

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL CÓRDOBA



Tesis para alcanzar el grado académico de Doctor en Ingeniería,
Mención en Materiales

Obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales
empleando catalizadores sólidos nanoestructurados

Ing. Edgar Maximiliano Sánchez Faba

Directora de tesis y de beca CONICET: Dra. Griselda Alejandra Eimer

Co-director de tesis: Dr. Gabriel Orlando Ferrero

Co-directora de beca CONICET: Profa. Joana Maia Moreira Dias



Centro de Investigación y
Tecnología Química



Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Directora de tesis y de beca CONICET: Dra. Griselda Alejandra Eimer (Centro de Investigación y Tecnología Química, CITEQ-CONICET-UTN, Córdoba, Argentina)

Co-director de tesis: Dr. Gabriel Orlando Ferrero (Centro de Investigación y Tecnología Química, CITEQ-CONICET-UTN, Córdoba, Argentina)

Co-directora de beca CONICET: Profa. Joana Maia Moreira Dias (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LEPABE-FEUP, Porto, Portugal)

Jurados de Tesis:

-Dr. Ulises Anselmo Sedran (Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE-CONICET-UNL, Santa Fe, Argentina)

-Dra. Corina Mercedes Chanquía (Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, UE: CNEA/CONICET, Bariloche, Argentina)

-Dra. María Soledad Renzini (Centro de Investigación y Tecnología Química, CITEQ-CONICET-UTN, Córdoba, Argentina)

*A mi familia y amigos
que me acompañaron y me dieron su apoyo
durante esta travesía.
A la memoria de mi padre.*

Resumen

Más allá de las ventajas ambientales que implica el uso del biodiesel como sustituto del diesel de petróleo, la industria actual todavía enfrenta numerosos desafíos. A pesar de las disposiciones legales existentes en Argentina, que fomentan la mezcla del petrodiesel con biodiesel mediante una tasa de corte obligatoria, reducir los costos del producto para hacerlo más competitivo continúa siendo un reto. Asimismo, el proceso catalítico homogéneo que se emplea consume grandes cantidades de agua y energía para la purificación del producto final, generando efluentes que precisan ser tratados antes de su disposición final.

En consecuencia, surge como alternativa la catálisis heterogénea: la aplicación de un catalizador sólido no sólo reduciría la necesidad de varias etapas de purificación, sino que también permitiría su reutilización a lo largo de varios ciclos de reacción. Esto último resultaría ventajoso frente a los catalizadores en solución que se usan en el presente, que no pueden recuperarse y que, por ende, precisan ser tratados junto con el resto de efluentes.

Con esta premisa, la presente tesis doctoral se enfoca al desarrollo de catalizadores sólidos nanoestructurados destinados a la producción de biodiesel de primera y segunda generación mediante procesos catalíticos heterogéneos alcalinos.

Puesto que el sistema de poros nanométrico que poseen las sílices mesoporosas les otorga grandes superficies específicas y las convierte en soportes idóneos para la dispersión de especies activas, con este fin, se sintetizaron y caracterizaron catalizadores a base de SBA-15 modificada con sodio y cerio mediante impregnación húmeda. Se hizo especial énfasis en cómo las variables de síntesis afectan las propiedades morfológicas, estructurales y texturales de estos materiales, así como también en la naturaleza, distribución y fuerza básica de las especies metálicas incorporadas.

*La actividad de los catalizadores preparados se evaluó en la transesterificación de diferentes materias primas oleosas (aceites comerciales de girasol y de soja, usado de cocina, aceite ácido de las pastas de neutralización y de *Jatropha hieronymi*) con metanol absoluto como alcohol de cadena corta. Con el propósito de conseguir un producto que cumpliera con las normas internacionales de calidad, se optimizaron las condiciones de reacción y se realizó un estudio de las propiedades fisicoquímicas de los aceites para correlacionarlas con su comportamiento. Del mismo modo, se establecieron relaciones intrínsecas entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, su actividad y su capacidad para ser reutilizados. Estas correlaciones sumadas al análisis del efecto de los distintos parámetros de reacción permitieron inferir sobre las especies catalíticamente activas involucradas en el proceso.*

Para concluir, se presenta como avance la síntesis de un material híbrido inorgánico-enzimático capaz de catalizar tanto la reacción de transesterificación como la de esterificación. Esto último resulta de interés a la hora de trabajar con aceites con elevados contenidos de ácidos grasos libres y de humedad.

Organización de la Tesis

Capítulo 1: Introducción

En primera instancia, se presentan los antecedentes históricos y el marco teórico que justifican la relevancia de la investigación llevada a cabo, haciendo hincapié en la situación y la legislación de Argentina. Se detallan aspectos generales referidos a la producción de biodiesel, enfatizando en el desarrollo de procesos catalíticos heterogéneos. A continuación, se describen los sólidos porosos que serán objeto de estudio, incluyendo los métodos de síntesis y modificación. Finalmente, se listan los objetivos generales y específicos de esta tesis.

Capítulo 2: Materiales, Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales y las técnicas empleadas para la síntesis y la caracterización de los catalizadores considerados, así como también la metodología seguida para llevar a cabo los ensayos catalíticos, el estudio de las materias primas y de los productos de reacción.

Capítulo 3: Catalizadores Na/SBA-15: influencia del contenido de metal y de la rampa de calcinación en su actividad

Este capítulo presenta la síntesis y caracterización de catalizadores a base de SBA-15 modificada con sodio por impregnación húmeda. Se estudia la influencia del contenido de metal alcalino y de la rampa de calentamiento durante el proceso de calcinación sobre las propiedades texturales y básicas del material, y cómo estas afectan su actividad catalítica en la transesterificación de aceite refinado de girasol con metanol absoluto.

Capítulo 4: Materias Primas Alternativas para la Producción de Biodiesel

En este capítulo se expone la caracterización de diferentes materias primas oleosas (aceite comercial de girasol y soja, de cocina usado, aceite ácido de las pastas de neutralización y de *Jatropha hieronymi*). Luego, se establecen correlaciones entre estas propiedades fisicoquímicas y los resultados de las reacciones de transesterificación cuando se emplea el

catalizador con mayor actividad de los sintetizados y caracterizados en el Capítulo 3. Para concluir, se llevan a cabo ensayos para confirmar el efecto inhibitorio que los ácidos grasos libres y la humedad generan en estos catalizadores, así como los primeros experimentos de reutilización de estos sólidos.

Capítulo 5: Catalizadores Na/Ce/SBA-15: estudio de la eficiencia, estabilidad y reutilización de los materiales

Aquí se presenta la síntesis y la caracterización de catalizadores bimetálicos de sodio y cerio para mejorar la estabilidad de los materiales y posibilitar su reutilización en varios ciclos de reacción, sin pérdidas significativas de la actividad. Se hace un estudio de la relación molar alcohol/aceite y de la carga de catalizador para maximizar los contenidos de biodiesel obtenidos. Finalmente, se determinan las principales propiedades fisicoquímicas del biocombustible, para corroborar que dicho producto cumple con la norma EN 14214:2012.

Capítulo 6: Catalizadores híbridos alternativos $L_{Pf}/Na/SBA-15$

Como alternativa para producir biodiesel de segunda generación a partir de materia prima con índices de acidez y contenidos de humedad elevados, se desarrolla un catalizador híbrido inorgánico-enzimático constituido por la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* inmovilizada sobre SBA-15 modificada con sodio. Además de la caracterización fisicoquímica y textural del sólido, se presentan los resultados de su actividad catalítica al utilizar como materias primas los aceites caracterizados en el Capítulo 4 y bioetanