibración obtenida para el K se presenta tanto en la tabla 2.2 como en la Figura 2.1. Los patrones fueron preparados a partir de una solución madre de KCl.

Tabla 2.2. Curva de calibración empleada para el análisis de K

Concentración (ppm)	Señal
0	0
2	20
4	41
6	60
10	100

Para el catalizador K5% se obtuvo una señal de 49, correspondiente a una concentración de 4,9 ppm, de acuerdo a la curva de calibración; y, teniendo en cuenta las diluciones efectuadas, corresponde a su vez a una carga de 4,9% de metal en el catalizador.

Para el catalizador K10% fresco se obtuvo una señal de 50, que corresponde a una concentración de 5,0 ppm dada la curva de calibración, y, a su vez corresponde a una carga de 10% de metal en el catalizador.

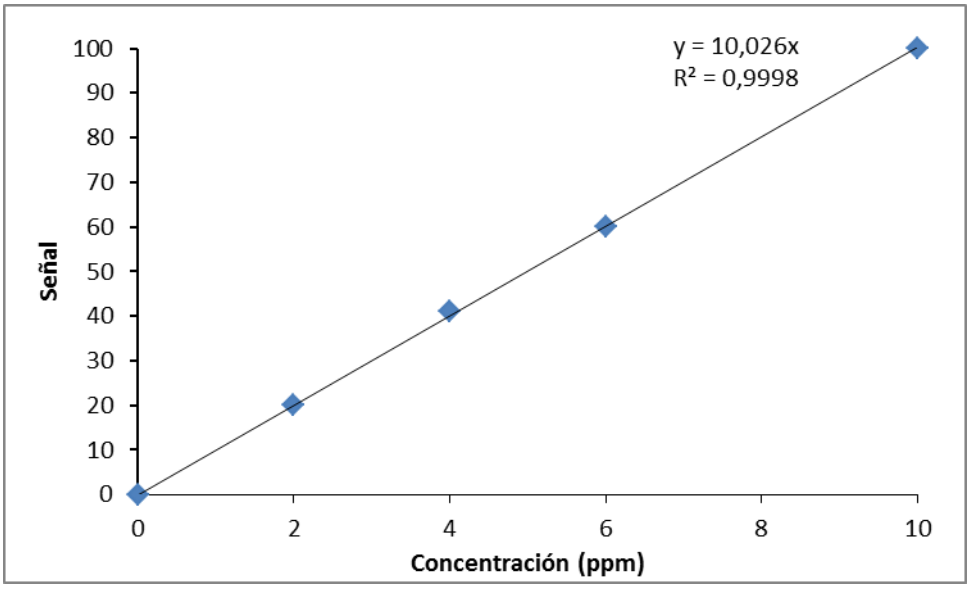


Figura 2.1. Curva de calibración empleada para el análisis de K

Por otra parte, el catalizador K10% ya empleado en la reacción de transesterificación, presentó una señal de 27. De acuerdo a la curva de calibración, corresponde a 2,7 ppm; y, finalmente, a un porcentaje de 5,4% de metal en el catalizador.

Esto indica que al aplicar el catalizador en la reacción se produce una lixiviación o "*leaching*" del metal. La lixiviación del metal tiene un consecuente decrecimiento en su basicidad y en la fuerza básica de los sitios. [4]

La Tabla 2.3 y la Figura 2.2 presentan la curva de calibración construida para el Na, empleando NaOH como estándar externo.

Tabla 2.3. Curva de calibración empleada en el análisis de Na

Concentración (ppm)	Señal
0	1
2	10
4	20
6	34
10	51
20	100

Al realizar el análisis para el catalizador Na5%, se obtuvo una señal de 22, correspondiente a una concentración de 4,3 ppm según la curva de calibración. Teniendo en cuenta las diluciones efectuadas, el resultado final arroja una carga metálica de 4,3% en el catalizador.

El catalizador Na10% presentó una señal de 24, correspondiente a 4,7 ppm. De acuerdo a la dilución efectuada, corresponde a 9,5% de metal en el catalizador.

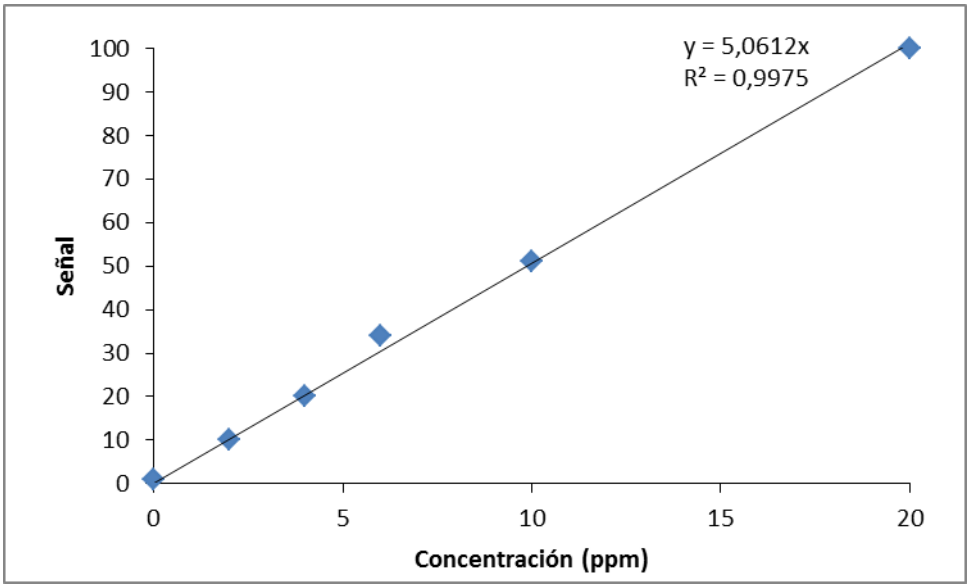


Figura 2.2. Curva de calibración empleada para el análisis de Na

El análisis realizado permite concluir que el método de impregnación en rotavapor fue eficiente para soportar los metales sobre la γ-Al_2O_3, ya que las concentraciones experimentales obtenidas son muy similares a las teóricas (5% y 10%, según la serie).

2.2.2 Análisis de fisisorción de N_2

Las características superficiales de las muestras y la forma de las isotermas de adsorción se determinaron por fisisorción de N_2 a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las propiedades texturales fueron no solo determinadas para las series de 10% y 5% de catalizadores frescos, sino también para el catalizador K10% luego de su empleo en la reacción de transesterificación.

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinadas mediante fisisorción de N_2, empleando el método de Brunauer-Emmett-Teller. Los resultados se presentan en la Tabla 2.4.

Como primer análisis, se observa que en todos los casos, la superficie específica disminuye con respecto a la γ-Al_2O_3 pura; esta diferencia se hace más notoria para los catalizadores de metales alcalinos que para los alcalino-térreos. En todos los casos, los catalizadores de proporción 10% poseen menor superficie específica en comparación a los de proporción 5%. Noiroj *et al.* han reportado catalizadores de KOH soportados en Al_2O_3, donde se observa idéntico efecto: al incrementar la cantidad de KOH soportada, la superficie específica disminuye [2]. Los valores de superficie específica obtenidos sugieren una cierta penetración de los hidróxidos en las capas superficiales de la γ-Al_2O_3, ya que la disminución de área es mayor que la que surgiría de un simple cubrimiento superficial de dichos hidróxidos.

Tabla 2.4. Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{poro} (cm^3g^{-1})	D_{poro} (Å)
K 5%	190	0,40	84
K 10%	169	0,30	71
K 10% usado	31	0,14	174
Na 5%	212	0,42	79
Na 10%	161	0,36	90
Li 5%	225	0,43	77
Li 10%	195	0,41	84
Ca 5%	205	0,39	76
Ca 10%	182	0,37	80
Ba 5%	200	0,36	72
Ba 10%	172	0,30	69
γ-Al_2O_3	252	0,36	58

Ambos catalizadores de Li presentan los mayores valores de superficie dentro de cada serie (10% y 5%); esto se debe a que el Li es el más fundente entre todos los metales trabajados, lo que le brinda mayor capacidad para interpenetrar la red de la γ-Al_2O_3 [5]. Estos catalizadores además exhiben los volúmenes de poro más grandes entre todas las muestras.

Por otra parte, los volúmenes de poro aumentan en forma general con respecto a la γ-Al_2O_3 pura, exceptuando los catalizadores K10% y Ba10%; estos sólidos son muy similares entre si texturalmente, si observamos los valores de superficie y volumen y diámetro de poro. Los volúmenes siempre son menores para los catalizadores de la serie 10% en comparación con lo de 5%.

Los valores de diámetro de poro aumentan en todos los casos con respecto a la γ-Al_2O_3 pura. En este caso no es posible definir una tendencia entre las series de 5% y 10%, ya que el diámetro aumenta al incrementarse la proporción de metal para los catalizadores de Na, Li y Ca, pero disminuye para las muestras de K y Ba. Nuevamente, observamos que los catalizadores de K y Ba comparten ciertas características texturales.

En el caso del catalizador de K10% ya empleado en la reacción de transesterificación, se observa que el valor de superficie específica desciende abruptamente, al igual que el volumen de poro. El tamaño de poro, por su parte, aumenta muy notoriamente, a más del doble de Å que en el catalizador fresco. Es evidente que la superficie de este sólido ha cambiado drásticamente, dando origen a poros más pequeños pero de contorno más ancho.

En la Figura 2.3 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para los distintos catalizadores dentro de la serie de proporción 5%. Las isotermas son muy similares entre sí, todas ellas tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos, donde el punto B se encuentra a muy pequeños valores de presión relativa.

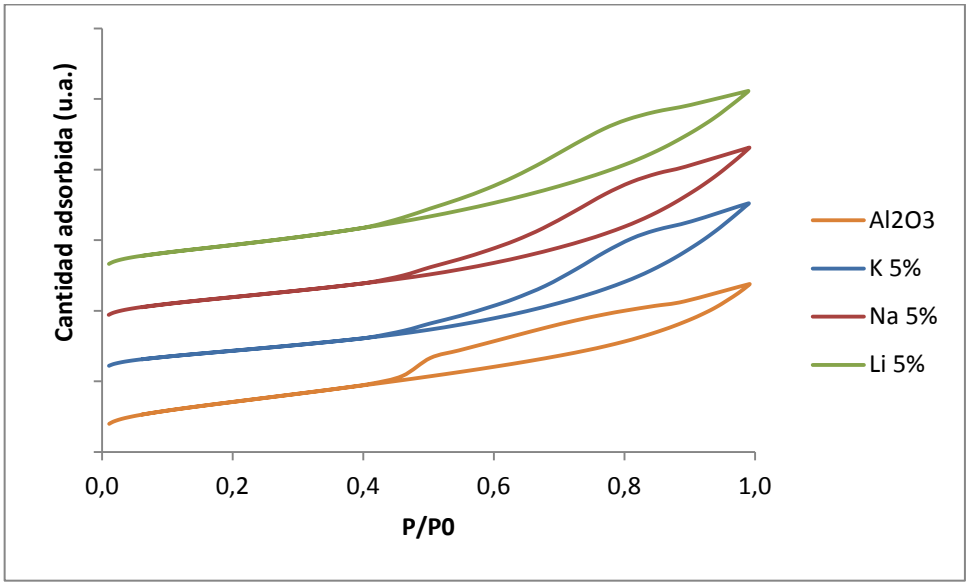


Figura 2.3 Isotermas de adsorción para la serie de catalizadores al 5%

En la Figura 2.4 se observan las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para los catalizadores pertenecientes a la serie de proporción 10%. Las mismas son similares a las obtenidas para la serie de proporción 5%, y muy parecidas incluso dentro de esta serie. Todas las isotermas obtenidas son de tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

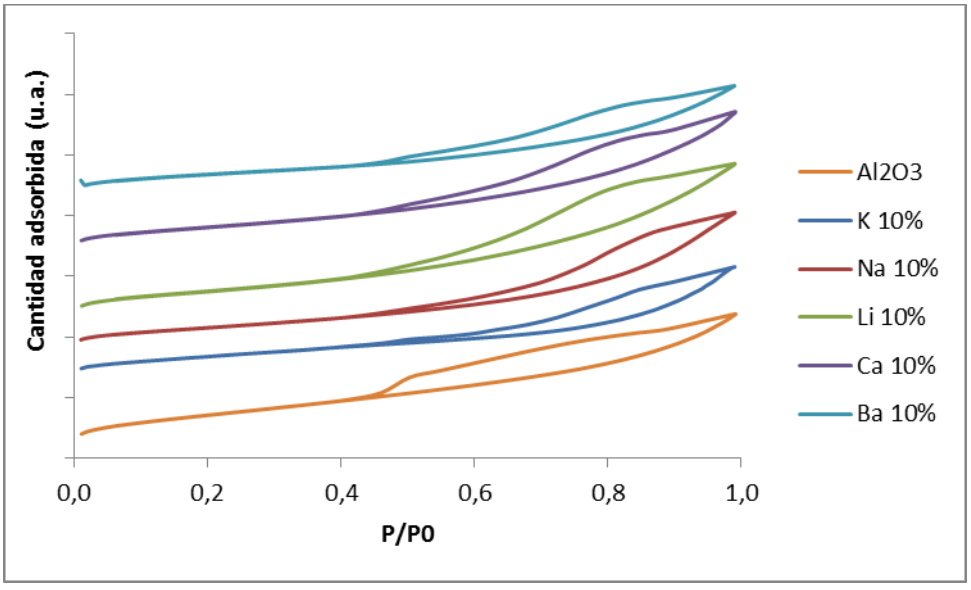


Figura 2.4 Isotermas de adsorción para la serie de catalizadores al 10%

Es notorio que, en ambas series de catalizadores, las isotermas no se ven muy similares a la isoterma obtenida para el soporte puro. El soporte γ-Al_2O_3 presenta una histéresis marcada, y las dos ramas presentan una unión menos suave que en los catalizadores conteniendo metales. Esto se produce cuando la desorción ocurre en macroporos que no están completamente llenos.

2.2.3 Termogravimetría de CO_2

Para estimar la basicidad de los catalizadores se realizaron ensayos de adsorción de CO_2 empleando un equipo Shimadzu TGA-50. Las muestras se trataron previamente con una rampa temperatura de 20°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 120°C en un flujo de He de 50 ml min^{-1}. Una vez alcanzada la temperatura, la muestra se enfrió a 75°C y se introdujo el CO_2 (50% v/v) a una velocidad de 50 ml min^{-1} durante 15 min.

En la Figura 2.5 se presentan las curvas de adsorción de CO_2 obtenidas para los catalizadores al 10%, la Figura 2.6 por otra parte permite comparar los máximos de adsorción entre todos ellos.

En líneas generales, se observa que la capacidad de adsorción es mayor para los catalizadores alcalinos, que para los alcalino-térreos. Si bien se alcanza el equilibrio rápidamente en todos los casos, esto no implica necesariamente una gran capacidad de adsorción, que por ende depende de la estructura y las propiedades de cada catalizador.

De ambos gráficos se extrae que el catalizador K10% presenta el mayor porcentaje de adsorción de CO_2. Si consideramos que los mg de CO_2 adsorbido pueden correlacionarse con los sitios básicos activos presentes en la superficie del catalizador; es posible inferir que el catalizador K10% posee la mayor densidad de sitios básicos dentro de la serie, dada la interacción del CO_2 con ellos. Los sitios básicos presentes en los catalizadores alcalinos y alcalino-térreos se deben a la presencia del par iónico M^{+}-O^{-} o M^{2+}-O^{-} respectivamente. Varios aniones O^{-} de bajo número de coordinación rodeando el metal se consideran como responsables de la basicidad [6].

Esto convertiría entonces al catalizador K10% en el catalizador más activo en la transesterificación de aceite de soja con un alcohol como metanol, dado que esta ocurre es sitios básicos superficiales [7].

Los catalizadores con menor porcentaje de adsorción de CO_2, y por ende, menor actividad esperable en la reacción de transesterificación, son los de Ca y Ba.

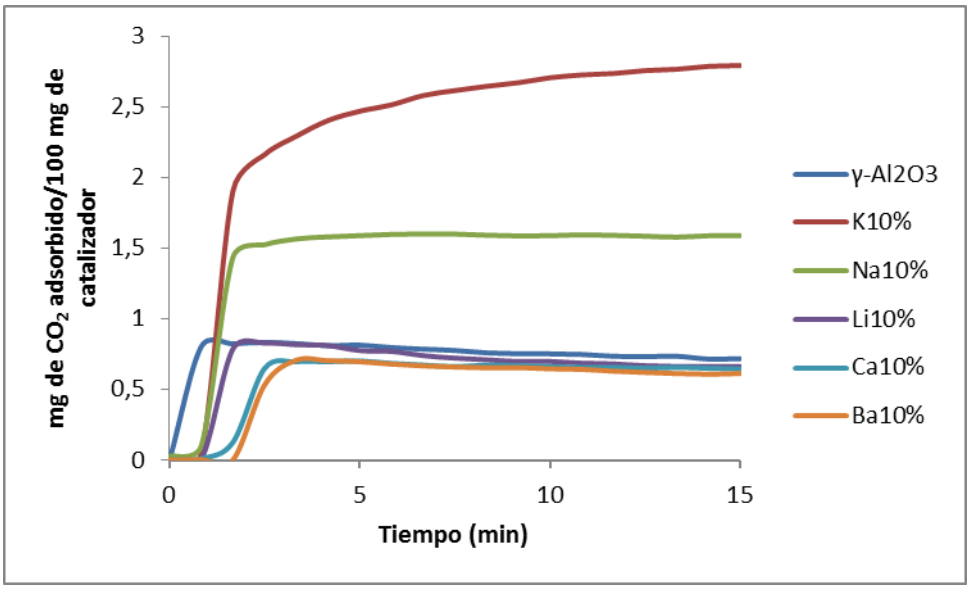


Figura 2.5 Curvas de adsorción de CO_2 para la serie de catalizadores al 10%

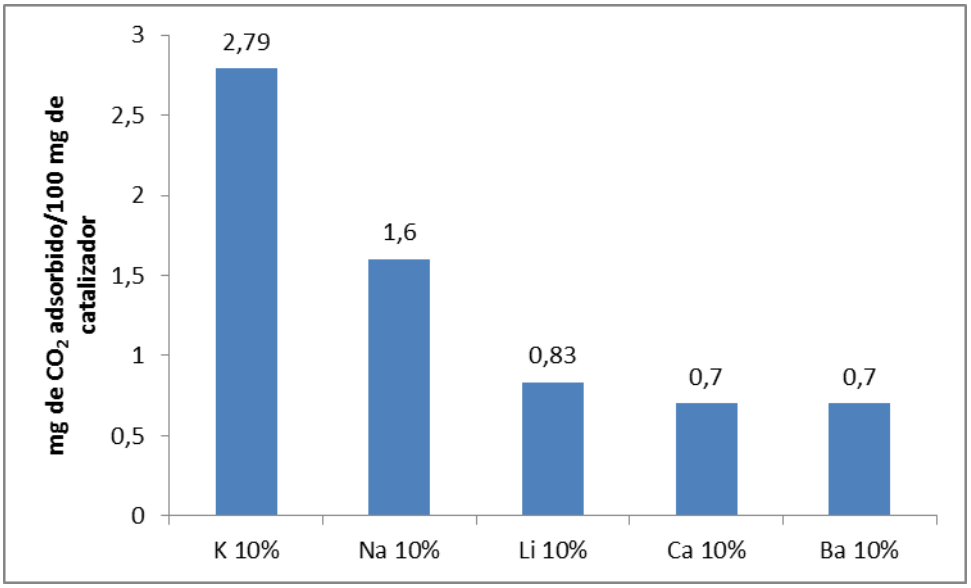


Figura 2.6. Máxima adsorción de CO_2 para la serie de catalizadores al 10%

2.2.4 Análisis de difracción de rayos X

Se corroboraron las fases cristalinas presentes en los catalizadores mediante difracción de rayos X (XRD), usando radiación Kα de Cu (λ=0,154 nm) y un difractómetro Phillips PW 1390. El escaneo se realizó de 5° a 75°, y luego los difractogramas obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS (*Joint Comitee of Powder Difraction Standars*).

Es importante destacar que tanto para los catalizadores de proporción 5% como para las de 10%, se observan los picos anchos pertenecientes al soporte γ-Al_2O_3, ubicados en 37.6°, 45.8° y 66.8° (Tarjeta JCPDS nº 29-1480)

En la Figura 2.7 pueden observarse los difractogramas obtenidos para los catalizadores K5% y K10%. El patrón de difracción correspondiente al K5% es muy similar al del soporte puro, sin picos identificables de fases cristalinas, exceptuando los picos de la γ-Al_2O_3. Evidentemente, el catalizador K5% no posee una cristalinidad definida, posiblemente por la pequeña cantidad de K que se ha añadido [2].

El difractograma correspondiente al K10% presenta un pico en 28.4°, correspondiente a la fase K_2O (Tarjeta nº 27-0431), y otro en 44.3°, correspondiente a la fase KOH (Tarjeta nº 15-0890). El pico alrededor de 18° no ha podido ser asignado a una fase cristalina en particular.

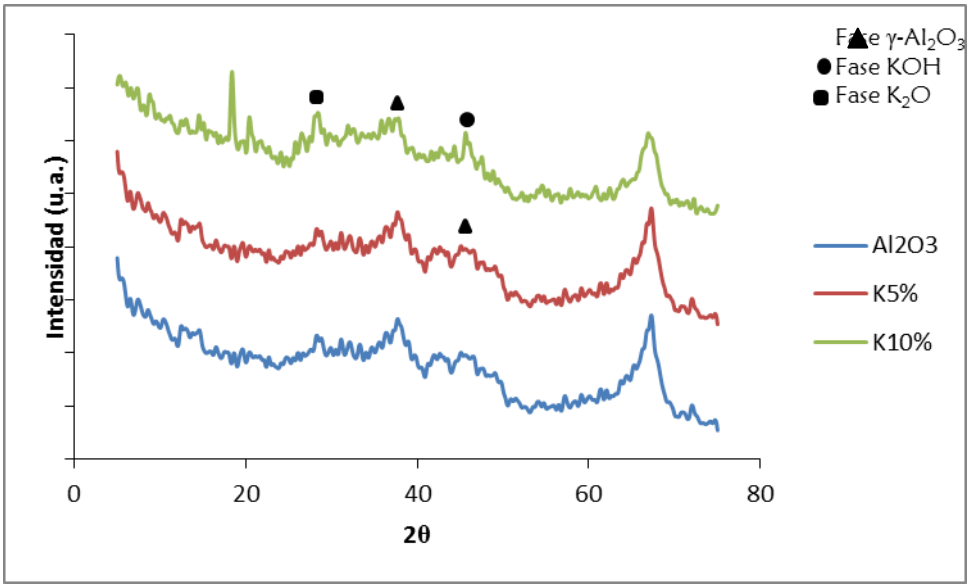


Figura 2.7. Difractogramas obtenidos para los catalizadores K5% y K10%

En la Figura 2.8 se observan los difractrogramas obtenidos para los catalizadores Na5% y Na10%. Es posible observar en ambos casos dos picos agudos ubicados en 18.3° y 20.3°. El primero de ellos pertenece a la fase cristalina NaOH (Tarjeta nº 01-1173). En el Na10% se observa además un pequeño pico a 45.4°, asociado a la fase cristalina Na_2O (Tarjeta nº 23-0528).

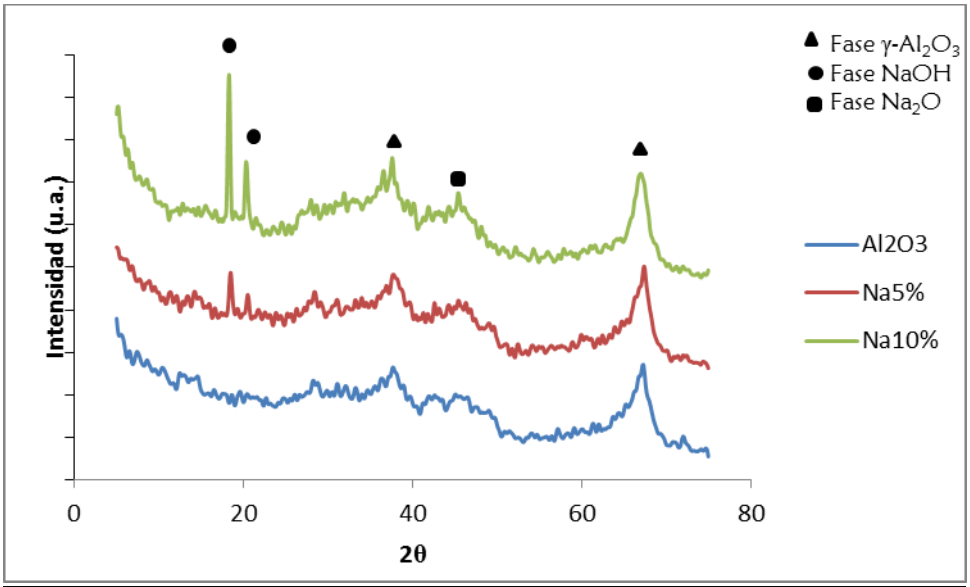


Figura 2.8. Difractogramas obtenidos para los catalizadores Na5% y Na10%

Los difractogramas obtenidos para los catalizadores Li5% y Li10% se presentan en la Figura 2.9. En ambos catalizadores se detectan picos a 11.8° y 23.5°, que pueden ser asignados a la fase $LiAl_2(OH)_7.x\ H_2O$ (Tarjeta 31-0704). En el catalizador Li10% incluso se suma un nuevo pico agudo, a 45.4°, también perteneciente a la fase aluminato. Es evidente que el Li ha logrado interpenetrar la red de la γ-Al_2O_3 dando origen a una fase

compuesta y no un óxido u hidróxido como se observó en los casos anteriores [8]. Alsharifi *et al.* observan resultados similares al soportar distintas cantidades de Li en TiO_2 como soporte [5].Dai *et al.* observan también fases compuestas empleando Al_2O_3 [8].

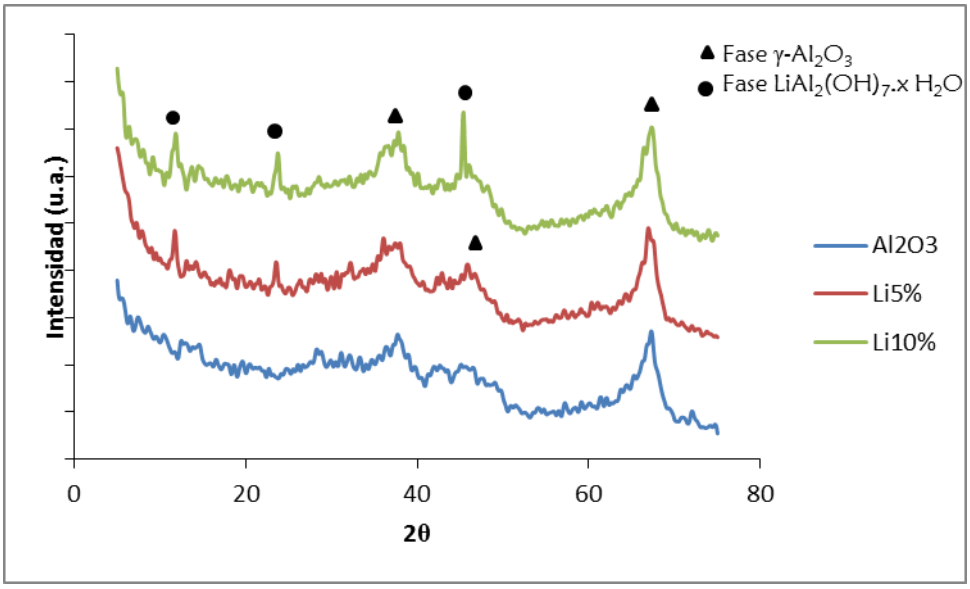


Figura 2.9. Difractogramas obtenidos para los catalizadores Li5% y Li10%

En la Figura 2.10 se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores Ca5% y Ca10%. En el Ca5% se detecta un pico a 34.2°, correspondiente a la fase cristalina $Ca(OH)_2$ (Tarjeta nº 44-1481). En el Ca10%, aparecen picos alrededor de 18° y 34° perteneciente también a la fase cristalina $Ca(OH)_2$.

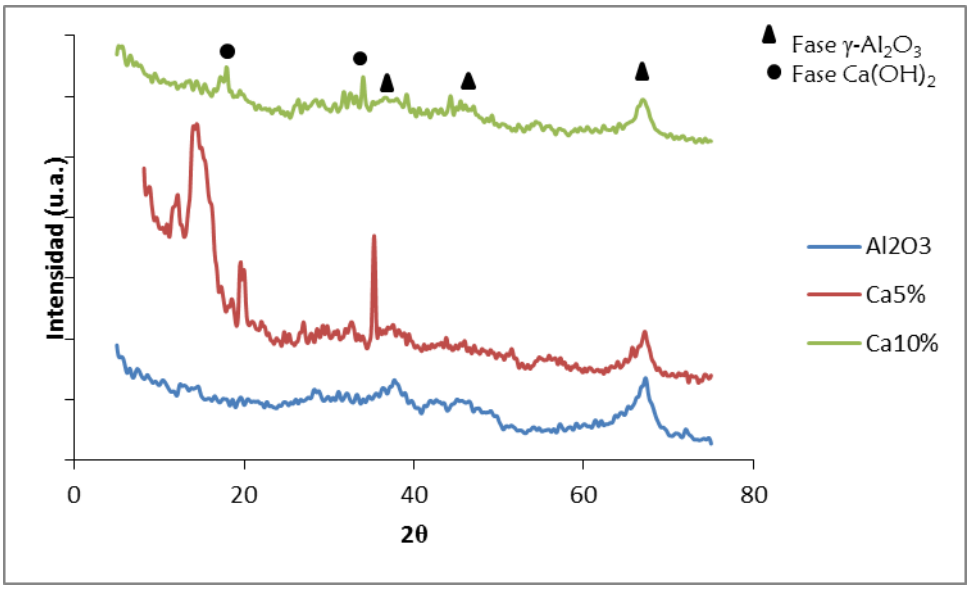


Figura 2.10. Difractogramas obtenidos para los catalizadores Ca5% y Ca10%

Finalmente, en la Figura 2.11 se encuentran los difractogramas obtenidos para los catalizadores Ba5% y Ba10%. En ambos difractogramas es posible hallar los mismos picos, a 23.9°, 34°, 41.9°, 46.8°, todos ellos pertenecientes a la fase cristalina BaO_2

(Tarjeta nº 07-0233). Este es el único caso donde se observa la misma fase cristalina presente en los dos catalizadores de distintas proporciones. Es notorio además que no se ha encontrado, como en los catalizadores previamente analizados, una fase hidróxido u óxido, sino que se encontró la fase peróxido como la predominante. Esto puede deberse a la temperatura de calcinación empleada, que no es suficiente como para generar la fase óxido.

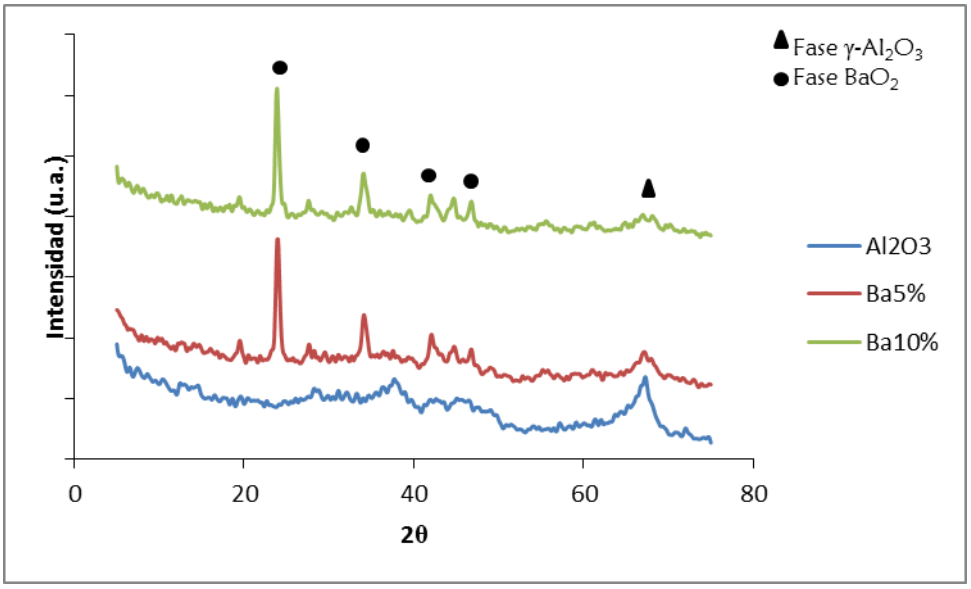


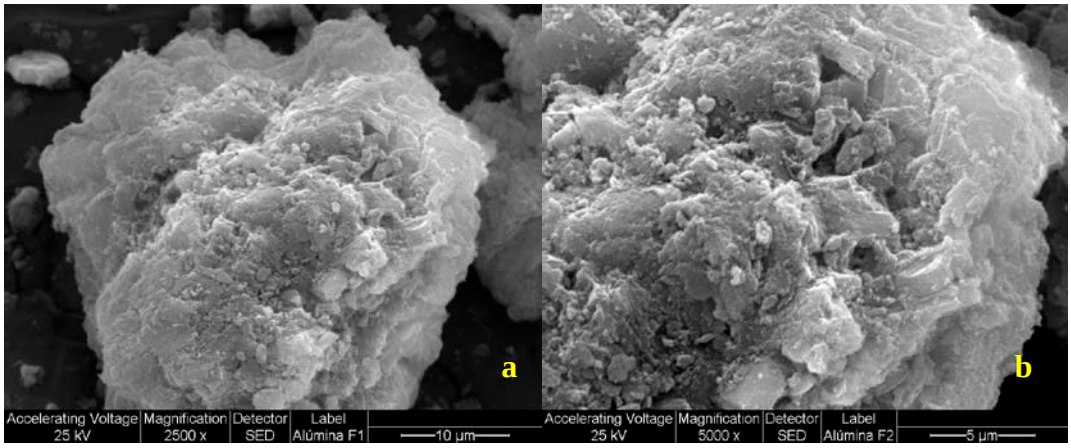
Figura 2.11. Difractogramas obtenidos para los catalizadores Ba5% y Ba10%

2.2.5 Microscopía de barrido electrónico

La morfología fue determinada por microscopía de barrido electrónico (SEM), empleando un microscopio Phillips SEM 505.

En las Figuras 2.10 a 2.15 se muestran las micrografías obtenidas para el soporte γ-Al_2O_3 y los distintos catalizadores de ambas series.

El soporte γ-Al_2O_3 (Figura 2.12 a y b) presenta una superficie sumamente porosa, una característica que en este caso fue buscada al elegir el sólido sobre el que se soportarían los metales. Una superficie porosa permite mayor cantidad de sitios superficiales accesibles para que ocurra la reacción de transesterificación.



Figuras 2.12 a y b. Micrografías obtenidas para el soporte γ-Al_2O_3, a 2500X y 5000X

Morfológicamente, los catalizadores de K son muy similares entre sí, ambas superficies son muy rugosas y presentan gran cantidad de poros. No se observan distintas fases separadas ni grandes aglomeraciones de partículas que se destaquen (Figuras 2.13 y 2.14). Además, no se distinguen partículas con una elevada cristalinidad, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, donde no se observaron picos definidos para las fases KOH y K_2O.

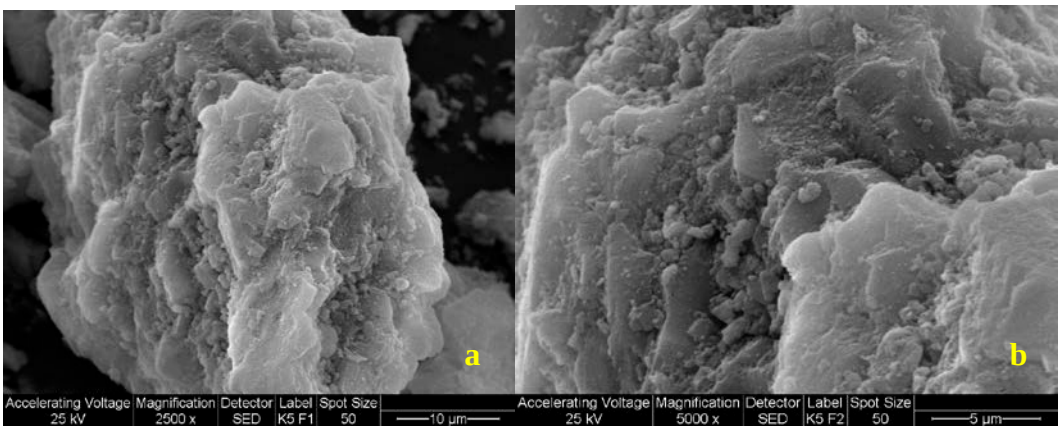


Figura 2.13 a y b. Micrografías obtenidas para catalizador K5%, a 2500X y 5000X

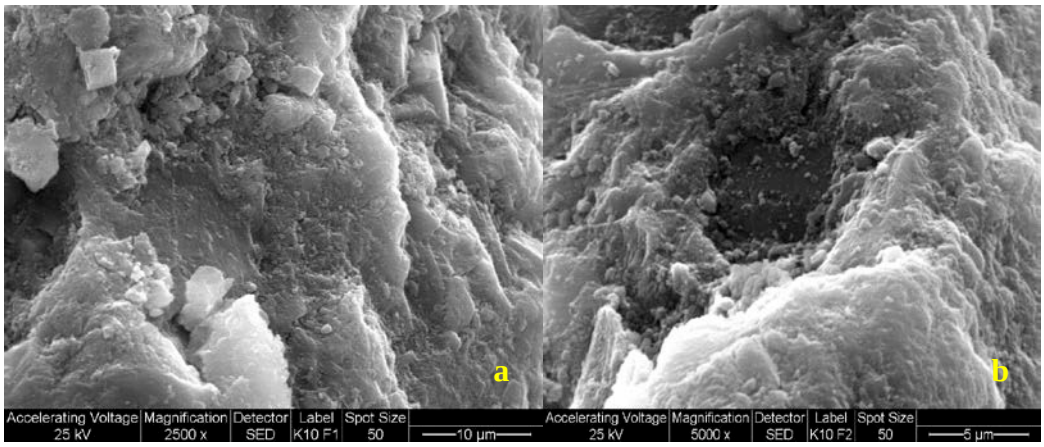


Figura 2.14 a y b. Micrografías obtenidas para catalizador K10%, a 2500X y 5000X

Los catalizadores de Na, cuyas micrografías pueden observarse en las Figuras 2.15 y 2.16, presentan superficies un tanto menos porosas que los de K. Se observan partículas más grandes con caras lisas e incluso borden más afinados. El catalizador Na10% incluso presenta una mayor cristalinidad que el Na5%; asimismo, su patrón de difracción presentó picos más afinados y fácilmente detectables en comparación con el catalizador Na5%

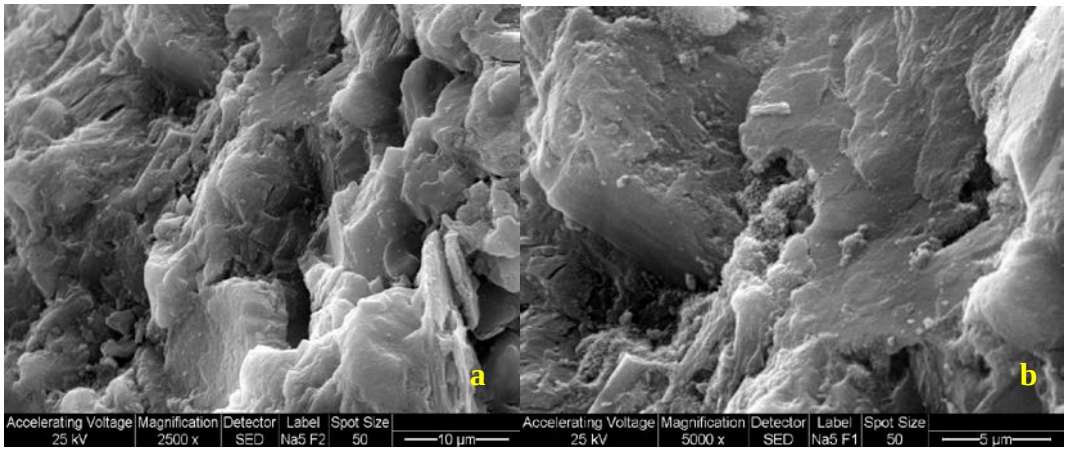


Figura 2.15 a y b. Micrografías obtenidas para catalizador Na5%, a 2500X y 5000X

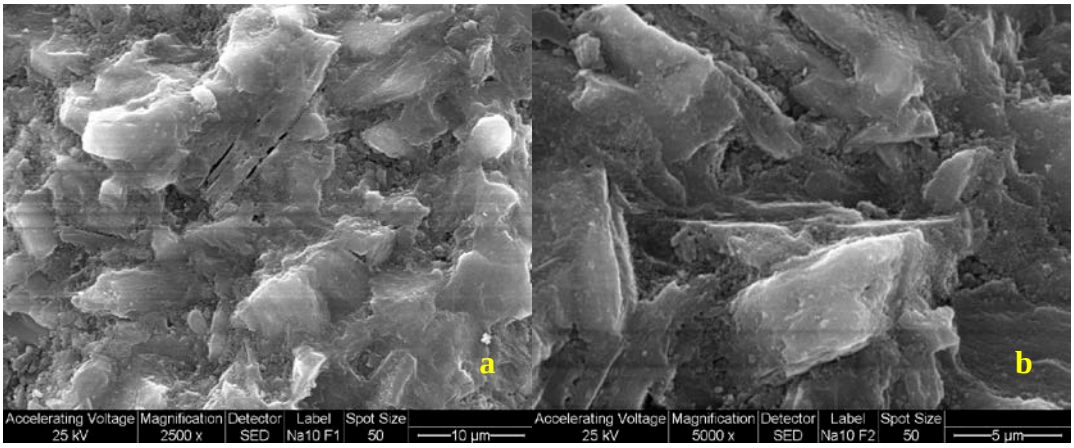


Figura 2.16 a y b. Micrografías obtenidas para catalizador Na10%, a 2500X y 5000X

Los catalizadores de Li presentan superficies rugosas, lo cual es concordante con el alto valor de superficie específica hallado previamente. En particular, el catalizador Li5% (Figura 2.17) presenta pequeñas partículas delgadas en forma de láminas. Se observan algunos bordes y aglomeraciones de partículas con sectores menos rugosos.

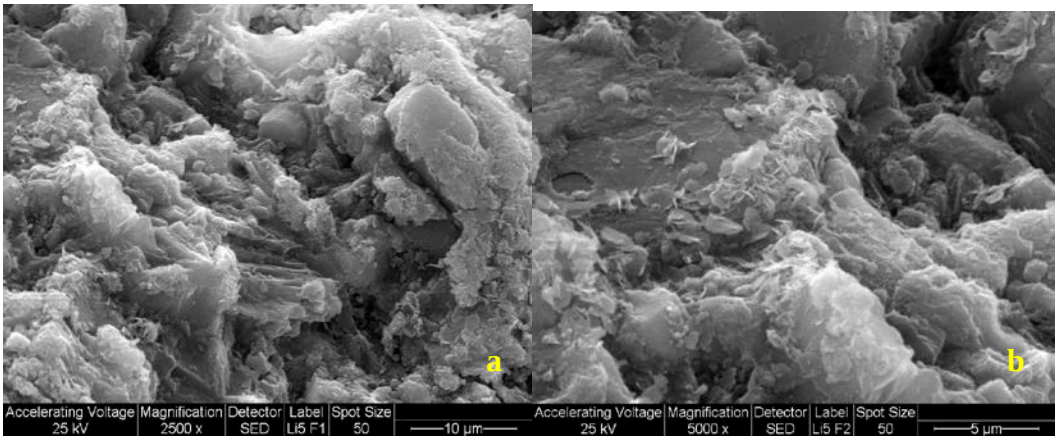


Figura 2.17 a y b. Micrografías obtenidas para catalizador Li5%, a 2500X y 5000X

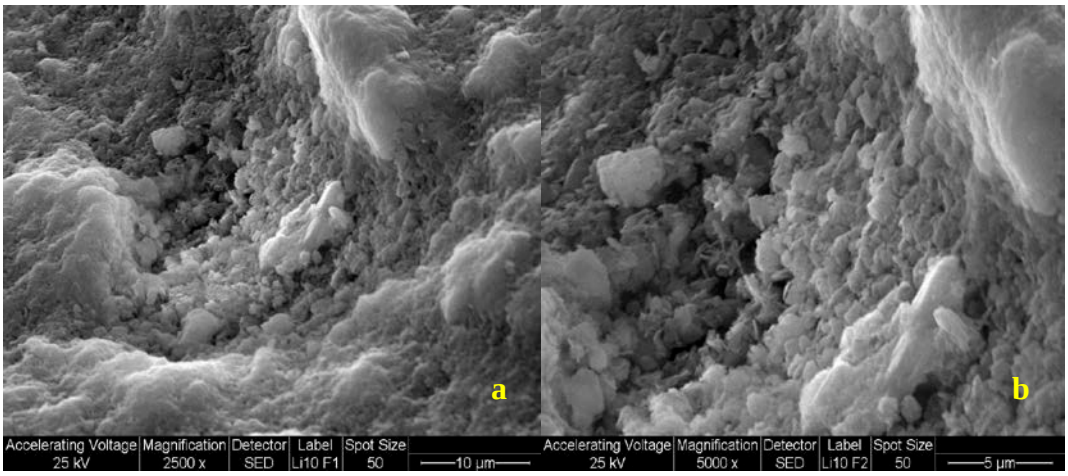


Figura 2.18 a y b. Micrografías obtenidas para catalizador Li10%, a 2500X) y 5000X

Se observa que al incrementar la cantidad de Li agregada, las partículas parecen formar agregados más densos, tal como se reporta en bibliografía con TiO_2 como soporte [5]. Esto está vinculado a su capacidad fundente, y concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, donde se observó que el Li interprenetra la red de la γ-Al_2O_3.

Los catalizadores de Ca (Figuras 2.19 y 2.20) muestran una textura totalmente distinta a la de los catalizadores previamente analizados. En este caso, la superficie expuesta es mucho más lisa, principalmente en el catalizador Ca5%. Por otra parte, en el catalizador Ca10%, se observan bloques formados por partículas aglomeradas, como se evidencia en la Figura 2.20b

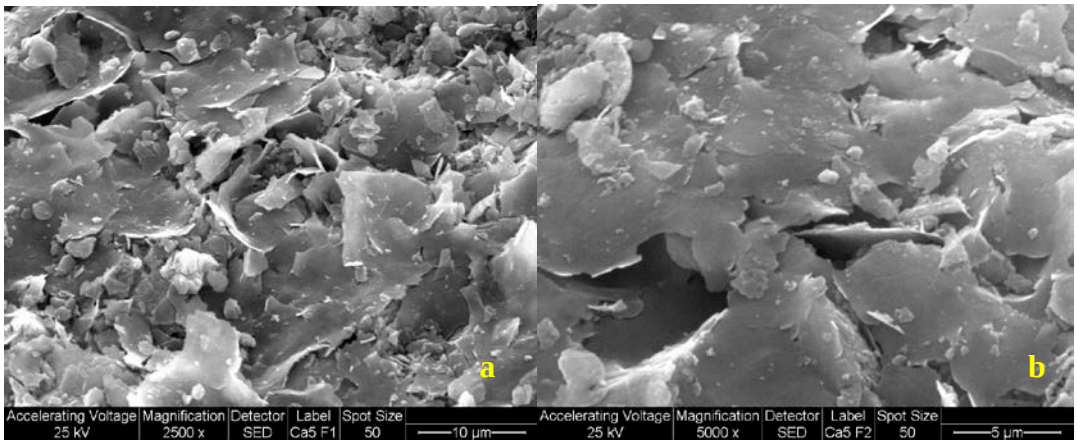


Figura 2.19 a y b. Micrografías obtenidas para catalizador Ca5%, a 2500X y 5000X

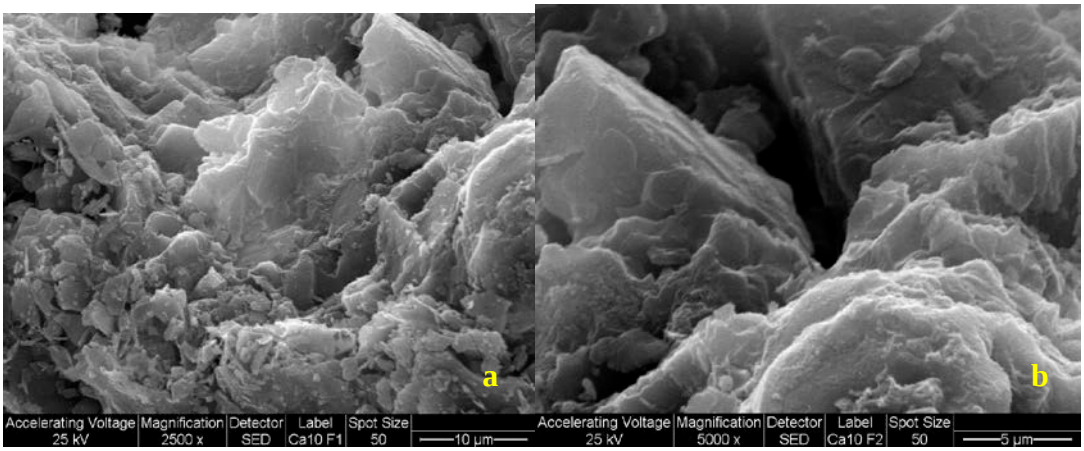


Figura 2.20. Micrografías obtenidas para catalizador Ca10%, a 2500X y 5000X

Finalmente, los catalizadores de Ba (Figuras 2.21 y 2.22) presentan, como en el caso del Ca, superficie con pocos poros y grandes partículas aglomeradas. En la figura 21 b se observa claramente que las partículas formadas en este caso son mucho mayores a las del resto de los catalizadores preparados.

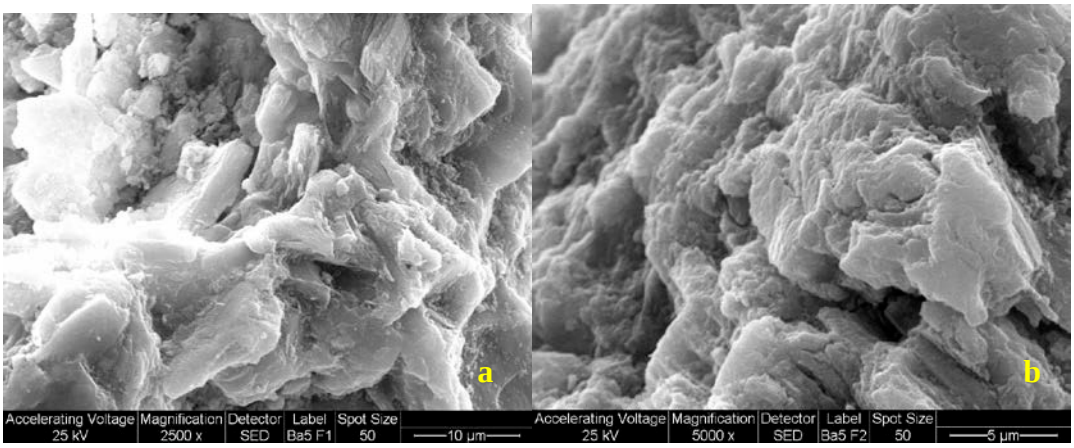


Figura 2.21. Micrografías obtenidas para catalizador Ba5%, a 2500X y 5000X

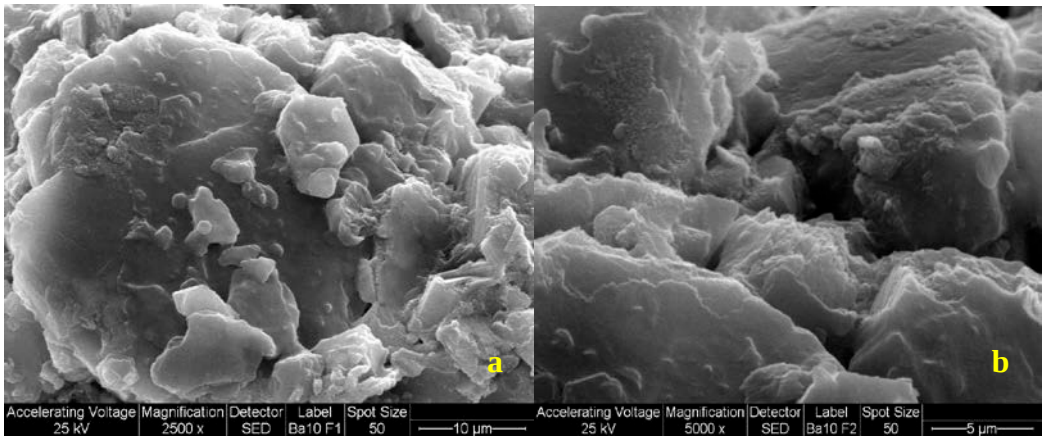


Figura 2.22. Micrografías obtenidas para catalizador Ba10%, a 2500X y 5000X

Es importante destacar que, exceptuando el K, los catalizadores Ca5% y Ba5% presentan los menores valores de superficie específica dentro de la serie, y en líneas generales, menores volúmenes de poro, lo que concuerda con estas superficies menos porosas que se observan en las micrografías. Recordemos que dichos catalizadores presentaron la menor capacidad de adsorción de CO_2, evidentemente por poseer una menor cantidad de poros y sitios básicos expuestos a la interacción con el CO_2.

2.3 Resumen y Conclusiones parciales

Los objetivos de este trabajo se centraron inicialmente en preparar una serie de catalizadores, basados en óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, para su posterior aplicación en la reacción de transesterificación de aceite vegetales.

El método de impregnación húmeda permitió la preparación exitosa de dos series de catalizadores, empleando los correspondientes hidróxidos como precursores. Analizando mediante espectroscopía de absorción atómica se verificó que el método de preparación elegido fue apropiado y permitió impregnar la carga metálica deseada.

Todos los catalizadores preparados fueron de tipo mesoporoso, presentando altos valores de superficie específica, en todos los casos menor a la γ-Al_2O_3 pura. Esto se debe a una leve penetración de los hidróxidos en la superficie del soporte. Teniendo en cuenta ambas series, se observó que aquellos con mayor proporción de metal soportado (10%) exhibieron menores superficies específicas.

Las superficies se presentaron más porosas en los de tipo alcalino, mientras que en los alcalino-térreos se pudieron observar bloques y aglomeraciones que dejan menos superficie expuesta para la catálisis.

En particular, para los catalizadores a base de Li, se observó que el mismo, de acuerdo a sus propiedades fundentes, penetró la superficie de la γ-Al_2O_3, dando origen a una fase mixta entre ambos metales.

Mediante adsorción de CO_2, se determinó que los catalizadores presentan propiedades básicas, siendo el catalizador de K10% aquel que posee mayor densidad se sitios básicos activos, seguido por el catalizador Na10%.

2.4 Bibliografía

1. L. Carballo Suarez, *Introducción a la Catálisis Heterogénea.* Departamento de Ingeniería Química - Universidad Nacional de Colombia. ISBN: 958-701-207-0 (2002)

2. K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In, *Renewable Energy* 34 (2009) 1145-1150

3. T. Ebiura, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba, *Applied Catalysis A: General,* 283 (2005) 111-116

4. G. Muciño, R. Romero, I. García-Orozco, A. Ramirez Serrano, R. Baeza Jimenez, R. Natividad, *Catalysis Today* 271 (2016) 220-226

5. M. Alsharifi, H. Znad, S. Hena, M. Ang, *Renewable Energy* 114 (2017) 1077-1089

6. Z. Yang, W. Xie, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 631-638

7. M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Sanctacesaria. *Energy and Fuels* 22 (2008) 207-217

8. Y. Dai, I. Kao, C. Chen, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engenieers*, 70 (2017) 260-266

9. Y. Dai, J. Wu, C. Chen, K. Chen, *Chemical Engineering Journal* 280 (2015) 370-376



apítulo 3



nsayos



atalíticos

y



odelado



olecular

"Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar."

-Antonio Machado

ÍNDICE

3.1 Reacción de transesterificación

3.1.1 Materiales empleados
3.1.2 Instalación experimental
3.1.3 Condiciones de operación
3.1.4 Análisis de productos de reacción

3.2 Actividad catalítica

3.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol
3.2.2 Comparación de K10% y Na10%
3.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol

3.3 Modelado Molecular

3.3.1 Teoría del Funcional de la Densidad
3.3.2 Detalles computacionales
3.3.3 Geometrías optimizadas y constantes de red
3.3.4 Determinación de las energías de adsorción

3.4 Resumen y Conclusiones parciales

3.5 Bibliografía

Los catalizadores cuya preparación fue descripta en el Capítulo 2 fueron evaluados en la reacción de transesterificación de aceite de soja. En el presente capítulo se expondrá el protocolo experimental empleado para tal fin, así como los resultados obtenidos para ambas series preparadas.

3.1 Reacción de transesterificación

3.1.1. Materiales empleados

Los catalizadores fueron testeados inicialmente en la reacción de aceite de soja y metanol, añadiendo ciertos cambios de variables en experiencias posteriores. El aceite fue suministrado por Gracomsa S.A.; sus características y composición pueden observarse en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. Composición en ácidos grasos del aceite de soja empleado

Ácido graso	Composición (%)
Ácido láurico	0,1
Ácido mirístico	0,3
Ácido palmítico	10,9
Ácio esteárico	3,2
Ácido oleico	24
Ácido linoleico	54,5
Ácido linolénico	6,8
Ácido aráquico	0,1

Tabla 3.2. Características del aceite de soja empleado en las reacciones de transesterificación

Aceite de soja	
Humedad (%)	0,04
Densidad (g/l)	0,915
Viscosidad (a 40°C)	35,38
Estabilidad frente a la oxidación (h)	6,7
Acidez	0,1
Índice de Iodo (g/100g)	127
Peróxidos (meq/g)	1,1
Punto de congelación (°C)	-9
Flash point (°C)	215

Por otra parte, el alcohol empleado para las reacciones, metanol, fue suministrado por AROCA, y posee las propiedades presentes en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Certificado de análisis del metanol empleado en las reacciones de transesterificación

Metanol	
Densidad (g/l)	0,795
Pureza mínima (%)	99,8
Acidez (% Ácido Acético)	0,002
Humedad (%)	0,0042
Material no volátil (g/100ml)	<0,0005
Test Permanganato (min)	>50

3.1.2 Instalación experimental

El sistema de reacción, presente en la Figura 3.1, consistió en un balón de vidrio de 500 cm^3 de capacidad, con tres bocas esmeriladas. En ellas se adicionó un refrigerante a reflujo (para evitar la pérdida de solvente por evaporación), un agitador mecánico y mediante la tercera se procedió a la adición de reactivos y toma de muestras.
La temperatura fue controlada mediante un baño de agua destilada, pudiendo ser estabilizada y controlada mediante un termostato marca HETO, el cual lleva incorporado un agitador que permite homogeniezar la temperatura.
La mezcla de reacción se homogeneizó empleando un agitador mecánico de pala (IKA Labortechnik), de 6 cm de diámetro, con regulador de velocidad, variable entre 100 y 1500 rpm.
Las muestras fueron tomadas empleando una jeringa, mediante una de las bocas del balón.



Figura 3.1. Equipo utilizado para la transesterificación: (1) termómetro, (2)sistema de toma de muestra, (3) condensador, (4) agitador de teflón, (5) motor de agitación, (7)baño de agua, (8) termostato del bañ

3.1.3 Condiciones de operación

Al llevar a cabo la reacción de transesterificación, se deben tener en cuenta las siguientes variables:

- Temperatura
- Relación molar alcohol/aceite
- Porcentaje de catalizador
- Tiempo de reacción

La temperatura a la cual se efectúa la reacción se encuentra determinada en principio por la temperatura de ebullición del alcohol empleado como reactivo. En las reacciones ensayadas, debido al uso del metanol, la temperatura se mantuvo en 60°C (la temperatura de ebullición de este alcohol es 65°C). En el caso de emplear butanol, se mantuvo la temperatura de trabajo.
La relación alcohol/aceite estequiométrica para una reacción completa es de 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido proveniente del aceite vegetal. Se empleó una relación alcohol/aceite de 6:1 para asegurar el exceso de uno de los reactivos y favorecer la formación de los productos.
El porcentaje de catalizador empleado fue del 5% p/p respecto a la mezcla de reacción. Se ha encontrado ese valor como aceptable según lo reportado en bibliografía [1].
El tiempo de reacción total fue de 6 horas, tomándose muestras de reacción a las 0, 2, 4 y 6 horas.
En todas las reacciones se trabajó además a presión atmosférica, y se fijó la velocidad de agitación en 350 rpm, para conseguir un régimen turbulento y poder despreciar así los fenómenos de transferencia de materia en relación a la etapa de reacción química.

3.1.4 Análisis de productos de reacción

Las muestras de reacción fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa, empleando un equipo Hewlett-Packard 5890 Series II, asociado a un integrador 3396 A. El análisis de los productos se realizó de acuerdo a la norma UNE 14214, cuantificándose los productos mediante el método de standard interno.
Se utilizó una columna capilar de sílice fundida, marca Hewlett-Packard HP-5MS, con un contenido de un 5% en femilmetilsilicona. La Tabla 3.4 presenta las características principales de la columna empleada.
Las condiciones de operación del equipo de cromatografía gaseosa, presentes en la Tabla 3.5, fueron las mismas para toda la serie de reacciones con los distintos catalizador.

Tabla 3.4. Características de la columna empleada en el análisis cromatográfico

Columna capilar Hewlett-Packard HP-5MS	
Diámetro interno	0,31 mm
Longitud	12 m
Espesor de film	0,71 μm
Polaridad	no polar
Temperatura máxima de operación	325 °C

Tabla 3.5. Condiciones de operación para el análisis cromatográfico

Inyección	**Temperatura del inyector**	**325°C**
	Inyección	Splitless (50 s)
	Volumen de muestra	1 μl
Gas portador	Naturaleza	Helio
	Caudal	1 ml/min
	Presión	5 psi aprox
Programa de temperatura	Temperatura inicial	130°C
	Rampa nº 1	2°C/min
	Temperatura final nº 1	160°C
	Rampa nº2	30°C/min
	Temperatura final nº2	320°C
	Tiempo total de análisis	10 min
Gases del detector	Naturaleza	Aire
	Presión	34 psi
	Caudal	300 ml/min
	Naturaleza	Hidrógeno
	Presión	18 psi
	Caudal	30 ml/min
	Naturaleza	Helio
	Presión	60 ml/min

Para la identificación de sustancias, como ya se ha expresado, se empleó el método de estándar interno. Para el análisis de cada componente se empleó una mezcla de octanoato de n-octilo y trioleína, dioleína, monoleína u oleato de metilo comercial puro, según se analice triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos o ésteres metílicos, respectivamente. Con dichas mezclas se realizaron curvas de calibración para cada tipo de sustancia; las cuales se observan en las Figuras 3.2 a 3.5.

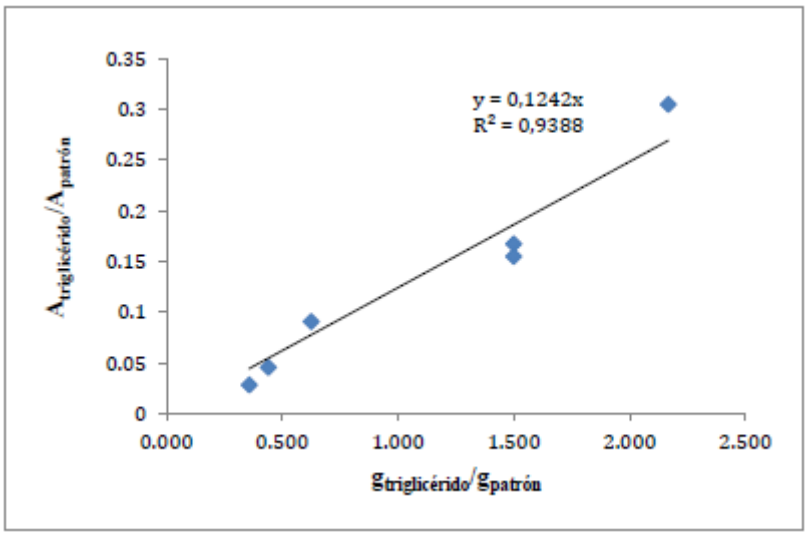


Figura 3.2. Calibrado de trioleína

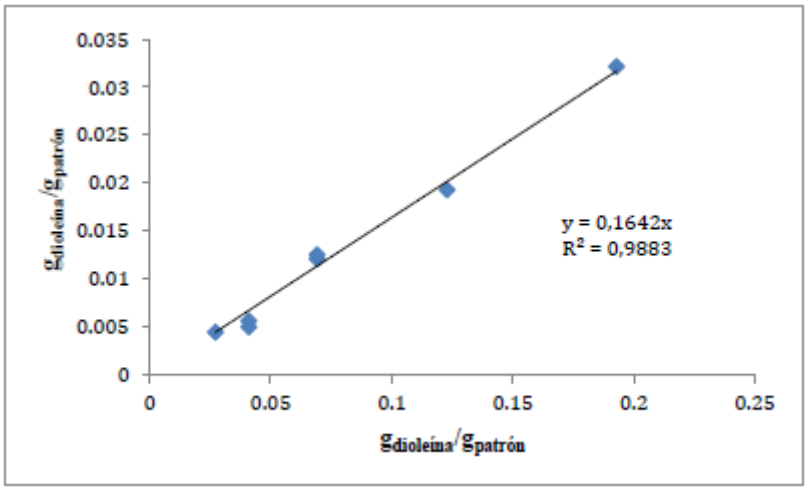


Figura 3.3. Calibrado de dioleína

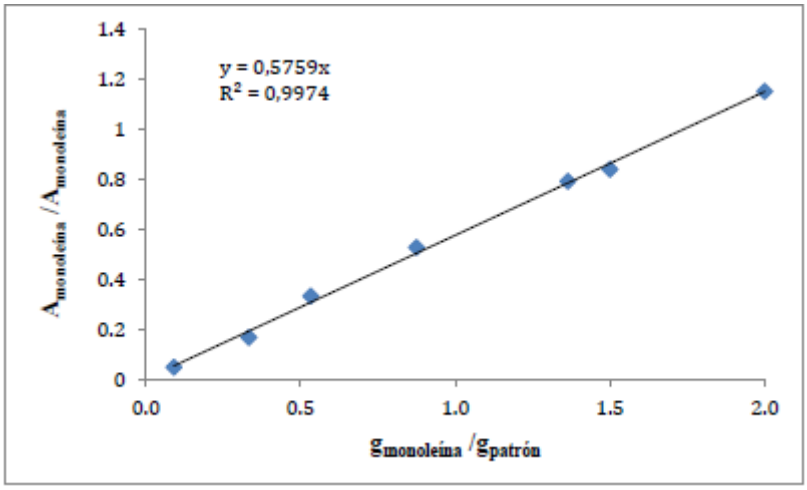


Figura 3.4. Calibrado de monoleína

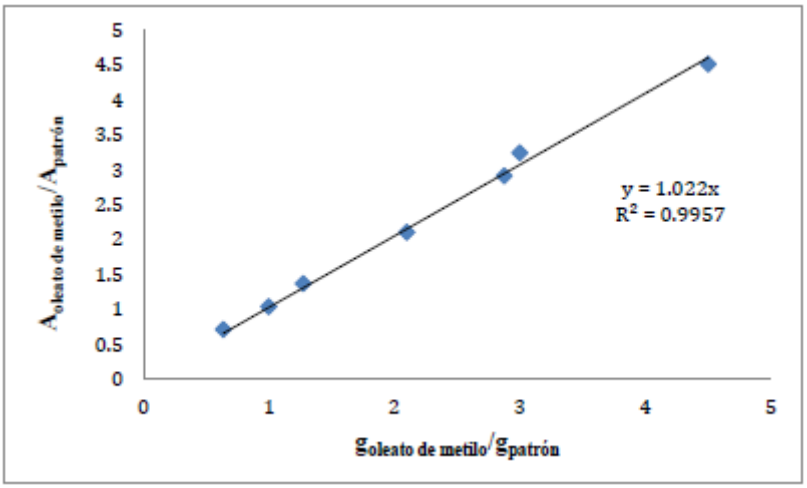


Figura 3.5. Calibrado de oleato de metilo

3.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

A continuación se presentarán los resultados de conversión y rendimiento obtenidos para las series de catalizadores preparados, evaluando así su actividad catalítica.

3.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol

A partir de la reacción de transesterificación entre aceite de soja y metanol, llevada a cabo en las condiciones descriptas, fue posible calcular el porcentaje de rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para ambas series de catalizadores.

El rendimiento a FAME está expresado como el producto entre la selectividad a FAME y la conversión final de triglicéridos. Los resultados se presentan en las Figuras 3.6 y 3.7. Además, se presenta la Tabla 3.5 con los principales resultados de las técnicas de caracterización empleadas, para facilitar la discusión de resultados.

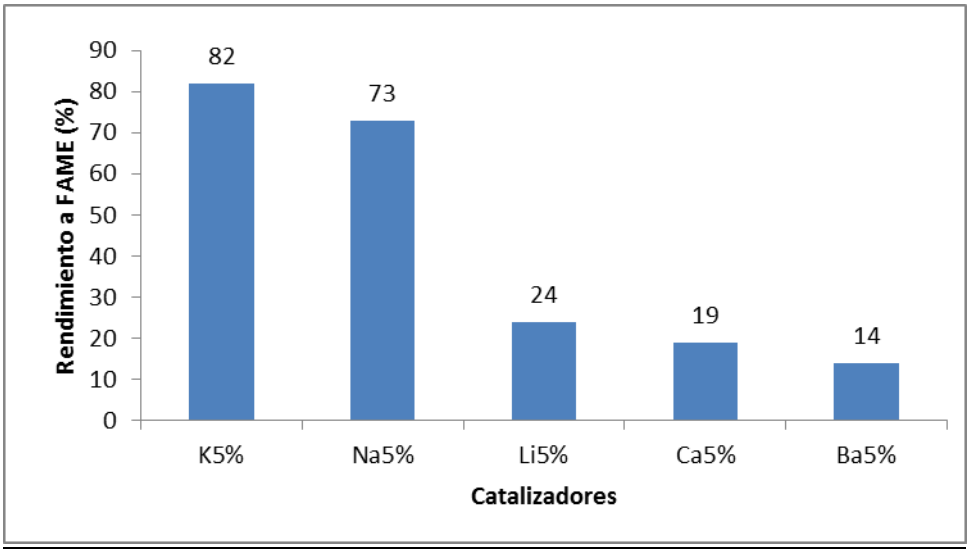


Figura 3.6. Rendimientos a FAME obtenidos para la serie de catalizadores de carga metálica 5%

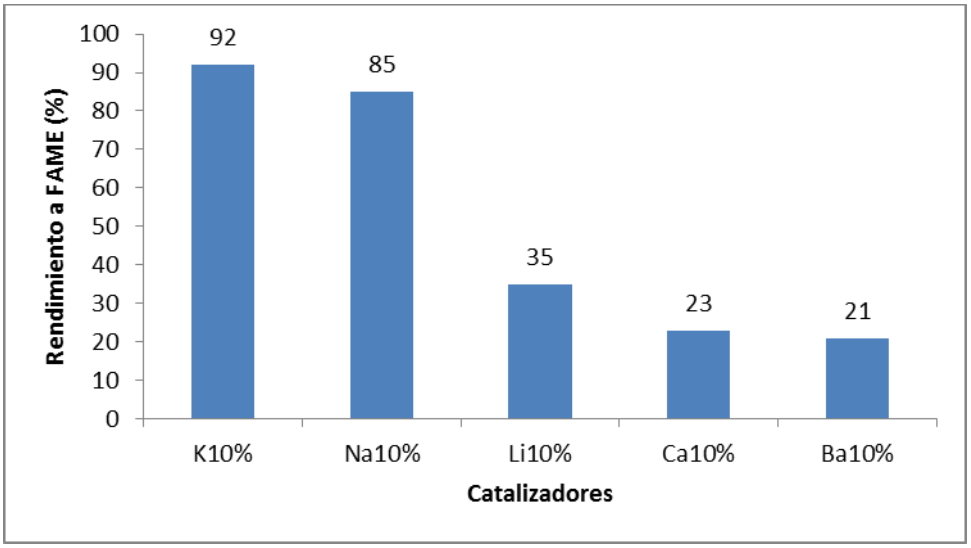


Figura 3.7. Rendimientos a FAME obtenidos para la serie de catalizadores de carga metálica 10%

Tabla 3.5. Resumen de los principales resultados de caracterización y rendimiento para los catalizadores preparados

Catalizador	Sup específica (m^2g^{-1})	mg CO_2 ads%	$Rend_{FAME}$ (%)
K5%	190	-	82
K10%	169	2,79	92
Na5%	212	-	73
Na10%	161	1,60	85
Li5%	225	-	24
Li10%	195	0,83	35
Ca5%	205	-	19
Ca10%	182	0,70	23
Ba5%	200	-	14
Ba10%	172	0,70	21

En líneas generales, los catalizadores con mayor proporción de metal presentaron mayores rendimientos a FAME en comparación a sus análogos al 5%. Esto es una consecuencia de que mayor carga metálica implica mayor densidad de sitios básicos activos para la catálisis [1]. Además, la misma tendencia en porcentaje de conversión puede observarse en ambos casos.

Los catalizadores conteniendo K exhibieron los mayores rendimientos a FAME en ambas series: 82% para K5% y 92% para K10%. El aumento de carga metálica tiene como consecuencia una importante mejora en el rendimiento del catalizador. Se ha reportado previamente que la presencia de la fase K_2O es aquella a la cual puede atribuirse los buenos resultados de conversión de triglicéridos : Peña *et al.* encontraron que la actividad de la zeolita NaX mejora al incorporar KNO_3, observando la presencia de la fase K_2O en el catalizador.

Como ya se ha mencionado, en ambas series se observa la misma tendencia en cuanto al rendimiento catalítico: los catalizadores alcalinos presentan mayores actividades que los alcalino-térreos, principalmente los catalizadores de K, en ambas series. Estos resultados son acordes a las conclusiones extraídas de las caracterizaciones texturales y morfológicas llevadas a cabo previamente. Los catalizadores que presentaron mejores rendimientos, es decir, los de K y Na en ambas series, corresponden a aquellos con superficies morfológicamente más porosas, similares a la γ-Al_2O_3. Los catalizadores de Ca y Ba presentaron superficies menos rugosas, con grandes agregados de partículas.

Dentro de los metales alcalinos, la actividad catalítica disminuye conforme lo hace la electronegatividad, y, por ende, la basicidad de Lewis [2]. Esto concuerda con los resultados obtenidos a partir de los ensayos de adsorción de CO_2: una menor capacidad de adsorción implica una menor densidad de sitios básicos activos para la transesterificación. Es evidente que la actividad catalítica no depende solo de las características texturales, como por ejemplo la superficie específica, sino también de la capacidad de adsorción de CO_2 y por ende la basicidad. Los catalizadores de K exhibieron superficies específicas de 190 y 169 m^2/g para K5% y K10% respectivamente; se observa que aunque no ofrecen la mayor superficie expuesta para la catálisis (ya que las mayores superficies específicas en ambas series se encontraron para los catalizadores de Li), poseen mayor densidad de sitios básicos que el resto de los catalizadores [3, 4].
Los catalizadores de Na presentaron también buenos rendimientos a FAME, por debajo de los obtenidos con los análogos de K. Se obtuvo un 73% para el Na5% y un 85% para el Na10%. Esto concuerda con una menor densidad de sitios básicos activos, determinados mediante adsorción de CO_2.

En cuanto al catalizador de Li, es posible que su baja actividad se deba a la penetración del metal de la superficie del soporte. Los análisis de difracción de rayos X revelaron la presencia de una fase compuesta entre el Li y el soporte γ-Al_2O_3.

Los catalizadores conteniendo Ca exhibieron una baja actividad catalítica. Esto se corresponde con la baja densidad de sitios básicos que poseen, determinada mediante adsorción de CO_2. Además, los catalizadores basados en Ca, son susceptibles a la desactivación debido al contacto con el H_2O del ambiente, por lo que suelen calcinarse

a altas temperaturas previamente a ser empleados en la reacción de transesterificación [5]. Los catalizadores de Ca presentaron además superficies poco porosas en comparación a los catalizadores conteniendo metales alcalinos, con presencia de bloques de superficie más lisa. Además, dado que la temperatura de calcinación seleccionada fue de 250°C, la fase cristalina obtenida fue $Ca(OH)_2$, que no presenta actividad en la transesterificación, en comparación con la fase CaO [6]. La temperatura de calcinación no fue suficiente para obtener la fase óxido. En Capítulos posteriores se presentará la determinación de la temperatura óptima de calcinación, encontrándose un valor de 750°C para obtener la fase CaO, mediante la preparación de otros catalizadores.

En cuanto a los catalizadores de Ba, evidentemente la fase peróxido no presenta gran actividad en la reacción de transesterificación de aceite de soja, debido a su pobre basicidad en comparación al resto de los catalizadores testeados. Debido a que se han reportado buenos resultados de actividad catalítica empleando catalizadores de BaO (empleando una temperatura de 100°C y una relación 9:1 de alcohol:aceite), la pobre actividad obtenida se atribuye principalmente a la formación de la fase peróxido [7]. Además, los catalizadores, al igual que los análogos de Ca, presentaron superficies lisas con menor presencia de poros.

3.2.2 Comparación de K10% y Na10%

Dado que el catalizador K10%, seguido del Na10%, resultaron los más activos en la transesterificación de aceite de soja y metanol, se analizó la selectividad y la conversión a través del tiempo para ambos, a fin de presentar un análisis más completo.

La Figura 3.8 muestra la conversión a distintos tiempos de reacción, para ambos catalizadores. Se observa que a 2h de reacción se alcanzan altos valores de conversión, principalmente para el K10%. Los porcentajes finales de conversión fueron de 92% para K10% y 85% para Na10%; considerando la reacción como concluida a las 6h.

Se determinó la selectividad a monoglicéridos, diglicéridos y FAME (ésteres metílicos de ácidos grasos) para ambos catalizadores, junto con el rendimiento final a FAME, una vez concluidas 6h de reacción, presentándose los resultados en la Figura 3.9. Como se explicitó previamente, el rendimiento a FAME está expresado como el producto entre la selectividad a FAME y el porcentaje de conversión final de triglicéridos.

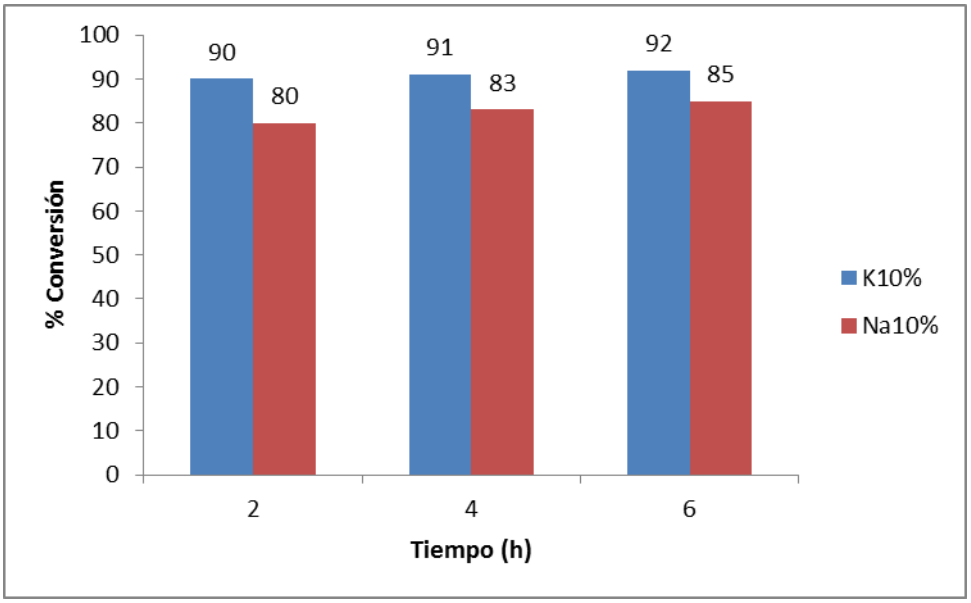


Figura 3.8. Evolución de la conversión de triglicéridos en la transesterificación de aceite de soja con metanol, al emplear los catalizadores K10% y Na10%

Para ambos catalizadores, la selectividad hacia FAME en la transesterificación de aceite de soja y metanol es muy buena, prácticamente del 100%. Esto implica que casi el 100% de los triglicéridos convertidos evolucionó hacia FAME, completando los tres pasos del mecanismo de reacción. Además, recordando que el glicerol es el principal producto secundario de la transesterificación, es evidente que, al ser la conversión hacia ésteres casi completa, también lo será la producción de glicerol.

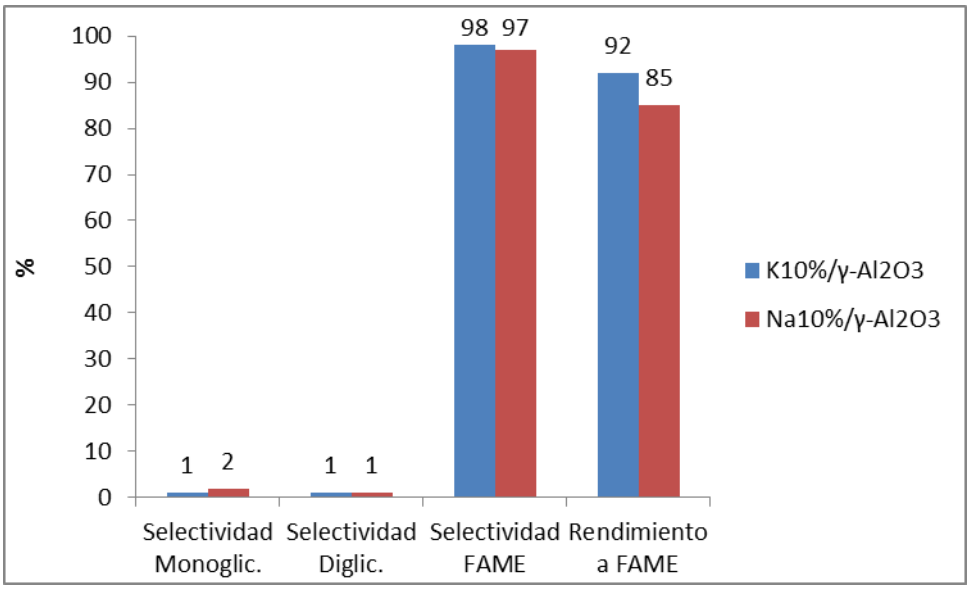


Figura 3.9. Selectividad a mono y diglicéridos, y selectividad y rendimiento a FAME en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol, empleando los catalizadores K10% y Na10%

Es esperable que el K10% permita alcanzar rendimientos a FAME mayores a Na10% (92% y 85% respectivamente), debido a que posee una mayor densidad de

sitios básicos activos en la transesterificación, de acuerdo a los análisis de adsorción de CO_2.

La norma EN 14103 [8] establece los estándares de calidad que debe cumplir una mezcla de ésteres, en composición y propiedades, para poder ser empleada como combustible. En particular, establece un mínimo de un 96,5%p/p en contenido de ésteres para ser considerado biodiesel. Si bien con el catalizador K10% no se alcanza ese valor, los resultados son sumamente prometedores para la producción de biodiesel.

3.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol

Los catalizadores que presentaron mayor actividad en la transesterificación de aceite de soja con metanol, K10% y Na 10%, fueron evaluados además en la transesterificación del mismo aceite, intercambiando el alcohol por butanol.

La finalidad de esta variación reside en que el butanol presentaría una importante ventaja en comparación al metanol: es un alcohol que puede obtenerse a partir de fuentes renovables [9, 10]. Tal como se ha expuesto en el Capítulo 1, es posible producir butanol a partir de la fermentación de fuentes como la biomasa [11, 12]. Por ejemplo, una de las estrategias es el empleo de materiales lignocelulósicos, tales como desechos agrícolas, o de celulosa, que son abundantes, renovables y por lo tanto económicamente viables de emplear como fuente para el butanol [13, 14].

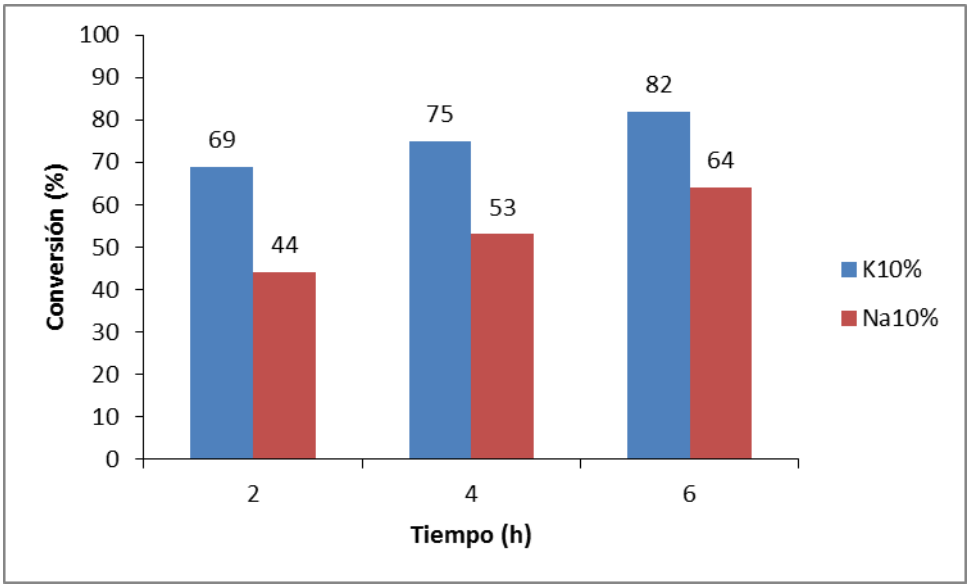


Figura 3.10. Evolución de la conversión de triglicéridos en la transesterificación de aceite de soja con butanol, al emplear los catalizadores K10% y Na10%

Al llevar a cabo la transesterificación con butanol, los porcentajes de conversión final, transcurridas 6h de reacción, fueron 82% para K10% y 64% para Na10% (Figura 3.10). Si bien son menores en comparación a los obtenidos empleando metanol (92% y

85% para los respectivos catalizadores), continúan siendo conversiones muy buenas para la reacción de transesterificación, considerando además que se lleva a cabo con un alcohol que puede obtenerse desde biomasa.

Los porcentajes levemente menores pueden deberse a que la reacción entre aceite de soja y butanol ocurre más lentamente que la reacción entre el mismo aceite y metanol. Sanchez *et al.* han reportado previamente reacciones de transesterificación entre aceite de *Jatropha* y diferentes alcoholes de cadena corta, obteniéndose mejores resultados para el uso de metanol que para butanol [15]. La explicación reside en que la misma relación alcohol:aceite empleada (6:1) resulta en un mayor volumen de alcohol en la mezcla. El empleo de una alta relación alcohol:aceite dificultaría el contacto entre el alcohol adsorbido en el catalizador, y los triglicéridos o en el aceite. [16, 17]

Fueron calculadas además las selectividades a mono y diglicéridos, y tanto la selectividad como el rendimiento final a FABE (ésteres butílicos de ácidos grasos), para ambos catalizadores, pasadas las 6h de reacción. Los resultados se exhiben en la Figura 3.11.

Los catalizadores presentaron una selectividad hacia ésteres menor en la reacción entre aceite de soja y butanol, en comparación con la reacción con metanol, donde alcanzaron un valor muy cercano al 100%. Al emplear butanol, la selectividad hacia FABE alcanzó un valor alrededor del 60% para ambos catalizadores.

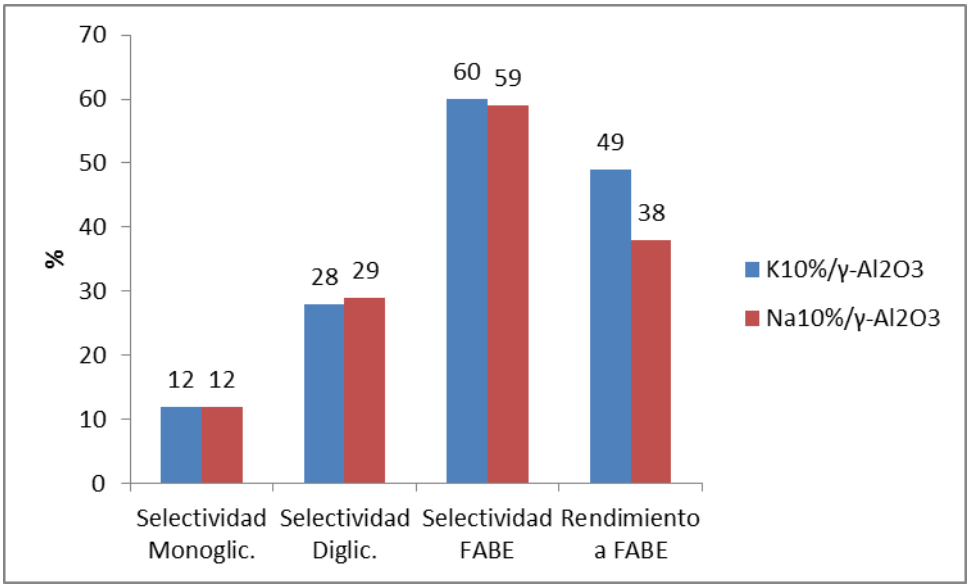


Figura 3.11. Selectividad a mono y diglicéridos, y selectividad y rendimiento a FABE en la reacción de transesterificación de aceite de soja con butanol, empleando los catalizadores K10% y Na10%

Los porcentajes de rendimiento a FABE al finalizar la reacción fueron de 49% para el K10% y de 38% para el Na10%. En ambos casos estos valores son menores a los obtenidos en la reacción análoga empleando metanol (92% y 85% para K y Na respectivamente). No solo corresponde a una menor conversión final de triglicéridos, sino también a una selectividad menor hacia ésteres. Esto se debe a que la reacción no fue completa; posiblemente empleando tiempos más largos de reacción se alcancen porcentajes de conversión y rendimiento mayores.

En este caso, al igual que para la reacción con el metanol, el catalizador K10% brindó valores de conversión de triglicéridos y rendimiento a FABE mayores a los del catalizador Na10%. Esto implica nuevamente que ambos catalizadores, muy similares entre sí en sus características texturales, se diferencian en la densidad de sitios básicos que poseen. La diferencia entre los porcentajes alcanzados entre ambos catalizadores se hace más notoria para la transesterificación empleando butanol.

3.3 Modelado molecular

El estudio computacional de un proceso catalítico heterogéneo comprende el estudio de la interacción entre distintas moléculas. Este análisis debe permitir que las geometrías de los reactivos reflejen los cambios producidos por la interacción; por ejemplo, acortamiento o alargamiento de enlaces, posibles rupturas y reconstrucciones en la superficie del adsorbente, entre otros. Asimismo, podrá brindar información acerca de las energías de las geometrías más estables de los compuestos a distancia infinita entre sí; y la energía de adsorción entre uno y otro.

Para estos análisis suelen emplearse métodos específicos, que cuentan con aproximaciones determinadas. En esta tesis fue empleada la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

El modelado molecular se llevó a cabo considerando las superficies de K_2O y CaO. Se eligieron puntualmente los catalizadores de K y Ca para considerar así aquel que presentó mejor actividad entre toda la serie (K10%), y uno de los que presentó una actividad muy baja (Ca10%). Al presentar actividades tan distintas entre sí, es esperable que se obtengan diferencias significativas al realizar el modelado.

3.3.1 Teoría del Funcional de la Densidad

La DFT es una teoría basada en dos teoremas de Hohenberg-Kohn. El primero establece que todas las propiedades del sistema en estado fundamental pueden ser descriptas a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$. De esta forma, la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica. La función de onda, que depende de 3N grados de libertad, puede reemplazarse por la densidad electrónica, que depende solamente de tres coordenadas, que serán las espaciales.

El segundo teorema establece que existe un principio variacional para la energía en función de la densidad electrónica. La energía de cualquier estado que no sea el fundamental ($E(\rho)$), usando las mismas condiciones de contorno, será siempre mayor a la energía del estado fundamental, $E(\rho_0)$ (Ecuación 3.1).

$$E\,[\rho_0(r)] \leq E\,[\rho(r)] \qquad (3.1)$$

El estado fundamental puede entonces hallarse minimizando el funcional $E(\rho)$ respecto a la densidad electrónica, teniendo en cuenta que la integración de la densidad

electrónica en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones del sistema.

En 1965, Kohn y Sham presentaron una solución al problema del funcional de la energía cinética, que hasta el momento permanecía indeterminado. Ambos introdujeron un conjunto de funciones auxiliares que permiten calcular la energía cinética de forma sencilla, y también controlar el error que se comete al considerar algunas aproximaciones.

Entonces, la energía electrónica puede escribirse en función de la densidad electrónica mediante una función de cuatro términos (Ecuación 3.2) [18].

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{ex}[\rho(r)] + \int \upsilon(r)\rho(r)dr \qquad (3.2)$$

- El primer término contiene la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre ellos.
- El segundo término describe la repulsión entre electrones (interacción coulómbica o "clásica")
- El tercer término, denominado *término de correlación e intercambio*, contiene el resto de las interacciones electrón-electrón, es decir, la parte "no clásica" y el error cometido al reemplazar al verdadero funcional de la energía cinética por el correspondiente al sistema de electrones no interactuantes (primer término). Este tercer término depende de la densidad electrónica y también del gradiente de la densidad.
- El cuarto término corresponde a la energía potencial de la atracción entre el núcleo y los electrones; y también la repulsión entre pares de núcleos

3.3.2 Detalles computacionales

Para poder realizar el desarrollo computaciones, es primordial definir el mecanismo por el cual la reacción a estudiar tiene lugar. En este caso, el mecanismo para la transesterificación de un triglicérido con un alcohol de cadena corta, mediante catálisis heterogénea, ha sido planteado en la sección introductoria de esta tesis.

Dicho mecanismo consta de una etapa inicial de adsorción del alcohol sobre la superficie del óxido metálico. Esto sucede a partir de la interacción entre el H del grupo hidroxilo y el O superficial; mientras que el O^- del alcohol interacciona con el átomo metálico presente en la superficie del catalizador (M^+). Luego de la quimisorción, se rompe el enlace puente de hidrógeno entre el H y el O de la superficie, y produce la desorción de un anión alcóxido (RO^-) [19]. La etapa crítica del mecanismo es la formación del alcóxido en la superficie del catalizador.

Para el desarrollo computacional, en primer término se optimizaron las geometrías para los alcoholes metanol, etanol y butanol, a nivel DFT empleando un funcional PW92, que posee una aproximación local de la densidad electrónica (LDA). SE utilizó un conjunto de funciones base de calidad triple Z en el espacio de valencia más una función de polarización (TZP). Luego, estas geometrías optimizadas se tomaron como geometrías de partida para una nueva optimización con un funcional de mayor calidad.

Estos cálculos de optimización se llevaron a cabo con un funcional BLYP, que posee correcciones por el gradiente de la densidad electrónica (GGA), y el mismo conjunto de funciones base TZP.

En el caso de las superficies, fueron optimizadas las geometrías para los catalizadores K_2O y CaO, siendo representado en ambas el plano cristalino (1,0,0) -equivalente (2,0,0)-. Si bien los análisis de difracción de rayos X no detectaron la presencia de la fase CaO, se la consideró para poder obtener resultados comparables entre ambos catalizadores. Las superficies se representaron inicialmente a través de sendos clusters constituidos por 4 celdas unitarias para cada uno de los óxidos como se pueden ver en las Figuras 3.12 y 3.13.

La optimización se realizó a nivel DFT, con un funcional PW92, con una aproximación local de la densidad electrónica (LDA). Se utilizó además el mismo conjunto de funciones base TZP. Luego, al igual que para los alcoholes, la geometría obtenida se empleó como partida para una nueva optimización con un funcional BLYP, con correcciones por el gradiente de densidad electrónica (GGA), y junto con el mismo conjunto de funciones base TZP.

3.3.3. Geometrías optimizadas y constantes de red

En la Figura 3.12 y 3.13 se muestran las geometrías optimizadas para los sistemas CH_3OH/K_2O y CH_3OH/CaO respectivamente.

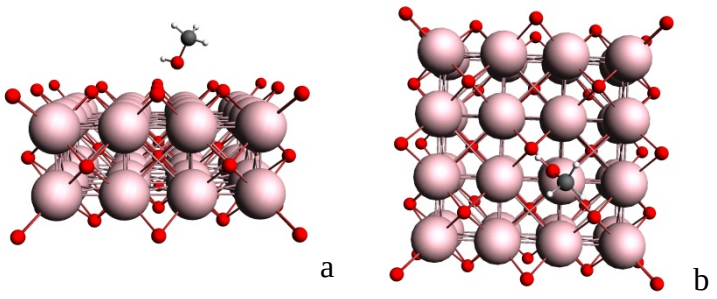
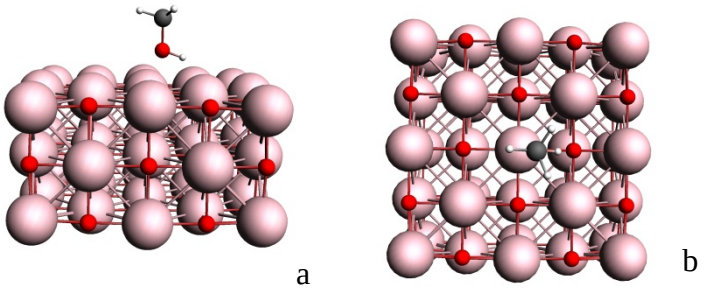


Figura 3.12 a y b. Vista superior y lateral del cluster K_2O empleado para los cálculos



Figuras 3.13 a y b. Vista superior y lateral del cluster CaO empleado para los cálculos

En la Tabla 3.6 se pueden ver los valores obtenidos para la constante de red de los clusters que representan las superficies estudiadas, así como también los valores experimentales y valores calculados por otros métodos.

Tabla 3.6. Valores para la constante de red de los clusters estudiados

Cluster	Constante de red experimental (Å)[a]	Constante de red teórica (Å)[a]	Constante de red en bibliografía (Å)[b]
K_2O	6,449	6,456	6,362-6,466 [20]
CaO	4,8105	4,819	4,858 [21]

a: Calculada en esta tesis
b: Calculada en otros trabajos

Como se puede observar en la Tabla 3.6, a pesar de lo reducido del cluster estudiado, en ambos casos los parámetros de red se encuentran muy cercanos a los valores experimentales y a los calculados por otros autores con diferentes métodos de cálculo [20, 21]. De esta forma es posible inferir que estos clusters de tamaño reducido son adecuados para estudiar los sistemas de óxido de potasio y calcio propuestos.

Una vez obtenidos estos datos, fueron efectuados los estudios de adsorción. En primer lugar se estudió la longitud del enlace O-H del alcohol, en estado libre y en presencia de las superficies.

Asimismo, se calculó la variación de la separación de cargas de Mulliken entre los átomos pertenecientes al grupo alcohol, para el sustrato libre y luego de la optimización del sistema completo, que considera al alcohol adsorbido en la superficie del catalizador. La separación de cargas de Mulliken puede emplearse como una medida para cuantificar la factibilidad de que, al adsorberse el alcohol, se genere una ruptura del enlace O-H, produciendo la especie alcóxido necesaria para la catálisis. La separación de cargas de Mulliken se calculó como la diferencia de carga de Mulliken asociada al átomo de hidrógeno y la asociada al átomo de oxígeno. En la Tabla 3.7 se presentan los valores calculados para este enlace.

Tabla 3.7. Longitudes de enlace y densidad de carga de Mulliken del enlace OH del metanol, libre y adsorbido sobre los clusters estudiados

	Longitud del enlace O-H (Å)	Separación de cargas de Mulliken
CH_3OH libre	0,975	0,9166
CH_3OH adsorbido sobre el cluster K_2O	1,120	1,0353
CH_3OH adsorbido sobre el cluster CaO	1,138	1,0485

En primer lugar, se observa que la longitud del enlace O-H aumenta independientemente de la superficie donde el alcohol esté adsorbido. Los resultados obtenidos indican que para la molécula de metanol adsorbida sobre la superficie de CaO, el enlace se alarga aún más, que para la adsorción sobre K_2O.

En el caso del análisis de la separación de cargas de Mulliken, se observa un aumento en la separación de cargas entre el átomo de oxígeno y el de hidrógeno

pertenecientes al grupo alcohol. Cuando esta separación de cargas es calculada para el metanol libre en el vacío, se obtiene un valor de 0,9166, mientras que cuando está interaccionando con la superficie de K_2O aumenta a 1,0353, y cuando lo hace con la de CaO es de a 1,0485.

La variación de estos dos parámetros, aumento de la longitud de enlace y aumento en la separación de cargas de Mulliken, entre el átomo de oxígeno y el de hidrógeno, muestra que existe un debilitamiento en dicho enlace al interaccionar con la superficie del óxido, permitiendo la ruptura del mismo con mayor facilidad, y por ende dando lugar a la formación del alcóxido.

3.3.4 Determinación de las energías de adsorción

El valor de la energía de adsorción da una idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie. En este caso, puede ser calculado como la diferencia entre la energía del sistema substrato-adsorbato (compuesto en este caso por la superficie y el alcohol), y las energías de ambos sistemas separadamente a distancia infinita [22] (Ecuación 3.3):

$$E_{adsorción} = E_{subs+ads} - (E_{subs} + E_{ads}) \qquad (3.3)$$

Para este estudio se realizó un cálculo de optimización del sistema, pero manteniendo fijas las coordenadas de los átomos pertenecientes a los óxidos. De esta forma se permitió relajar las distancias y ángulos entre el adsorbato y la superficie y las coordenadas internas del alcohol estudiado.

En la Tabla 3.8 se presentan los resultados de las energías electrónicas totales calculadas, de acuerdo a la Ecuación 3.3, para el metanol libre, para la superficie de los correspondientes óxidos y para el sistema metanol adsorbido sobre la superficie de los óxidos metálicos.

Tabla 3.8. Energías electrónicas del CH_3OH y del cluster, libres y combinados en un sistema, y energía de adsorción

Sistema de reacción	Energía electrónica del CH_3OH (kcal/mol)	Energía electrónica del cluster (kcal/mol)	Energía electrónica del sistema CH_3OH/cluster (kcal/mol)	Energía de adsorción (kcal/mol)
CH_3OH/K_2O	-676,89	-4493,9	-5561,84	391,05
CH_3OH/CaO	-676,89	-11008,78	-11761,13	75,46

La energía de adsorción calculada para el sistema CH_3OH/K_2O es mayor que para el sistema CH_3OH/CaO. Estos resultados demuestran que la adsorción del metanol a través de su grupo OH es más fuerte sobre una superficie de K_2O que sobre la de CaO. Esta mayor fuerza relativa permite que la ruptura del enlace O-H, una vez adsorbido el alcohol, se produzca con mayor facilidad generando especies de alcóxidos quimisorbidos

que posteriormente se desorberán y serán los responsables de catalizar la reacción de transesterificación (Figura 3.14).

Estos cálculos pueden correlacionarse con los resultados de los ensayos catalíticos llevados a cabo. Aquellas reacciones de transesterificación donde el catalizador utilizado fue el K_2O, presentaron rendimientos a FAME superiores a las reacciones análogas empleando CaO, 92 % y 23% respectivamente, cuando la carga metálica fue del 10%; y 82% contra un 19% cuando la carga fue de 5%.

A pesar de utilizar clusters de poca cantidad de átomos para representar las superficies de los óxidos estudiados, los resultados obtenidos son comparables a los reportados en bibliografía, y pueden ser correlacionados con los resultados experimentales.

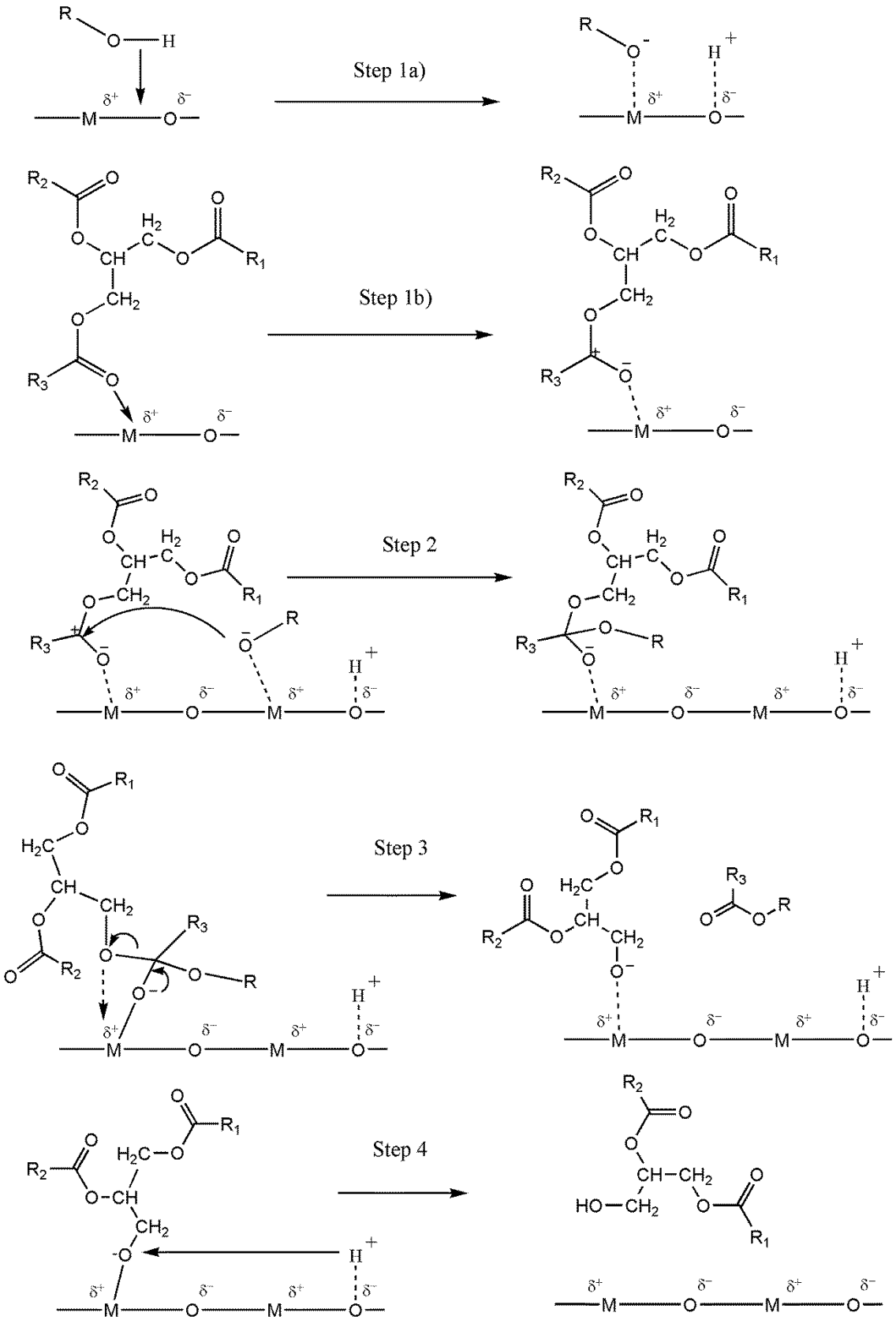


Figura 3.14. Reacción de transesterificación mediante catálisis básica heterogénea

3.4 Resumen y Conclusiones Parciales

Las dos series de catalizadores alcalinos y alcalino-térreos preparadas fueron ensayadas en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol.

Los catalizadores con mayor contenido metálico (10%) presentaron rendimientos a FAME (ésteres metílicos de ácidos grasos) más elevados en comparación a los de 5% de carga metálica. Estos resultados corresponden con la estimación de la basicidad obtenida por adsorción de CO_2: aquellos catalizadores que exhibieron una mayor densidad de sitios básicos, presentaron los mayores porcentajes de rendimiento a FAME. Entre todos los catalizadores testeados, el valor máximo fue hallado para el catalizador K10%, seguido por el Na10% (92% y 85%, respectivamente). Ambos presentaron además selectividades a ésteres cercanas al 100%. Estos catalizadores, además, fueron los que exhibieron superficies más rugosas y porosas, dejando lugar evidentemente una mayor superficie expuesta para la catálisis.

Los catalizadores K10% y Na10% fueron ensayados además en la reacción de transesterificación entre aceite de soja y butanol. Si bien ambos presentaron rendimientos a ésteres menores que para la reacción con metanol (49% y 38% para K10% y Na10%), los resultados son aceptables y promisorios.

Se seleccionaron los catalizadores conteniendo K y Ca para realizar un modelado molecular del sistema de reacción, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad Con el fin de estudiar la adsorción de la molécula de CH_3OH, se optimizaron las geometrías de las fases K_2O y CaO. Los parámetros de red obtenidos luego de la optimización fueron muy cercanos a los reportados en bibliografía.

El cálculo de las energías de adsorción dio como resultado que la adsorción del CH_3OH a través de su grupo OH es más fuerte sobre la superficie de K_2O que sobre la de CaO. Esta mayor fuerza permite generar con mayor facilidad los alcóxidos responsables de catalizar la transesterificación, según mecanismo propuesto. Estos resultados se condicen con los resultados experimentales, donde se obtuvieron mayores rendimientos a FAME al emplear el catalizador K_2O, en comparación al CaO.

3.5 Bibliografía

10. M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Sanctacesaria. *Energy and Fuels* 22 (2008) 207-217

11. S. Gryglewicz. *Bioresource Technology* 70 (1999) 249-253

12. I. Istadi, S. Prasetyo, T. Nugroho, *Procedia Environmental Science* 23 (2015) 394-399

13. G. Muciño, R. Romero, I. García-Orozco, A. Ramirez Serrano, R. Baeza Jimenez, R. Natividad, *Catalysis Today* 271 (2016) 220-226

14. J. Zhang, S. Chen, R. Yang, Y. Yan, *Fuel* 89 (2010) 2939-2944

15. M. Granados, M. Poves, D. Alonso, R. Mariscal, F. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental,* 73 (2007) 317-326

16. P. Patil, V. Guude, S. Deng, *Ind Eng Chem Res* 48 (2009) 10850-10856

17. EN 14103 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents - ICS 67.200.10

18. M. Hajek, F. Skopal, A. Vavra, J. Kocík *Journal of Cleaner Production* 155 (2017) 28-33

19. C. He, C. Huang, Y. Lai, S. Li, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 79 (2017) 7-13

20. C. Cheng, P. Che, B. Chen, W. Lee, C. Lin, J. Chang, *Applied Energy* 100 (2012) 3-9

21. L. Pereira, M. Chagas, M. Dias, O. Cavalett, A. Bonomi, *Journal of Cleaner Production* 96 (2015) 557-568

22. S. Kim, B. Dale, *Biomass and Bioenergy* 26 (2004) 361-75

23. M. Kumar, Y. Goyal, A. Sarkar, K. Gayen, *Appl. Energy* 93 (2012) 193-204

24. M. Sánchez, F. Bergamin, E. Peña, M. Martínez, J. Aracil, *Fuel* 143 (2015) 183-188

25. M. Ahvad, M. Sanchez, E. Peña, A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, J. Marchetti *Fuel* 179 (2016) 332-338

26. O. Ilgen, *Fuel Processing Technology* 124 (2014) 134-139

27. R. Pis Diez, *Teoria del Funcional de la Densidad: Aplicación a la Catálisis*. Primer Curso Taller Iberoamericano Red Temática: Catálisis Computacional CYTED 1996

28. A. Endalew, Y. Kiros, R Zanzi, *Biomass and Bioenergy,* 35 (2011) 3787-3809

29. R. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, *Physica B* 396 (2007) 124-131

30. W. Dai, Z. Shui, K. Li, *Computational and Theoretical Chemistry* 967 (2011) 185-190

31. J. Perdew. *Physical Review B* 46 (1992) 6671



Capítulo 4



Diseño de



Experimentos

"En la vida hay algo más que esto,

hay mapas dentro de tus mapas"

-Stephen King

Índice

4.1 Elección del mejor catalizador

4.2 Optimización del sistema catalítico

4.3 Resumen y Conclusiones parciales

4.4 Bibliografía

Tal como indican los resultados presentados en el Capítulo 3, los catalizadores K10% y Na10% fueron aquellos que presentaron la mejor actividad en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol.

Considerando esto, se planificó un diseño de experimentos para la reacción de transesterificación, con el fin de determinar no solo el mejor catalizador a emplear, sino también la influencia de las distintas variables del sistema.

Se llevaron a cabo dos tipos de análisis estadístico involucrando Diseño de Experimentos, en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid.

Una vez realizada esta selección, se empleó un diseño factorial completo y la metodología de Superficie de Respuesta para optimizar el proceso de transesterificación de aceite de soja con metanol, catalizado de manera heterogénea.

4.1 Elección del mejor catalizador

La Figura 3.7, en el Capítulo 3, muestra los rendimientos a FAME obtenidos para los catalizadores alcalinos y alcalino-térreos ensayados en la transesterificación de aceite de soja con metanol. Observando estos resultados, se seleccionaron los catalizadores K10% y Na10% para el diseño de experimentos que determinará la selección del mejor catalizador entre todos los testeados. Estos catalizadores presentaron los mayores rendimientos a FAME entre toda la serie, tanto al 5% como al 10% de carga metálica.

Para la elección del mejor catalizador entre K10% y Na10%, se empleó un diseño factorial con niveles mixtos. El diseño empleado fue de tipo 3. 2^3, con cuatro factores y una respuesta, llevándose a cabo 24 experimentos. Los cuatro factores a analizar fueron: el tiempo de reacción (X_t), la relación alcohol:aceite (X_R), el porcentaje de catalizador empleado (X_C) y el catalizador en sí ($X_{K\text{-}Na}$). La respuesta elegida fue el porcentaje de rendimiento a FAME.

La tabla. 4.1 muestra los resultados que serán utilizados en el diseño factorial planteado. De la misma se extrae que el K10% presenta un performance ligeramente más alta que el Na10%, en la transesterificación de aceite de soja con metanol, especialmente a bajas concentraciones de catalizador, y baja relación alcohol:aceite y tiempo de reacción [1].

Tabla 4.1. Diseño factorial de niveles mixtos para la selección del mejor catalizador

N° de corrida	Tiempo (h)	Cat (%)	Relación alcohol:aceite	Catalizador	Xt	Xc	Xr	Xr	Rendimiento a FAME (%)
1	2	4	6	K10%	-1	-1	-1	-1	90,6
2	2	4	6	Na10%	-1	-1	-1	1	85
3	2	5	6	K10%	-1	1	-1	-1	90,7
4	2	5	6	Na10%	-1	1	-1	1	91
5	2	4	9	K10%	-1	-1	1	-1	91,4
6	2	4	9	Na10%	-1	-1	1	1	89,4
7	2	5	9	K10%	-1	1	1	-1	93,2
8	4	5	9	Na10%	0	1	1	1	91,7
9	4	4	6	K10%	0	-1	-1	-1	91,1
10	4	4	6	Na10%	0	-1	-1	1	91,1
11	4	5	6	K10%	0	1	-1	-1	91,5
12	4	5	6	Na10%	0	1	-1	1	91
13	4	4	9	K10%	0	-1	1	-1	91,5
14	4	4	9	Na10%	0	-1	1	1	91,7
15	4	5	9	K10%	0	1	1	-1	92,9
16	4	5	9	Na10%	1	1	1	1	92
17	6	4	6	K10%	1	-1	-1	-1	91,6
18	6	4	6	Na10%	1	-1	-1	1	91,6
19	6	5	6	K10%	1	1	-1	-1	91,7
20	6	5	6	Na10%	1	1	-1	1	91,7
21	6	4	9	K10%	1	-1	1	-1	91,6
22	6	4	9	Na10%	1	-1	1	1	91,9
23	6	5	9	K10%	1	1	1	-1	93
24	6	5	9	Na10%	1	1	1	1	92,7

4.2 Optimización del sistema catalítico

A partir de los resultados obtenidos mediante el diseño factorial con niveles mixtos, el catalizador K10% fue escogido para realizar un análisis estadístico con miras a optimizar el sistema de reacción empleado. Para ello se empleó la metodología de Superficie de Respuesta, y un modelo factorial 2^3.

El diseño fue de tipo 2^3 con 6 puntos centrales. La respuesta elegida fue el rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), y las variables estudiadas fueron el tiempo de reacción (X_t), el porcentaje de catalizador añadido a la mezcla (X_C), y la relación alcohol:aceite (X_R). Por otra parte, las variables fijas fueron la temperatura (60°C debido al uso de metanol), y la presión, atmosférica en todos los casos.

Los niveles elegidos para la realización del diseño se encuentran en la tabla 4.2, donde α y $-\alpha$ corresponden a los niveles estrella superior e inferior respectivamente; 0 al punto central; y 1 y -1 a los niveles superior e inferior. Los puntos centrales permiten

evaluar el efecto de curvatura, mientras que los puntos estrella son experimentos adicionales que permiten determinar el modelo no lineal.

Tabla 4.2. Niveles de los factores para el diseño propuesto

Factor	Niveles				
	$-\alpha$	-1	0	1	α
Tiempo de reacción (h)	1,32	2	3	4	4,68
Relación alcohol:aceite	4,6	5,28	6,28	7,28	7,96
Porcentaje catalizador (%)	3,32	4	5	6	6,68

La Tabla 4.3 presenta la matriz de experimentos necesarios para llevar a cabo el modelo. En todas las corridas, las variables fijas fueron la temperatura (60°C, tratándose de metanol), y la presión, atmosférica.

Se requirieron 8 experiencias iniciales, debido a que el diseño es de tipo 2^3. Luego fueron añadidos 6 experimentos más como puntos centrales para evaluar el error experimental. Finalmente, se añadieron 6 puntos más, llamados puntos estrella (codificados como α, como ya se ha mencionado), donde α es la distancia entre el origen y el punto estrella, y que pueden ser calculados como $\alpha = 2^{n/4}$; en este caso n=3 y α=1.681.

Tabla 4.3. Diseño de experimentos factorial con niveles mixtos

Tipo de experiencia	N° de corrida	Tiempo (h)	Relación alcohol:aceite	Cat (%)	Xt	Xr	Xc	Rendimiento a FAME (%)
Etapa lineal	1	2	5,28	4	-1	-1	-1	84,1
	2	4	5,28	4	1	-1	-1	89,1
	3	2	7,28	4	-1	1	-1	92,3
	4	4	7,28	4	1	1	-1	92,9
	5	2	5,28	6	-1	-1	1	91,8
	6	4	5,28	6	1	-1	1	90,4
	7	2	7,28	6	-1	1	1	91,7
	8	4	7,28	6	1	1	1	92,3
Puntos centrales	9	3	6,28	5	0	0	0	92,4
	10	3	6,28	5	0	0	0	92,0
	11	3	6,28	5	0	0	0	89,0
	12	3	6,28	5	0	0	0	90,9
	13	3	6,28	5	0	0	0	90,2
	14	3	6,28	5	0	0	0	91,8
Etapa no lineal								
Puntos estrella	15	1,32	6,28	5	-1,68179	0	0	91,2
	16	4,68	6,28	5	1,68179	0	0	91,4
	17	3	4,60	5	0	-1,68179	0	90,8
	18	3	7,96	5	0	1,68179	0	92,5
	19	3	6,28	3,32	0	0	-1,68179	91,7
	20	3	6,28	6,68	0	0	1,68179	91,6

A partir de los datos de la matriz de experimentos, se han calculado los valores de las influencias de cada variable y sus interacciones. Asimismo, se ha definido el intervalo de confianza y el significado de la curvatura a partir de los puntos centrales [2].

Los resultados del análisis estadístico, presentes en la Tabla 4.4, reflejan que la variable que posee mayor influencia en el proceso (denominada I), es la relación alcohol:aceite. A mayores valores se obtienen mayores rendimientos a FAME, lo cual es lógico debido a que se desplaza el equilibrio químico de la transesterificación hacia los productos, al agregar mayor cantidad de alcohol.

El porcentaje de catalizador empleado también tiene un efecto positivo en el rendimiento a ésteres, aunque levemente menor que la relación alcohol:aceite. De acuerdo a los experimentos llevados a cabo, mayor cantidad de catalizador genera mayores rendimientos a FAME. Llegado cierto punto, la resistencia a la transferencia de masa influencia negativamente la reacción de transesterificación, y el agregado de mayor cantidad de catalizador no conlleva a mejores rendimientos [3]. El rango estudiado de porcentaje de catalizador añadido no permitió definir dónde comienza la limitación, aunque evidentemente se origina en un valor mayor al 6%.

Tabla 4.4. Diseño 2^3 y resultados estadísticos

	Rendimiento a FAME (%)
Principales efectos e interacciones	Promedio = 90,57
	I_t =1,2
	I_R = 3,45
	I_C = 2
	I_{tR} = -0,6
	I_{tC} = -1,6
	I_{RC} = -2,55
	ItRC = 1,6
Test de significado (95% de confianza)	
Media de la respuesta	90,57
Desviación estándar	t= 2,571
	s= 1,28
Intervalo de confianza	±1,35
Variables significativas	R, C, tC, RC, Trc
Significado de la curvatura	
Curvatura	-0,475
Intervalo de confianza	±1,78
Significado	No

Además, los resultados obtenidos permitieron definir que las interacciones tC (tiempo-porcentaje de catalizador); RC (relación alcohol:aceite -porcentaje de catalizador), tRC (interacción entre las tres variables estudiadas) poseen influencia en el rendimiento a FAME en el sistema estudiado.

Se determinó asimismo que el tiempo de reacción no posee un efecto significativo en el sistema de reacción, debido a que su influencia presentó un valor menor al intervalo de confianza (1,2 contra 1,35 del intervalo de confianza).

La curvatura no resultó significativa, por lo tanto el proceso heterogéneo es factible de ser ajustado con un modelo lineal. Los modelos empíricos que ajustan aceptablemente los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Modelo estadístico:

$$\text{Rendimiento a FAME} = 90.57 + 1.73X_R + 0.98\ X_C - 0.80X_{tC} - 1.275X_{RC} + 0.80X_{Trc}$$

Modelo industrial:

$$\text{Rendimiento a FAME} = 34.83 + 623X_R + 8.98X_C + 0.61X_{tC} - 0.96X_{RC} - 0.10X_{tRC}$$

La diferencia entre ambos modelos reside en los valores que se emplean para el cálculo: mientras que el modelo estadístico utiliza los valores codificados, el modelo industrial emplea los valores físicos para las variables. Estas ecuaciones resultaron aplicables para el rango experimental estudiado [1].

La superficie de respuesta obtenida se presenta en la Figura 4.1; el tiempo de reacción fijado es de 3 horas, correspondiendo al punto central entre todos los tiempos estudiados. Dicha superficie representa la evolución del rendimiento a FAME a medida que se incrementan las variables relación alcohol:aceite y porcentaje de catalizador empleado. La Figura 4.2 muestra además un diagrama de contorno para el sistema estudiado.

De acuerdo a los valores exhibidos en la superficie de respuesta, el valor máximo para el rendimiento a ésteres se alcanza al emplear una concentración de catalizador (K10% en este caso) de 5%, y para la máxima relación entre metanol y aceite de soja (7.28) [1].

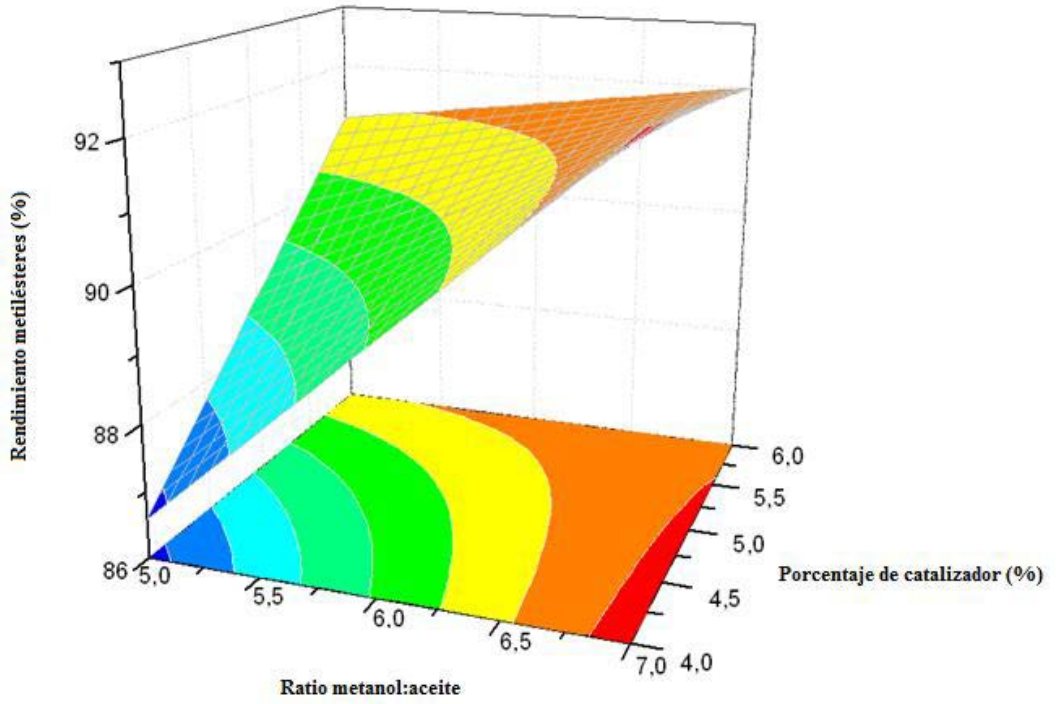


Figura 4.1. Superficie de respuesta del rendimiento a FAME *vs.* la relación alcohol:aceite y el porcentaje de catalizador, a un tiempo fijo de reacción de 3h.

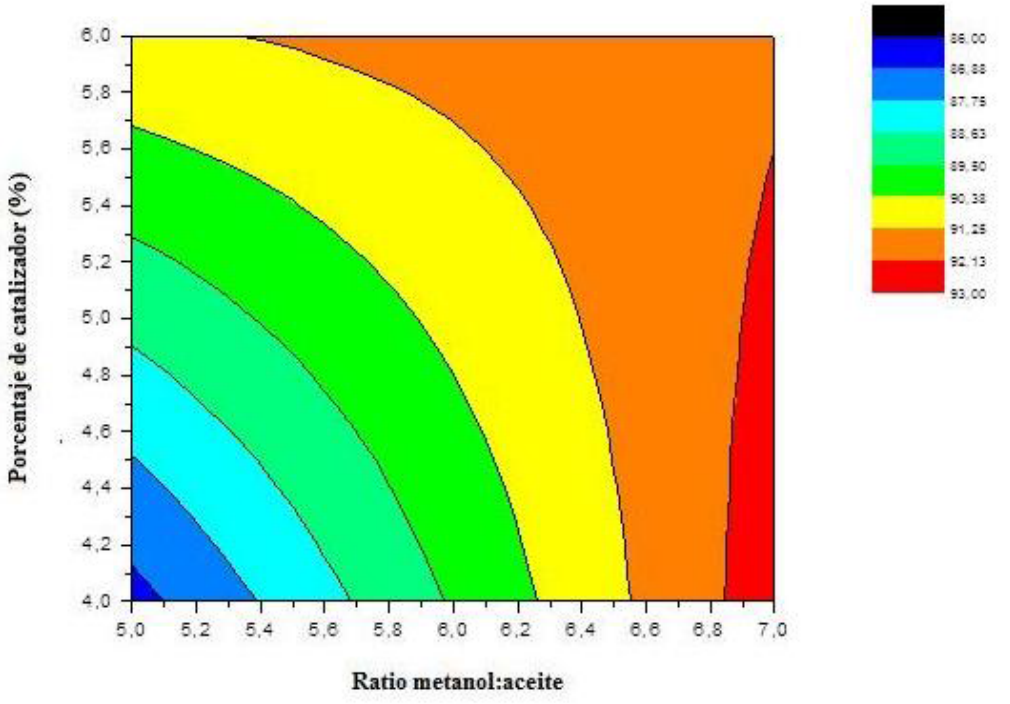


Figura 4.2. Diagrama de contorno del rendimiento a FAME *vs.* la relación alcohol:aceite y el porcentaje de catalizador empleado, a un tiempo fijo de reacción de 3h.

4.3 Resumen y Conclusiones parciales

Los catalizadores K10% y Na10% fueron seleccionados para un diseño factorial con niveles mixtos, a fin de evaluar su performance en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol. El diseño permitió estudiar las variables de tiempo de reacción, relación alcohol:aceite y porcentaje de catalizador. Se obtuvo como resultado que el catalizador K10% resulta ligeramente mejor al Na10%, especialmente a relaciones alcohol:aceite relativamente pequeñas y baja concentración de catalizador.

Luego, se efectuó un análisis estadístico completo, empleando la Metodología de Superficie de Respuesta, para definir las condiciones óptimas de reacción en este sistema. Los resultados permitieron establecer los valores de 5% de concentración de catalizador y 7.28 de relación alcohol:aceite, como los óptimos para alcanzar el máximo de rendimiento a ésteres.

4.4 Bibliografía

1. M. Sanchez, M. Navas, J. Ruggera, M. Casella, J. Aracil, M. Martínez, *Energy* 73 (2014) 661-669

2. G. Box, K. Wilson, *J. Roy. Stat. Soc. B* 13 (1951) 1-45

3. S. Hu, Y. Wang, H. Han, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3627-35

SEGUNDA PARTE

Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores de Ca, Mg y Zn



Capítulo 5



Catalizadores másicos y soportados de Ca, Mg y Zn

Preparación, Caracterización y Ensayos Catalíticos

"Todo el mundo está hecho de música.

Todos somos cuerdas de una lira.

Resonamos.

Cantamos juntos"

-Joe Hill

Índice

5.1 Preparación de los catalizadores

5.2 Caracterización morfológica y textural

5.2.1 Análisis de fisisorción de N_2
5.2.2 Termogravimetría de CO_2
5.2.3 Análisis de difracción de rayos X
    5.2.3.1 Etapas de calcinación
    5.2.3.2 Tamaño de cristalita
5.2.4 Microscopía de barrido electrónico

5.3 Ensayos catalíticos

5.3.1 Reacción de transesterificación
    5.3.1.1 Materiales empleados
    5.3.1.2 Instalación experimental
    5.3.1.3 Condiciones de operación
    5.3.1.4 Análisis de productos de reacción
5.3.2 Actividad catalítica
    5.3.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol
    5.3.2.2 Transesterificación de aceite de ricino con metanol
    5.3.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol
    5.3.2.4 Transesterificación de aceite de ricino con butanol

5.4 Determinación de la carga metálica en el catalizador fresco y usado

5.5 Resumen y Conclusiones parciales

5.6 Bibliografía

En este capítulo se describirá el método empleado para preparar los catalizadores de óxidos de Ca, Mg y Zn másicos y soportados en γ-Al_2O_3 . Asimismo, se describirá su caracterización fisicoquímica, textural y morfológica, exhibiéndose los resultados obtenidos mediantes las distintas técnicas de caracterización empleadas. Finalmente, se presentarán los resultados obtenidos a partir de su empleo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta.

5.1 Preparación de catalizadores másicos y soportados de Ca, Mg y Zn

Como se ha explicitado en el Capítulo 2, los métodos usualmente empleados para la preparación de catalizadores heterogéneos son el método sol-gel, impregnación a humedad o humedad incipiente; y precipitación.

Para la preparación de los catalizadores basados en óxidos de Ca, Mg y Zn, fue escogido el método de precipitación de carbonatos en medio alcalino, y posterior calcinación para obtener los óxidos [1]. Se prepararon catalizadores másicos y soportados en γ-Al_2O_3. Para aquellos soportados, inicialmente se calculó la cantidad necesaria de reactivo para obtener un 15% de CaO, y la misma cantidad de moles se mantuvo para preparar los análogos soportados de MgO y ZnO. La carga metálica fue seleccionada en base al análisis realizado por Mahdavi y Monajemi, quienes estudiaron catalizadores de CaO-MgO/γ-Al_2O_3 variando la carga total entre un 5% y un 20%. El valor óptimo que encontraron, de acuerdo a la Metodología de Superficie de Respuesta, fue de 14.4% [2].

Para la preparación, inicialmente se molió γ-Al_2O_3 comercial en una prensa hidráulica y luego en mortero de vidrio hasta un tamaño de 60-100 mesh. El soporte fue calcinado a 500°C durante 2h, previo a su empleo en la preparación de los catalizadores.

Se disolvió la cantidad necesaria del correspondiente nitrato ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$; $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ o $Zn(NO_3)_2.6H_2O$), en agua deionizada o en una suspensión acuosa de γ-Al_2O_3. Luego, se añadió lentamente, y con agitación permanente, una solución de $(NH_4)_2CO_3$ 1M como precipitante. El pH fue regulado empleando NH_4OH, en un valor entre 7 y 8 para la precipitación de $CaCO_3$ [3], 9 para el $MgCO_3$ [4] y entre 7 y 8 para el $ZnCO_3$ [3]. Todos los reactivos fueron suministrados por Anedra. Las masas pesadas para la preparación se presentan en la Tabla 5.1.

Luego de la precipitación, la solución se mantuvo en agitación vigorosa durante 2 horas, para luego dejarla decantar una semana. Pasado ese tiempo, se filtró en frío, se lavó con agua destilada, y se secó un día en estufa a 60 °C.

Los precursores obtenidos se calcinaron 2h a la temperatura necesaria en cada caso para obtener los óxidos (Tabla 5.1). Esta temperatura fue determinada mediante un análisis térmico.

Tabla 5.1.Masas pesadas y condiciones de preparación de los catalizadores

Nomenclatura	Masa de nitrato pesada	%óxido	pH	Temperatura de calcinación (°C)
CaO	84,3390	-	entre 7 y 8	750
MgO	127,2582	-	entre 9 y 10	400
ZnO	13,9898	-	entre 7 y 8	350
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	12 ,6508	15	entre 7 y 8	650
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	13,7480	11	entre 9 y 10	500
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	15,9447	22	entre 7 y 8	500

5.2 Caracterización morfológica y textural

Para obtener las características texturales y morfológicas de las muestras, se emplearon distintas técnicas de caracterización: fisisorción de N_2, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de adsorción de CO_2. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas empleadas.

5.2.1 Análisis de fisisorción de N_2

Las características superficiales de las muestras y la forma de las isotermas de adsorción se determinaron por fisisorción de N_2 a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La Tabla 5.2 muestra las características texturales de los catalizadores,

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los catalizadores de Ca, Mg y Zn, másicos y soportados

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{poro} (cm^3g^{-1})	D_{poro} (Å)
CaO	15	0,12	309
MgO	13	0,05	119
ZnO	7	0,03	119
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	143	0,38	106
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	233	0,43	77
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	178	0,42	98
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	252	0,36	58

Los valores de superficie específica son, tal como se esperaba, significativamente mayores para los catalizadores soportados que para los másicos, así como el volumen de poro. La presencia del soporte $\gamma\text{-}Al_2O_3$ le brinda al catalizador una mayor área

superficial donde puede ocurrir la actividad catalítica [5]. Este soporte es generalmente escogido debido a su alta estabilidad térmica y alta superficie específica. Además, presenta una estructura altamente porosa, formada por partículas pequeñas, que pueden ser convertidas en pellets y ser empleadas en procesos de flujo continuo [6].

El agregado del óxido sobre la superficie de la γ-Al_2O_3 disminuye en cierta medida el valor de superficie específica, en relación al soporte puro. El valor encontrado es indicio de una interacción entre el soporte y las partículas de CaO. De no existir interacción entre ambos, la superficie del CaO/γ-Al_2O_3 sería aproximadamente (Ecuación 5.1):

$$0.15\ S_{BETCaO} + 0.85\ S_{BET\gamma\text{-}Al2O3} = 0.15 \times 15\ m^2g^{-1} + 0.85 \times 252\ m^2g^{-1} = 216.46\ m^2g^{-1} \quad (5.1)$$

No obstante, la superficie específica hallada para el CaO/γ-Al_2O_3 es de 143 m^2g^{-1}. La disminución de la superficie es aún mayor de la esperada si el CaO simplemente se depositara sobre la superficie del soporte. De allí se deriva la existencia de la interacción.

Los catalizadores MgO/γ-Al_2O_3 y ZnO/γ-Al_2O_3 no presentaron diferencias tan notorias entre las superficies halladas experimentalmente y los valores teóricos. Para el catalizador MgO/γ-Al_2O_3 se encontró una superficie experimental de 233 m^2g^{-1}, y una teórica de 216 m^2g^{-1} (Ecuación 5.2). El catalizador ZnO/γ-Al_2O_3 , por otra parte, exhibió una superficie específica experimental de 178 m^2g^{-1}, y una téorica de 215 m^2g^{-1} (Ecuación 5.3).

$$0.15\ S_{BETMgO} + 0.85\ S_{BET\gamma\text{-}Al2O3} = 0.15 \times 13\ m^2g^{-1} + 0.85 \times 252\ m^2g^{-1} = 216\ m^2g^{-1} \quad (5.2)$$

$$0.15\ S_{BETZnO} + 0.85\ S_{BET\gamma\text{-}Al2O3} = 0.15 \times 7\ m^2g^{-1} + 0.85 \times 252\ m^2g^{-1} = 215\ m^2g^{-1} \quad (5.3)$$

Todos los catalizadores soportados presentan diámetros de poro mayores al exhibido por la γ-Al_2O_3. Se observa que los catalizadores másicos poseen, aparentemente, poros más grandes que los catalizadores soportados. Es posible que estos valores resulten en realidad de la medida de espacios interparticulares, en lugar De los poros propiamente dichos del material.

En las Figuras 5.1 y 5.2 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para los distintos catalizadores, másicos y soportados, respectivamente.

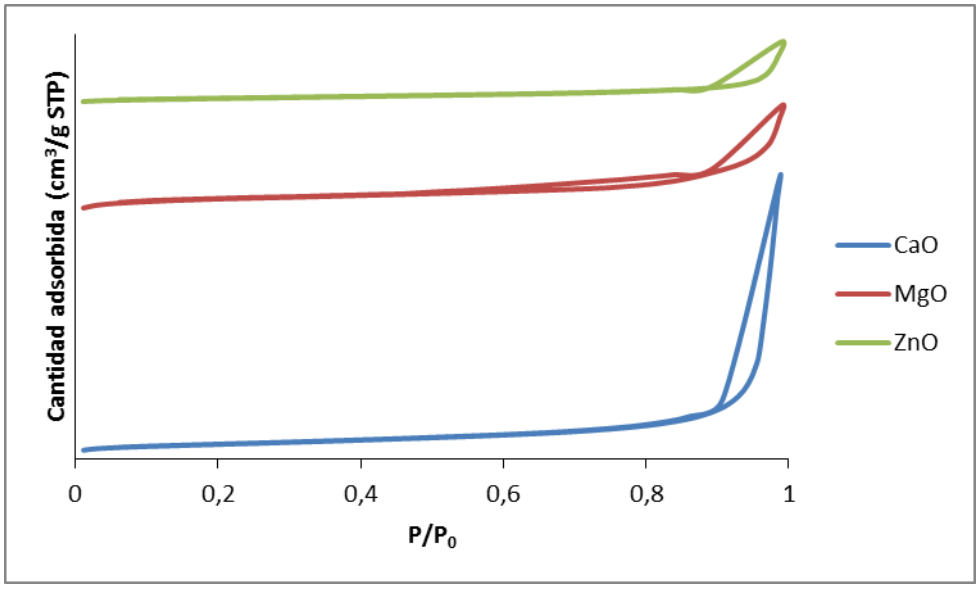


Figura 5.1. Isotermas de adsorción para los catalizadores CaO, MgO y ZnO

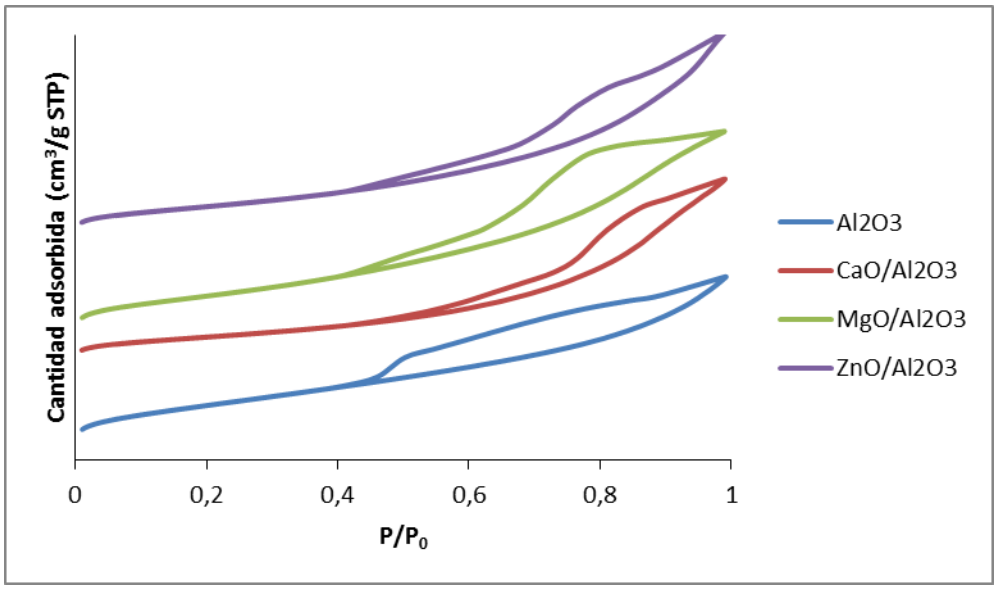


Figura 5.2. Isotermas de adsorción para γ-Al_2O_3 y los catalizadores CaO/γ-Al_2O_3, MgO/γ-Al_2O_3 y ZnO/γ-Al_2O_3

De acuerdo a la clasificación provista por la IUPAC [7], los catalizadores másicos presentan en todos los casos, isotermas tipo IV con histéresis H3; típicas de sólidos mesoporosos, con interacción débil entre adsorbato y adsorbente.

Los catalizadores soportados, y la γ-Al_2O_3 pura presentan también isotermas tipo IV, debido a que es posible definir un punto B, ubicado a presiones relativas muy bajas, e histéresis tipo H2b, asociada al bloqueo de poros o percolación. En comparación a los catalizadores másicos, las ramas de adsorción y desorción de unen a presiones relativas mucho menores. Las isotermas correspondientes a los catalizadores en general son muy similares a la de los soporte puro. Es evidente que los catalizadores soportados poseen una mayor cantidad de poros en su superficie, con la consecuente percolación durante la desorción del N_2.

5.2.2 Análisis térmicos

Se realizó un análisis termogravimétrico de los precursores empleados para la obtención de cada uno de los catalizadores preparados, con la finalidad de estudiar la evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura. Estos datos fueron empleados para definir etapas de calcinación para cada uno de los catalizadores, y así determinar la temperatura necesaria para obtener la fase óxido en cada caso, presentada en la Tabla 5.1.

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran la pérdidas de masa en función de la temperatura para los distintos carbonatos precursores (5.3a, 5.3b y 5.3c corresponden a los catalizadores másicos, y 5.4a, 5.4b y 5.4c a los soportados). Además, en un eje secundario se representa la derivada de la curva de pérdida de masa, lo que da indicios de la velocidad a la que ocurre el fenómeno térmico.

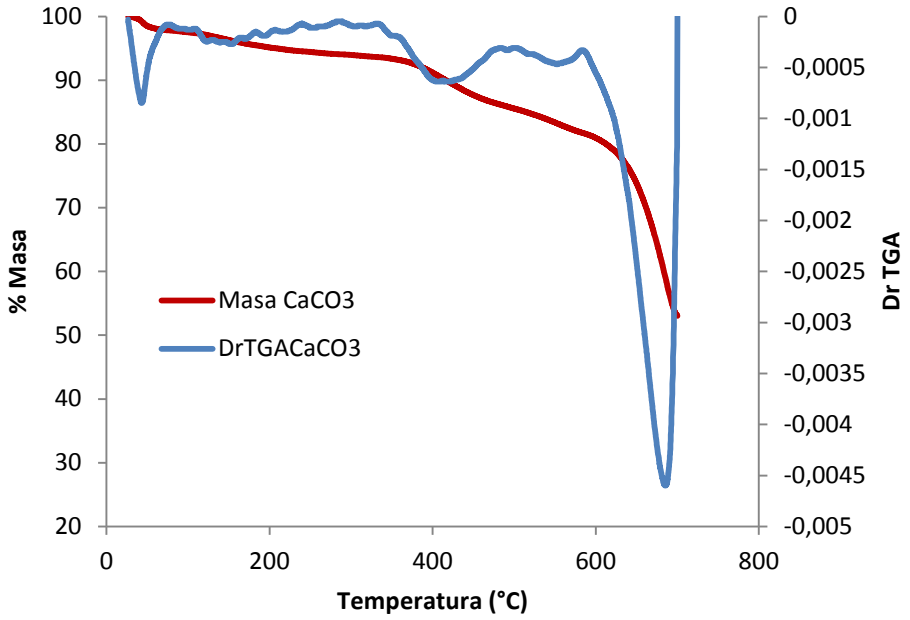


Figura 5.3a. Termograma obtenido para el precursor $CaCO_3$

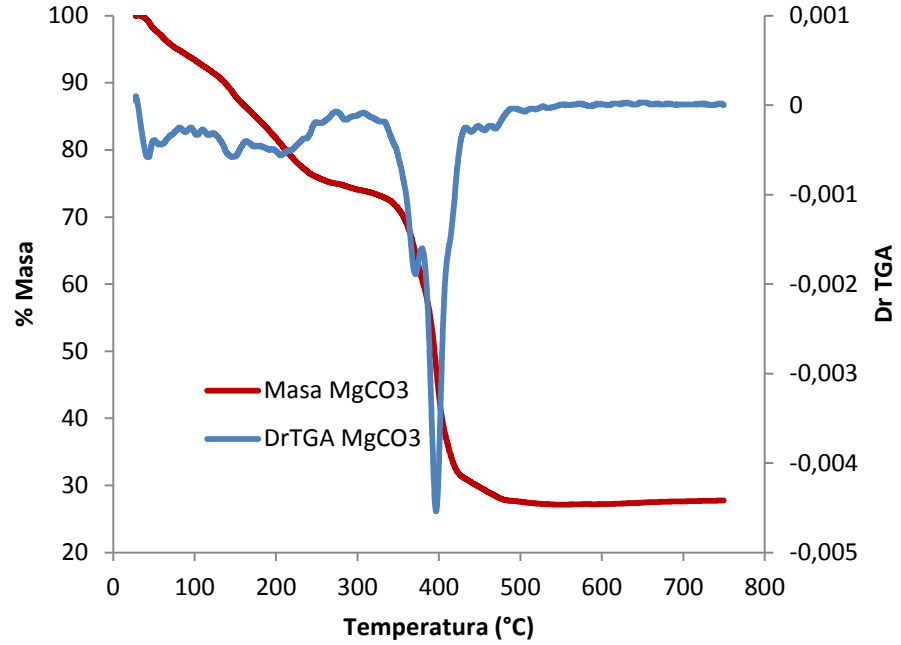


Figura 5.3b. Termograma obtenido para el precursor $MgCO_3$

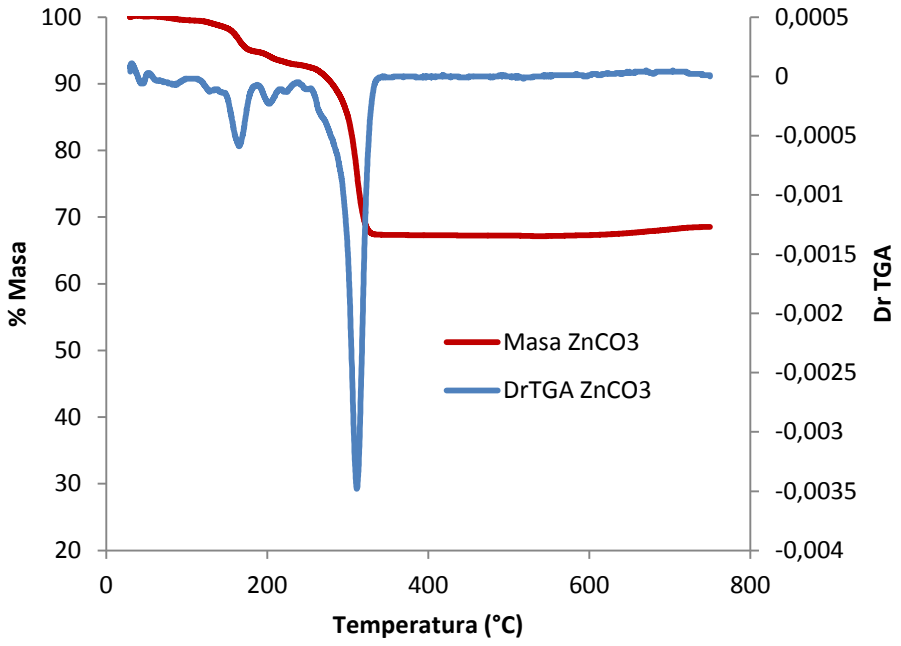


Figura 5.3c. Termograma obtenido para el precursor $ZnCO_3$

Los carbonatos precursores de los catalizadores, al ser sometidos a un tratamiento térmico, se descomponen según la siguiente reacción [4], siendo M el metal (Ca, Mg o Zn):

$$M\,CO_3 \Leftrightarrow MO + CO_2\,(g) \qquad \text{(Ecuación 5.2)}$$

La reacción muestra la formación el óxido correspondiente y la consecuente liberación de CO_2(g).

La primer etapa de pérdida de masa obtenida en los termogramas de los precursores másicos se puede atribuir a la pérdida de agua adsorbida (temperaturas menores a 100°C) [6]. A temperaturas más altas, la pérdida corresponde a la descomposición del carbonato, y consiguiente formación del óxido y pérdida de CO_2.

Para el caso del $CaCO_3$, entre 330°C y 580°C, los picos corresponden a la descomposición de los carbonatos en la superficie del sólido. El pico entre 580°C y 700°C corresponde a la descomposición de los carbonatos en el bulk [6]. En el caso del $MgCO_3$, la mayor pérdida de peso se encuentra entre 320°C y 450°C, correspondiendo a la descomposición del carbonato [4]. Finalmente, para el precursor $ZnCO_3$, se observan dos picos, uno alrededor de 200°C y otro a 300°C, correspondientes a la descomposición de carbonatos de baja y media temperatura. La mayor pérdida de peso se observa alrededor de 300°C [8].

La Tabla 5.3 muestra los valores teóricos de pérdida de masa, en el rango de temperatura 100°C -750°C y los resultados obtenidos en las experiencias. La pérdida teórica fue calculada a partir de la Ecuación 5.3 (M: Ca, Mg o Zn, según el caso), teniendo en cuenta la descomposición de los carbonatos según la Ecuación 5.2.

$$\% \text{ pérdida teórica} = \frac{PM\ CO2}{PM\ MCO3} \text{ X } 100 \qquad (5.3)$$

Tabla 5.3. Comparación entre la pérdida teórica y experimental de CO_2 para los precursores másicos

Muestra	% pérdida de masa teórica	% pérdida de masa obtenida
$CaCO_3$	43,96	44,47
$MgCO_3$	52,18	65,54
$ZnCO_3$	35,09	31,97

Los resultados obtenidos indican que los porcentajes de pérdida de masa obtenidos en el rango de temperatura analizado son similares a los teóricos (+-3%), salvo en el caso del $MgCO_3$, donde la pérdida de masa fue mayor a la esperada. Esto puede ser atribuido a que la muestra contiene mayor cantidad de agua, o que la misma se encuentre más fuertemente adsorbida. En el termograma de este precursor se encontró un proceso de pérdida de masa en 120°C-280°C, que es asignado en bibliografía como la desorción de agua fisisorbida y quimisorbida o moléculas de agua como cristal [4]

Estos resultados indican que efectivamente se logró la descomposición completa de los carbonatos, siendo los óxidos el producto obtenido. Por ende, de acuerdo a estos resultados, se determinó la temperatura de calcinación en 750°C para el catalizador CaO, 400°C para el MgO y 350°C para el ZnO (Tabla 5.1).

Los termogramas correspondientes a los precursores soportados en γ-Al_2O_3 se muestran en las figuras 5.4a, 5.4b y 5.4c. Al igual que para los másicos, no solo se muestra la curva de pérdida de masa en función de la temperatura, sino también la derivada en un segundo eje.

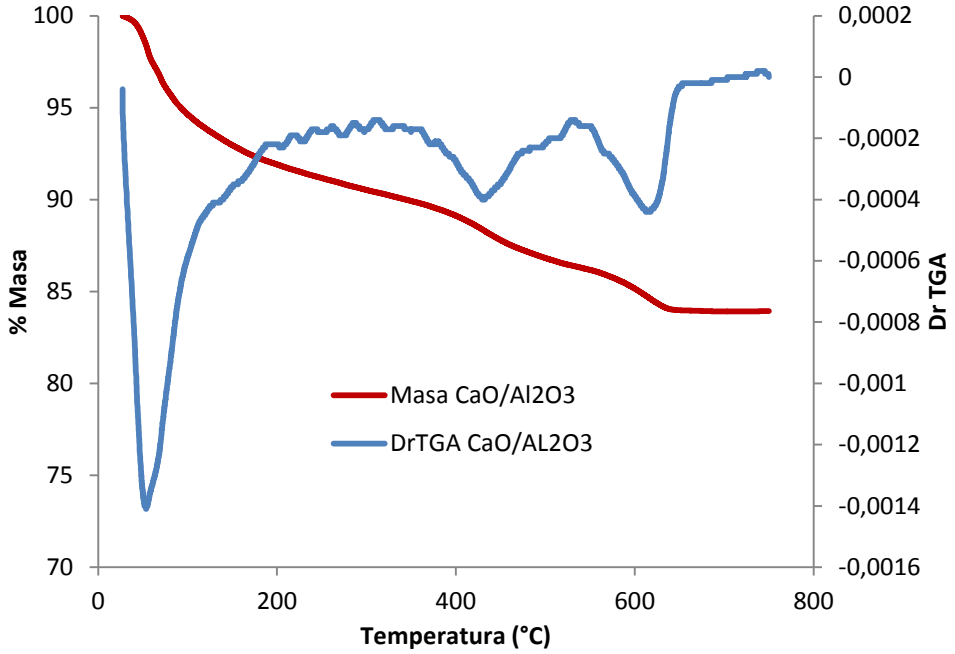


Figura 5.4a. Termograma obtenido para el precursor $CaCO_3$/γ-Al_2O_3

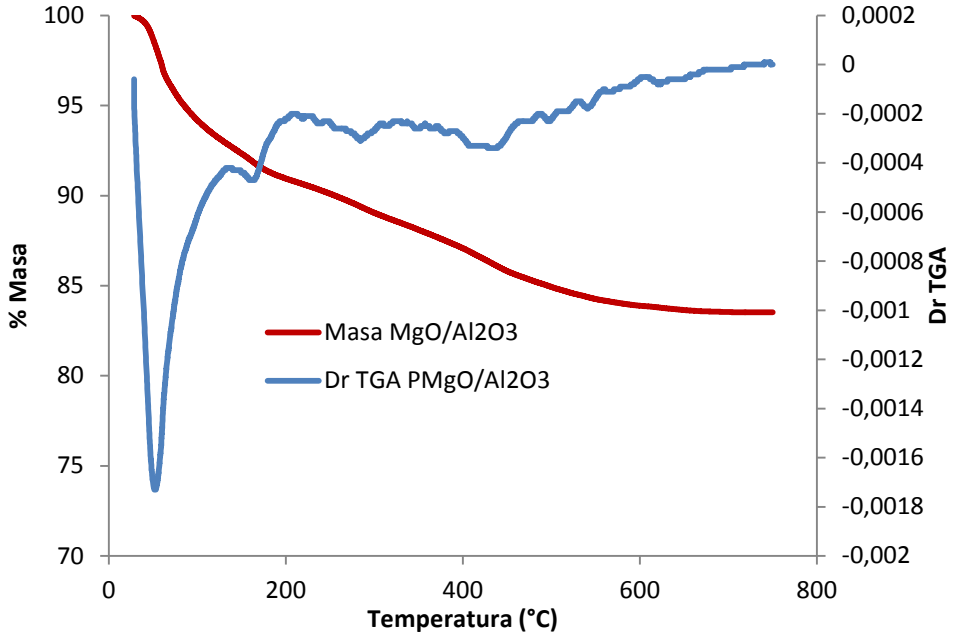


Figura 5.4b. Termograma obtenido para el precursor $MgCO_3$/γ-Al_2O_3

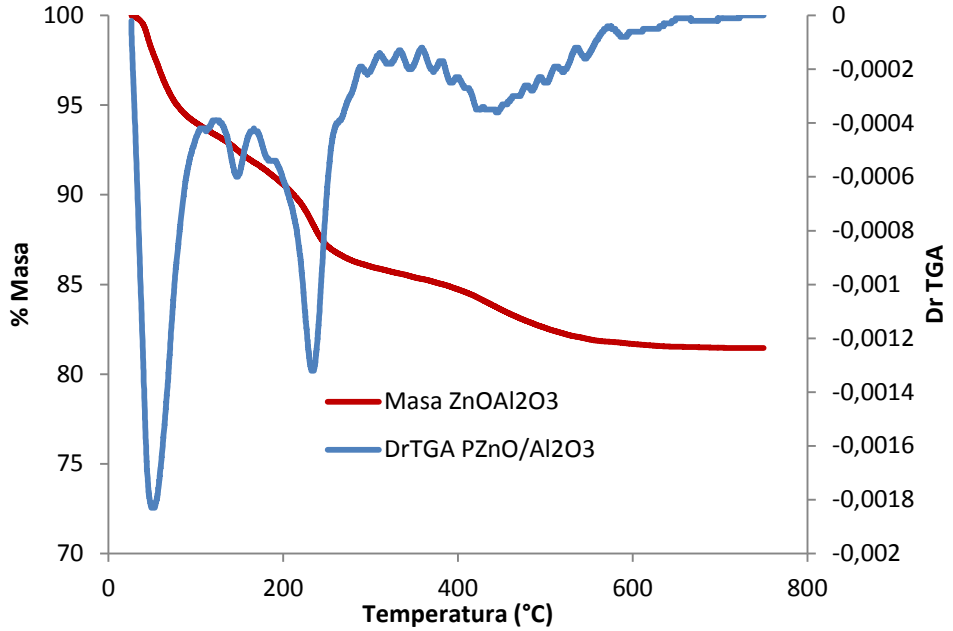


Figura 5.4c. Termograma obtenido para el precursor $ZnCO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$

En los tres precursores, la mayor pérdida de masa se observa a temperaturas menores a los 200°C. En todos los casos se observaron varios picos de descomposición, correspondientes a agua adsorbida, o a carbonatos con distintas energías de interacción con el soporte.

Sabiendo que las muestras se prepararon con el propósito de obtener 0,27 moles de metal cada 100 g de catalizador, se realizaron los cálculos teóricos de las pérdidas de masa de CO_2 para cada precursor catalítico en el rango de temperatura de 100°C hasta los 750°C. En este rango de temperatura no se esperan grandes pérdidas de masa del soporte.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos, y además, para una mejor comprensión del texto, se ha agregado el contenido de óxido nominal cada 100 g de catalizador. La pérdida de masa teórica se calculó a partir de la Ecuación 5.3

Tabla 5.4. Comparación entre la pérdida de peso teórica y experimental para los precursores soportados

Muestra	% Oxido soportado teórico (p/p)	% pérdida de masa teórica	% pérdida de masa obtenida
$CaCO_3/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$	13,53	10,61	9,70
$MgCO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	9,73	10,61	9,45
$ZnCO_3\ /\ \gamma\text{-}Al_2O_3$	19,64	10,61	10,24

Los resultados obtenidos indican que las pérdidas de masa son similares a las esperadas, lo que sugiere que se han formado los óxidos correspondientes.

Por otro lado se puede observar que los fenómenos térmicos ocurren a temperaturas inferiores o cercanas a los 600°C. En el caso del precursor de Ca, esta

temperatura es levemente superior. Estos análisis permitieron definir la temperatura de calcinación para los carbonatos de Mg y Zn en 500°C, mientras que el catalizador de Ca fue calcinado a 650°C (Tabla 5.1). Este tratamiento térmico conducirá exitosamente a la formación de óxidos soportados de Ca, Mg y Zn.

Para estimar la basicidad de los catalizadores se realizaron ensayos de adsorción de CO_2 empleando un equipo Shimadzu TGA-50. Las muestras se trataron previamente con una rampa temperatura de 20°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 120°C en un flujo de He de 50 ml min^{-1}. Una vez alcanzada la temperatura, la muestra se enfrió a 75°C y se introdujo el CO_2 (50% v/v) a una velocidad de 50 ml min^{-1} durante 15 min.

Se obtuvieron los valores exhibidos en la Figura 5.5, expresados en mg de CO_2 adsorbidos cada 100 mg de muestra. El análisis fue realizado para los catalizadores soportados, ya que no fue posible realizar la medida en los catalizadores másicos.

Los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentaron aproximadamente el mismo porcentaje de CO_2 adsorbido (0.258 mg% y 0.259 mg% respectivamente). Esto indicaría que poseen una densidad similar de sitios básicos. El $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, por otra parte, presentó un porcentaje de adsorción de CO_2 menor (0.180 mg%).

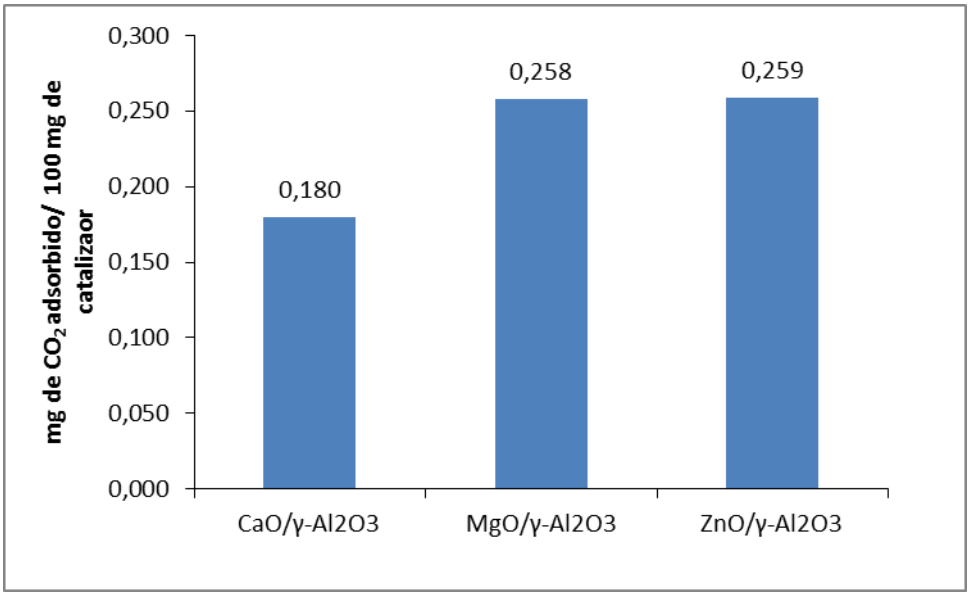


Figura 5.5. Resultados del análisis de adsorción de CO_2 para los catalizadores a base de Ca, Mg y Zn

Es de esperar que aquellos catalizadores con mayor densidad de sitios básicos tengan un mayor rendimiento a FAME en la reacción de transesterificación [5]. El primer paso del mecanismo de catálisis heterogénea, que puede observarse en la Figura 5.6, y que ha sido discutido en el Capítulo 1, consiste en la disociación del alcohol en un sitio básico. Por ende, una mayor densidad de sitios básicos corresponderá a una mayor cantidad de sitios donde el alcóxido pueda formarse, como primer paso de la catálisis.

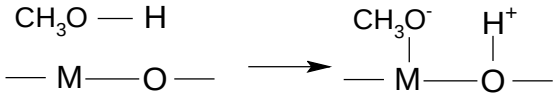


Figura 5.6. Adsorción disociativa del una molécula de CH_3OH

Es importante indicar que la técnica empleada no provee información acerca de la fuerza de esos sitios.

5.3.3 Análisis de difracción de rayos X

Se corroboraron las fases cristalinas presentes en los catalizadores mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Se empleó radiación Kα de Cu (λ=0,154 nm) y un difractómetro Phillips PW 1390. El escaneo se realizó de 5° a 75°, y luego los difractogramas obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS (*Joint Comitee of Powder Difraction Standars*).

Se calculó además el tamaño de cristalita para cada catalizador utilizando la ecuación de Debye-Scherrer y el método de Williamson-Hall [9, 10] que permite tener en cuenta no solo la contribución del dominio cristalino sino también la de las microdeformaciones (Ecuación 5.4).

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \qquad (5.4)$$

Siendo:
β: la relación entre área e intensidad de cada pico de difracción
θ: el ángulo de difracción de cada pico
k: constante con valor 1 al usar el ancho integrado (área/altura)
λ: longitud de onda de la radiación CuKα
D: tamaño de cristalita a calcular
ε: ecuación que considera las microdeformaciones (Ecuación 5.5)

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\, tg\, \theta} \qquad (5.5)$$

5.2.3.1 Etapas de calcinación

Los picos de pérdidas de masa presentes en cada muestra, obtenidos por termogravimetría, permitieron definir distintas etapas de calcinación para observar el progreso de las fases cristalinas, para cada uno de los catalizadores. Dichas fases fueron determinadas mediante difracción de rayos X. En todos los casos, los ángulos de difracción fueron comparados con las tarjetas JCPDS (*Joint Comitee of Powder Difraction Standards).*

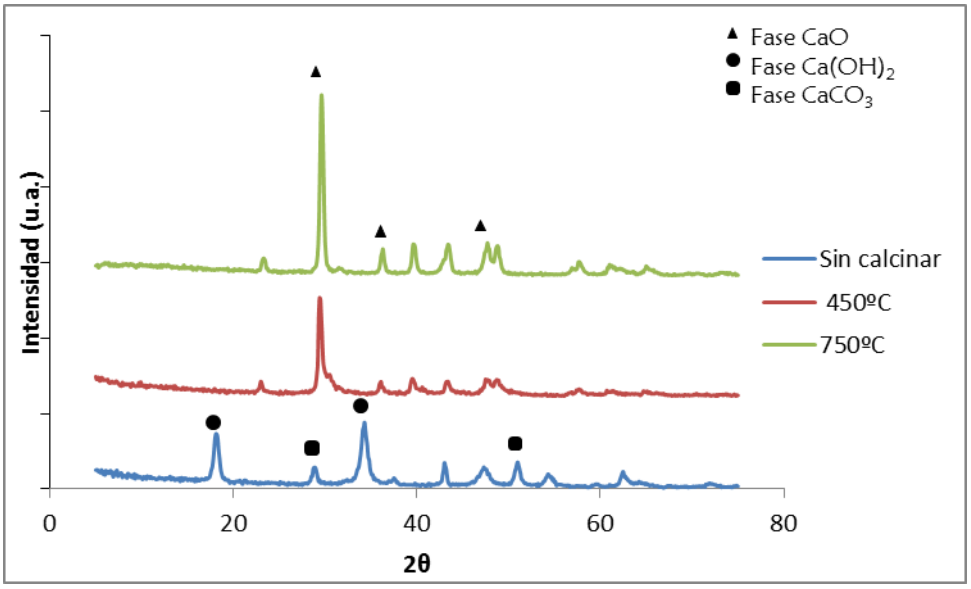


Figura 5.7. Difractogramas para las sucesivas etapas de calcinación del CaO

En el caso del catalizador CaO (Figura 5.7), en el sólido sin calcinar, recién precipitado como carbonato, se observan picos a 34.1° y 18.0°. Según la tarjeta JCPDS nº 44-1481, corresponde respectivamente a los planos (1,0,1) y (0,0,1) de la fase $Ca(OH)_2$. Además, se observan picos de menor intensidad en 27.0° y 50.1°, que se asocian a la fase $CaCO_3$ vaterita (tarjeta nº 33-0268)

El precursor calcinado a 450°C presenta picos a 29.8°, 39.5° y 47.3°, correspondientes a la fase CaO (tarjeta nº 28-0775). El sólido calcinado a 750°C presenta los mismos picos, pero de mayor intensidad y definición.

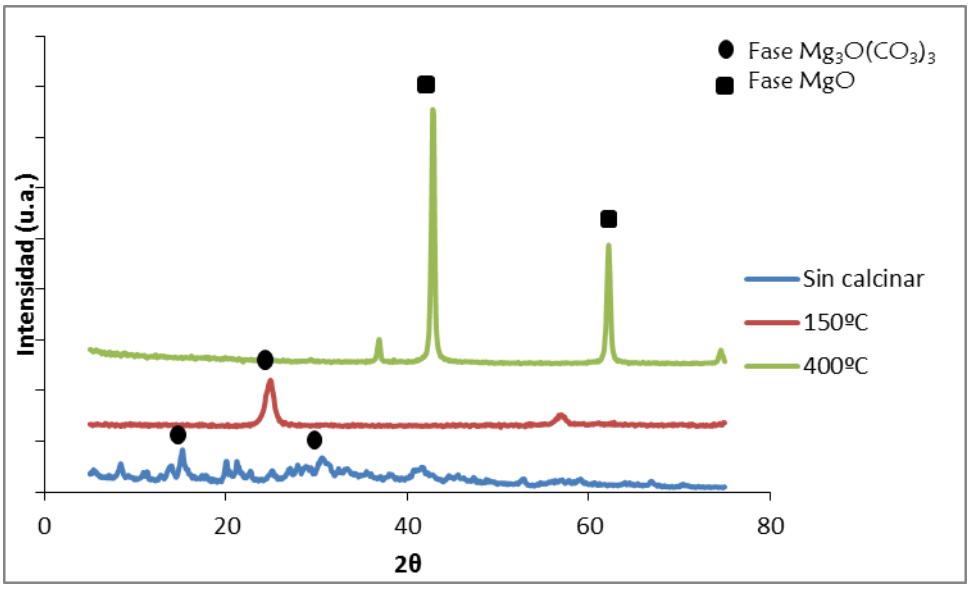


Figura 5.8. Difractogramas para las sucesivas etapas de calcinación del MgO

El difractograma correspondiente al $MgCO_3$ sin calcinar (Figura 5.8) no presenta picos altamente definidos. No obstante, puede detectarse un pico alrededor de 14° y otro en 31°, ambos pertenecientes a un óxido carbonato: $Mg_3O(CO_3)_3$ (tarjeta nº 31-0804).

Luego de la primera etapa de calcinación, a 150°C, se observa un pico en 24.5°, correspondiente a la mencionada fase óxido carbonato. El pico a 55.8° no ha podido ser correlacionado a una fase cristalina en particular.

Finalmente, en la última etapa de calcinación, a 400°C, se identifican picos en 42.8° y 62.2°, provenientes de los planos (2,0,0) y (2,2,0) respectivamente de la fase MgO periclasa (tarjeta nº 43-1022).

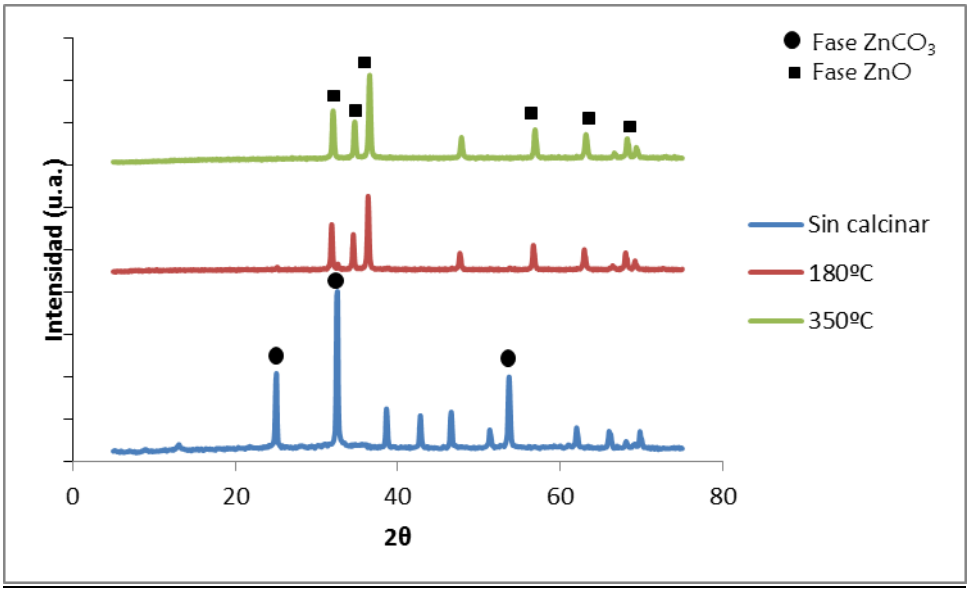


Figura 5.9. Difractogramas para las sucesivas etapas de calcinación del ZnO

La muestra de $ZnCO_3$, sin calcinar (Figura 5.9), presentó picos en 25°, 32.5° y 53,7°, correspondientes a la fase $ZnCO_3$ (smithsonita), según la tarjeta JCPDS nº 08-0449. Al calcinarse a 180ºC, aparecen los picos a 31.8°, 34.4° y 36.3°, característicos de los planos (1,0,1), (1,0,0) y (0,0,2) de la fase ZnO como zincita (tarjeta nº 05-0664). En el último paso de calcinación, estos picos aparecen aún con mayor intensidad. Además, tanto en la muestra calcinada a 180°C como a 350°C, pueden detectarse picos a 58.7°, 62.7° y 69.5°, correspondientes a otra fase ZnO (la variedad no está especificada) (Tarjeta nº 21-1486).

Se realizó un estudio análogo para los precursores soportados en γ-Al_2O_3. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

La Figura 5.10 muestra los difractogramas obtenidos para el CaO/γ-Al_2O_3

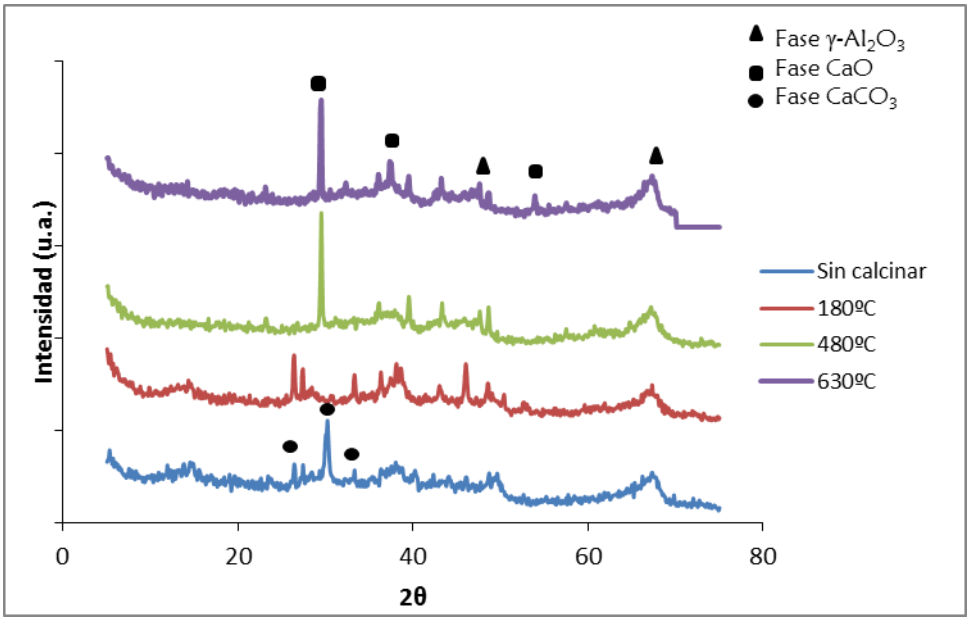


Figura 5.10. Difractogramas para las sucesivas etapas de calcinación del CaO/γ-Al_2O_3

Tanto en el precursor sin calcinar como el calcinado a 180°C, se observan picos a 26,2°, 30° y 33.3°, correspondientes a la fase $CaCO_3$ aragonita (tarjeta nº41-1475). En el difractograma obtenido para la muestra calcinada a 180°C, aparece además un pico a 45.8°, perteneciente también a aragonita (tarjeta nº 41-1475).

A medida que evolucionan las etapas de calcinación, desaparecen los picos de la fase carbonato, dando lugar a la aparición de picos en 29,8°, 37.4° y 53.8°, atribuibles al CaO (tarjeta JCPDS n° 43-1001).

Además, debido a la presencia del soporte γ-Al_2O_3, se observan picos anchos presenten en todas las etapas de calcinación y en todos los catalizadores conteniendo dicho soporte. Estos picos están ubicados alrededor de 37.6°, 45.8° y 66.8° (tarjeta n° 29-1480).

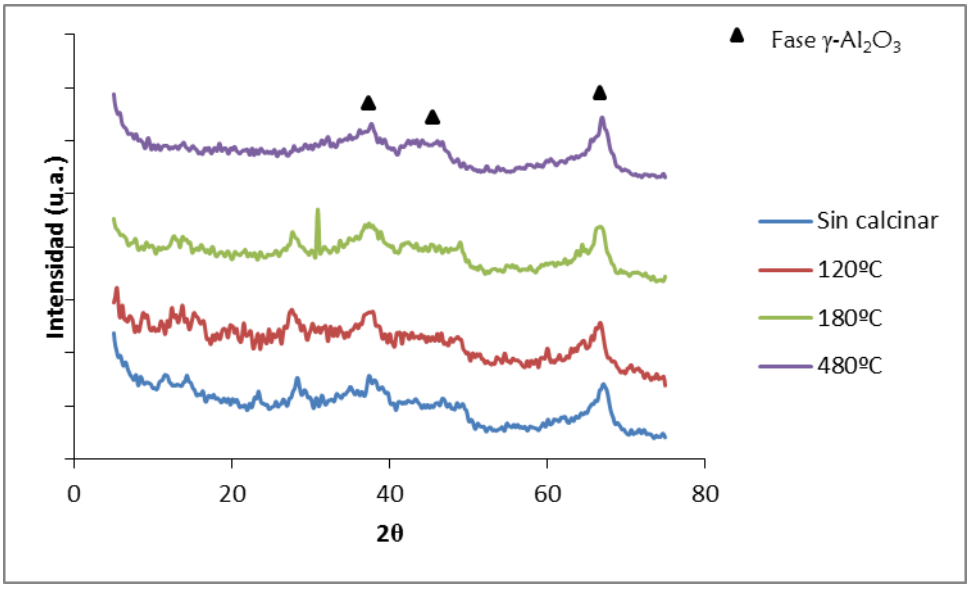


Figura 5.11. Difractogramas para las sucesivas etapas de calcinación del MgO/γ-Al_2O_3

Para las muestras del precursor del catalizador MgO/γ-Al_2O_3 (Figura 5.11), no se encontraron picos pertenecientes a fases cristalinas, en ninguna de las etapas de calcinación trabajadas. Esto es un indicativo de que las partículas de MgO formadas son de un tamaño demasiado pequeño como para determinar su fase cristalina por este método [11]. Solo pueden ser identificados los picos anchos pertenecientes a la alúmina (tarjeta JCPDS n° 29-1480).

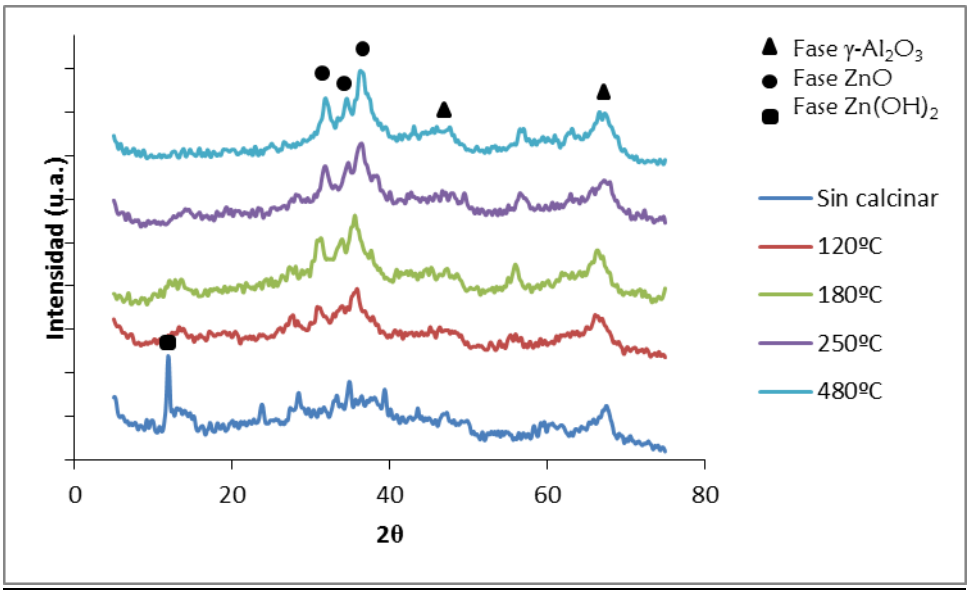


Figura 5.12. Difractogramas para las sucesivas etapas de calcinación del ZnO/γ-Al_2O_3

Para el caso de las muestras del precursor de ZnO/γ-Al_2O_3 (Figura 5.12), se observan los picos pertenecientes al soporte, en todos los casos. En el sólido sin calcinar aparece un pico en 11.8°, perteneciente al $Zn(OH)_2$. Luego, en los siguientes difractogramas, se observan picos cada vez mejor definidos en 31.7°, 34.4° y 36.2°, atribuibles a la fase ZnO zincita (tarjeta n° 36-1451).

Comparando los patrones de difracción obtenidos para cada precursor másico y soportado, en su última etapa de calcinación, es posible efectuar algunas conclusiones.

El catalizador CaO presenta fases cristalinas definidas en ambos casos, másico y soportado (Figuras 5.7 y 5.10). En ambos se identifican los picos a 29.8°, 37.4° y 53.4°, correspondientes a la fase CaO (tarjeta nº 43-1001). En el caso del soportado, además se observan claramente los picos anchos pertenecientes a la γ-Al_2O_3, como se ha mencionado previamente.

Entre los catalizadores de MgO (Figuras 5.8 y 5.11) se observa una notoria diferencia en los patrones de difracción. Mientras que el catalizador MgO presenta una marcada cristalinidad: picos altos y finos ubicados 42.9° y 62.2° correspondientes a la fase MgO (tarjeta JCPDS nº 43-1022); el catalizador MgO/γ-Al_2O_3 no exhibe ningún pico, excepto los pertenecientes al soporte γ-Al_2O_3. Esto indica que, al soportarse, el tamaño de partícula decrece considerablemente, lo que no permite determinarlo mediante la técnica de difracción.

Al analizar los catalizadores de ZnO (Figuras 5.9 y 5.12), se observa que los picos pertenecientes a la fase óxido son mucho más notorios para el ZnO que para el ZnO/γ-Al_2O_3. En ambas muestras se encuentran los picos en 31.7°, 34.4° y 36.2° (tarjeta nº 36-1451); y en el ZnO másico incluso pueden apreciarse más picos, correspondientes también a la fase ZnO (tarjeta n21-1486). Como en los casos anteriores, en las muestras conteniendo γ-Al_2O_3 se observan los picos anchos alrededor de 37.6°, 45.8° y 66.8°.

Es posible concluir que con el tratamiento térmico realizado, todos los catalizadores presentan la fase cristalina óxido como fase activa.

5.2.3.2 Tamaño de cristalita

En la Tabla 5.5 se encuentran los valores obtenidos para el tamaño de cristalita para todos los catalizadores preparados. Particularmente, el tamaño del MgO/γ-Al_2O_3 no pudo ser calculado debido a la ausencia de picos de MgO en el patrón de difracción obtenido.

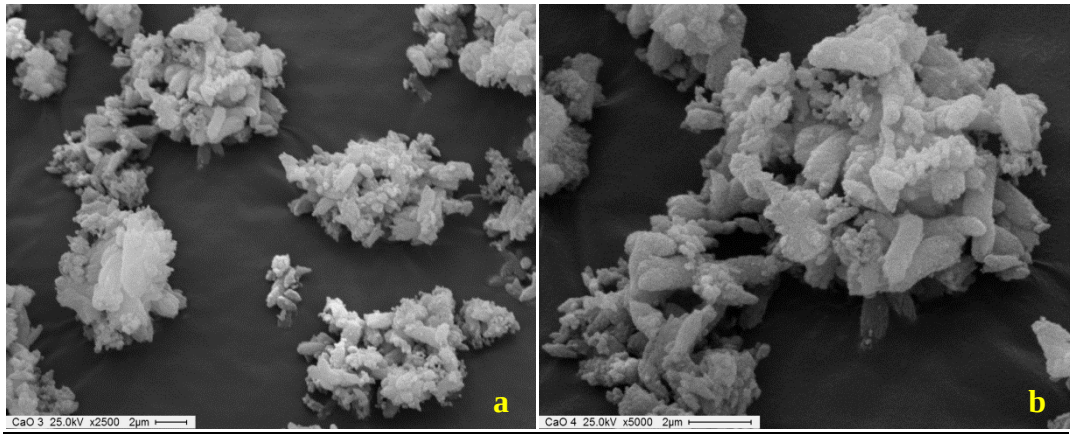
Los resultados muestran que tanto en los catalizadores másicos como en los soportados se observan partículas con tamaños similares.

Tabla 5.5. Cálculo del tamaño de cristalita para todos los catalizadores estudiados

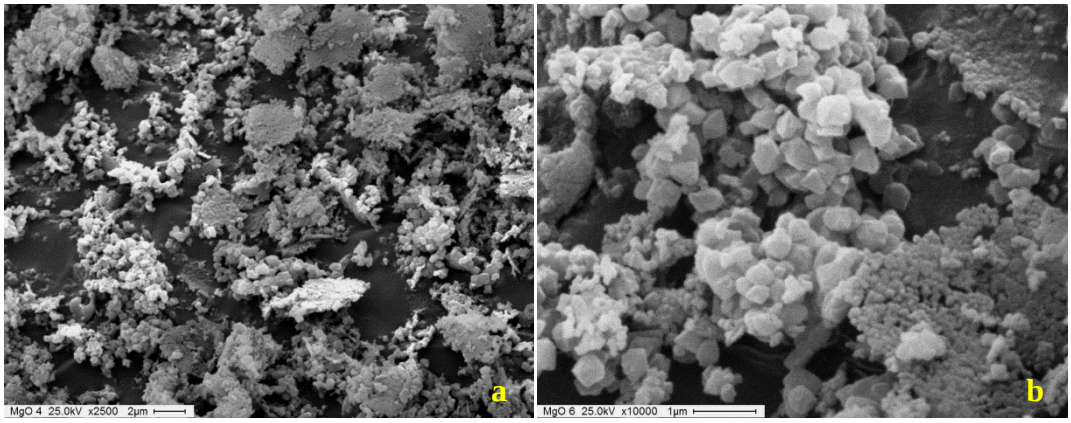
Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)
CaO	24
MgO	24
ZnO	32
CaO/γ-Al_2O_3	32
MgO/γ-Al_2O_3	-
ZnO/γ-Al_2O_3	18

5.2.4 Microscopía de barrido electrónico

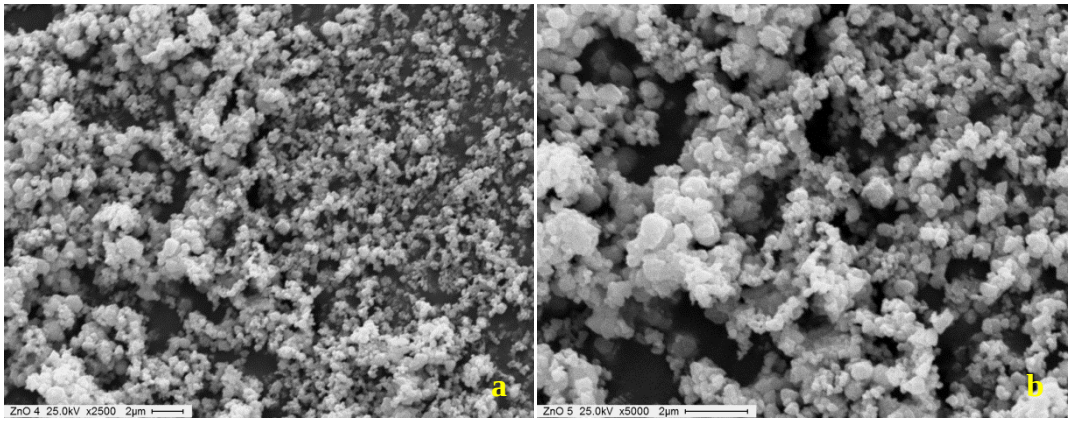
La morfología fue determinada por microscopía de barrido electrónico (SEM), empleando un microscopio Phillips SEM 505. A continuación se exhiben las imágenes obtenidas por esta técnica.



Figuras 5.13 a y b. Micrografías de CaO a 2500X y 5000X

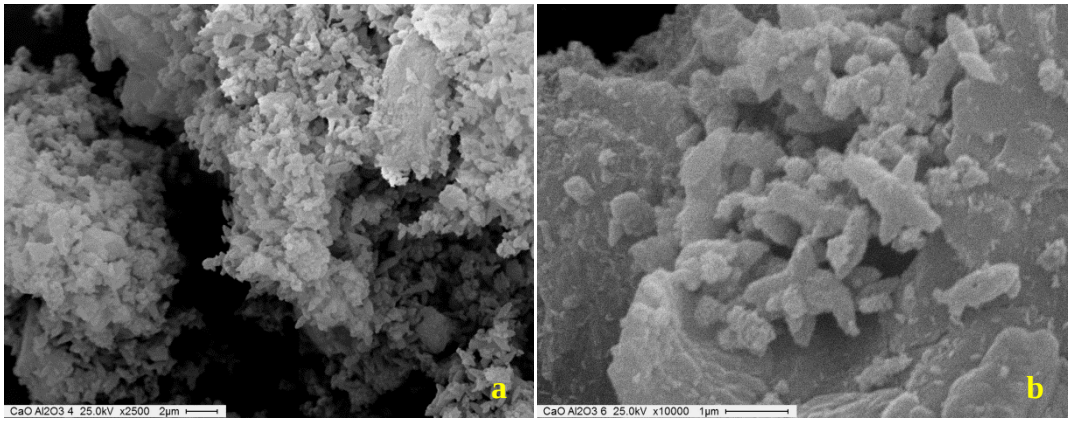


Figuras 5.14 a y b. Micrografías de MgO a 2500X y 10000X

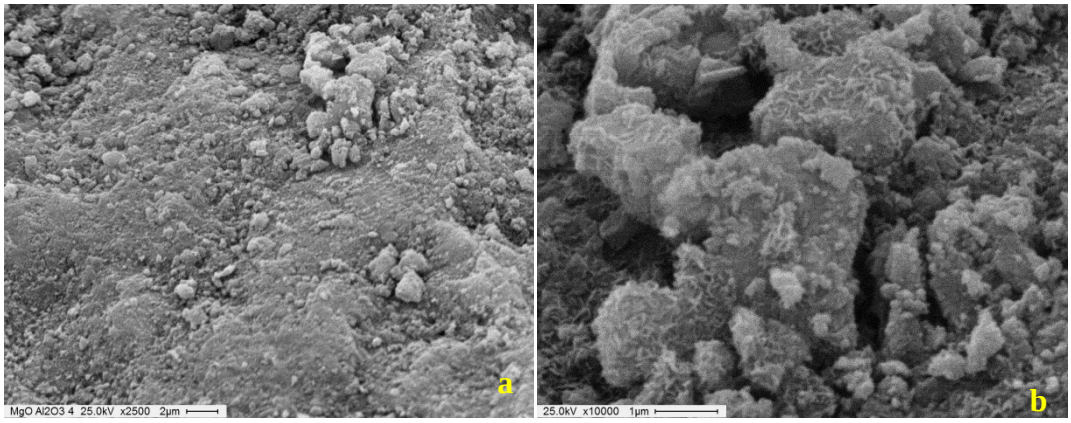


Figuras 5.15 a y b. Micrografías de ZnO a 2500X y 5000X

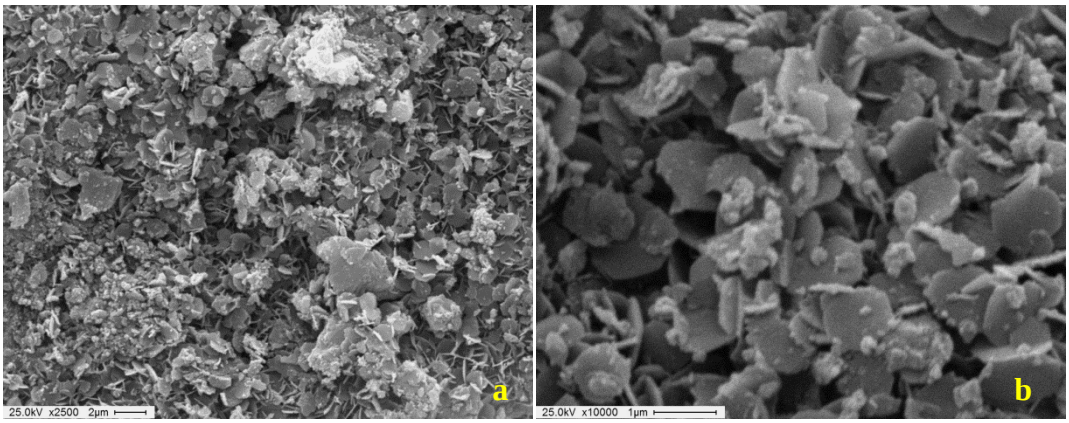
Todas las muestras de óxidos másicos (Figuras 5.13-5.15) presentan partículas muy pequeñas, en ciertos casos formando aglomerados no muy grandes. Las partículas de MgO serían las más pequeñas de todas, ya que se requiere una magnificación mayor para observarlas claramente (Figura 5.14 b). Los cristales de ZnO se ven claramente definidos (Figura 5.15), lo cual concuerda con la alta cristalinidad que origina picos agudos y notorios en el patrón de difracción de rayos X.



Figuras 5.16 a y b. Micrografías de CaO/γ-Al_2O_3 a 2500X y 10000X



Figuras 5.17 a y b. Micrografías de MgO/γ-Al_2O_3 a 2500X y 10000X



Figuras 5.18 a y b. Micrografías de ZnO/γ-Al_2O_3 a 2500X y 10000X

Los óxidos soportados (Figuras 5.16-5.18) presentan en todos los casos superficies rugosas. Asimismo, pueden observase los cristales de óxido por sobre el soporte.

Las partículas de CaO, de forma levemente alargada, son distinguibles en la micrografía a 10000X (Figura 5.16 b), al igual que en el catalizador másico (Figura 5.13). Las de MgO son las más aglomeradas, y solo se observan en forma de "hilos" muy finos en la superficie del soporte (Figura 5.17 b). Este pequeño tamaño concuerda con la ausencia de picos en el patrón de difracción obtenido, ya que la técnica de DRX solo es sensible a cristalitas mayores a 5 nm. Se puede especular entonces que las cristalitas son

menores a dicho tamaño [11]. Finalmente las partículas de ZnO soportadas presentan forma de "hojuelas" o pequeñas láminas (Figura 5.18).

Una vez caracterizados, los catalizadores preparados fueron evaluados en la reacción de transesterificación entre un aceite vegetal y un alcohol de cadena corta.

A continuación se describirá el protocolo experimental empleado para tal fin, así como los resultados obtenidos en las reacciones de transesterificación donde estos catalizadores fueron ensayados.

5.3 Ensayos catalíticos

5.3.1 Reacción de transesterificación

5.3.1.1 Materiales empleados

Como se ha mencionado, la actividad de los catalizadores fue ensayada en la reacción de transesterificación de aceites con alcoholes de cadena corta. Los aceites empleados fueron aceite de soja y aceite de ricino, provistos por Unión Química Argentina y Ciccarelli, respectivamente. Por otra parte, los alcoholes utilizados fueron metanol y butanol, suministrados por Cicarelli y Merck, respectivamente. En la Tabla 5.6 se presentan los diseños de las experiencias llevadas a cabo.

Tabla 5.6. Reacciones llevadas a cabo para los catalizadores másicos y soportados

Catalizadores másicos y soportados		
Catalizador	Aceite	Alcohol
CaO	Aceite de soja	Metanol
MgO		
ZnO		
CaO/γ-Al_2O_3		
MgO/γ-Al_2O_3	Aceite de soja	Metanol
		Butanol
	Aceite de ricino	Metanol
		Butanol
ZnO/γ-Al_2O_3	Aceite de soja	Metanol
		Butanol
	Aceite de ricino	Metanol
		Butanol

En las Tablas 5.7 y 5.8 pueden observarse las distintas características de los tipos de aceite empleados.

Tabla 5.7. Características del aceite de soja empleado en las reacciones de transesterificación

Aceite de soja	
Humedad	0,01%
Acidez en ácido oleico	0,09 g%
Índice de peróxido	0,20 meq O_2/Kg

Tabla 5.8 Características del aceite de ricino empleado en las reacciones de transesterificación

Aceite de ricino	
Densidad	0,954 - 0,966
Índice de refracción a 20ºC	1,478 - 1,481
Aceites extraños	ensayo FA VI

En las Tablas 5.9 y 5.10 pueden observarse las certificaciones para el metanol y el butanol empleados en la reacción de transesterificación.

Tabla 5.9. Certificación para el metanol empleado en las reacciones de transesterificación

Metanol	
Valoración (CH_3OH)	min 99,8%
Color (APHA)	max 10
Residuo por evaporación	max 0,001%
Agua	max 0,2%
Acidez titulable	max 0,0003 meq/g
Base titulable	max 0,002 meq/g
Apecto	límpido
Compuestos carbonilo	max 0,001%

Tabla 5.10 Certificación para el butanol empleado en las reacciones de transesterificación

Butanol	
Contenido (CG)	min 99,4%
Aldehídos	pasa test
Éter butílico	máx 0,2%
Color (APHA)	máx 10
Residuo de evaporación	máx 0,005%
Ácido titulable	máx 0,0008 meq/g
Agua	máx 0,1%

5.3.1.2 Instalación experimental

El sistema de reacción, tal como puede observarse en las Figuras 5.19 y 5.20, consistió en un balón de vidrio de 250 cm^3 de capacidad, con tres bocas esmeriladas. En ellas se adicionó un refrigerante a reflujo (para evitar la pérdida de solvente por evaporación), un agitador mecánico y mediante la tercera se procedió a la toma de muestras.

La temperatura fue controlada mediante un baño de glicerina calentado mediante una platina, un termostato y una termocupla con lector digital de temperatura.

La mezcla de reacción se homogeneizó a 400 rpm empleando un agitador mecánico de pala, con regulador de velocidad, provisto por Científica Nacional.





Figuras 5.19 y 5.20. Fotografías del equipo de reacción empleado para la transesterificación

5.3.1.3 Condiciones de operación

Al llevar a cabo la reacción de transesterificación, se tuvieron en cuenta las siguientes variables:

- Temperatura
- Relación molar alcohol/aceite
- Porcentaje de catalizador
- Tiempo de reacción

La temperatura a la cual efectuar la reacción se encuentra determinada en principio por la temperatura de ebullición del alcohol empleado como reactivo. En las reacciones ensayadas, la temperatura se mantuvo en 60°C al utilizar metanol (cuya temperatura de ebullición es 65°C), y en 80°C en el caso del butanol (temperatura de ebullición: 117°C).

La relación alcohol/aceite estequiométrica para una reacción completa es de 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido proveniente del aceite vegetal. Se empleó una relación alcohol/aceite de 6:1 para asegurar el exceso de uno de los reactivos y favorecer la formación de los productos [12, 13]

El porcentaje de catalizador empleado fue del 5% p/p respecto a la mezcla de reacción. Se ha encontrado ese valor como aceptable según lo reportado en bibliografía y en ensayos previos propios [1, 14, 15]

El tiempo de reacción total fue de 6 horas, tomándose muestras de reacción a las 0, 2, 4 y 6 horas. Nuevamente, este valor fue tomado en consideración de acuerdo a lo reportado en bibliografía y en ensayos previos de esta reacción [6, 15]. En todas las reacciones se trabajó además a presión atmosférica.

5.3.1.4 Análisis de productos de reacción

Las muestras de reacción fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa, empleando un equipo GC-2010 Plus Tracera. El análisis de los productos se realizó de acuerdo a las normas EN 14105 y ASTM D6584 [16, 17], cuantificándose los productos mediante el método de standard interno.

Se utilizó una columna capilar MEGA-Biodiesel 105 (15 m x 0.32 mm x 0.1 μm), provista por MEGA, y desarrollada específicamente para el análisis de triglicéridos a altas temperaturas.

Las condiciones de operación del equipo de cromatografía gaseosa, presentes en la Tabla 5.11, fueron las mismas para todas las muestras provenientes de las distintas reacciones de transesterificación.

Tabla 5.11. Condiciones de operación para el análisis cromatográfico

Inyección	**Temperatura del inyector**	**350°C**
	Inyección	Split
	Split	100
	Volumen de muestra	1 μl
Gas portador	Naturaleza	Helio
	Caudal	3 ml/min
	Presión	500 psi aprox
Programa de temperatura	Temperatura inicial	50°C
	Rampa nº1	15°C/min
	Temperatura final nº 1	180°C
	Rampa nº2	7°C/min
	Temperatura final nº2	230°C/min
	Rampa nº 3	30°C/min
	Temperatura final nº 3	350°C
	Tiempo total de análisis	30 min
Detección	Temperatura del detector	350°C
	Naturaleza del gas	Helio

Como ya se ha especificado en el Capítulo 1, los triglicéridos provenientes del aceite vegetal forman diglicéridos en un primer paso de reacción, monoglicéridos en el segundo, y glicerol finalmente.

Para poder obtener datos de conversión, selectividad y rendimiento a medida que progresa la reacción, es necesario pretatar las muestras extraídas del reactor, antes del correspondiente análisis cromatográfico. Dicho pretratamiento se realizó de acuerdo a las normas mencionadas previamente (EN 14105 y ASTM D6584). Se empleó (S)-(-)-1,2,4-butanetriol como standard interno para los distintos tipos de glicéridos, y N-metil-N-(trimetillsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) como derivatizante, necesario para la detección cromatográfica. La reacción de derivatización involucra una sililación; en la misma, se reemplazan los hidrógenos ácidos de los grupos hidroxilos de los mono, di y triglicéridos remanentes, por grupos trimetilsilil ($-Si(CH_3)_3$) provistos por agente derivatizante [18, 19].

En cada caso, en un vial de vidrio de 10 ml, se colocaron 100 mg de muestra extraída del reactor, para luego adicionar 100 μl de standard interno y 100 μl de derivatizante. Se agitó vigorosamente durante 20 minutos, y finalmente se adicionaron 8 ml de n-heptano.

La cuantificación de los productos incluyó el cálculo del porcentaje de conversión de triglicéridos a medida que transcurre la reacción, es decir, la proporción de triglicéridos que reaccionan con el alcohol para producir mono y diglicéridos, y ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), el producto final de interés en la transesterificación. También se calcularon los porcentajes de rendimiento y selectividad a mono y diglicéridos, y a FAME. Todas las cuantificaciones fueron realizadas en referencia a los valores de triglicéridos a tiempo 0 de reacción, es decir, presentes inicialmente en el aceite vegetal.

5.3.2 Actividad catalítica

5.3.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol

Todos los catalizadores fueron testeados en la reacción de transesterificación de aceite de soja y metanol, tomándose muestras de reacción a las 2, 4 y 6 horas.

Inicialmente, se realizó una comparación entre las conversiones alcanzadas por los catalizadores másicos y soportados. Los valores de conversión obtenidos para 2, 4 y 6h de reacción se muestran en la Figura 5.21.

El mayor porcentaje de conversión fue alcanzado para el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (61%), mientras que los catalizadores $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentaron conversiones de 55% y 41% respectivamente. El hecho de soportar los óxidos permite incrementar notoriamente el área superficial activa para la catálisis.

Recordando los resultados obtenidos mediante las diversas caracterizaciones, el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó el mayor valor de área superficial (233 m^2g^{-1}), así como la mayor proporción de mg de CO_2 adsorbido (0.258 $mgCO_2$%), esto último

junto con el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, que exhibió un valor de adsorción de 0.259 $mgCO_2\%$. En conjunto, esto corresponde una considerable densidad de sitios básicos activos, distribuidos sobre la superficie del soporte, los que serían responsables de los buenos resultados de conversión encontrados. La presencia de los sitios básicos bien distribuidos sobre la $\gamma\text{-}Al_2O_3$ favorece la disociación del metanol en CH_3O^- y H^+ en sitios superficiales adyacentes, brindando, debido a su alta superficie específica, más sitios activos disponibles para el mecanismo de reacción de formación de ésteres [2].

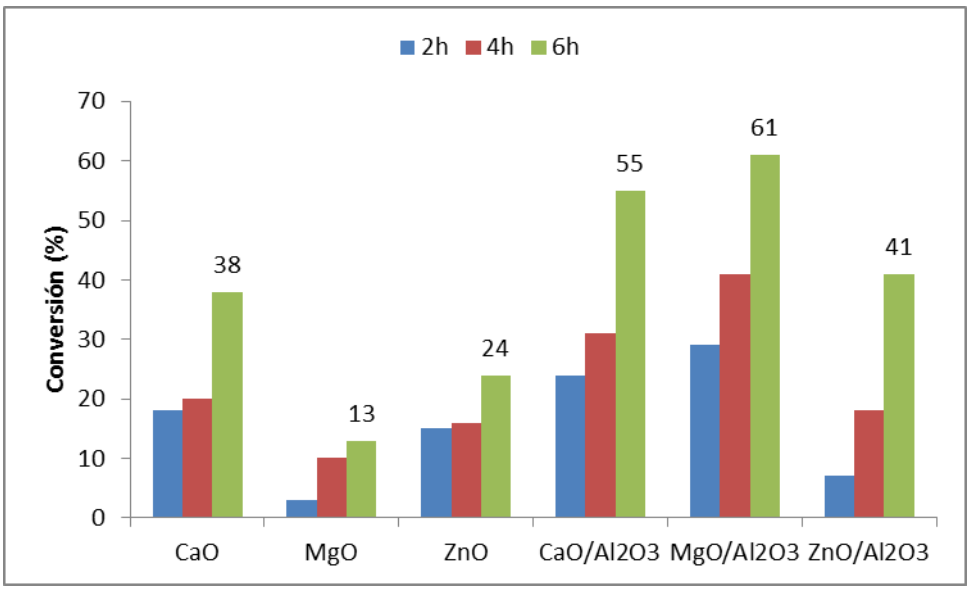


Figura 5.21.Resultados de conversión, pasadas 2, 4 y 6h de reacción, para los catalizadores CaO, MgO, ZnO, $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, en la transesterificación de aceite de soja con metanol

La Figura 5.22 presenta las distintas selectividades a mono y diglicéridos, y a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) obtenidas al cabo de 6 horas de reacción para la serie de catalizadores, así como el rendimiento a FAME final.

En general, los catalizadores soportados presentaron mejores porcentajes de rendimiento a FAME que sus análogos másicos. El catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó los mejores valores de selectividad y rendimiento a FAME (94% y 57% respectivamente); puede ser considerado entonces el catalizador más eficiente en la transesterificación de aceite de soja y metanol. Dicho catalizador presentó el mayor valor de superficie de adsorción, y asimismo, el mayor valor de mg de CO_2 adsorbido. Esto demuestra que posee una gran superficie de adsorción con una notoria densidad de sitios básicos activos para la transesterificación. Las partículas sobre el soporte además se encuentran bien dispersas y distribuidas.

El catalizador MgO, por el contrario, presentó solo un 12% de rendimiento a FAME. Gryglewicz explicó la pobre actividad del MgO másico en la transesterificación debido a su débil fuerza básica [20]. López *et al.* obtuvieron solo un 18% en la conversión de triacetina luego de 8h de reacción, atribuyéndolo a la baja superficie específica presentada por el MgO [21]. Al utilizar un soporte, mejora notoriamente la actividad catalítica.

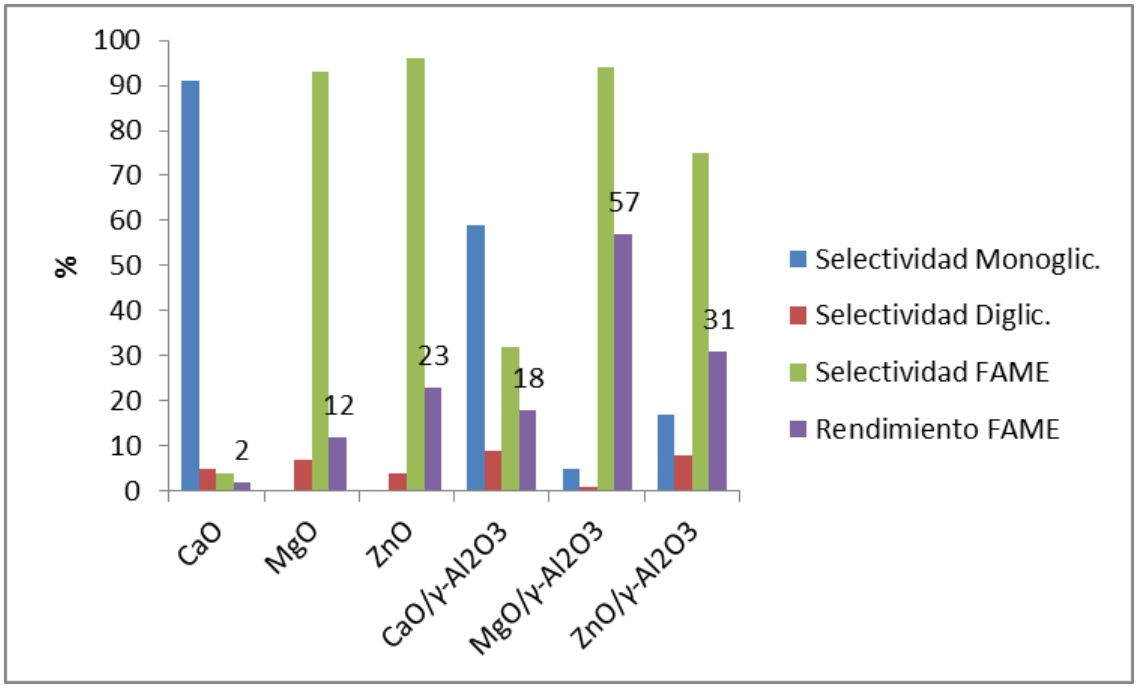


Figura 5.22. Selectividades a mono, diglicéridos y FAME, y rendimiento a FAME para los catalizadores CaO, MgO, ZnO, $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, luego de 6h de reacción, en la reacción de transesterificación de aceite de soja y metanol.

En general, la selectividad hacia FAME fue buena, exceptuando en los catalizadores CaO y $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, donde la selectividad está dirigida hacia los monoglicéridos, Si bien el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó un aceptable valor de conversión de triglicéridos (55%, presente en la Figura 5.21), el rendimiento a FAME (18%, presente en la Figura 5.22) no es tan bueno debido a la alta selectividad hacia monoglicéridos.

Se ha reportado previamente en literatura que al utilizar $Ca(NO_3)_2$ como precursor, se obtienen partículas grandes con pequeño número de sitios básicos, lo que resulta en un área superficial activa baja. [22]. Además, se ha encontrado que la exposición del catalizador al aire del ambiente lo desactiva, debido al que la fase CaO activa se transforma en $Ca(OH)_2$, que es prácticamente insoluble en metanol y prácticamente inactivo en la transesterificación con aceite de soja. [23, 24, 25]. Para eliminar este problema, el catalizador debería ser calcinado a 750°C inmediatamente antes de su empleo en la reacción [25].

Los catalizadores de Zn presentaron muy buena selectividad a FAME (96% y 75% para el ZnO y el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ respectivamente), pero una conversión baja. Por lo tanto el porcentaje de rendimiento a FAME (23% y 31% respectivamente) es prometedor pero no tan bueno como el presentado por el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Considerando que los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentaron la mayor eficiencia en la transesterificación de aceite de soja y metanol, fueron seleccionados para evaluar un nuevo aceite y un nuevo alcohol para la reacción. Así, se

llevaron a cabo nuevas reacciones, cambiando el aceite de soja por ricino, y el metanol por butanol.

5.3.2.2 Transesterificación de aceite de ricino con metanol

Para la reacción de transesterificación de aceite de ricino con metanol, se obtuvieron los valores de conversión que se presentan en la Figura 5.23.

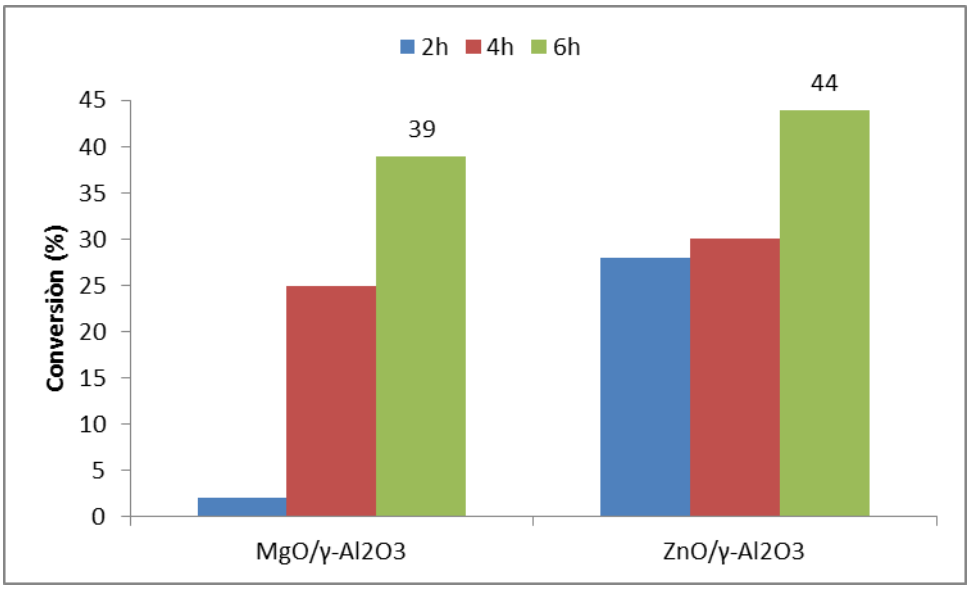


Figura 5.23. Resultados de conversión para los catalizadores MgO/γ-Al_2O_3 y ZnO/γ-Al_2O_3, a 2, 4 y 6h de reacción, en la transesterificación de aceite de ricino y metanol

La conversión alcanzada a las 2h de reacción es notablemente diferente para ambos catalizadores. El ZnO/γ-Al_2O_3 presentó una conversión cercana al 30%, mientras que a ese tiempo, la conversión empleando el catalizador MgO/γ-Al_2O_3 es casi nula. Pasadas 6h de reacción, la conversión de triglicéridos resultó ser apenas mayor para el catalizador de Zn. Los valores obtenidos fueron 39% para el catalizador MgO/γ-Al_2O_3 y 44% para el ZnO/γ-Al_2O_3.

La Figura 5.24 muestra los porcentajes de selectividad a mono y diglicéridos, y a ésteres; así como el rendimiento a FAME alcanzado. Se puede observar que el ZnO/γ-Al_2O_3 presentó un rendimiento a ésteres ligeramente mayor al MgO/γ-Al_2O_3: 42% y 38% respectivamente.

Con respecto a la reacción análoga con aceite de soja, el MgO/γ-Al_2O_3 presentó un rendimiento menor, ya que con soja se alcanzó un 57%. En cambio, el ZnO/γ-Al_2O_3 exhibió un rendimiento a FAME ligeramente mayor, dado que con aceite de soja el porcentaje obtenido fue de 31%.

Los valores relativamente bajos de rendimiento a FAME pueden deberse a que los ácidos libres presentes en el aceite de ricino (alrededor del 2%) han neutralizado una porción de catalizador básico, generando jabones en el medio de reacción [26]. Esto además reduce la transferencia de materia y dificulta la posterior separación de fases una

vez que la reacción ha concluido [27]. Esto resultaría una dificultad al intentar escalar el proceso a nivel industrial.

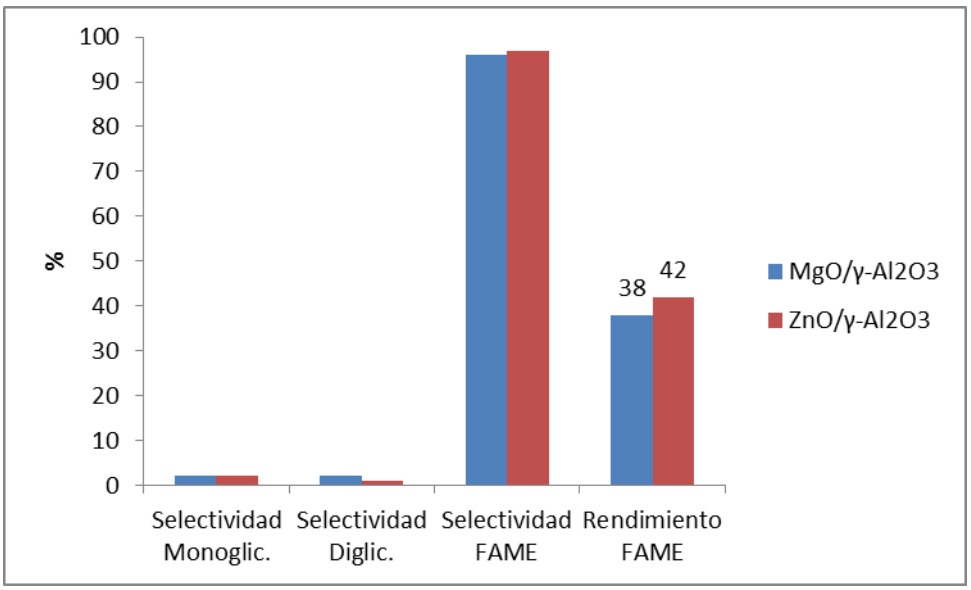


Figura 5.24. Selectividades a mono, diglicéridos y FAME, y rendimiento a FAME para los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, en la transesterificación de aceite de ricino y metanol, luego de 6h de reacción.

Puede destacarse, no obstante, que la selectividad a FAME aumentó notoriamente con respecto a la transesterificación con aceite de soja para el catalizador $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, elevándose de un 75% (usando aceite de soja) a un 92%. Esto se atribuye a la alta tolerancia a los ácidos grasos libres (FFA) que posee el ZnO, gracias a sus propiedades anfotéricas [28]. Como ya se ha referido en la sección introductoria (Capítulo 1), ciertos aceites, preferentemente aquellos provenientes de desecho de cocina, o poco refinados, contienen cantidades significativas de ácidos grasos libres, mucho mayores a las de los aceites vegetales provenientes de materias primas tales como soja, palma o girasol [29, 30]. Para emplearlos como fuente de biocombustible, se les suele realizar un tratamiento primario para reducir los FFA [12]. Otra alternativa es llevar a cabo primero una esterificación mediante catálisis ácida, y luego una consiguiente transesterificación empleando un catalizador básico [29].

Los resultados al alternar aceite de soja con aceite de ricino son prometedores para el catalizador $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, ya que el rendimiento a FAME encontrado fue mayor que en su empleo con aceite de soja.

5.3.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol

Como un siguiente paso, la reacción se llevó a cabo empleando aceite de soja y butanol. En este caso, la temperatura de reacción se elevó hasta 80°C (al usar metanol, la reacción se llevaba a cabo a 60°C). Los porcentajes de conversión de triglicéridos obtenidos a 2, 4 y 6h de reacción se presentan en la Figura 5.25.

La conversión de triglicéridos alcanzó un valor de 50% para el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, y de 43% para el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, pasadas 6h de reacción.

En comparación a la transesterificación entre aceite de soja y metanol, los porcentajes mantienen la misma tendencia: la conversión que se obtiene empleando $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ es mayor a la del $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Los resultados empleando aceite de soja y metanol fueron 61% y 41% respectivamente.

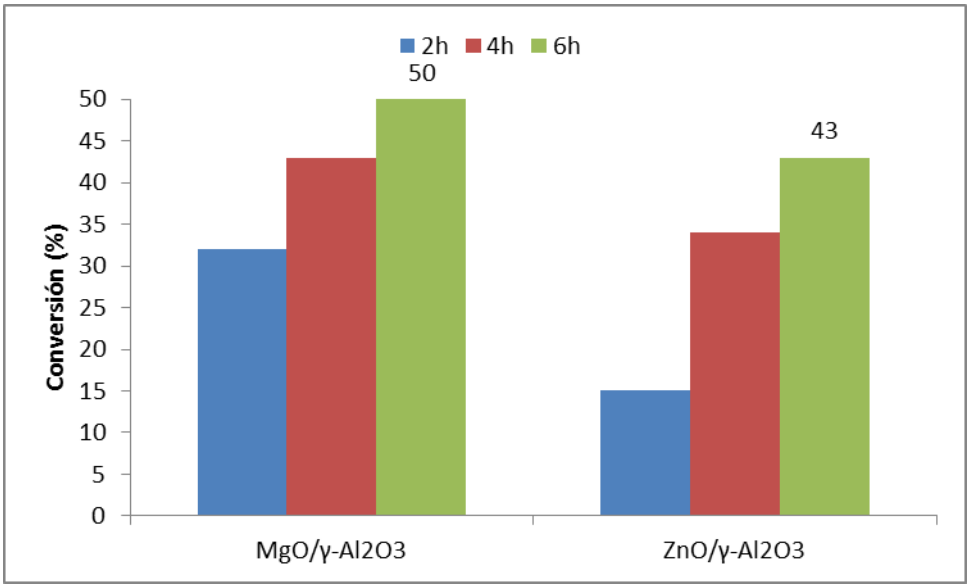


Figura 5.25. Resultados de conversión para los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, a 2, 4 y 6h de reacción, en la transesterificación de aceite de soja con butanol

La Figura 5.26 presenta los resultados de selectividad a monoglicéridos, diglicéridos y a ésteres, y el rendimiento a ésteres butílicos de ácidos grasos (FABE), para esta transesterificación.

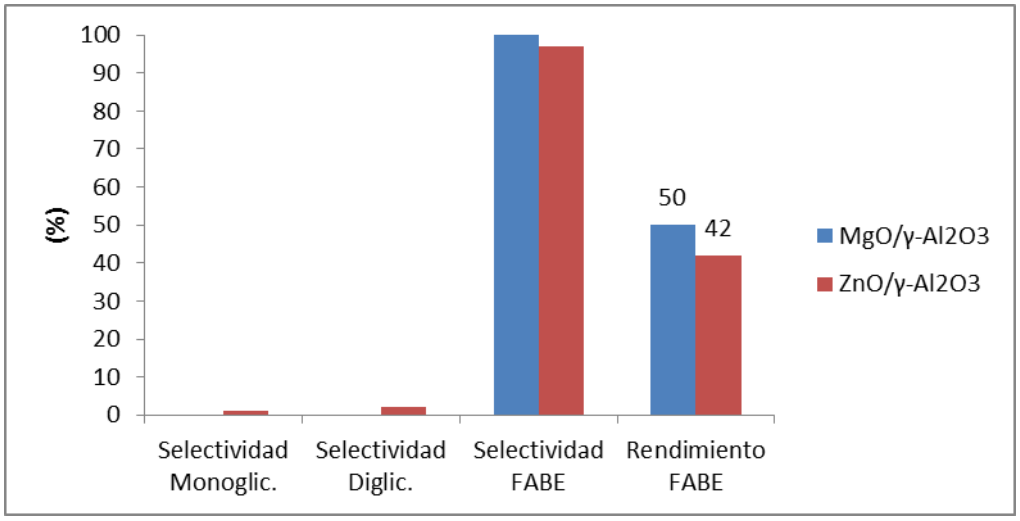


Figura 5.26. Selectividades a mono, diglicéridos y FABE, y rendimiento a FABE para los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, en la transesterificación de aceite de soja y butanol, luego de 6h de reacción.

Al cabo de 6 hs de reacción, se obtuvo un rendimiento a FABE del 50% para el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, y de 42% para el catalizador $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. La selectividad a FABE se incrementó considerablemente con respecto a la transesterificación entre aceite de soja y metanol, lográndose prácticamente un 100% para el $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y un 97% para el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Esto puede deberse a la mejora en la miscibilidad que poseen el aceite vegetal y el butanol con respecto al metanol. El metanol y el etanol son menos miscibles con los aceites que los alcoholes con cadenas más largas e hidrofóbicas, como el butanol [31].

La buena selectividad y los aceptables valores de rendimiento a FAME pueden deberse además al incremento de temperatura de reacción que permite el butanol con respecto al metanol (80°C en lugar de los 60°C previos).

Además, el aumento de temperatura promueve la miscibilidad entre los reactivos. Se ha demostrado que en particular, elevar la temperatura de reacción tiene un impacto positivo en la butanólisis [32]. Avhad *et al.* estudiaron la transesterificación entre aceite de jojoba con butanol, catalizada por CaO, encontrando que para alcanzar una conversión del 20%, el tiempo de reacción se reduce de 600 a 200 min al elevar la temperatura de 65°C a 85°C. Es importante destacar que Freedman *et al.* obtuvieron elevados valores de conversión, mayores al 95% en la transesterificación de aceite de soja con butanol, a una temperatura mucho mayor (117°C) [33].

5.3.2.4 Transesterificación de aceite de ricino con butanol

Finalmente, se llevó a cabo la reacción empleando aceite de ricino y butanol. Los resultados de conversión de triglicéridos se exhiben en la Figura 6.9.

La actividad catalítica encontrada fue la mejor entre todas las series. Los altos valores de conversión pueden ser atribuidos principalmente a la buena miscibilidad entre aceite de ricino y butanol, mucho mayor que para la combinación aceite de soja y butanol, donde la conversión obtenida fue de 61% y 41% para $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ respectivamente.

La selectividad hacia FABE obtenida fue prácticamente de 100% para ambos catalizadores; recordando que el rendimiento a ésteres se calcula como el producto de la selectividad y la conversión, los valores máximos de conversión corresponden también al rendimiento a FABE. Se obtuvo un rendimiento a FABE, al cabo de 6 horas de reacción, de 97% para el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, y de 85% para el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Debido a la buena miscibilidad entre el aceite de ricino y el butanol, la transesterificación puede ocurrir en toda la mezcla de reacción, favoreciendo así el contacto entre reactivos, principalmente entre el catalizador sólido y la molécula de butanol. De acuerdo al mecanismo de reacción heterogéneo propuesto, la molécula de alcohol es adsorbida en la superficie del catalizador, con la consiguiente formación del alcóxido [34]. Es posible que incluso el sistema inicial de tres fases (alcohol, aceite y catalizador sólido), se convierta en un sistema de solo dos fases, gracias a la miscibilidad de los reactivos [32].

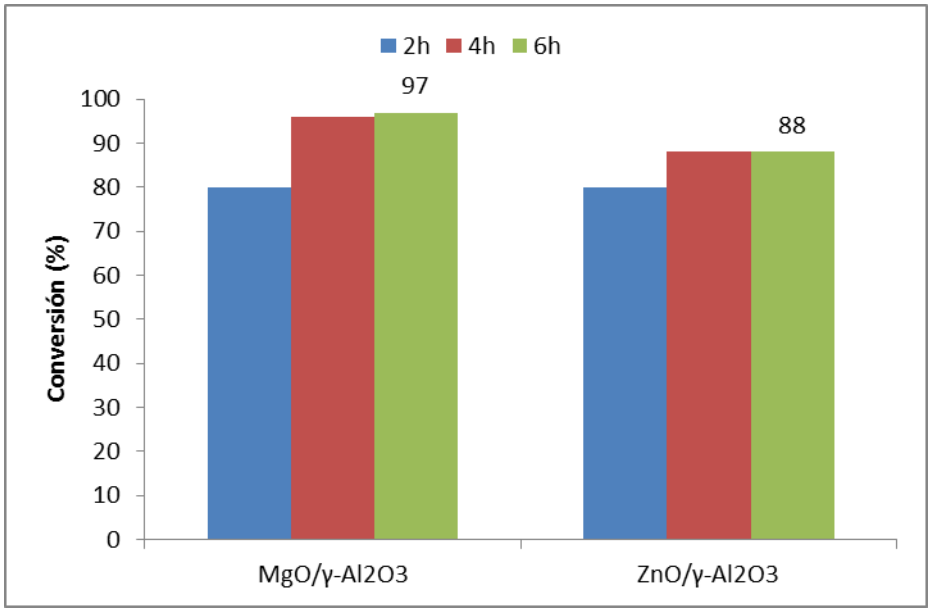


Figura 5.27. Resultados de conversión para los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, a 2, 4 y 6h de reacción, en la transesterificación de aceite de ricino y butanol

Al igual que en el caso de la transesterificación entre aceite de soja y butanol, emplear una temperatura de 80°C en lugar de 60° puede favorecer a incrementar la miscibilidad; y obtener altos valores de conversión al principio de la reacción [31, 33].

Los rendimientos a FABE obtenidos son además notoriamente superiores a los alcanzados en la transesterificación de aceite de ricino empleando metanol, que fueron de 38% para $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y de 42% para $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. El butanol resulta un reactivo más eficiente para transesterificar los triglicéridos presentes en el aceite de ricino.

Para determinar si existe o no pérdida de contenido metálico luego del empleo de los catalizadores en la reacción de transesterificación, los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ fueron tratados y analizados mediante espectroscopía de absorción atómica.

5.4 Determinación de la carga metálica en el catalizador fresco y usado

El contenido metálico fue medido mediante la técnica de absorción atómica, en los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, antes y después de su uso en la transesterificación de aceite de soja con metanol, denominándose catalizadores frescos y usados, respectivamente.

Para llevar a cabo el análisis en los catalizadores ya utilizados, el catalizador sólido se separó por decantación de la mezcla de reacción, se lavó con diclorometano para eliminar los residuos oleosos adheridos a su superficie, y finalmente se centrifugó y secó a temperatura ambiente.

Para la digestión de las muestras, se pesaron 100 mg de cada una (fresca y usada) y se las trató con HNO_3 1:1, en un baño de arena caliente, bajo campana, hasta digestión completa del sólido. Luego, se realizaron las diluciones correspondientes para trabajar en el rango de concentración deseado, empleando en todos los casos agua deionizada. Las diluciones fueron de 1:100 y de 3:10 para Mg y Zn respectivamente. Asimismo, se realizaron las curvas de calibración necesarias para poder cuantificar la carga metálica en cada catalizador.

Para el análisis mediante absorción atómica, se empleó un equipo Perkin Elmer A Analyst 100, con una rendija de 0.7 nm. Se utilizaron lámparas Lumina Lamp, provistas por Perkin Elmer, utilizando la línea de 285.2 nm para la medida del Mg, y la de 213.9 nm para el Zn.

Se realizaron 5 medidas para cada patrón de la curva de calibración, y para cada muestra, calculándose además el %RSD.

Los datos obtenidos para la curva de calibración de patrones de Mg están presentes en la Tabla 5.12. La Figura 5.28 representa dicha curva, que fue empleada posteriormente para calcular la concentración en ppm de MgO en el catalizador.

Tabla 5.12. Datos obtenidos para la curva de calibración de Mg

Standard (ppm)	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Promedio	%RDS
0,2	0,098	0,098	0,098	0,099	0,099	**0,0984**	0,5
0,48	0,228	0,228	0,229	0,229	0,229	**0,2286**	0,17
0,64	0,296	0,296	0,297	0,297	0,299	**0,297**	0,35
0,8	0,37	0,359	0,37	0,371	0,37	**0,368**	1,41

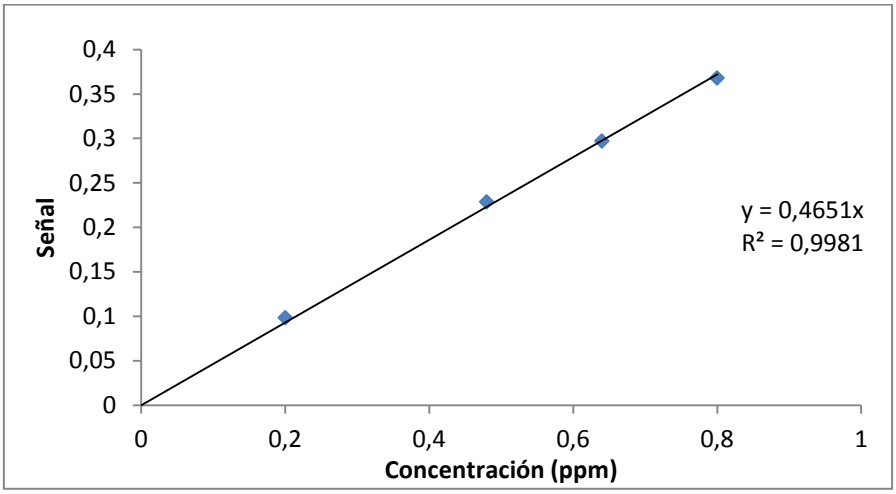


Figura 5.28 Curva de calibración para los patrones de Mg

Tabla 5.13. Datos obtenidos para las muestras de catalizador MgO/γ-Al_2O_3, fresco y utilizado

Muestra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Promedio	%RDS	Concentración (ppm)
Fresca	0,106	0,107	0,107	0,108	0,11	**0,1076**	1,4	**0,23**
Utilizada	0,104	0,112	0,112	0,113	0,113	**0,1108**	3,56	**0,24**

En la Tabla 5.13 se observan los resultados para las muestras digeridas del catalizador MgO/γ-Al_2O_3, antes y luego de haber llevado a cabo la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol.

Conociendo que se realizó una dilución 1:100, y que se digirieron 100 mg de cada muestra, se encontró una concentración final de 46 ppm de MgO en la muestra fresca, y 48 ppm en la extraída de la mezcla de reacción. Esto indica que no existe pérdida de carga metálica luego de la transesterificación de aceite de soja con metanol para el catalizador MgO/γ-Al_2O_3.

Los datos obtenidos para la curva de calibración de Zn, y el gráfico correspondiente se encuentran en la Tabla 5.14 y la Figura 5.29 respectivamente. En la Tabla 5.15 se observan los resultados obtenidos para el catalizador ZnO/γ-Al_2O_3 fresco y ya utilizado. Se calculó la concentración en ppm para ambas muestras, tal como en el caso del catalizador MgO/γ-Al_2O_3.

Tabla 5.14. Datos obtenidos para la curva de calibración de Zn

Standard (ppm)	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Promedio	%RDS
1	0,18	0,18	0,181	0,18	0,181	**0,1804**	0,23
2	0,342	0,342	0,342	0,341	0,343	**0,342**	0,18
4	0,622	0,622	0,623	0,623	0,624	**0,6228**	0,25
6	0,967	0,961	0,962	0,962	0,964	**0,9632**	0,22

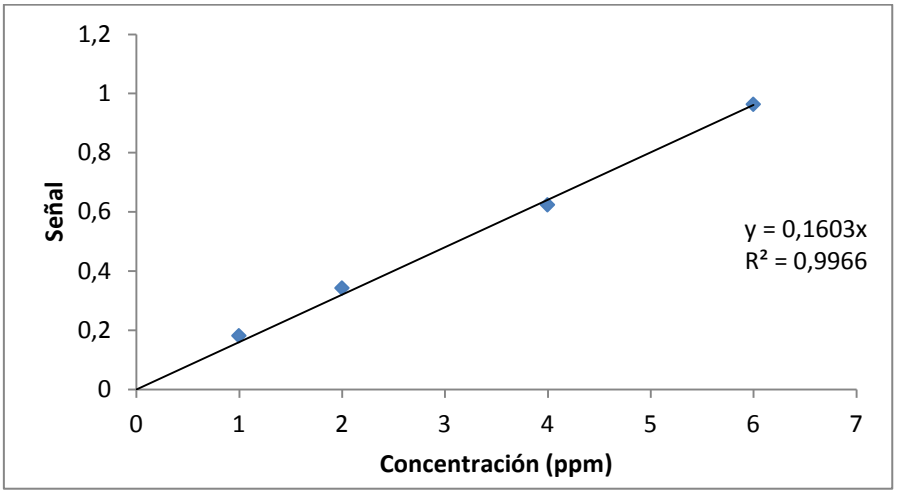


Figura 5.29. Curva de calibración para los patrones de Zn

Tabla 5.15. Datos obtenidos para las muestras de catalizador ZnO/γ-Al_2O_3, fresco y utilizado

Muestra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Promedio	%RSD	Concentración (ppm)
Fresca	0,426	0,427	0,428	0,429	0,429	**0,4278**	0,31	**2,67**
Utilizada	0,43	0,431	0,432	0,435	0,432	**0,432**	0,43	**2,69**

En este caso, considerando que se realizó previamente una dilución 3:10 de la digestión de 100 mg de cada muestra, se encontró una concentración final de 178 ppm de ZnO en la muestra fresca, y 180 ppm en la extraída de la mezcla de reacción. Nuevamente, es un indicativo de que no se ha perdido carga metálica luego del empleo del catalizador en la transesterificación de aceite de soja con metanol para el catalizador de ZnO/γ-Al_2O_3.

Las leves diferencias entre las concentraciones antes y después del uso de los catalizadores pueden ser atribuidas al error experimental.

5.5 Resumen y Conclusiones parciales

Se prepararon catalizadores de CaO, MgO y ZnO, másicos y soportados en γ-Al_2O_3, para su posterior empleo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales.

El método de precipitación de carbonatos y posterior calcinación permitió la preparación exitosa de los catalizadores, que luego fueron caracterizados morfológica y texturalmente mediante distintas técnicas.

Los resultados permitieron concluir que todos los catalizadores son de tipo mesoporoso, siendo aquellos soportados los de mayor superficie específica y volumen de poro. La adición del óxido reduce el área superficial con respecto al soporte puro, siendo esta diferencia más notorio en el catalizador CaO/γ-Al_2O_3, debido la existencia de una interacción entre el óxido y el soporte. Los catalizadores soportados presentaron superficies más rugosas que los másicos, de acuerdo a las imágenes de microscopía de barrido electrónica.

La estimación de la basicidad, realizada mediante adsorción de CO_2, permitió determinar mayor porcentaje de CO_2 adsorbido, y por ende, densidad de sitios básicos en los catalizadores MgO/γ-Al_2O_3 y ZnO/γ-Al_2O_3 (0.258 mg% y 0.259 mg% respectivamente), en comparación al CaO/γ-Al_2O_3. (0.180 mg%).

Los catalizadores a base de Ca, Mg y Zn preparados fueron ensayados en reacciones de transesterificación empleando aceite de soja o ricino, y metanol o butanol, como reactivos.

En primera instancia, todos los catalizadores, tanto másicos como soportados fueron empleados en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol. Los catalizadores soportados exhibieron rendimientos mayores a los análogos másicos. En particular, el catalizador MgO/γ-Al_2O_3 presentó el mayor rendimiento a FAME (ésteres

metílicos de ácidos grasos), 57%; seguido por el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, que alcanzó un 31%. Esto se condice con el hecho de que estos catalizadores presentaron mayor densidad de sitios básicos, de acuerdo a los análisis de adsorción de CO_2.

Las selectividades a FAME alcanzadas fueron buenas para los catalizadores másicos y soportados de Mg y Zn: en particular, superiores al 90% para MgO, ZnO y $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Los catalizadores CaO y $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentaron selectividades dirigidas principalmente hacia monoglicéridos.

Luego, los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ fueron evaluados en reacciones de transesterificación intercambiando el aceite de soja por aceite de ricino, y el metanol por butanol. Los principales resultados obtenidos para ambos catalizadores, en todas las reacciones efectuadas, se presentan en la Tabla 5.16.

En todos los casos las selectividades a ésteres (metílicos o butílicos, según el caso) fueron muy buenas, en su mayoría cercanas al 100%. El catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó mayores rendimientos que el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, exceptuando en la transesterificación de aceite de ricino con metanol.

Los mejores resultaron se obtuvieron para la transesterificación de aceite de ricino con butanol, donde las selectividades a ésteres para ambos catalizadores fueron prácticamente del 100%, y los rendimientos muy buenos, siendo de 97% para el $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y de 88% para el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Estos resultados son sumamente prometedores si consideramos que el aceite de ricino permitiría producir biodiesel de segunda generación (a partir de materias primas no comestibles). Por lo tanto no competiría con la industria alimenticia, superando así una de las principales desventajas del uso de aceite de soja. Además, el butanol es un alcohol que puede obtenerse a partir de la fermentación de biomasa, una fuente renovable. Esto lo hace económicamente viable, y amigable con el medio ambiente.

Tabla 5.16. Resumen de resultados para los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Ensayo	Aceite	Alcohol	$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$			$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$		
			Conv max (%)	Selec. a ésteres (%)	Rend. a ésteres (%)	Conv max (%)	Selec. a ésteres (%)	Rend. a ésteres (%)
1	Soja	Metanol	61	94	57	41	75	31
2	Ricino	Metanol	39	96	38	44	97	42
3	Soja	Butanol	50	~100	50	43	97	42
4	Ricino	Butanol	97	~100	97	88	~100	88

5.6 Bibliografía

1. Y. Taufiq-Yap, H. Lee, M. Hussein, R. Yunus, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 827-834

2. V. Mahdavi, A. Monajemi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 2014 2286-2292

3. C. Ngamcharussrivichai, O. Totarat, K. Buyakiat, *App Cata A: General,* 341 2008 77-85

4. S. Teo, Y. Taufiq-Yap, F. Ng, *Energy Conversion and Management* 88 (2014) 1193-1199

5. A. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy 35* (2011) 3787-3809

6. N. Pasupulety, K. Gunda, Y. Liu, G. Rempel, F. Ng, *App Cat A: General,* 452 (2013) 189-202

7. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier,F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10), 1051–1069

8. Y. Sawada, M. Murakami, T. Nishide. *Thermochimica Acta* 273 (1996) 95-102

9. A. Patterson, *Physical Review* 56 (1939) 978-982

10. G. Williamson, W. Hall, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22-31

11. E. Umdu, M. Tuncer, E. Seker, *Bioresorce Technology* 100 (2009) 2828-2831

12. Leung DYC, Wu X, Leung MKH. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Appl Energy 2010;87:1083–95].

13. M.Koh, T. Ghazi, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 2240–2251

14. M. Olutoye, B. Hameed, *Bioresource Technology,* 102 (2011) 6392-6398

15. M. Sanchez, M. Navas, J. Ruggera, M. Casella, J. Aracil, M. Martinez, *Energy* 73 (2014) 661-669

16. EN 14105: Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di-, tri-glyceride content.

17. ASTM D6584: Standars Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography

18. A. Neves Dias, M. Barnes Rodrigues Cerqueira, R. Rodrigues de Moura, M. Scherer Kurz, R. Clementin, M. Goncalves Montes D'Oca, E. Primel, *Fuel* 94 (2012) 178-183

19. C. Prados,l D. Rezende, L. Batista, M. Alves, N. Antoniosi Filho, *Fuel* 96 (2012) 476-481ç

20. S.Gryglewicz, *Bioresource Tech* 70 (1999) 249-53

21. D. Lopez, D. Bruce Jr. J. Lotero, *Applied Catalysis A: General,* 295 (2008) 97-105

22. D. Martín Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M. López Granados, J. Santamaría-González Catalysis Today 158 (2010) 114–120

23. M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, App Catalysis A: General 334 2008 357-365

24. M.Granados, M. Poves, D. Alonso, R. Mariscal, F. Galisteo, R. Moreno-Tost, *Appl Cat B* 73 (2007) 317-326

25. Y. Sharma, Bhaskar SinghJohn Korstad, *Fuel* 90 (2011) 1309–1324

26. D. da Costa Barbosa, T. Serra, S. Meneghetti, M. Meneghetti *Fuel 89 (2010) 3791-3794*2010

27. S. Meneghetti, M. Meneghetti, C. Wolf, E. Silva, G. Lima, L. Silva, T. Serra, F. Cauduro, L. de Oliveira. *Energy & Fuels* 20 (2006) 2262-65

28. F. Yan, Z. Yuan, P. Lu, W. Luo, L. Yang, L. Deng, *Renewable Energy* 36 (2011) 2026-31

29. M. Borges, L. Diaz, *Renew and Sust Energy Rev* 16 (2012) 2839-2849

30. M. Lam, K. Lee, A. Mohamed, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500-518

31. B. Wahlen, B. Barney, L. Seefeldt, *Energy & Fuels,* 22 (2008) 4223-4228

32. M. Avhad, M. Sanchez, E. Peña, A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, J. Marchetti, *Fuel* 179 (2016) 332-338

33. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1638–164

34. M.Hajek, F. Skopal, A. Vávra, J. Kocik, *Journal of Cleaner Production 155* (2017) 28-33



Capítulo 6



Catalizadores Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg

Preparación, Caracterización y Ensayos Catalíticos

"No dejes que el día termine sin haber crecido un poco, sin haber sido feliz, sin haber aumentado tus sueños..

Somos seres llenos de pasión.
La vida es desierto y oasis.
Nos derriba, nos lastima, nos enseña, nos convierte en protagonistas de nuestra propia historia"

-Walt Whitman

Índice

6.1 Preparación de catalizadores

6.2 Catalizadores Mg/Ca

6.2.1 Caracterización morfológica y textural
- 6.2.1.1 Análisis de fisisorción de N_2
- 6.2.1.2 Termogravimetría de CO_2
- 6.2.1.3 Análisis de difracción de rayos X
- 6.2.1.4 Microscopía de barrido electrónico

6.2.2 Ensayos catalíticos

6.3 Catalizadores Zn/Ca

6.3.1 Caracterización morfológica y textural
- 6.2.2.1 Análisis de fisisorción de N_2
- 6.2.2.2 Termogravimetría de CO_2
- 6.2.2.3 Análisis de difracción de rayos X
- 6.2.2.4 Microscopía de barrido electrónico

6.3.2 Ensayos catalíticos

6.4 Catalizadores Zn/Mg

6.4.1 Caracterización morfológica y textural
- 6.2.3.1 Análisis de fisisorción de N_2
- 6.2.3.2 Termogravimetría de CO_2
- 6.2.3.3 Análisis de difracción de rayos X
- 6.2.3.4 Microscopía de barrido electrónico

6.4.2 Ensayos catalíticos
- 6.4.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol
- 6.4.2.2 Transesterificación de aceite de ricino con metanol
- 6.4.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol
- 6.4.2.4 Transesterificación de aceite de ricino con butanol

6.5 Conclusiones parciales

6.6 Bibliografía

En este capítulo se describirá la preparación de los catalizadores mezcla de óxidos Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg, soportados en γ-Al_2O_3. Asimismo, se describirá su caracterización fisicoquímica, textural y morfológica, exhibiéndose los resultados obtenidos mediantes las distintas técnicas de caracterización empleadas. Finalmente, se presentarán los resultados obtenidos a partir de su empleo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta.

6.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg se prepararon mediante el método de precipitación de carbonatos, y posterior calcinación, al igual que los catalizadores másicos y soportados de CaO, MgO y ZnO presentados en el Capítulo 5. Los catalizadores se prepararon en relaciones molares de 0.25, 0.5, 1 y 5 entre los metales; conservando el mismo número de moles totales que el catalizador CaO/γ-Al_2O_3 (0.0536 moles), con el fin de obtener comparativamente el mismo número de sitios. Las masas pesadas para la preparación se detallan en la Tabla 6.1.

Para llevar a cabo la preparación, inicialmente se agregaron ambos nitratos metálicos a la suspensión acuosa de γ-Al_2O_3, para luego precipitar con $(NH_4)_2CO_3$ 1M. El pH fue regulado con NH_4OH, siendo entre 9 y 10 para los catalizadores Mg/Ca y Mg/Zn [1, 2]; y entre 7 y 8 para los catalizadores Zn/Ca [3]. De aquí en adelante los catalizadores serán nombrados como *X A/B*, siendo X la fracción molar, y A y B los metales que conforman el catalizador.

Luego de la precipitación, la solución se mantuvo en agitación vigorosa durante 2h, para luego dejarla decantar una semana. Pasado ese tiempo, se filtró en frío, se lavó con agua destilada, y se secó un día en estufa a 60 °C.

Los precursores obtenidos se calcinaron 2h a la temperatura necesaria en cada caso para obtener los óxidos (Tabla 6.1). Esta temperatura fue determinada mediante un análisis térmico.

Tabla 6.1. Masas pesadas y relación molar experimental obtenida para los catalizadores Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg

Nomenclatura	Masa de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ pesada	Masa de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ pesada	Masa de $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ pesada	Relación molar obtenida	Temperatura de calcinación (°C)
0,25 Mg/Ca	10,1314	2,7431	-	0,25	650
0,5 Mg/Ca	8,4786	4,5382	-	0,49	650
1 Mg/Ca	6,3286	6,8727	-	1,00	650
5 Mg/Ca	2,1015	11,4112		5,00	650
0,25 Zn/Ca	10,1312	-	3,1825	0,25	650
0,5 Zn/Ca	8,4765	-	5,2658	0,49	650
1 Zn/Ca	6,3290	-	7,9730	1,00	650
5 Zn/Ca	2,1019	-	13,2388	5,00	650
0,25 Zn/Mg	-	10,9988	3,1885	0,25	500
0,5 Zn/Mg	-	9,1562	5,3175	0,50	500
1 Zn/Mg	-	6,8743	7,9759	1,00	500
5 Zn/Mg	-	2,2907	13,2829	5,00	500

6.2 Catalizadores Mg/Ca

6.2.1 Caracterización morfológica y textural

Para obtener las características texturales y morfológicas de los catalizadores, se emplearon distintas técnicas de caracterización: fisisorción de N_2, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de adsorción/desorción de CO_2. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas empleadas.

6.2.1.1 Fisisorción de N_2

Los resultados texturales obtenidos mediante el análisis por fisisorción de N_2 se presentan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Características texturales de la serie de catalizadores Mg/Ca

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	D_{poro} (Å)
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	143	0,38	106
0,25 Mg/Ca	152	0,37	97
0,5 Mg/Ca	150	0,39	105
1 Mg/Ca	180	0,40	90
5 Mg/Ca	174	0,42	95
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	233	0,43	77
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	252	0,36	58

Se observa que la superficie específica posee valores aproximadamente iguales entre las mezclas 0.25 Zn/Mg y 0.5 Zn/Mg, y por otra parte, entre las mezclas 1 Zn/Mg y 5 Zn/Mg.. Los valores aumentan solo ligeramente a medida que se incrementa la proporción de Mg, lo cual es esperable dado que el MgO/γ-Al_2O_3 puro posee una superficie específica mucho mayor a la del CaO/γ-Al_2O_3. A elevadas temperaturas de calcinación (>800°C), las partículas de CaO muestran una tendencia a aglomerarse, lo que reduce la superficie expuesta. Taufiq-Yap *et al.* han reportado previamente mezclas de óxidos MgO y CaO donde la superficie específica es mayor en aquellos con mayor proporción de Ca. [4], mientras que en los catalizadores preparados en esta Tesis, se observa el efecto contrario.

Además, en toda la serie de mezclas, así como en los catalizadores soportados de óxidos puros, se observa que las superficies son menores a la γ-Al_2O_3 pura. Esto podría deberse a la interacción de los óxidos metálicos con el soporte, como se explicó en el Capítulo 5.

Los volúmenes de poro resultaron similares para todos los catalizadores. En cuanto a los diámetros de poro, se observa que en todos los casos son mucho mayores a los reportados para la γ-Al_2O_3 pura. En líneas generales, se observan valores similares al presentado por el catalizador CaO/γ-Al_2O_3.

De acuerdo a este análisis de las características texturales, los catalizadores aparentan ser porosos y con una gran superficie expuesta para la catálisis.

Las isotermas de adsorción de N_2 para esta serie de mezclas, presentes en la Figura 6.1, son en todos los casos de tipo IV, según la clasificación provista por la IUPAC [5]. Estas isotermas corresponden a sólidos mesoporosos; además, todas presentan histéresis de tipo H2b, que indica que existe bloqueo de poros o percolación en la desorción del N_2.

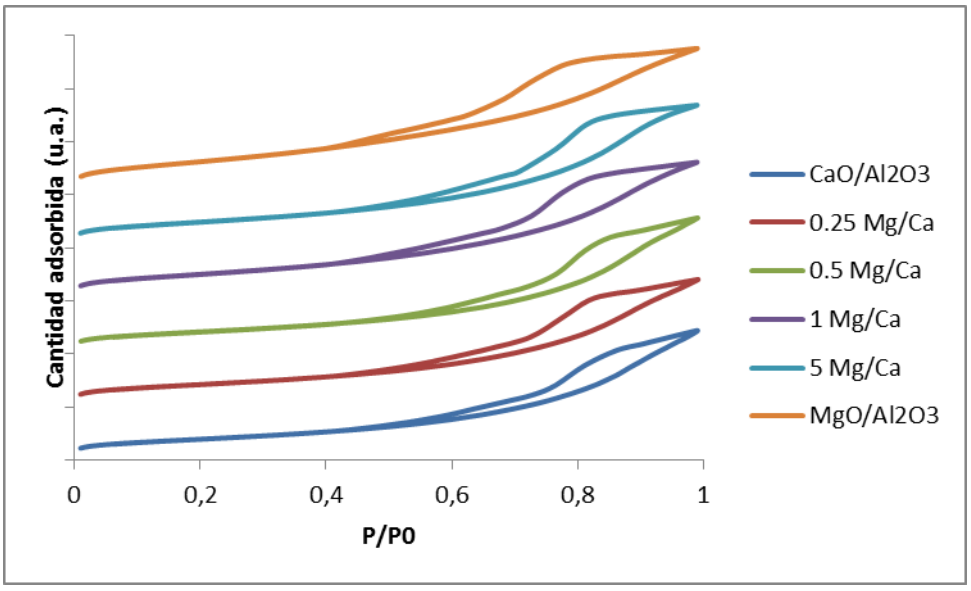


Figura 6.1. Isotermas de adsorción para los catalizadores Mg/Ca

Las isotermas de los catalizadores Mg/Ca se vuelven más similares a la isoterma obtenida para el MgO/γ-Al_2O_3 a medida que aumenta su contenido de MgO. Las ramas de adsorción y desorción se separan más entre sí a medida que se incorpora mayor proporción de Mg en el catalizador.

6.2.1.2 Termogravimetría de CO_2

Para estimar la basicidad de los catalizadores se realizaron ensayos de adsorción/desorción de CO_2 empleando un equipo Shimadzu TGA-50. Las muestras se trataron previamente con una rampa temperatura de 20°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 120°C en un flujo de He de 50 ml min^{-1}. Una vez alcanzada la temperatura, la muestra se enfrió a 75°C y se introdujo el CO_2 (50% v/v) a una velocidad de 50 ml min^{-1} durante 15 min.

Se obtuvieron los valores exhibidos en la Figura 6.2, expresados en mg de CO_2 adsorbidos cada 100 mg de catalizador.

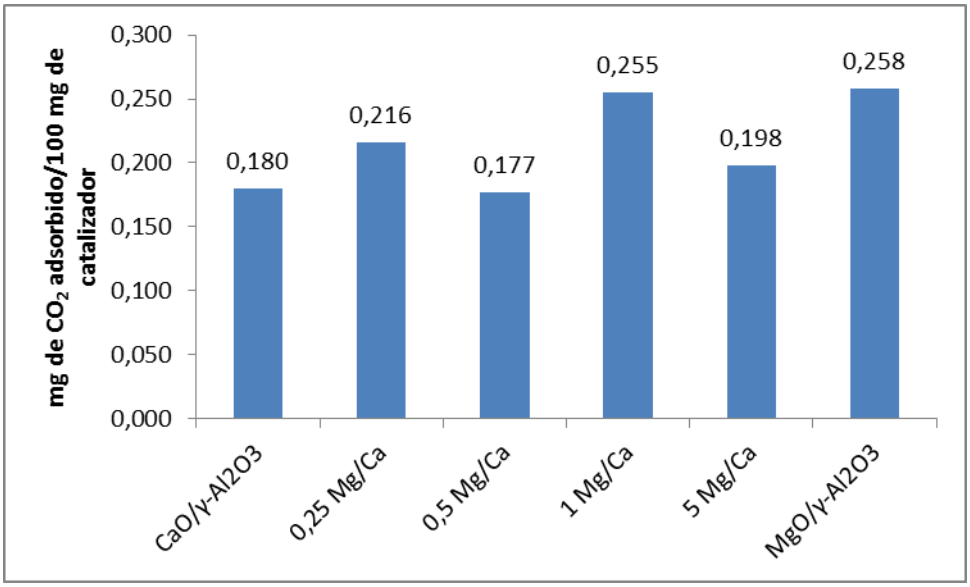


Figura 6.2. Resultados del análisis de adsorción de CO_2 para los catalizadores Mg/Ca.

Los resultados muestran que, en líneas generales, la densidad de sitios básicos de los catalizadores Mg/Ca aumenta a medida que se incrementa el contenido de MgO. Esto se condice con que el MgO/γ-Al_2O_3 presenta un mayor porcentaje de CO_2 adsorbido que el CaO/γ-Al_2O_3, y por ende una mayor densidad de sitios básicos. Dentro de la serie de mezclas, el catalizador 1 Mg/Ca presentó el mayor valor de CO_2 adsorbido (0.255 mg%).

6.2.1.3 Análisis de difracción de rayos X

A continuación, en la Figura 6.3 se presentan los patrones obtenidos por difracción de rayos X para los catalizadores Mg/Ca, comparándolos con los óxidos soportados puros.

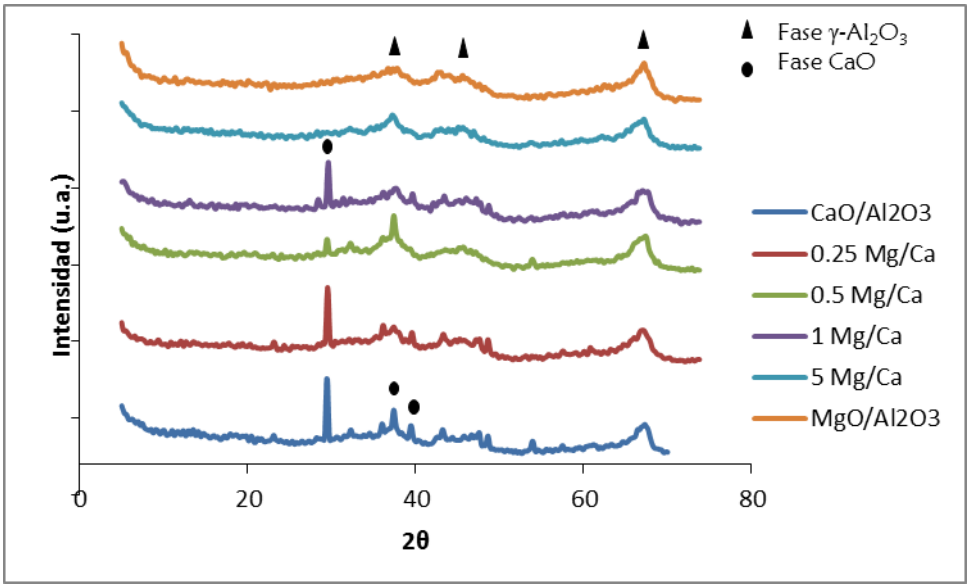


Figura 6.3. Difractogramas correspondientes a las serie de catalizadores Mg/Ca

Al analizar los patrones de difracción, no se encontraron fases mixtas, es decir, ambos óxidos forman fases separadamente. En los difractogramas (exceptuando en 5 Mg/Ca) se observa la presencia de picos pertenecientes a la fase CaO, ubicados en 29.5°, 37.4° y 39.5° (tarjeta n° 43-1001). En el catalizador 5 Mg/Ca, no se observan picos de la fase CaO, pero tampoco de la fase MgO. Esto concuerda con el patrón de difracción obtenido para la muestra de MgO/γ-Al_2O_3 puro; al ser tan pequeños los cristales, la técnica empleada no permite definir una fase cristalina.

En los seis difractogramas están presentes los picos anchos pertenecientes a la γ-Al_2O_3, ubicados en 37.6°, 45.8° y 66.8° (tarjeta n° 29-1480).

A partir de estos patrones, y utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [6] junto con la modificación de Williamson-Hall [7], se calculó el tamaño de cristalita para la fase CaO, la única identificable a partir de los patrones de difracción. Los resultados están presentes en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Tamaños de cristalita para la fase CaO en la serie de catalizadores Mg/Ca

Catalizador	Tamaño de cristalita fase CaO (nm)
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	32
0,25 Mg/Ca	67
0,5 Mg/Ca	47
1 Mg/Ca	44
5 Mg/Ca	-
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	-

Los datos muestran una disminución en el tamaño de cristalita de las partículas de CaO al aumentar la proporción de Mg, hasta llegar al punto en que no es posible calcular dicho tamaño debido a la ausencia de picos en el patrón de difracción. Taufiq-Yap *et al.* han reportado mezclas de óxidos de Mg y Ca, donde no se observan fases cristalinas mixtas, y las partículas de MgO son mucho menores a las de CaO [4]. Los valores son en todos los casos considerablemente mayores que los cristales de CaO en el catalizador $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

6.2.1.4 Microscopía de barrido electrónico

A continuación se presentan las imágenes obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido. Las Figuras 6.3 y 6.4 se observan los resultados para el catalizador 0,25 Mg/Ca. Se realizó además un análisis cuantitativo empleando la técnica EDS, para inferir la composición de las partículas halladas.

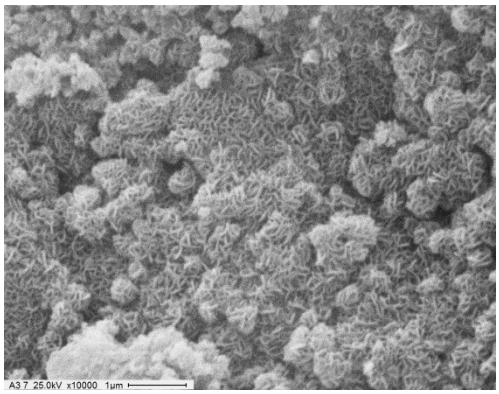


Figura 6.4. Micrografía del catalizador 0,25 Mg/Ca a 10000X

Es posible observar dos tipos de partículas claramente definidas: unas de gran tamaño, de superficie rugosa y porosa, correspondientes al soporte alúmina (Figura 6.4). Al trabajar con una magnificación aún mayor, se observa que estas partículas poseen una superficie con pequeños filamentos (Figura 6.4). Y por otra parte, otras de forma ahusada, dispersas en el soporte (Figura 6.5).

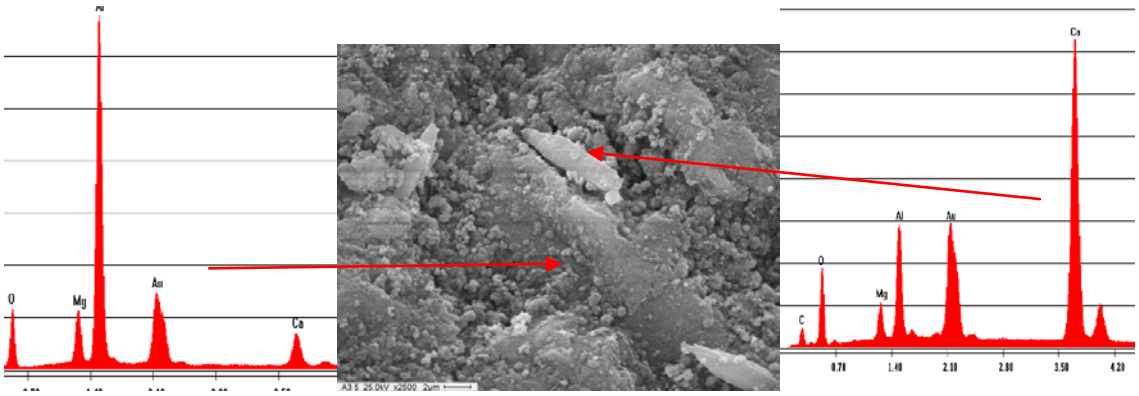


Figura 6.5. Micrografía del catalizador 0.25 Mg/Ca a 2500X y EDS correspondiente a dos tipos de partículas

Las partículas aglomeradas de gran superficie presentan una gran proporción de Al, y luego Mg y Ca en menor cantidad, por lo tanto corresponden a las partículas del soporte γ-Al_2O_3, con los óxidos metálicos impregnados en su superficie. Los pequeños filamentos en la superficie están dados por la presencia del MgO, ya que es posible encontrarlos también en las imágenes SEM correspondientes al catalizador MgO/γ-Al_2O_3, presentadas en el Capítulo 5.

Por otra parte, las partículas de forma ahusada pertenecen al CaO, dada la composición obtenida. Estas partículas pudieron observarse también en los catalizadores CaO y CaO/γ-Al_2O_3, presentadas en el Capítulo 5.

Para el caso del catalizador 0,5 Mg/Ca, las imágenes SEM obtenidas se presentan en las Figuras 6.6 y 6.7.

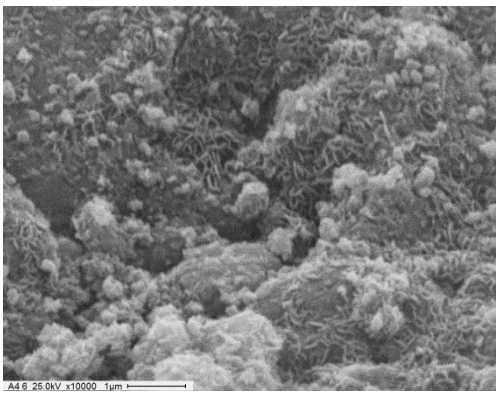


Figura 6.6. Micrografía correspondiente al catalizador 0,5 Mg/Ca a 10000X

Como en el catalizador 0.25 Mg/Ca, la morfología del soporte γ-Al_2O_3 se presenta como una superficie rugosa, con partículas grandes de superficie porosa. Se observa además la presencia de filamentos en su superficie (Figura 6.5); y también las partículas de forma ahusada (Figura 6.6). Los análisis EDS nuevamente arrojaron que corresponden a los óxidos sobre el soporte, y a partículas de CaO, respectivamente.

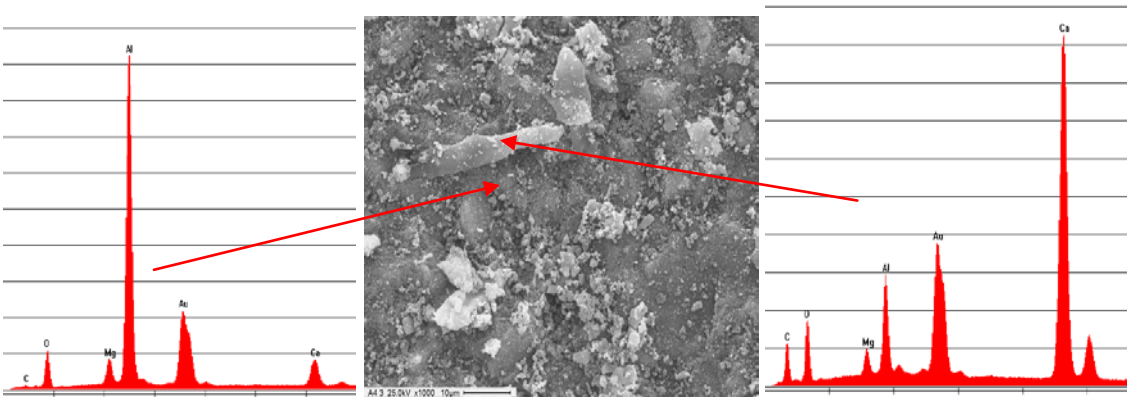


Figura 6.7. Micrografía del catalizador 0.5 Mg/Ca a 2500X y análisis EDS correspondiente a dos tipos de partículas

En adición, se realizó un mapeo de la superficie del catalizador 0.5 Mg/Ca, como ejemplo de toda la serie, a fin de obtener cualitativamente la distribución de los óxidos sobre la superficie. La imagen obtenida se presenta en la Figura 6.8.

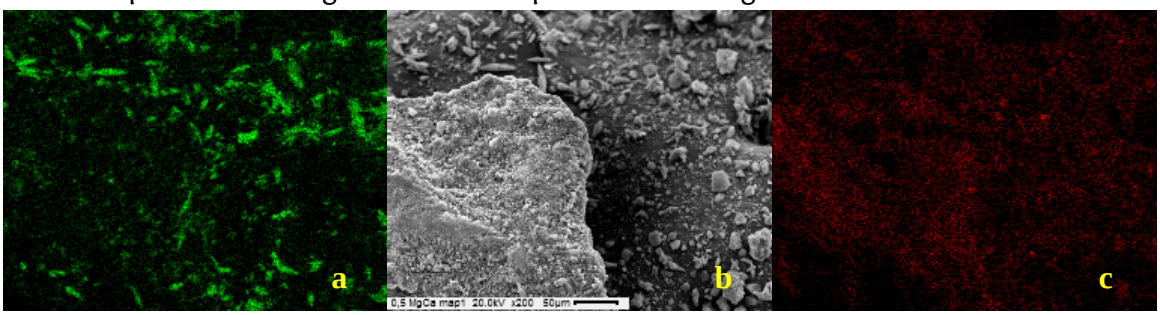


Figura 6.8 a, b y c. Mapeo cualitativo de la superficie del catalizador 0.5 Mg/Ca, siendo a: mapeo de Ca, b: micrografía a 200X y c: mapeo de Mg

El mapeo muestra que el Ca tiende a formar partículas pequeñas y separadas de las grandes partículas de soporte aglomerado. Tal como se corroboró por análisis EDS, las partículas de forma ahusada pertenecen al CaO (Figura 6.6). El Mg, por otra parte, se encuentra de manera homogénea y uniforme, formando partículas más pequeñas, sobre la superficie de las grandes formaciones de soporte, en mucha mayor proporción que el Ca.

Al incrementar la proporción de Mg, en el catalizador 1 Mg/Ca se observan distintos tipos de partículas. Primero, las aglomeraciones de superficie porosa que corresponden al soporte con los óxidos impregnados en su superficie (Figura 6.7).

No obstante, en la misma figura se observan dos tipos de partículas más pequeñas separadas entre sí. Las primeras son las de forma ahusada, pertenecientes al CaO, que se han observados en las muestras analizadas previamente. No obstante, aparece un nuevo tipo de partícula alargada, similar a una barra y de superficie laminada, claramente visibles a una magnificación de 1250X (Figura 6.9).

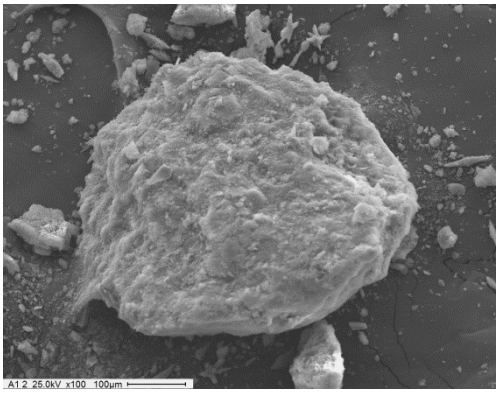


Figura 6.9. Micrografía correspondiente al catalizador 1 Mg/Ca, de 100 X

Se le realizó un análisis EDS para definir a qué óxido pertenece, y los resultados arrojaron una gran proporción de Mg (Figura 6.10). Por lo tanto, se trata de partículas de MgO; no obstante, las mismas no pudieron ser detectadas mediante difracción de rayos X. La presencia de estas partículas de MgO de tipo barra ya ha sido reportada en bibliografía [2].

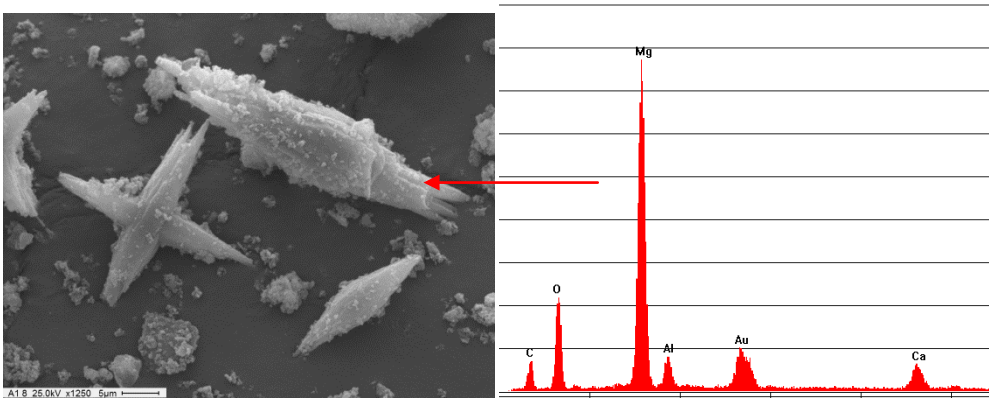


Figura 6.10. Micrografía del cataliador 1 Mg/Ca, a 1250X y análisis EDS

En las micrografías del catalizador 5 Mg/Ca, estas partículas alargadas similares a varillas o barras se observan en mayor proporción y tamaño (Figuras 6.11 y 6.12). Nuevamente se realizó un análisis EDS para comprobar que tales partículas corresponden a MgO, lo cual es esperable debido a la gran proporción de Mg que contiene la muestra. Se trata entonces de grandes aglomeraciones de MgO, que no pueden ser identificadas mediante difracción de rayos X.

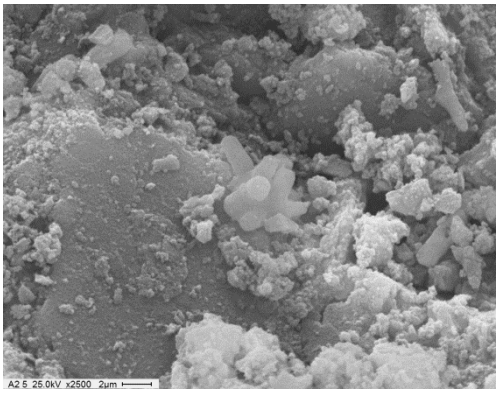


Figura 6.11. Micrografía correspondiente al catalizador 5 Mg/Ca, de 2500X

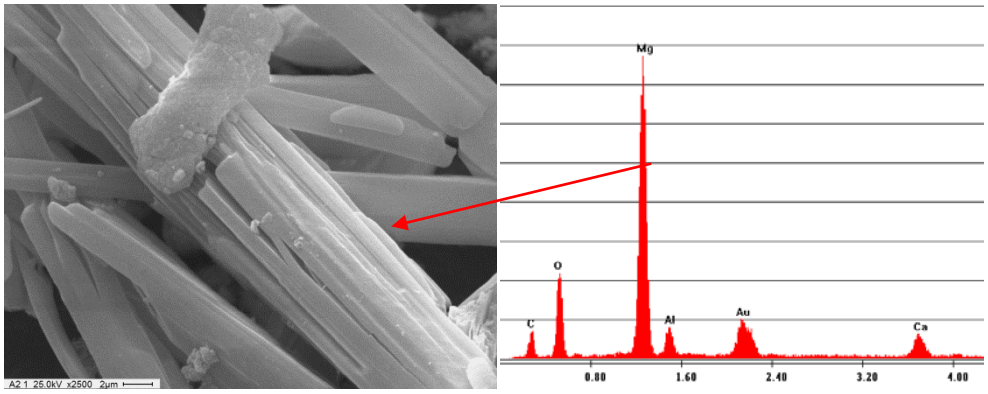


Figura 6.12. Micrografía del catalizador 5 Mg/Ca a 2500X, y análisis EDS perteneciente a las partículas que se observan

6.2.2 Ensayos catalíticos

Los catalizadores a base de Mg/Ca fueron ensayados en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol. La instalación experimental, condiciones de reacción y el análisis de los productos de reacción fue realizada de la manera descripta en el Capítulo 5.

Los resultados de conversión a medida que la reacción progresa, se muestran en la Figura 6.13. El mejor resultado dentro de la serie de mezclas se obtuvo para el catalizador de relación 1 Mg/Ca, con una conversión de 42%, seguido por el catalizador de relación 0,5 Mg/Ca, que arrojó un valor de 36%. Ningún catalizador Mg/Ca logró superar la conversión alcanzada por los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (60% y 55% respectivamente).

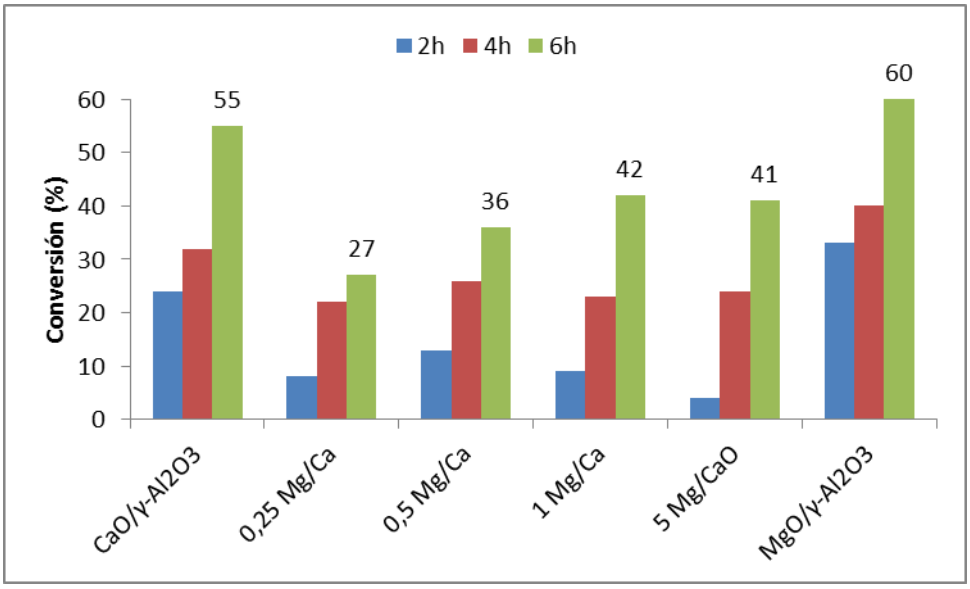


Figura 6.13. Resultados de conversión para los catalizadores Mg/Ca, pasadas 2, 4 y 6h de reacción, en la transesterificación de aceite de soja con metanol

La Figura 6.14 muestra los resultados de rendimiento y selectividad para esta serie. El primer aspecto a destacar es que las selectividades a FAME de las cuatro mezclas son muy cercanas a 100%, así como la del $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. La Tabla 6.4 reúne los principales resultados de caracterización y actividad catalítica, a fin de simplificar la discusión.

Tabla 6.4. Principales resultados de caracterización y actividad catalítica para los catalizadores Mg/Ca

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Mg% CO_2 adsorbido	Conversión máx (%)	S_{FAME}	$Rend_{FAME}$
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	143	0.180	55	32	18
0,25 Mg/Ca	152	0.216	27	96	25
0,5 Mg/Ca	150	0.177	36	98	35
1 Mg/Ca	180	0.255	42	96	40
5 Mg/Ca	174	0.198	41	95	40
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	233	0.258	60	94	57

Se hace notorio que la mínima adición de Mg al catalizador $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ incrementa sustancialmente su selectividad hacia FAME en la reacción: de un 32% cuando se ensaya el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, hasta un 96% para el catalizador 0.25 Mg/Ca, valor similar al presentado por el $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (94%).

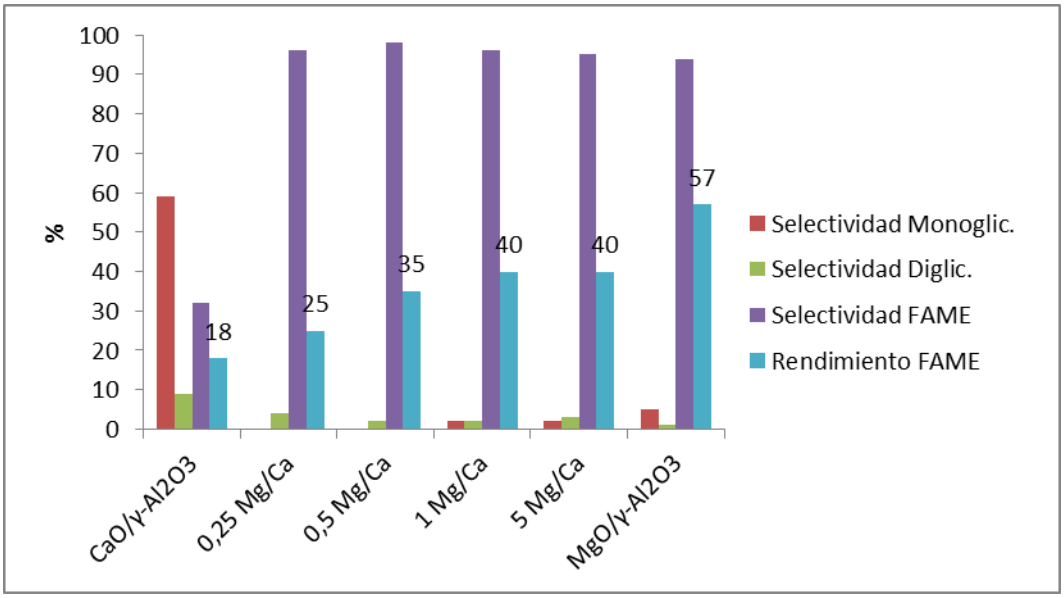


Figura 6.14. Selectividades a mono, diglicéridos y FAME, y rendimiento a FAME para los catalizadores mixtos de Mg y Ca, luego de 6h de reacción, en la reacción de transesterificación de aceite de soja y metanol.

La Tabla 6.4 presenta los valores de CO_2 adsorbido para los catalizadores Mg/Ca, así como para los catalizadores $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Estos valores permiten estimar la densidad de sitios básicos de los catalizadores (aunque no su fuerza básica), encontrándose que el $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ posee mayor densidad de sitios básicos activos que el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (0.258 mg% y 0.180 mg% respectivamente). Asimismo, todos los catalizadores mezcla, exceptuando el 0.5 Mg/Ca exhibieron mayor adsorción de CO_2 que el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. El mayor aporte en basicidad proviene del Mg, que provee los sitios activos para que ocurra la transesterificación. Debido a esto, los rendimientos obtenidos con todos los catalizadores Mg/Ca superan el alcanzado con el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Evidentemente existe una mejora en el catalizador al agregar incluso pequeñas cantidades de MgO, ya que aún para el de menor proporción de Mg, el rendimiento a FAME es mayor que el que exhibió el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$: 25% y 18% respectivamente. Si bien el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó el mayor porcentaje de conversión que cualquiera de las mezclas, su selectividad está dirigida principalmente hacia monoglicéridos, en lugar de hacia ésteres. Al emplear $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, la transesterificación no se logra completamente en las condiciones de reacción utilizadas.

El rendimiento a FAME máximo dentro de la serie de mezclas se encontró para los catalizadores 1 Mg/Ca y 5 Zn/Mg, con un valor de 40%. El rendimiento a FAME se mantuvo constante entre ambos catalizadores, por más que se incrementó la proporción de Mg. Si bien este valor no supera al rendimiento a FAME obtenido con el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (57%), es mayor que el que presentó el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (18%).

Se observa además una correlación entre la superficie específica y el rendimiento obtenido. El área superficial se incrementa a medida que aumenta la proporción de Mg, con respecto al catalizador de $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, tal como se observa en la Tabla 6.4.

Asimismo, el rendimiento a FAME también se incrementa. De acuerdo al mecanismo propuesto para la transesterificación con catálisis heterogénea, una mayor

superficie específica implica mayor cantidad de poros y, consecuentemente, sitios activos donde ocurra la catálisis [8]. Los catalizadores de proporción 1 y 5 Mg/Ca presentaron valores de rendimiento a FAME similares, posiblemente debido a que las superficies específicas que exhiben son similares (180 m^2/g y 174 m^2/g respectivamente).

Taufiq-Yap *et al.* han reportado en bibliografía, resultados para la transesterificación de aceite de *Jatropha* con metanol, con catalizadores mezclas de MgO y CaO; encontrando los mejores porcentajes de conversión y rendimiento para las mezclas con mayor proporción de MgO. Al incrementar la proporción de CaO, la estructura del sólido se ve distorsionada, las partículas resultan más grandes por el exceso de CaO, y el área superficial disminuye con respecto al MgO/γ-Al_2O_3 puro. [4].

Aún con una proporción elevada de MgO en su composición, el catalizador 5 Mg/Ca no alcanza ni la conversión ni el rendimiento del catalizador MgO/γ-Al_2O_3. Esto puede deberse a la disminución del área superficial observada (233 m^2/g y 174 m^2/g para MgO/γ-Al_2O_3 y 5 Mg/Ca respectivamente). Además, la densidad de sitios básicos del catalizador 5 Mg/Ca es menor que la del MgO/γ-Al_2O_3, de acuerdo a los resultados del análisis de adsorción de CO_2 (Tabla 6.4). Por otra parte, el catalizador 5 Mg/Ca presentó aquellas peculiares formaciones alargadas de MgO, que no se han podido ver en otras muestras (Figura 6.12).

6.3 Catalizadores Zn/Ca

6.3.1 Caracterización morfológica y textural

Para obtener las características texturales y morfológicas de los catalizadores, se emplearon distintas técnicas de caracterización: fisisorción de N_2, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de adsorción/desorción de CO_2. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas empleadas.

6.3.1.1 Análisis de fisisorción de N_2

Las características texturales, obtenidas por la técnica de fisisorción de N_2 se presentan en la Tabla 6.5.

Todos los catalizadores poseen un superficie específica mucho menor que la γ-Al_2O_3 pura. Esta superficie disminuye ligeramente al aumentar la proporción de Zn en los catalizadores, aun cuando el ZnO/γ-Al_2O_3 posee una superficie específica mayor que la del catalizador CaO/γ-Al_2O_3. Se observa el efecto contrario que produce el agregado de Mg en relación a Ca, donde la superficie aumentaba ligeramente al incrementar la proporción de Mg.

Tabla 6.5. Características texturales de la serie de catalizadores Zn/Ca

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	D_{poro} (Å)
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	143	0.38	106
0,25 Zn/Ca	171	0,37	86
0,5 Zn/Ca	161	0,38	95
1 Zn/Ca	158	0,38	96
5 Zn/Ca	140	0,41	117
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	178	0,42	98
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	252	0,36	58

Los volúmenes de poro son similares entre sí, principalmente entre los catalizadores con mayor cantidad de CaO. Solo los catalizadores 5 Zn/Ca y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentaron un volumen un tanto mayor que el resto.

El diámetro de poro aumenta levemente al agregar mayor cantidad de Zn. En todos los casos, los valores obtenidos son mayores que para el soporte puro. Esto indica que soportarle CaO y ZnO reduce su superficie específica expuesta y a su vez genera poros más grandes, que podrían ser causados por aglomeración de partículas.

Las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para estos catalizadores se presentan en la Figura 6.15.

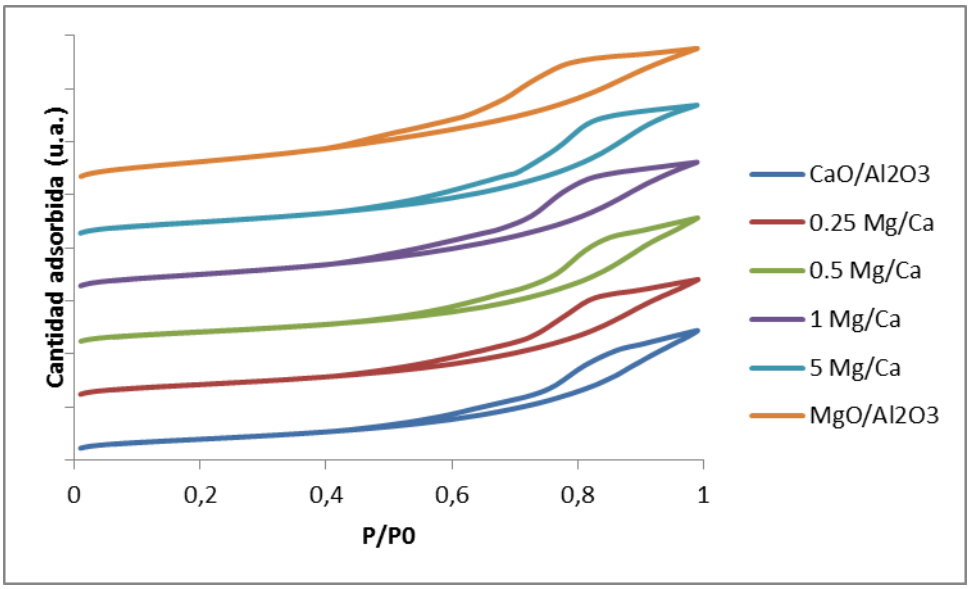


Figura 6.15. Isotermas de adsorción para los catalizadores mezcla de Zn y Ca

Todas las isotermas obtenidas son de tipo IV con histéresis H2b, típicas de sólidos mesoporosos, que presentan bloqueo de poros al ocurrir la desorción de N_2 [5]. En posible observar un punto B a muy bajas presiones relativas, lo que indica que los catalizadores son principalmente mesoporosos.

En todos los casos, incluyendo los catalizadores $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, se observa una diferencia notoria entre las ramas de adsorción y desorción, lo que indica que la percolación ocurre en gran medida, y en distintos tipos de poros, ya que las ramas de desorción poseen ciertas irregularidades.

6.3.1.2 Termogravimetría de CO_2

Para estimar la basicidad de los catalizadores se realizaron ensayos de adsorción/desorción de CO_2 empleando un equipo Shimadzu TGA-50. Las muestras se trataron previamente con una rampa temperatura de 20°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 120°C en un flujo de He de 50 ml min^{-1}. Una vez alcanzada la temperatura, la muestra se enfrió a 75°C y se introdujo el CO_2 (50% v/v) a una velocidad de 50 ml min^{-1} durante 15 min.

Se obtuvieron los valores exhibidos en la Figura 6.16, expresados en mg de CO_2 adsorbidos cada 100 mg de muestra.

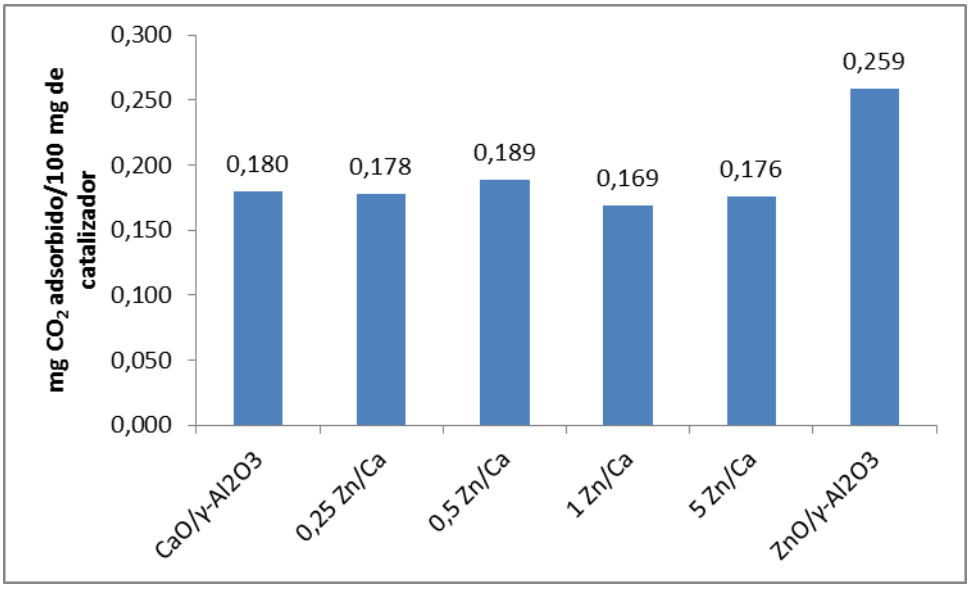


Figura 6.16. Resultados del análisis de adsorción de CO_2 para los catalizadores Zn/Ca

Todos los catalizadores Zn/Ca presentan valores de adsorción de CO_2 similares entre sí; solo para el 0.5 Zn/Ca se observó un valor levemente superior al resto (0.189 mg%). No obstante, todos los porcentajes son considerablemente más pequeños que el exhibido por el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (0.259 mg%). Esto se debe a que el catalizador $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presenta una menor adsorción que el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, por ende, al mezclar Zn con Ca, el porcentaje de adsorción de CO_2 disminuye con respecto al ZnO puro. Esto indicaría que la densidad de sitios básicos total disminuye.

6.3.1.3 Análisis de difracción de rayos X

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X, que brinda información acerca de las fases cristalinas presentes en los catalizadores preparados (Figura 6.17).

Los difractogramas obtenidos no revelan la presencia de fases mixtas, es decir, los óxidos forman fases de manera separada. En los difractogramas de las mezclas (exceptuando el catalizador 5 Zn7Ca), es posible observar picos a 29.5°, 37.4° y 39.5°, correspondientes a la fase CaO (tarjeta JPCDS n° 43-1001). En la muestra 1 Zn/Ca, el pico a 29.5° de la fase CaO es notablemente más pequeño, y comienzan a verse los picos pertenecientes al ZnO zincita, ubicados en 31.7°, 34.4° y 36.2° (tarjeta JPCDS n° 36-1451). Estos picos se ven notablemente más definidos en el catalizador de proporción 5 Zn/Ca, debido a la mayor proporción de ZnO presente.

En los cuatro difractogramas están presentes los picos anchos pertenecientes a la γ-Al_2O_3, ubicados en 37,6°, 45,8° y 66,8° (tarjeta n° 29-1480).

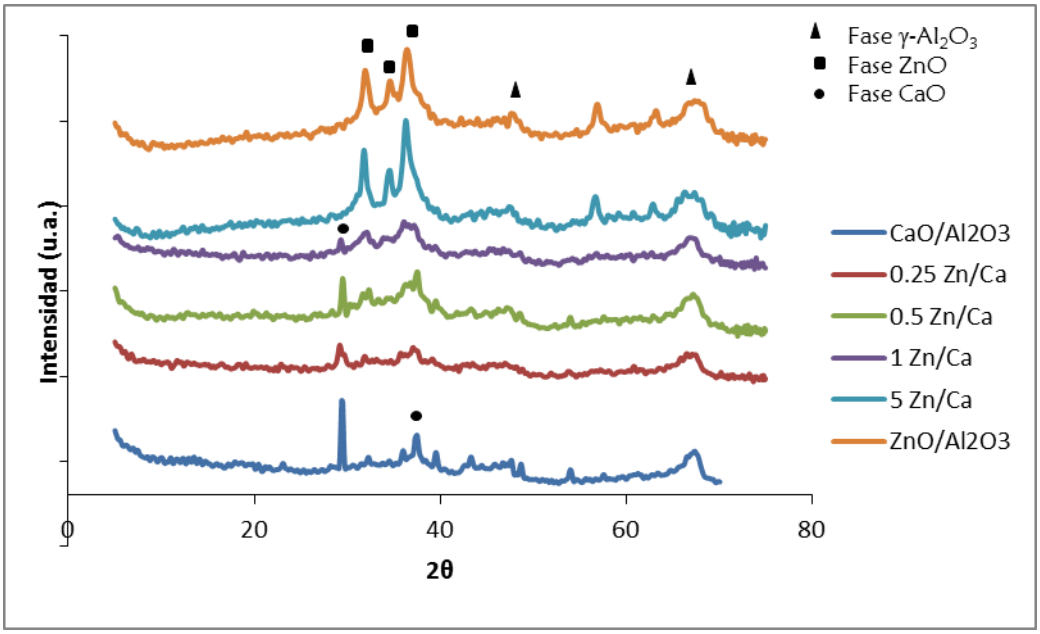


Figura 6.17. Difractogramas correspondientes a la serie de catalizadores Zn/Ca

A partir de los patrones obtenidos, y empleando la ecuación de Debye-Scherrer [6] junto con la modificación de Williamson-Hall [7], se calculó el tamaño de cristalita para las fases de CaO y ZnO encontradas en cada muestra (Tabla 6.6). El tamaño de cristalita para la fase ZnO solo pudo ser calculado en los catalizadores 1 Zn/Ca y 5 Zn/Ca.

Al igual que en el caso de los catalizadores de Mg/Ca, el tamaño de cristalita del CaO disminuye notablemente a medida que se adiciona mayor proporción de Zn, lo cual puede deberse no solo a la menor cantidad de Ca presente sino a una interacción existente entre ambos metales. Ngamcharussrivichai *et al.* sugieren que, en aquellos

catalizadores con mayor proporción de CaO, la fase CaO cubre a la fase ZnO durante el envejecimiento de la solución con el precipitado precursor [3].

Tabla 6.6. Tamaños de cristalita para las fases presentes en los catalizadores Zn/Ca

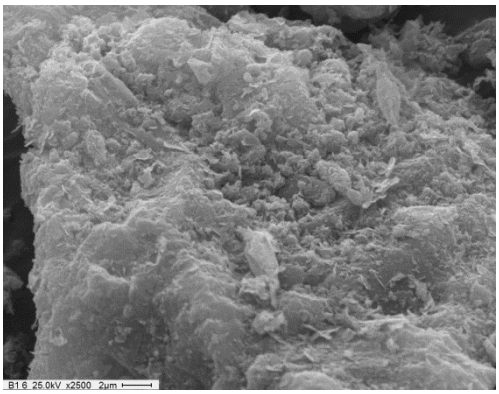
Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)	
	Fase CaO	Fase ZnO
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	32	-
0,25 Zn/Ca	31	-
0,5 Zn/Ca	24	-
1 Zn/Ca	13	-
5 Zn/Ca	-	6
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	-	18

6.3.1.4 Microscopía de barrido electrónico

Los catalizadores Zn/Ca fueron analizados mediante microscopía de barrido electrónico para ser caracterizados morfológicamente.

Las Figuras 6.18 y 6.19 corresponden a la muestra de 0,25 Zn/Ca. La Figura 6.18 muestra una superficie rugosa, dada principalmente por la presencia del soporte. En la Figura 6.19 es posible identificar las partículas de forma ahusada, correspondientes a CaO ubicadas sobre la superficie porosa del soporte alúmina. Estas partículas fueron identificadas también en las imágenes pertenecientes a los catalizadores Mg/Ca. Mediante un análisis EDS se comprobó su composición (Figura 6.19).

Además de la presencia mayoritaria del CaO, la Figura 6.19 permite también identificar las partículas de ZnO, con su característica forma de "hojuelas", distribuidas sobre la superficie del soporte.



Figuras 6.18. Micrografía del catalizador 0,25 Zn/Ca a 2500X

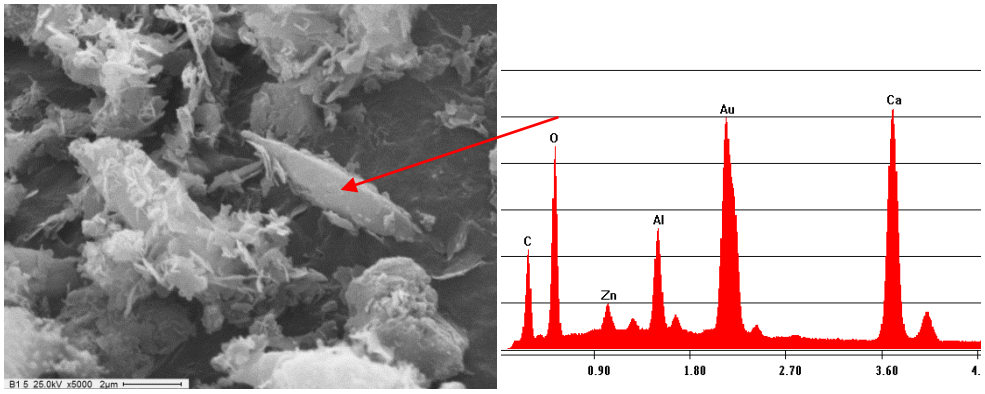


Figura 6.19. Micrografía del catalizador 0.25 Zn/Ca a 2500X y análisis EDS

Se realizó además un mapeo de ambos metales en la superficie del catalizador 0.25 Zn/Ca. Los resultados, presentes en la Figura 6.20, muestran que, tan como se observó en el mapeo del catalizador 0.5 Mg/Ca, el Ca se ubica principalmente es las partículas pequeñas de forma ahusada, y no en las grandes partículas de soporte aglomerado, donde se observa mayor proporción de Zn.

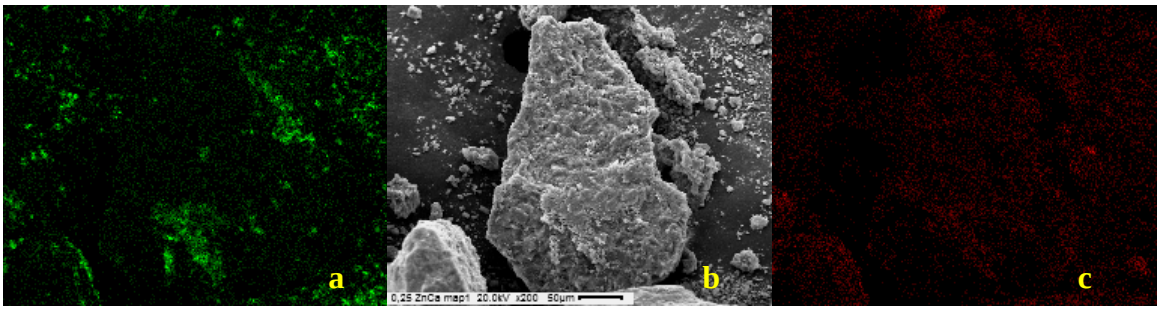
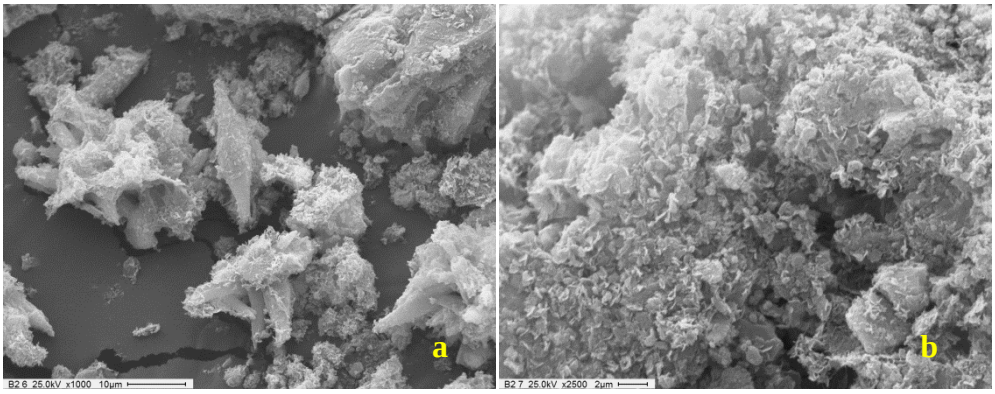


Figura 6.20 a, b y c. Mapeo cualitativo de la superficie del catalizador 0.25 Zn/Ca, siendo a: mapeo de Ca, b: micrografía a 200X y c: mapeo de Zn

Las micrografías correspondientes al catalizador 0.5 Zn/Ca revelan la presencia de tanto de las partículas de CaO, como las de ZnO (Figura 6.21 a y b)



Figuras 6.21 a y b. Micrografías obtenidas para el catalizador 0,5 Zn/Ca, a 1000X y 5000X

En las micrografías obtenidas para el catalizador 1 Zn/Ca, puede observarse las partículas de ZnO sobre la superficie del soporte (Figura 6.22). Además, aparece un nuevo tipo de partícula, de forma esférica (Figura 6.23), a la cual se le realizó un análisis cualitativo mediante EDAX para determinar su composición. Los resultados, conteniendo dos picos notorios de Zn, indican que se trata de partículas de ZnO, esperables dado que se ha incrementado la proporción de ZnO. Además, en los patrones de difracción de rayos X, en esta muestra era posible detectar los picos pertenecientes a la fase ZnO.

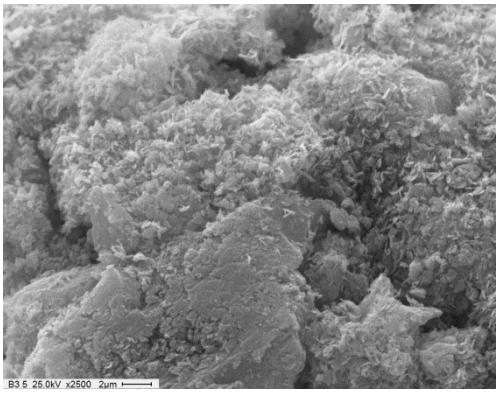


Figura 6.22. Micrografía correspondiente al catalizador 1 Zn/Ca, a 2500X

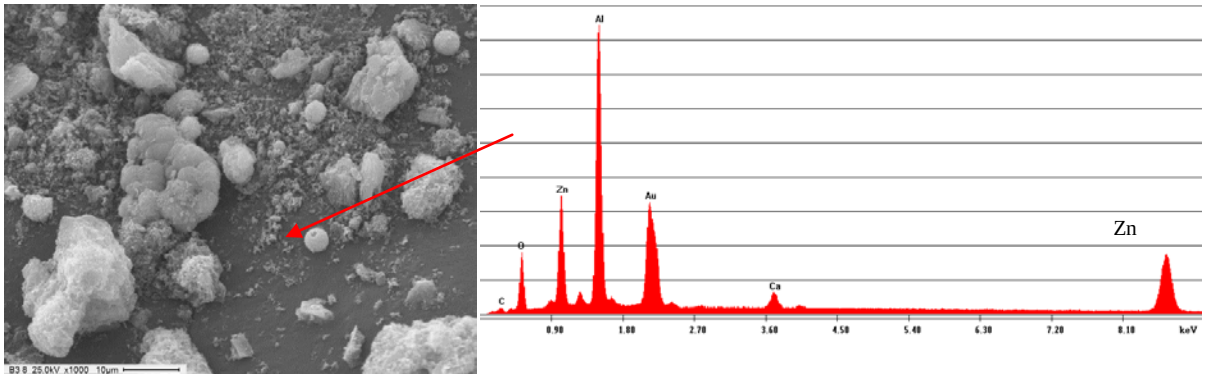


Figura 6.23. Micrografçia del catalizador 1 Zn/Ca a 1000X, y análisis EDS

Finalmente, las imágenes obtenidas para el catalizador 5 Zn/Ca muestran una superficie porosa y homogénea, repleta de las mismas partículas finas como "hojuelas" que presentan los catalizadores de proporción 0,5 y 1 Zn/Ca (Figura 6.24 a y b).

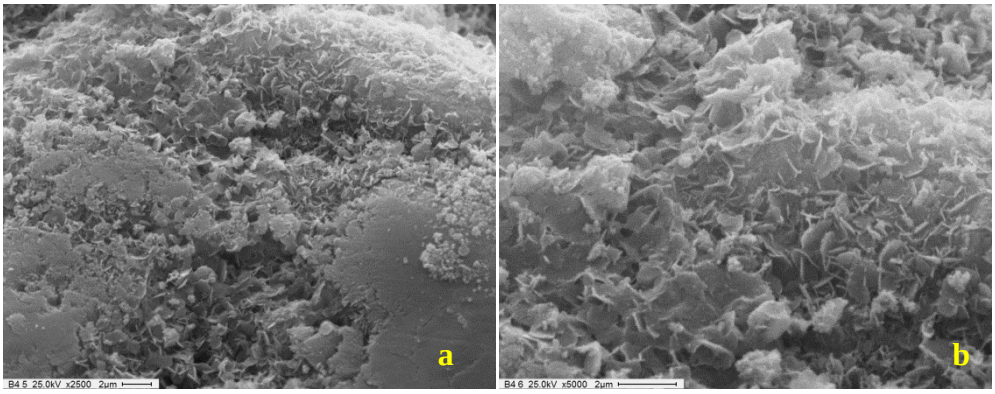
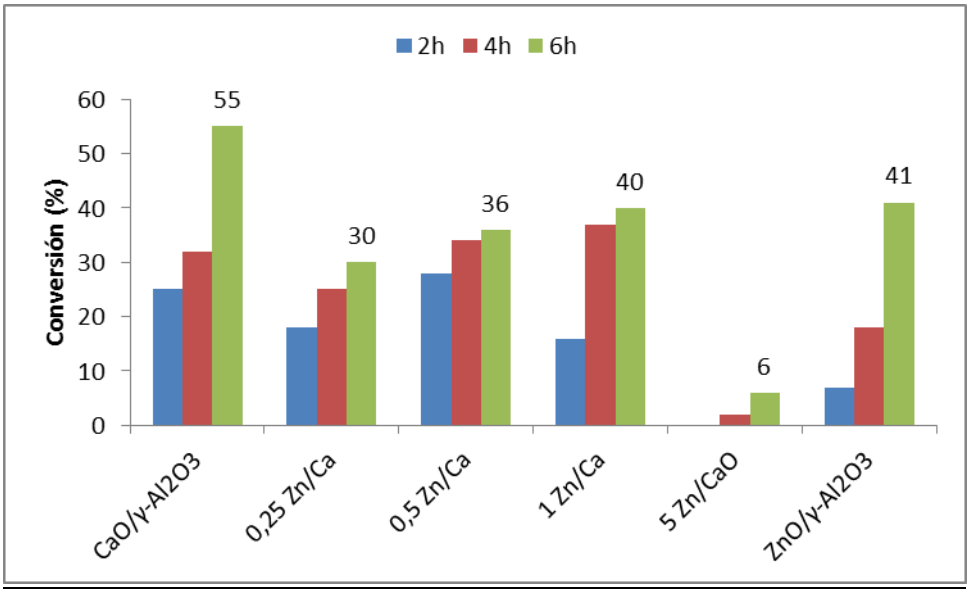


Figura 6.24 a y b. Micrografías correspondientes al catalizador 5 Zn/Ca, a 2500X y 5000X

6.3.2 Ensayos catalíticos

La actividad catalítica de los óxidos soportados mezcla de Zn y Ca fue evaluada en la transesterificación de aceite de soja con metanol, manteniendo las mismas condiciones de reacción detalladas en el Capítulo 5.

Los resultados de conversión de triglicéridos se presentan en la Figura 6.25. Además, para facilitar la discusión, se presenta la Tabla 6.7, con los resultados principales obtenidos a partir de las técnicas de caracterización y los resultados de actividad catalítica.



. Figura 6.25. Resultados de conversión pasadas 2, 4 y 6h de reacción, para los catalizadores Zn/Ca, en la transesterificación de aceite de soja con metanol

Ninguna de las mezclas de óxidos superó el porcentaje de conversión obtenido con los óxidos puros (55% para el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y 41% para el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$). No obstante, el 1 Zn/Ca presentó una conversión de triglicéridos del 40%, un valor muy similar al del catalizador $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Tabla 6.7. Principales resultados de caracterización y actividad catalítica para los catalizadores Zn/Ca

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	mg CO_2 adsorbido	Conversión máx (%)	S_{FAME}	$Rend_{FAME}$
$CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	143	0.180	55	32	18
0,25 Zn/Ca	171	0.178	30	98	30
0,5 Zn/Ca	161	0.189	36	97	34
1 Zn/Ca	158	0.169	40	92	37
5 Zn/Ca	140	0.176	6	47	3
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	178	0.259	41	75	31

En líneas generales, se observa que, dentro de la serie de mezclas, al aumentar la proporción de Zn, se obtienen mejores resultados de conversión. Ngamcharussrivichai *et al.* observaron la misma tendencia en catalizadores a base de CaO y ZnO en la transesterificación de aceite de palma con metanol [3]. Esta tendencia se mantiene hasta el catalizador 5 Zn/Ca, que presentó una conversión anómalamente baja, 6%. La baja performance de este catalizador puede atribuirse a que el Zn, por su comportamiento anfotérico, podría brindarle una acidez mayor al catalizador, que no resulta favorable para la reacción de transesterificación de aceites con baja cantidad de ácidos grasos libres, como el aceite de soja [9].

Además, al considerar las características texturales, se observa que el catalizador 5 Zn/Ca presenta una superficie específica inferior a la que registra el resto de la serie. Esto se debe a que las partículas que forman el óxido son muy pequeñas; las de ZnO son de apenas 6 nm, mientras que las de CaO no son ni siquiera apreciables ni puede calcularse su tamaño. Por ende, queda menos superficie expuesta activa para la catálisis. Es notorio además que los catalizadores con baja proporción de Zn presentaron los menores valores de conversión, aun presentando superficies específicas mayores que aquellos con mayor proporción de Zn.

No es posible establecer una correlación directa entre la densidad de sitios básicos, dada por el porcentaje de adsorción de CO_2, y la actividad catalítica, debido a que todos los catalizadores Zn/Ca presentan valores similares de adsorción (Tabla 6.7).

La Figura 6.26 exhibe los resultados de selectividad hacia mono y diglicéridos, y hacia los ésteres metílicos, el producto buscado de reacción.

Los catalizadores Zn/Ca presentan una selectividad hacia FAME mayor al 90%; es decir, aún el más pequeño agregado de Zn mejora la selectividad en comparación al catalizador $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. En adición, este valor es incluso mejor el obtenido con el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (75%).

Considerando que el catalizador 1 Zn/Ca presenta aproximadamente la misma conversión que el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (37% y 31% respectivamente), pero una selectividad hacia FAME mucho mayor, resulta el mejor de los catalizadores dentro de la serie Zn/Ca, en comparación a los catalizadores $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, en la transesterificación de aceite de soja con metanol.

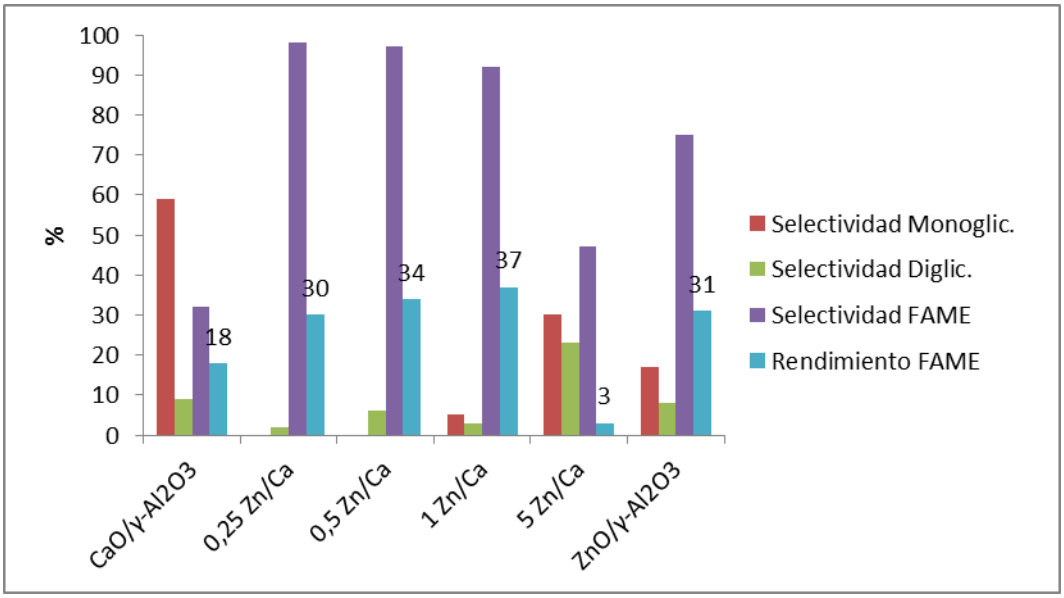


Figura 6.26. Selectividades a mono, diglicéridos y FAME, y rendimiento a FAME para los catalizadores mixtos de Zn y Ca, luego de 6h de reacción, en la reacción de transesterificación de aceite de soja y metanol

6.4 Catalizadores Zn/Mg

6.4.1 Caracterización morfológica y textural

Para obtener las características texturales y morfológicas de los catalizadores, se emplearon distintas técnicas de caracterización: fisisorción de N_2, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de adsorción/desorción de CO_2. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas empleadas.

6.4.1.1 Fisisorción de N_2

Las propiedades texturales de esta serie de catalizadores se presentan en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Propiedades texturales de los catalizadores mezcla de Mg y Zn

Catalizador	S_{BET} (cm^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	d_{poro} (Å)
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	223	0,43	77
0,25 Zn/Mg	168	0,32	76
0,5 Zn/Mg	232	0,35	60
1 Zn/Mg	266	0,41	60
5 Zn/Mg	182	0,39	84
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	173	0,42	98
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	252	0,36	58

En todos los casos (excepto el catalizador 1 Zn/Mg), se observa que la superficie específica disminuye con respecto a la γ-Al_2O_3 pura.

Es notorio el hecho de que al incrementar la proporción de Zn, la superficie específica se incrementa, cuando, al ver los valores de los óxidos puros, se esperaría el efecto contrario. Nuevamente, como en el caso de los catalizadores de Ca y Zn, es signo de la existencia de una interacción entre ambos metales sobre el soporte, si bien no fue posible detectar la presencia de un óxido mixto mediante la técnica de difracción de rayos X.

Mientras la superficie específica y el volumen de poro aumentan, el diámetro de poro disminuye. No obstante, el catalizador 5 Zn/Mg presenta valores texturales similares al ZnO/γ-Al_2O_3, debido a su alta proporción de Zn. Evidentemente, en este catalizador cobra mayor importancia la elevada cantidad de Zn, por sobre la interacción con el MgO también presente.

Es importante destacar que el método de síntesis empleado para estos catalizadores permite obtener altas superficies específicas. M. Olutoye y B. Hameed han estudiado óxidos mixtos de Mg y Zn, soportados sobre Al_2O_3, pero empleando $Al(NO_3)_3$ como precursor en lugar de γ-Al_2O_3 comercial, molida y calcinada. Este método conduce a la formación de fases mixtas con superficies alrededor de 50 m^2g^{-1}, mientras que en este trabajo se alcanzaron valores de entre 150 y 250 m^2g^{-1} y además no se detectó la presencia de fases mixtas [10]

El análisis de fisisorción de N_2 revela para todas las mezclas isotermas tipo IV (Figura 6.27), típicas de sólidos mesoporosos, donde el punto B está ubicado a presiones relativas muy bajas, debido a que el material no presenta microporos [5].

En líneas generales, las isotermas de adsorción de N_2 poseen una apariencia más similar al MgO/γ-Al_2O_3 que al ZnO/γ-Al_2O_3. Todas las ramas de desorción son indicativas de percolación de poros, en particular en el catalizador 5 Zn/Mg, donde la percolación evidentemente ocurre en dos tipos distintos de poros, debido a la irregularidad que se observa.

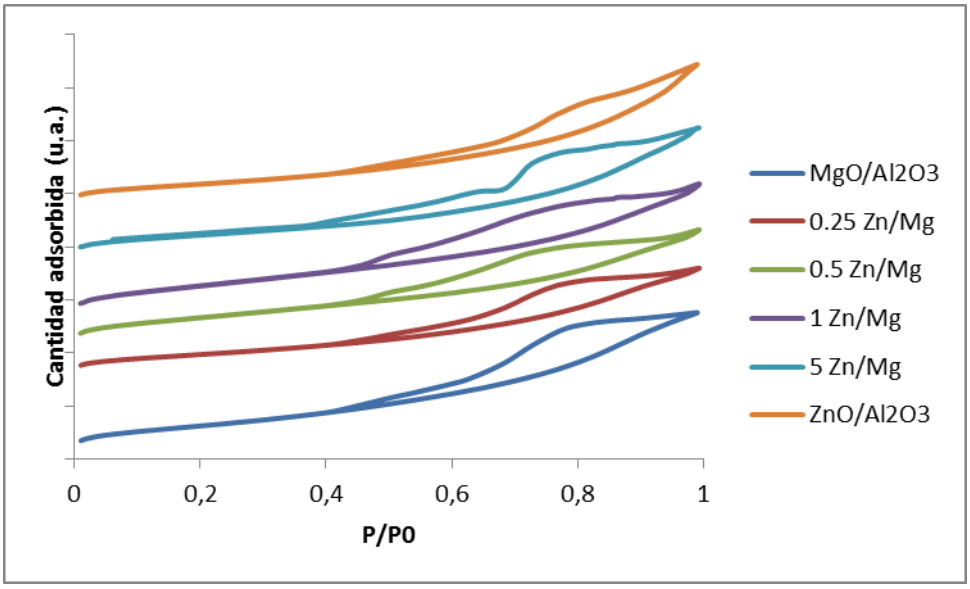


Figura 6.27. Isotermas de adsorción para los catalizadores Zn/Mg

6.4.1.2 Termogravimetría de CO_2

Para estimar la basicidad de los catalizadores se realizaron ensayos de adsorción/desorción de CO_2 empleando un equipo Shimadzu TGA-50. Las muestras se trataron previamente con una rampa temperatura de 20°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 120°C en un flujo de He de 50 ml min^{-1}. Una vez alcanzada la temperatura, la muestra se enfrió a 75°C y se introdujo el CO_2 (50% v/v) a una velocidad de 50 ml min^{-1} durante 15 min.

Se obtuvieron los valores exhibidos en la Figura 6.28, expresados en mg de CO_2 adsorbidos cada 100 mg de muestra.

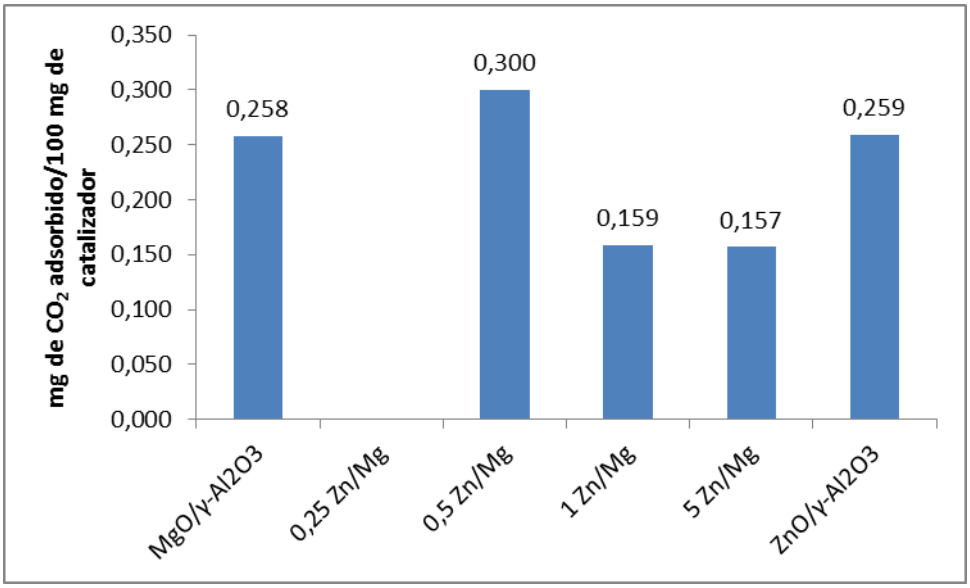


Figura 6.28. Resultados del análisis de adsorción de CO_2 para los catalizadores Zn/Mg

El porcentaje de adsorción de CO_2 es similar para los catalizadores 1 Zn/Mg y 5 Zn/Mg, en ambos casos menor al presentado por los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Solo el catalizador 0.5 Zn/Mg se presenta como una excepción, dado que exhibió un porcentaje de adsorción de CO_2 considerablemente mayor al resto de la serie (0.300 mg%), incluso mayor a los de $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (0.258 mg% y 0.259 mg% respectivamente). Esto resultaría en una mayor densidad de sitios básicos presentes en este catalizador.

El análisis de adsorción de CO_2 no pudo ser llevado a cabo para el catalizador 0.25 Zn/Mg.

6.4.1.3 Análisis de difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos para esta serie de catalizadores se presentan en la Figura 6.29.

De acuerdo a los patrones de difracción obtenidos, no se detectó la presencia de fases mixtas entre Mg y Zn. Ninguna de las muestras presenta cristalinidad fácilmente identificable, ya que no se observan picos claramente definidos. Esto puede deberse a que los cristales son demasiado pequeños como para ser determinados por la técnica de difracción de rayos X.

Pueden identificarse los picos anchos pertenecientes a la $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (ubicados en 37.6°, 45.8° y 66.8°); y, solo en el catalizador de proporción 5 Zn/Ca, un pico en 36.2°, correspondiente a la fase ZnO (tarjeta JCPDS nº 36-1451). No fue posible determinar los tamaños de partícula de los óxidos presentes en estos catalizadores.

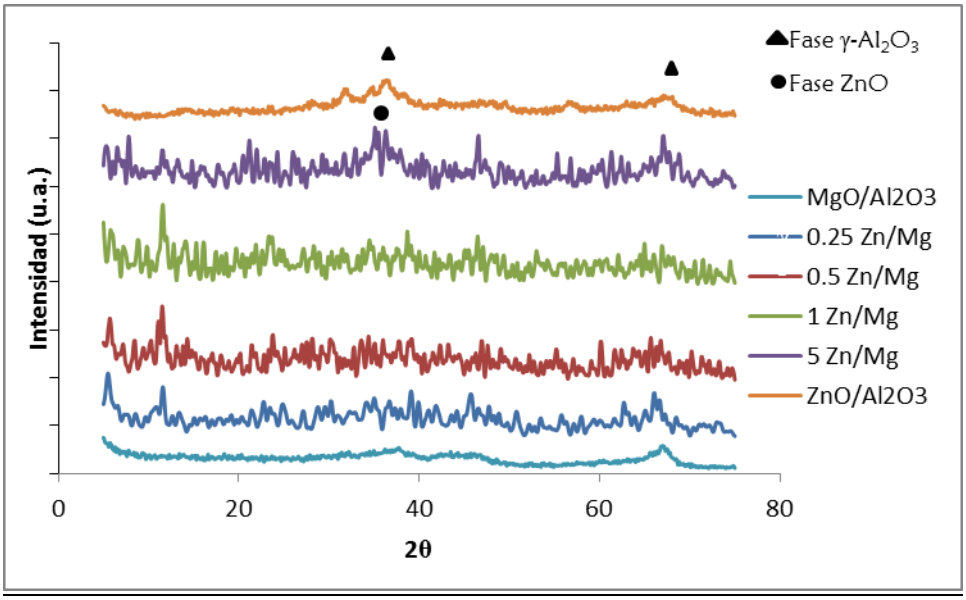
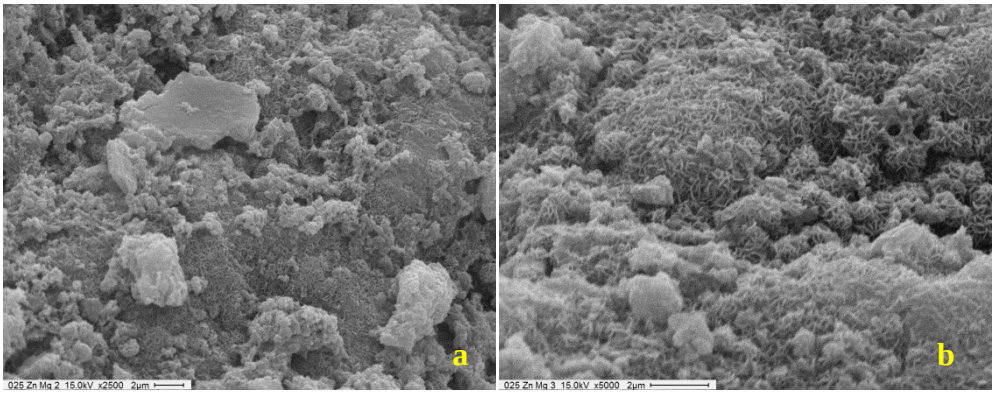


Figura 6.29. Difractogramas correspondientes a la serie de catalizadores Zn/Mg

6.2.3.4 Microscopía de barrido electrónico

Se obtuvieron imágenes por microscopía de barrido electrónico, que fueron analizadas para conocer la morfología de las muestras.

Las Figuras 6.30 a y b corresponde al catalizador 0,25 Zn/Mg. En ella se observan partículas pequeñas (esperable, debido a los análisis de difracción de rayos X) y con una superficie con pequeños filamentos. Esta morfología se puede observar en todas aquellas muestras conteniendo Mg.



Figuras 6.30 a y b. Micrografías del catalizador 0.25 Zn/Mg, a 2500X y 5000X

Se realizó un mapeo cualitativo de la superficie del catalizador 0.25 Zn/Mg para observar la distribución de cada óxido sobre el soporte (Figura 6.31). Dicho mapeo arrojó que ambos óxidos, tanto MgO como ZnO están bien dispersos sobre la γ-Al_2O_3, de manera homogénea.

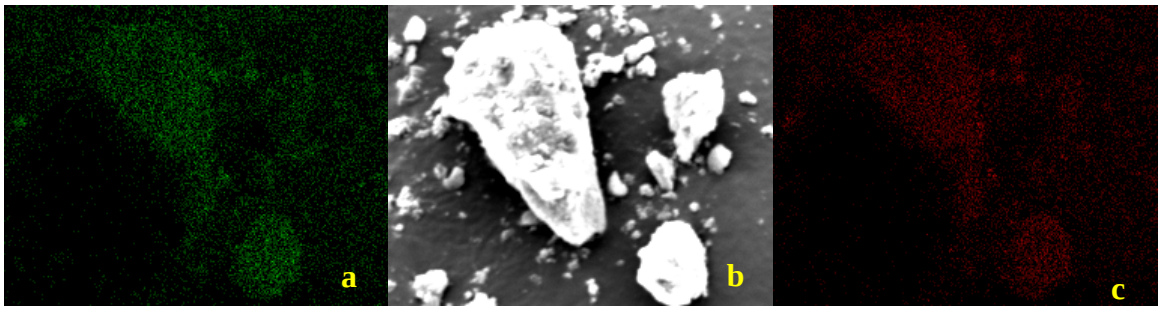
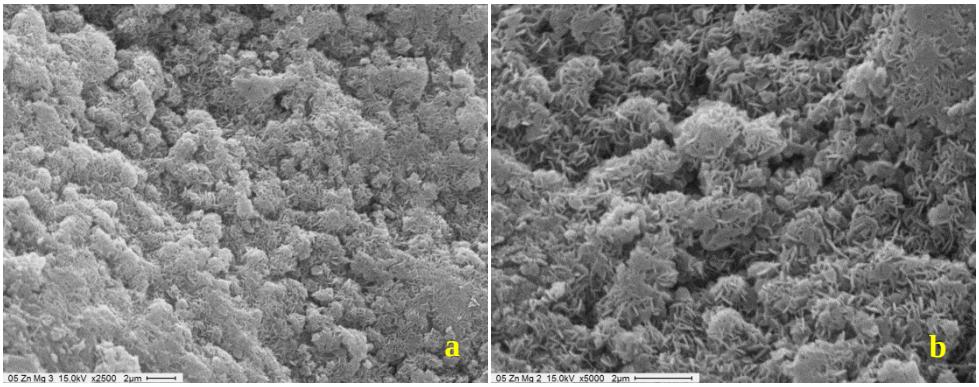


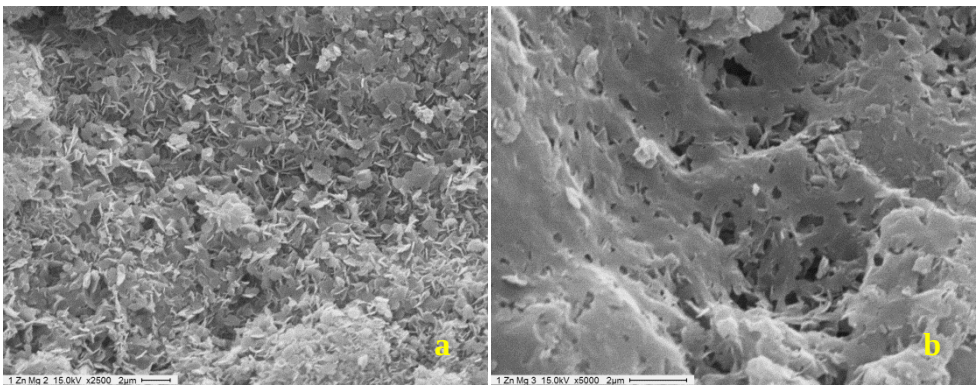
Figura 6.31 a, b y c. Mapeo cualitativo de la superficie del catalizador 0.25 Zn/Mg, siendo a: mapeo de Mg, b: micrografía a 200X y c: mapeo de Zn

El mismo tipo de textura se encontró para el catalizador 0.5 Zn/Mg, comparando las micrografías obtenidas con las mismas magnificaciones (Figura 6.32 a y b).



Figuras 6.32 a y b. Micrografías del catalizador 0.5 Zn/Mg, a 2500 X y 5000X

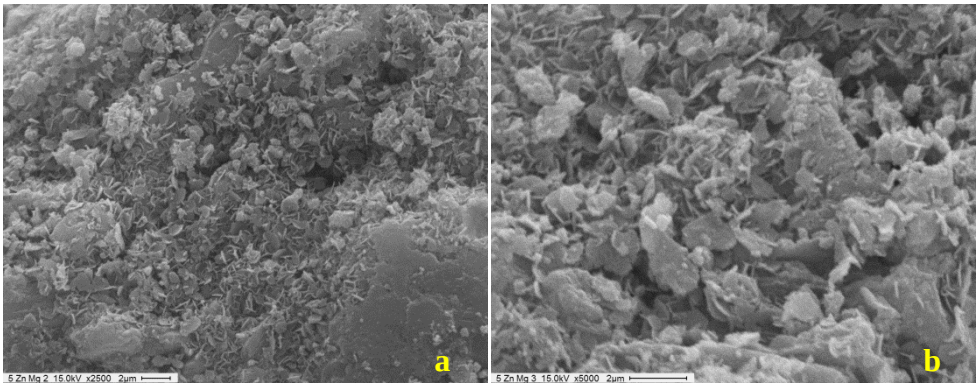
Al analizar el catalizador 1 Zn/Mg (Figuras 6.33 a y b), como se incrementa considerablemente la cantidad de Zn añadido, la morfología comienza a parecerse más al catalizador ZnO/γ-Al_2O_3, cuyas micrografías se fueron presentadas en el Capítulo 5. Las partículas de ZnO tienen forma de pequeñas hojuelas.



Figuras 6.33 a y b. Micrografías del catalizador 1 Zn/Mg, a 2500X y 5000X

En la micrografía a 5000X (Figura 6.33 b) se observa además que dichas hojuelas están "fundidas" entre si, dando lugar a una superficie más lisa que en los casos anteriores, con pequeños poros.

Finalmente, en el catalizador 5 Zn/Mg (Figura 6.34 a y b), nuevamente se encuentran estas pequeñas hojuelas, características de la fase ZnO. Se aprecia que las hojuelas han adquirido una mayor dimensión. Esto concuerda con lo observado por difracción de rayos X, donde es posible observar los picos correspondientes al ZnO.



Figuras 6.34 a y b. Micrografías del catalizador 5 Zn/Mg, a 2500X y 5000X

6.4.2 Ensayos catalíticos

La actividad de los catalizadores Zn/Mg fue evaluada en la reacción de transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol de cadena corta, siendo los aceites empleados de soja y ricino y los alcoholes, metanol y butanol.

Las condiciones de reacción, la instalación experimental y el análisis de productos para llevar a cabo estos ensayos catalíticos se encuentran descriptos en el Capítulo 5.

6.4.2.1 Transesterificación de aceite de soja con metanol

Los resultados de conversión obtenidos luego de su uso en la reacción de transesterificación entre aceite de soja y metanol se presentan en la Figura 6.35. La Tabla 6.9 presenta un resumen de los principales resultados obtenidos para esta serie de ensayos.

Observando los resultados de conversión, es notorio que, para la serie de mezclas, el agregado de Zn no resulta favorable para la transesterificación de aceite de soja con metanol, debido a que la conversión de triglicéridos disminuye progresivamente. El catalizador $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó un valor de conversión levemente mayor al de la mezcla con mayor proporción de Zn (5 Zn/Mg), y menor al de $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

A partir de los resultados de conversión obtenidos, y teniendo en cuenta el requerimiento de la presencia de sitios básicos para que se produzca la reacción de transesterificación, el agregado de Zn modifica las propiedades básicas del catalizador, haciéndolo menos activo en la catálisis. De acuerdo a los resultados de adsorción de CO2, la densidad de sitios básicos disminuye a medida que aumenta el contenido de Zn, ya que los catalizadores 1 Zn/Mg y 5 Zn/Mg presentaron porcentajes de adsorción menores a los del 0.5 Zn/Mg, tal como se observa en la Tabla 6.9. El $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó una basicidad similar al $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, medida a partir de la adsorción de CO_2 (0.259 y 0.258 mg CO_2%, respectivamente), pero por sus propiedades químicas, puede presentar un comportamiento también ácido.

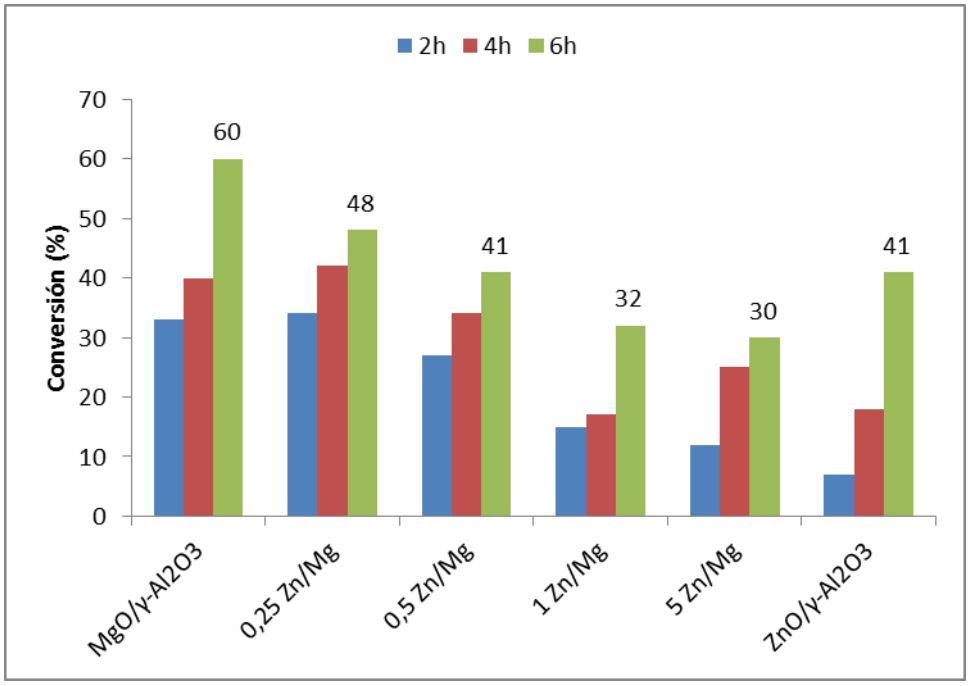


Figura 6.35. Resultados de conversión a 2, 4 y 6h de reacción, para los catalizadores Zn/Mg en la transesterificación de aceite de soja con metanol

Estos resultados van en el mismo sentido que los hallados por Lee *et al.*, quienes han reportado el estudio de mezclas de óxidos de Mg y Zn, donde la actividad catalítica crece a medida que aumenta la basicidad [9]. En dicho trabajo, los catalizadores empleados son másicos, presentando valores de superficie del orden de 10 m^2g^{-1}; los catalizadores evaluados en esta tesis presentan la ventaja de exhibir superficies mucho mayores, debido al uso de γ-Al_2O_3 como soporte.

Tabla 6.9. Principales resultados de caracterización y actividad catalítica para los catalizadores Zn/Mg en la transesterificación de aceite de soja con metanol

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	mg CO_2 adsorbido	Conversión máx (%)	S_{FAME}	$Rend_{FAME}$
MgO/γ-Al_2O_3	223	0.258	60	94	57
0,25 Zn/Mg	168	-	32	97	46
0,5 Zn/Mg	232	0.300	40	98	40
1 Zn/Mg	266	0.159	32	96	31
5 Zn/Mg	182	0.157	23	95	29
ZnO/γ-Al_2O_3	173	0.259	41	61	25

La Figura 6.36 presenta las selectividades a monoglicéridos, diglicéridos y a FAME, así como los rendimientos a FAME, transcurridas 6 horas de reacción.

En líneas generales, la primera conclusión que se extrae es que la adición de Zn no determina una mejora en rendimiento con respecto al catalizador MgO/γ-Al_2O_3, para la transesterificación entre aceite de soja y metanol. Ninguna de las mezclas logró superar el rendimiento a FAME obtenido para el MgO/γ-Al_2O_3 (57%).

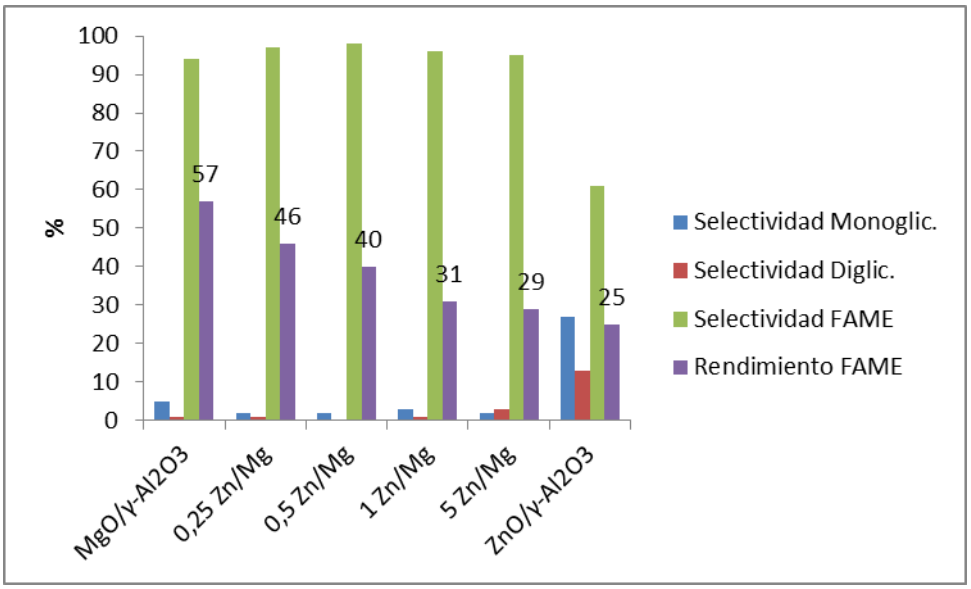


Figura 6.36. Selectividades a mono, diglicéridos y FAME, y rendimiento a FAME para los catalizadores Zn/Mg, luego de 6h de reacción, en la reacción de transesterificación de aceite de soja y metanol.

La selectividad a FAME mejoró, de manera notoria en relación al $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, con el cual se alcanzó un valor de 61%. La selectividad a FAME superó el 95% para el resto de los catalizadores testeados, superando además la selectividad a FAME exhibida al emplear $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (94%). Por ende, utilizar como catalizador una mezcla de óxidos de Mg y Zn, aún en mínima proporción de Zn, permite que la reacción de transesterificación transcurra con mayor selectividad a FAME.

6.4.2.2 Transesterificación de aceite de ricino con metanol

Los catalizadores Zn/Mg fueron evaluados además en la reacción de transesterificación de aceite de ricino empleando metanol. Como se discutió en el Capítulo 1, el aceite de ricino contiene una mayor cantidad de ácidos grasos libres, siendo por lo tanto un aceite de menor calidad.

Los resultados de conversión obtenidos para esta reacción se observan en la Figura 6.37. Entre toda la serie de mezclas, el catalizador 1 Zn/Mg se destaca por ser el que generó un mayor valor de conversión (77%); seguido por el 5 Zn/Mg (49%). Ambos superaron los resultados obtenidos al emplear $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Esto representa un comportamiento diferente al observado al emplear aceite de soja.

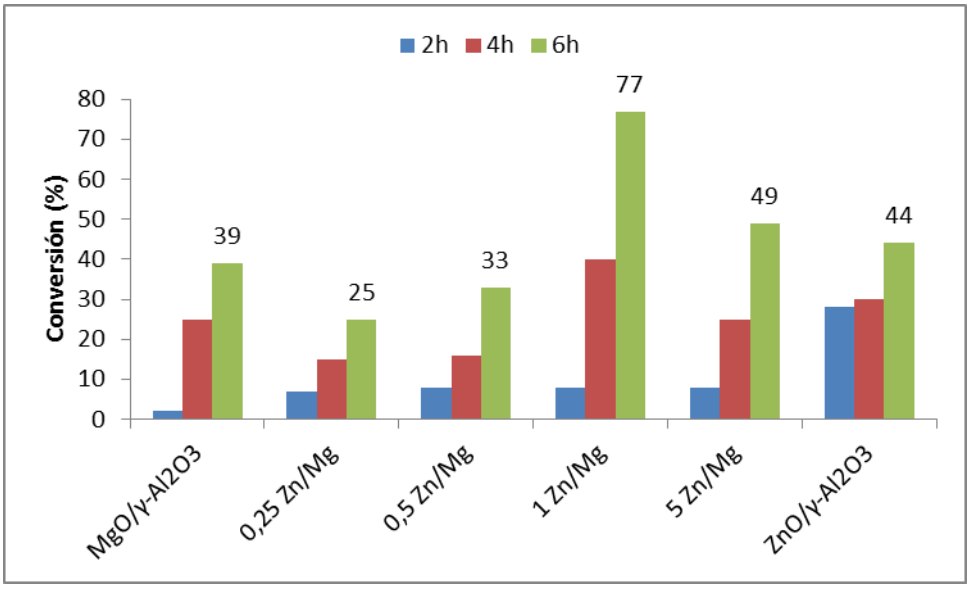


Figura 6.37. Resultados de conversión pasadas 2, 4 y 6h de reacción, para los catalizadores Zn/Mg, en la transesterificación de aceite de ricino y metanol

Tabla 6.10. Principales resultados de caracterización y actividad catalítica para los catalizadores Zn/Mg en la transesterificación de aceite de ricino con metanol

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	mg CO_2 adsorbido	Conversión máx (%)	S_{FAME}	$Rend_{FAME}$
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	223	0.258	39	96	38
0,25 Zn/Mg	168	-	25	60	15
0,5 Zn/Mg	232	0.300	33	88	29
1 Zn/Mg	266	0.159	77	99	76
5 Zn/Mg	182	0.157	49	98	48
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	173	0.259	44	97	42

El 1 Zn/Mg exhibió la mayor superficie específica entre toda la serie de mezclas, como se observa en la Tabla 6.10, lo que pueden contribuir a la buena performance catalítica, y al porcentaje de conversión obtenido, superior al presentado por los demás catalizadores testeados.

El catalizador 0.25 Zn/Mg presentó la conversión de triglicéridos más baja entre toda la serie. Es notorio que este catalizador presentó además la menor superficie específica en relación al resto (Tabla 6.10).

La reacción entre aceite de ricino y metanol aparentaría ser más lenta que la análoga con aceite de soja, debido a que a las 2h de reacción, los porcentajes de conversión no son apreciables para casi ningún catalizador entre los testeados, exceptuando el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Esto podría deberse miscibilidad entre ambas fases (aceite y alcohol), lo que dificultaría la homogeneización de la mezcla al principio de la reacción.

La Figura 6.38 presenta las distintas selectividades, y el rendimiento a FAME para todos los catalizadores de esta serie. Todos los catalizadores presentaron buenas selectividades a FAME, exceptuando el 0.25 Zn/Mg, que solo alcanzó un 60%. La

selectividad se incrementa al agregar Zn, hasta llegar a la relación 1 Zn/Mg, y luego se mantiene aproximadamente constante.

El catalizador 1 Zn/Mg puede considerarse entonces como el mejor de la serie en la transesterificación de aceite de ricino y metanol, ya que presentó el más alto valor de conversión de triglicéridos, sumado a una alta selectividad hacia ésteres, el producto deseado. Este mismo catalizador no presentó un buen rendimiento en la reacción análoga con aceite de soja (31%); es entonces un catalizador más eficiente en la transesterificación de aceites de menor calidad, lo que es decir, mayor cantidad de ácidos grasos libres (FFA).

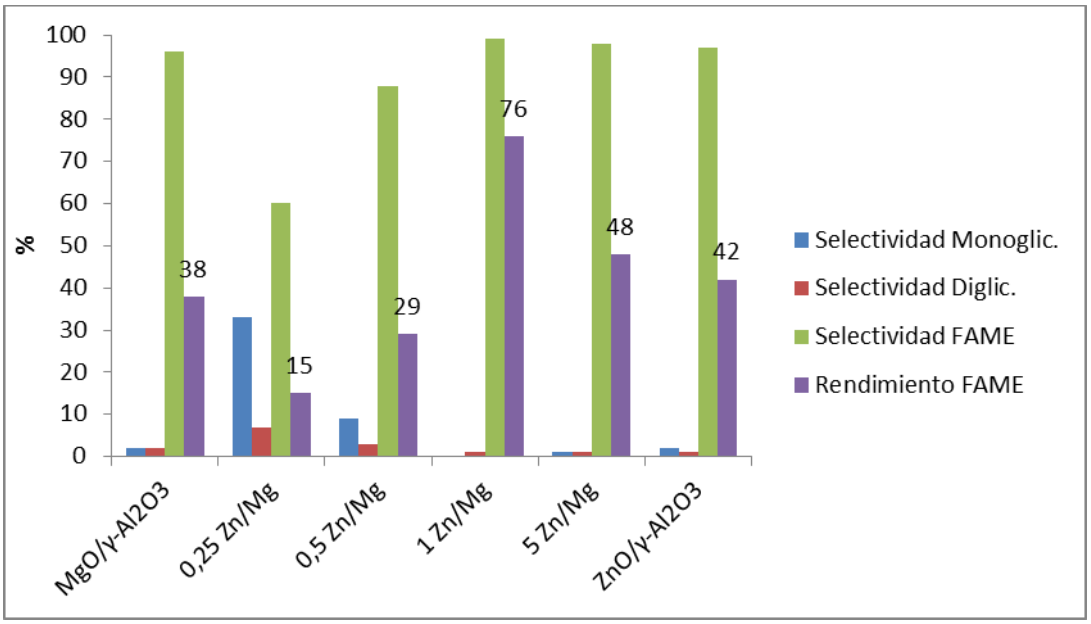


Figura 6.38. Selectividades a mono y diglicéridos, y a FABE, y rendimientos a FABE obtenidos para los catalizadores Zn/Mg en la transesterificación de aceite de ricino y metanol, luego de 6h de reacción

En líneas generales, las mezclas produjeron un mejor rendimiento empleando un aceite con mayor cantidad de ácidos grasos libres. El MgO es el óxido que aporta la basicidad necesaria para llevar a cabo la transesterificación, mientras que el ZnO favorece la esterificación de los ácidos grasos libres, gracias a sus propiedades anfotéricas.

La ventaja de emplear un catalizador de este tipo radica en que pueden realizarse en un único paso las reacciones tanto de transesterificación, como de esterificación. Tal como se ha comentado en el Capítulo 1, generalmente los aceites con alto contenido de FFA requieren una etapa inicial que permita removerlos o convertirlos en ésteres, para luego realizar la transesterificación, evitando la reacción de saponificación [11, 12].

6.4.2.3 Transesterificación de aceite de soja con butanol

Los catalizadores Zn/Mg fueron testeados además utilizando butanol como alcohol en la transesterificación, obteniéndose los resultados de conversión y selectividades, presentes en la Figuras 6.39 y 6.40, respectivamente. La Tabla 6.11 presenta un resumen de resultados para facilitar la discusión.

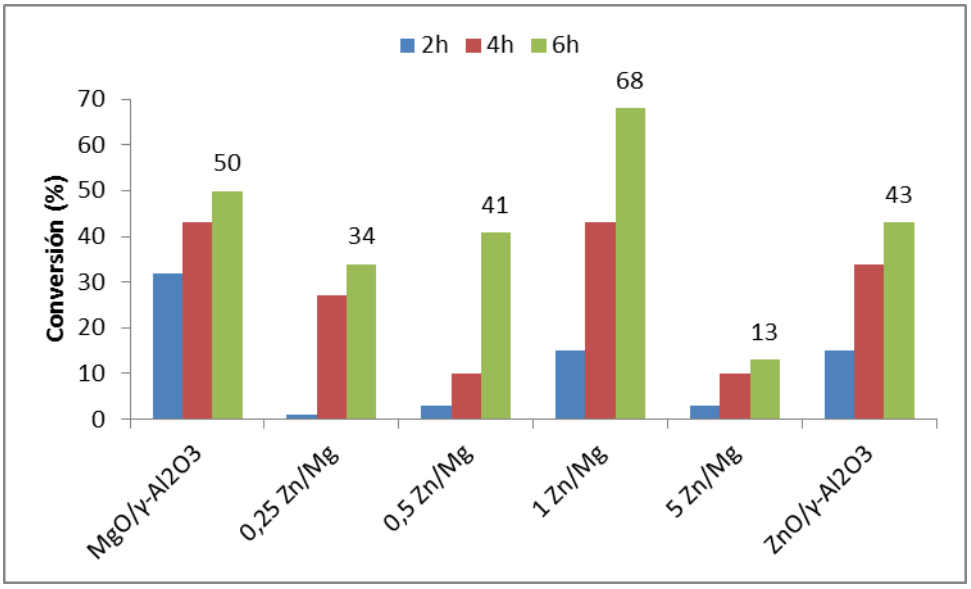


Figura 6.39. Resultados de conversión pasadas 2, 4 y 6h de reacción para los catalizadores Zn/Mg, en la reacción de transesterificación de aceite de soja y butanol

Tabla 6.11. Principales resultados de caracterización y actividad catalítica para los catalizadores Zn/Mg en la transesterificación de aceite de soja con butanol

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	mg CO_2 adsorbido	Conversión máx (%)	S_{FAME}	$Rend_{FAME}$
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	223	0.258	50	~100	50
0,25 Zn/Mg	168	-	34	~100	34
0,5 Zn/Mg	232	0.300	41	~100	41
1 Zn/Mg	266	0.159	68	96	66
5 Zn/Mg	182	0.157	13	~100	13
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	173	0.259	43	97	42

El catalizador que presentó la mayor conversión de triglicéridos es el 1 Zn/Mg (68%), que fue además el único que superó los valores exhibidos por el $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

En líneas generales, la adición de ZnO favorece la actividad catalítica para la transesterificación entre aceite de soja y butanol, exceptuando en el catalizador 5 Zn/Mg, a partir del cual el porcentaje de conversión de triglicéridos disminuye nuevamente y en gran medida. Esto puede deberse a que la proporción de ZnO sea

muy alta como para permitir la transesterificación del aceite de soja, un reactivo sin una considerable proporción de FFA.

Los porcentajes de conversión obtenidos muestran la misma tendencia que se observa en la Tabla 6.11 con respecto a la superficie específica de los catalizadores. La superficie específica aumenta conforme se incrementa la cantidad de ZnO, exceptuando el catalizador de proporción 5 Zn/Mg, donde vuelve a disminuir. Lo mismo se observa para los resultados de conversión obtenidos. Es evidente que para esta mezcla de reactivos la superficie específica es un factor a tener en cuenta en la evolución de la transesterificación.

Es interesante observar que la reacción con el catalizador 5 Zn/Mg presentó incluso menores porcentajes de conversión que el catalizador puro de ZnO, teniendo incluso superficies específicas similares (182 y 173 m^2/g respectivamente). Esto podría deberse a la baja proporción de MgO en el catalizador, que disminuiría notablemente la densidad de sitios básicos y por ende la actividad en la transesterificación. Las micrografías SEM obtenidas para este catalizador (Figuras 6.34 a y b) exhibieron solo partículas grandes de tipo hojuela pertenecientes al ZnO.

Así como en la transesterificación entre aceite de ricino y metanol, es destacable que a las 2h de reacción no se obtienen conversiones de triglicéridos notables.

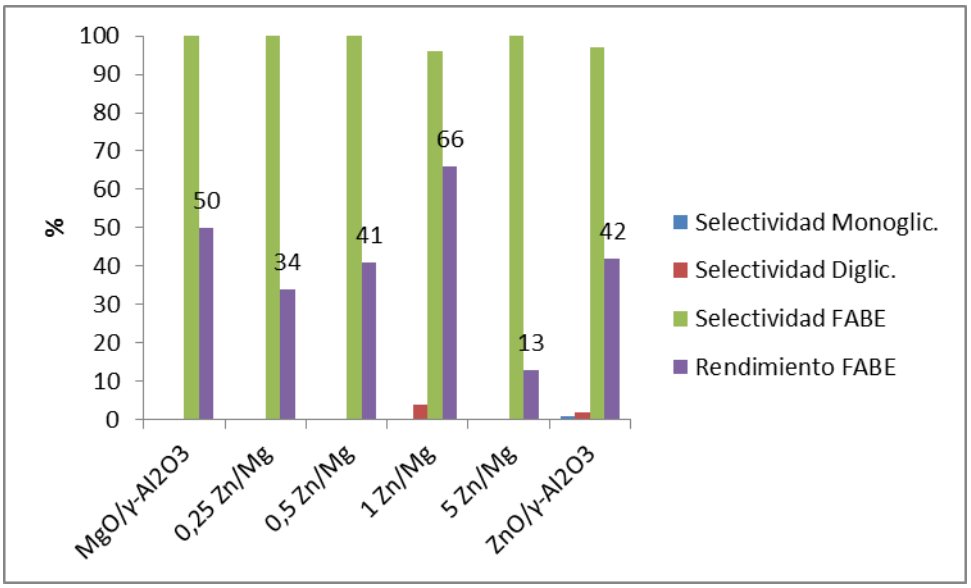


Figura 6.40. Selectividades a mono y diglicéridos, y a FABE, y rendimientos a FABE obtenidos para los catalizadores Zn/Mg en la transesterificación de aceite de soja y butanol, luego de 6h de reacción.

Todos los catalizadores presentaron selectividades a FABE (ésteres butílicos de ácidos grasos) muy cercanas al 100%.

El catalizador 1 Zn/Mg permitió alcanzar un rendimiento a FABE mayor que el MgO/γ-Al_2O_3 y el ZnO/γ-Al_2O_3 por separado, ya que alcanzó un valor de 66%, en comparación a 50% y 42% para los óxidos puros de MgO y ZnO respectivamente. Por ende, puede ser considerado el mejor entre toda la serie testeada.

6.4.2.4 Transesterificación de aceite de ricino con butanol

En primer lugar, es preciso recordar que los catalizadores MgO/γ-Al_2O_3 y ZnO/γ-Al_2O_3 presentaron los mejores rendimientos a FABE en la reacción de transesterificación empleando aceite de ricino y butanol, habiéndose obtenido porcentajes de 97% y 88% respectivamente. Es esperable entonces que los catalizadores formados por mezclas de ambos óxidos presenten resultados aceptables también en la transesterificación con dichos reactivos.

Los valores de conversión a medida que progresa la reacción puede observarse en la Figura 6.41. Es notorio destacar que la conversión se incrementa rápidamente, alcanzando valores apreciables ya a 2h de reacción, en todos los casos.

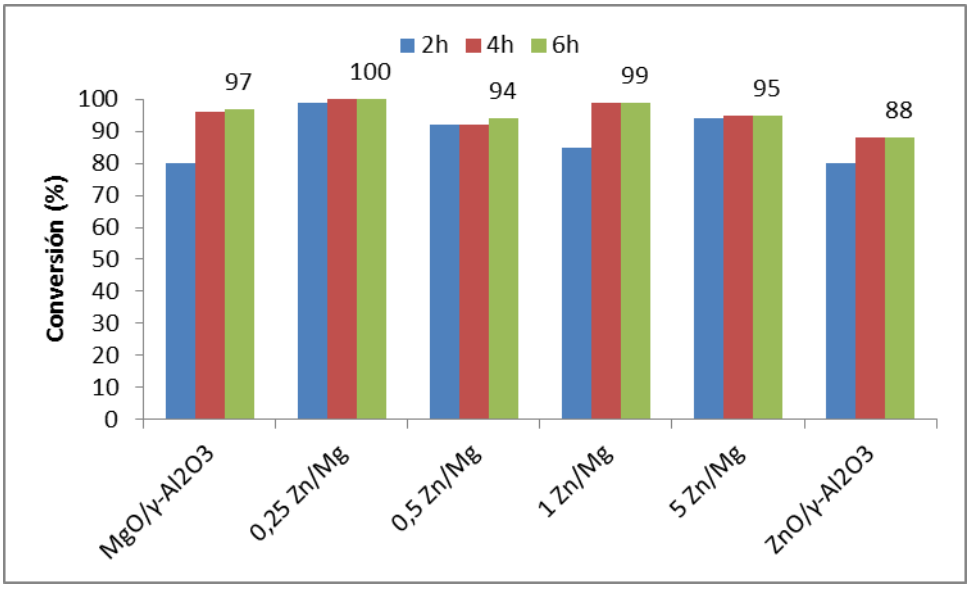


Figura 6.41. Resultados de conversión pasadas 2, 4 y 6h de reacción para los catalizadores Zn/Mg, en la reacción de transesterificación de aceite de ricino y butanol.

La selectividad, para todos los catalizadores, fue muy buena, prácticamente del 100% hacia FABE.

Los rendimientos a FABE obtenidos al concluir la reacción se presentan en la Figura 6.42. En líneas generales, todos los porcentajes obtenidos son muy similares entre sí, y es probable que su diferencia pueda deberse a las similitudes morfológicas y texturales entre los catalizadores. Al ser todos los catalizadores sumamente activos, las pequeñas diferencias entre ellos pierden importancia.

No obstante, es destacable que el catalizador 0,25 Zn/Mg presentó un gran rendimiento a FABE (prácticamente del 100%) entre todos los catalizadores de esta serie. Una pequeña cantidad de ZnO en el catalizador genera un sistema de muy buena performance.

Los catalizadores MgO/γ-Al_2O_3 y ZnO/γ-Al_2O_3 exhibieron rendimientos a FABE de 96% y 88% respectivamente. Dado que el ZnO/γ-Al_2O_3 presentó el valor más bajo

de rendimiento, es evidente que la mezcla binaria aporta las propiedades necesarias para maximizar la conversión de triglicéridos en ésteres butílicos.

Tabla 6.12. Principales resultados de caracterización y actividad catalítica para los catalizadores Zn/Mg en la transesterificación de aceite de ricino con butanol

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	mg CO_2 adsorbido	Conversión máx (%)	S_{FAME}	$Rend_{FAME}$
$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	223	0.258	97	~100	97
0,25 Zn/Mg	168	-	100	~100	100
0,5 Zn/Mg	232	0.300	94	~100	94
1 Zn/Mg	266	0.159	99	~100	99
5 Zn/Mg	182	0.157	95	~100	98
$ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	173	0.259	88	~100	88

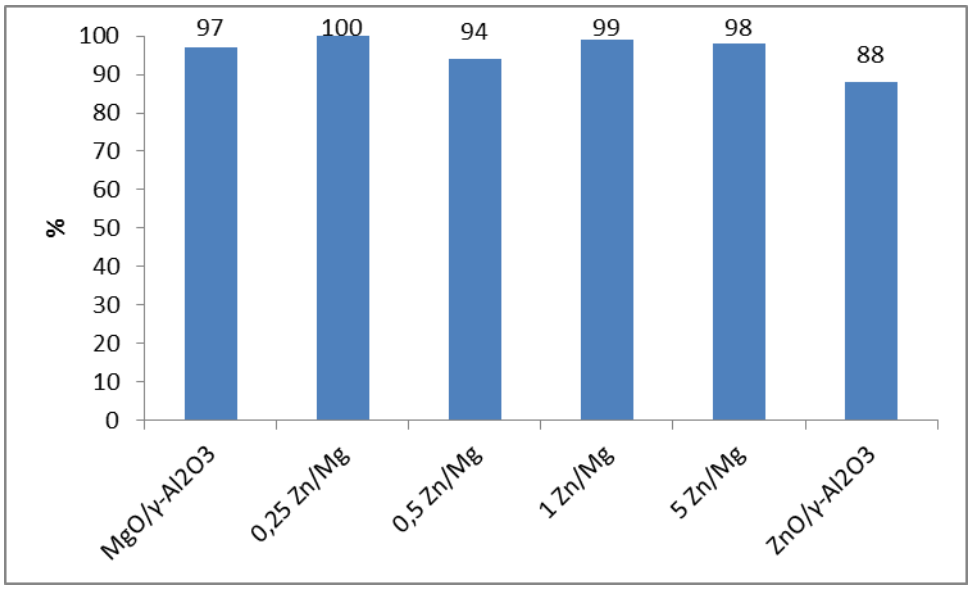


Figura 6.42. Rendimientos a FABE obtenidos para los catalizadores mezclas de Mg y Zn en la transesterificación de aceite de ricino y butanol, luego de 6h de reacción

El MgO brinda la basicidad necesaria para llevar a cabo la reacción, debido a su alta densidad de sitios básicos activos; y el ZnO, gracias a sus propiedades anfotéricas, permite llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos libres, y brindar altos valores de rendimiento y selectividad a FABE [10, 12]. El aceite de ricino empleado en la reacción posee aproximadamente un 1,2% de FFA (ácidos grasos libres), que pueden ser esterificados en los sitios ácidos de Lewis introducidos con la adición de ZnO [13].

Como ya se ha discutido en el caso de los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, los buenos resultados en la transesterificación entre aceite de ricino y butanol se deben esencialmente a la buena miscibilidad entre reactivos. Los resultados obtenidos en esta butanólisis son incluso mejores que los reportados previamente para la metanólisis y

etanólisis de aceite de ricino, donde los rendimientos a ésteres no superaron el 80% en el mejor de los casos, incluso empleando catálisis ácida [14].

Evidentemente, los catalizadores mezclas de Mg y Zn son un buen sistema para obtener altos porcentajes de conversión de triglicéridos a FABE, si se desea emplear un aceite con una acidez relativamente alta en comparación a otras materias primas más utilizadas, como el aceite de soja. En la Tabla 4.1, en el Capítulo 1, Introducción de esta Tesis, se mencionan algunas materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres, para las cuáles se podría llevar a cabo la transesterificación, empleando los catalizadores estudiados. Entre ellas se encuentran el aceite de semilla de *Jatropha curcas* (15% de FFA), aceite de palma (7%), o el aceite de cocina usado (6% o más).

Se ha reportado en bibliografía que la transesterificación de triglicéridos no puede ser llevada a cabo empleando catálisis básica en presencia de un contenido de ácidos grasos libres superior al 3% [14]. Por ello, emplear los catalizadores mezcla de MgO y ZnO se presenta como una opción promisoria para tratar materias primas de baja calidad, con alto contenido de FFA, y estudiar las reacciones simultáneas de transesterificación y esterificación en una sola etapa.

6.5 Resumen y Conclusiones parciales

Se prepararon catalizadores a base de mezclas de óxidos de Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg, soportados en γ-Al_2O_3, para su posterior empleo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales. Los catalizadores se prepararon en relaciones atómicas de 0.25, 0.5 1 y 5 entre ambos metales.

El método de coprecipitación de carbonatos y posterior calcinación permitió la preparación exitosa de los catalizadores, que luego fueron caracterizados morfológica y texturalmente mediante distintas técnicas.

Los resultados permitieron concluir que todos los catalizadores son de tipo mesoporoso, con alta superficie específica. La adición de los óxidos en general reduce el área superficial con respecto al soporte puro, lo que podría deberse a la existencia de una interacción entre ellos. Los catalizadores presentaron además superficies rugosas, de acuerdo a las imágenes de microscopía de barrido electrónica. Los estudios de difracción de rayos x no evidenciaron la presencia de fases mixtas, sino de las fases óxido por separado.

La estimación de la densidad de sitios básicos fue realizada mediante adsorción de CO_2. Entre los distintos catalizadores preparados, la serie Mg/Ca presentó los valores de adsorción de CO_2 más altos; exceptuando en particular el catalizador 0.5 Zn/Mg que exhibió una adsorción de 0.300 mg%, el máximo hallado entre todos los catalizadores.

Los catalizadores preparados fueron ensayados en reacciones de transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol de cadena corta, empleando aceite de soja o ricino; y metanol o butanol, como reactivos. Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Tabla 6.13, y las conclusiones pertinentes se detallan a continuación.

Los catalizadores Mg/Ca fueron ensayados en la transesterificación de aceite de soja con metanol. El mayor porcentaje de rendimiento a FAME (ésteres metílicos de ácidos grasos) fue hallado para los catalizadores 1 Mg/Ca y 5 Mg/Ca, ambos presentaron un 40% y selectividad a FAME superior a 95%. Ambos catalizadores presentaron altas superficies específicas en comparación al resto de la serie (180 y 174 m^2/g, respectivamente). Así, la buena performance puede ser atribuida, entre otras causas, a la alta superficie específica, que permite exponer una considerable densidad de sitios activos para la transesterificación. Además, el porcentaje de adsorción de CO_2, y por consiguiente, la densidad de sitios básicos, se incrementa a medida que se adiciona Mg en los catalizadores. Esto contribuye a que los catalizadores con mayor contenido de Mg presentes mejores resultados de rendimiento. Si bien ningún catalizador mezcla superó el rendimiento obtenido con el $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (57%), tanto las selectividades como los rendimientos a FAME superaron los valores alcanzados por el $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (que presentó 18% de rendimiento, y 32% de selectividad a ésteres).

Los catalizadores Zn/Ca también fueron ensayados la transesterificación de aceite de soja con metanol. La mejor performance se encontró para el catalizador 1 Zn/Ca (37% de rendimiento a FAME), superando así los rendimientos encontrados para $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ por separado (31% y 18% respectivamente). La selectividad a FAME fue muy buena para todas las mezclas, y se presenta como la principal ventaja en el empleo de los catalizadores Zn/Ca.

Los catalizadores Zn/Mg fueron ensayados en reacciones de transesterificación empleando aceite de soja o ricino, y metanol o butanol como reactivos. Los resultados de todas las reacciones llevadas a cabo se presentan en la Tabla 6.13.

En la transesterificación entre aceite de soja y metanol, el catalizador 0.25 Zn/Mg presentó el mayor porcentaje de rendimiento a FAME (46%). Superó así ampliamente el rendimiento obtenido empleando $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (25%). La mínima adición de MgO a este catalizador permite que la reacción ocurra con mayor selectividad a ésteres, y genere mejores rendimientos. Esto podría deberse a las propiedades básicas que adquiere el catalizador con el agregado de MgO. El MgO presenta una mayor densidad de sitios básicos que el ZnO, y así, favorece la transesterificación, que ocurre en sitios básicos.

Luego, se empleó aceite de ricino como fuente de triglicéridos, siendo el catalizador 1 Zn/Mg aquel que presentó el mayor rendimiento entre las mezclas (76%), superando así a los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (38% y 42% respectivamente). Este catalizador presentó la mayor superficie específica entre toda la serie (266 m^2/g). Las selectividades fueron en todos los casos superiores al 95%. El catalizador 1 Zn/Mg resulta entonces la combinación apropiada para la transesterificación del aceite de ricino. Dicho aceite es considerado "de baja calidad" debido a que presenta aproximadamente un 1.2% de ácidos grasos libres (FFA). La adición de ZnO al catalizador a base de MgO permite que transcurran en un mismo paso las reacciones de transesterificación de triglicéridos en los sitios básicos; y a la vez, la esterificación de los FFA en los sitios más ácidos del ZnO. El ZnO presenta un

comportamiento anfotérico, es decir, sus sitios pueden actuar como ácidos o como bases de Lewis. El rendimiento a FAME del 76% obtenido resulta prometedor al tener en cuenta que el aceite de ricino permite la producción de biodiesel de segunda generación, ya que no compite con la industria alimenticia, que resulta la mayor crítica al empleo de aceite de soja.

Los catalizadores Zn/Mg fueron ensayados en la reacción entre aceite de soja y butanol. Los mejores resultados se obtuvieron al emplear el catalizador 1 Zn/Mg, con un rendimiento a FABE (ésteres butílicos de ácidos grasos) del 66%.. Los rendimientos aumentan en función a la adición de ZnO, así como lo hace la superficie específica. Al ensayar el 5 Zn/Mg, el rendimiento disminuye notablemente, al igual que la superficie específica. Las selectividades a FABE fueron en todos los casos superiores al 96%.

Finalmente, los catalizadores Zn/Mg se testearon en la transesterificación de aceite de ricino con butanol. Todos los catalizadores exhibieron muy buenos resultados, con rendimientos superiores al 94% y selectividades a FABE de prácticamente el 100%. Estos catalizadores resultaron óptimos para la transesterificación de un aceite con alto grado de FFA como lo es el aceite de ricino, no solo por su alta superficie específica, sino por la combinación de sitios básicos y ácidos. Ambos tipos de sitios permiten la simultaneidad de las reacciones de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos. Además, también podría deberse a la buena miscibilidad entre las fases aceite y alcohol, que permiten que la mezcla de reactivos se produzca rápidamente.

Los catalizadores Zn/Mg, ensayados en la transesterificación de aceite de ricino con butanol exhibieron la mejor performance entre todas las reacciones testeadas, y superaron incluso los resultados reportados en bibliografía para la etanólisis y metanólisis de este aceite, tal como se menciona en la discusión de resultados.

Tabla 6.13. Resumen de resultados obtenidos en los diferentes ensayos catalíticos al emplear los catalizadores Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg

Ensayo	Catalizador	Aceite	Alcohol	Conv máx (%)	$S_{FAME\ o\ FABE}$ (%)	$Rend_{FAME\ o\ FABE}$ (%)
1	0,25 Mg/Ca	Soja	Metanol	27	96	25
2	0,5 Mg/Ca			36	98	35
3	1 Mg/Ca			42	96	**40**
4	5 Mg/Ca			41	95	**40**
5	0,25 Zn/Ca			30	98	30
6	0,5 Zn/Ca			36	97	34
7	1 Zn/Ca			40	92	**37**
8	5 Zn/Ca			6	47	3
9	0,25 Zn/Mg			32	97	**46**
10	0,5 Zn/Mg			40	98	40
11	1 Zn/Mg			32	96	31
12	5 Zn/Mg			23	95	29
13	0,25 Zn/Mg	Ricino		25	60	15
14	0,5 Zn/Mg			33	88	29
15	1 Zn/Mg			77	99	**76**
16	5 Zn/Mg			49	98	48
17	0,25 Zn/Mg	Soja	Butanol	34	~100	34
18	0,5 Zn/Mg			41	~100	41
19	1 Zn/Mg			68	96	**66**
20	5 Zn/Mg			13	~100	13
21	0,25 Zn/Mg	Ricino		100	~100	**100**
22	0,5 Zn/Mg			94	~100	94
23	1 Zn/Mg			99	~100	99
24	5 Zn/Mg			95	~100	98

6.6 Bibliografía

1. S. Teo, Y. Taufiq-Yap, F. Ng, *Energy Conversion and Management* 88 (2014) 1193-1199

2. N. Pasupulety, G. Rempel, F. Ng. *App Cata A: General* 489 (2015) 77-85

3. C. Ngamcharussrivichai, O. Totarat, K. Buyakiat, *App Cata A: General*, 341 (2008) 77-85

4. Y. Taufiq-Yap, H. Lee, R. Yunus, J. Juan, *Chem Eng Journal*, 178 (2011b) 342-347

5. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier,F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem* 87 (2015) 1051–1069

6. A. Patterson, *Physical Review* 56 (1939) 978-982

7. G. Williamson, W. Hall, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22-31

8. A. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy 35* (2011) 3787-3809

9. H. Lee, Y. Taufiq-Yap, M. Hussein, R. Yunus, *Energy* 49 (2013) 12-18

10. M. Olutoye, B. Hameed, *Bioresource Technology,* 102 (2011) 6392-6398

11. M. Borges, L. Diaz, *Renew and Sust Energy Rev* 16 2012 2839-2849

12. S.Yan, O. Salley, K. Simon Ng, *Applied Catalysis A: General* 353 (2009) 203–212

13. S. Meneghetti, M. Meneghetti, C. Wolf, E. Silva, G. Lima, L. Silva, T. Serra, F. Cauduro, L. de Oliveira. *Energy & Fuels* 20 (2006) 2262-65

14. M. Canakci, J. Gerpen, *Trans. ASAE* 44 (2001) 1429–1436



apítulo 7



onclusiones



enerales

y



erspectivas

"la mente puede calcular,

pero el espíritu anhela,

y el corazón sabe lo que sabe"

-Stephen King

Conclusiones generales

En esta tesis fueron preparados dos tipos de catalizadores con la finalidad de emplearlos en reacciones de transesterificación de aceite vegetales con alcoholes de cadena corta.

Primera parte:

Transesterificación de aceite de soja empleando catalizadores alcalinos y alcalino-térreos

Para la primera parte del trabajo de Tesis, se prepararon catalizadores a base de metales alcalinos (K, Na y Li) y alcalino-térreos (Ca y Ba), soportados al 5% y 10% en γ-Al_2O_3, mediante el método de impregnación húmeda La carga metálica impregnada fue la esperada, de acuerdo a los análisis de absorción atómica. La preparación condujo a obtener catalizadores mesoporosos, con gran superficie específica, y con superficies rugosas, principalmente en el caso de los catalizadores alcalinos. Las fases cristalinas presentes variaron en general entre óxidos, peróxidos e hidróxidos debido al empleo de una única temperatura de calcinación para todos los precursores.

Todos los catalizadores resultaron activos en la reacción de transesterificación de aceite de soja y metanol, alcanzándose mayores valores de rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) en el caso de los alcalinos en comparación a los alcalino-térreos; y mayores para la serie de 10% de carga metálica en comparación a la de 5%.

La mejor performance fue encontrada para el catalizador K10%, que exhibió un rendimiento a ésteres de 92%, seguido por el Na10%, con 85%. Ambos presentaron selectividad a FAME de prácticamente el 100%. Estos resultados concuerdan con que los catalizadores de K y Na presentaron los mayores valores de adsorción de CO_2, que permite estimar la densidad de sitios básicos. Tales catalizadores poseen entonces una mayor densidad de sitios básicos expuestos, activos para la reacción de transesterificación.

Estos catalizadores fueron testeados además en la transesterificación de aceite de soja con butanol, obteniéndose rendimientos a FABE menores que al emplear metanol, y selectividades alrededor del 60%.

Los catalizadores a base de K y Ca fueron seleccionados para un estudio teórico, debido a la gran diferencia en su performance (presentaron 92% y 23% de rendimiento a FAME respectivamente). Para ello, se optimizaron las geometrías de las superficies de

K_2O y CaO, y se calculó la energía de adsorción de la molécula de CH_3OH sobre ellas. Los resultados arrojaron que la adsorción del metanol a través de su grupo OH es mucho más estable sobre la superficie del K_2O, que sobre el CaO. Consecuentemente, se forma más fácilmente los alcóxidos necesarios para el mecanismo de transesterificación. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente.

Se realizó además un diseño factorial con niveles mixtos con el fin de estudiar el efecto de las variables tiempo de reacción, concentración del catalizador y relación alcohol:aceite, al emplear los catalizadores K10% y Na10% en la transesterificación de aceite de soja con metanol. Se obtuvo como resultado que el catalizador K10% resulta ligeramente mejor al Na10%, especialmente a relaciones alcohol:aceite relativamente pequeñas y baja concentración de catalizador, lo cual ratifica los resultados experimentales obtenidos previamente.

El catalizador K10% resultó el mejor de la serie, y luego de su empleo en la transesterificación de aceite de soja, se observó el inconveniente de la lixiviación de la carga metálica. Esto condujo al estudio de otros sistemas catalíticos, basados en óxidos de Ca, Mg y Zn, para llevar a cabo esta reacción evitando el problema de la pérdida de carga metálica.

Segunda parte:

Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores de Ca, Mg y Zn

En la segunda parte del trabajo para esta Tesis, se prepararon catalizadores a base de Ca, Mg y Zn. En primer lugar, se prepararon óxidos másicos y soportados en γ-Al_2O_3, para luego realizar mezclas Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg. Los catalizadores fueron ensayados en reacciones de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta.

El método de precipitación de carbonatos y posterior calcinación permitió la preparación exitosa de los catalizadores, que luego caracterizados morfológica y texturalmente mediante distintas técnicas.

En cuanto a los catalizadores másicos y soportados de CaO, MgO y ZnO, las caracterizaciones permitieron concluir que todos los catalizadores son de tipo mesoporoso, siendo aquellos soportados los de mayor superficie específica y volumen de poro. La adición del óxido reduce el área superficial con respecto al soporte puro, debido la existencia de una interacción entre ellos. Los catalizadores soportados presentaron superficies más rugosas que los másicos, de acuerdo a las imágenes de microscopía de barrido electrónico.

La estimación de la basicidad, realizada mediante adsorción de CO_2, permitió determinar mayor porcentaje de CO_2 adsorbido, y por ende, densidad de sitios básicos en los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (0.258 mg% y 0.259 mg% respectivamente), en comparación al $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. (0.180 mg%).

Los catalizadores a base de Ca, Mg y Zn preparados fueron ensayados en reacciones de transesterificación empleando aceite de soja o ricino, y metanol o butanol, como reactivos.

En primera instancia, todos los catalizadores, tanto másicos como soportados fueron empleados en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol. Los catalizadores soportados exhibieron rendimientos mayores a los análogos másicos. En particular, el catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó el mayor rendimiento a FAME (ésteres metílicos de ácidos grasos), 57%; seguido por el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, que alcanzó un 31%. Esto se condice con el hecho de que estos catalizadores presentaron mayor densidad de sitios básicos, de acuerdo a los análisis de adsorción de CO_2.

Las selectividades a FAME alcanzadas fueron buenas para los catalizadores másicos y soportados de Mg y Zn: en particular, superiores al 90% para MgO, ZnO y $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Los catalizadores CaO y $CaO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentaron selectividades dirigidas principalmente hacia monoglicéridos.

Luego, los catalizadores $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ fueron evaluados en reacciones de transesterificación intercambiando el aceite de soja por aceite de ricino, y el metanol por butanol.

En todos los casos las selectividades a ésteres (metílicos o butílicos, según el caso) fueron muy buenas, en su mayoría cercanas al 100%. El catalizador $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ presentó mayores rendimientos que el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$, exceptuando en la transesterificación de aceite de ricino con metanol.

Los mejores resultaron se obtuvieron para la transesterificación de aceite de ricino con butanol, donde las selectividades a ésteres para ambos catalizadores fueron prácticamente del 100%, y los rendimientos muy buenos, siendo de 87% para el $MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y de 88% para el $ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Se prepararon además catalizadores a base de mezclas de óxidos de Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg, soportados en $\gamma\text{-}Al_2O_3$, para su posterior empleo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales. Los catalizadores se prepararon en relaciones atómicas de 0.25, 0.5 1 y 5 entre ambos metales.

El método de coprecipitación de carbonatos y posterior calcinación permitió la preparación exitosa de los catalizadores, que luego caracterizados morfológica y texturalmente mediante distintas técnicas.

Los resultados permitieron concluir que todos los catalizadores son de tipo mesoporoso, con alta superficie específica. Los catalizadores presentaron además superficies rugosas, de acuerdo a las imágenes de microscopía de barrido electrónico. Los estudios de difracción de rayos x no evidenciaron la presencia de fases mixtas, sino de las fases óxido por separado.

La estimación de la densidad de sitios básicos fue realizada mediante adsorción de CO_2. Entre los distintos catalizadores preparados, los de la serie Mg/Ca presentaron los valores de adsorción de CO_2 más significativos; exceptuando en particular el catalizador 0.5 Zn/Mg que exhibió una adsorción de 0.300 mg%, el máximo hallado entre todos los catalizadores.

Los catalizadores fueron ensayados en reacciones de transesterificación entre un aceite vegetal y un alcohol de cadena corta. Un resumen de los resultados obtenidos se presenta en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Resumen de resultados obtenidos en los diferentes ensayos catalíticos al emplear los catalizadores Mg/Ca, Zn/Ca y Zn/Mg

Ensayo	Catalizador	Aceite	Alcohol	Conv máx (%)	$S_{FAME\ o\ FABE}$ (%)	$Rend_{FAME\ o\ FABE}$ (%)
1	0,25 Mg/Ca	Soja	Metanol	27	96	25
2	0,5 Mg/Ca			36	98	35
3	1 Mg/Ca			42	96	**40**
4	5 Mg/Ca			41	95	**40**
5	0,25 Zn/Ca			30	98	30
6	0,5 Zn/Ca			36	97	34
7	1 Zn/Ca			40	92	**37**
8	5 Zn/Ca			6	47	3
9	0,25 Zn/Mg			32	97	**46**
10	0,5 Zn/Mg			40	98	40
11	1 Zn/Mg			32	96	31
12	5 Zn/Mg			23	95	29
13	0,25 Zn/Mg	Ricino		25	60	15
14	0,5 Zn/Mg			33	88	29
15	1 Zn/Mg			77	99	**76**
16	5 Zn/Mg			49	98	48
17	0,25 Zn/Mg	Soja	Butanol	34	~100	34
18	0,5 Zn/Mg			41	~100	41
19	1 Zn/Mg			68	96	**66**
20	5 Zn/Mg			13	~100	13
21	0,25 Zn/Mg	Ricino		100	~100	**100**
22	0,5 Zn/Mg			94	~100	94
23	1 Zn/Mg			99	~100	99
24	5 Zn/Mg			95	~100	98

De acuerdo a los resultados que se han presentado en la Tabla 7.1, es posible concluir que:

- Todos los catalizadores presentaron muy buenas selectividades a ésteres en las reacciones ensayadas, en la mayoría de los casos superior al 95%.

- En particular, los catalizadores de la serie Zn/Mg exhibieron muy buenos rendimientos en la transesterificación de aceite de ricino con butanol. Los catalizadores presentan la ventaja de ser de fácil preparación, y los reactivos empleados son accesibles, lo que hace sumamente viable al sistema catalítico.
- De acuerdo a los análisis realizados, no existió lixiviación de la carga metálica luego del empleo de este tipo de catalizadores en la reacción de transesterificación.

Estos resultados son sumamente prometedores si consideramos que el aceite de ricino permite producir biodiesel de segunda generación (a partir de materias primas no comestibles). Por lo tanto no competiría con la industria alimenticia, superando así una de las principales desventajas del uso de aceite de soja. Además, el butanol es un alcohol que puede obtenerse a partir de la fermentación de biomasa, una fuente renovable. Esto lo hace económicamente viable, y amigable con el medio ambiente.

"Me alegra que estés aquí conmigo,

al final de todas las cosas"

-Frodo Bolsón, El señor de los anillos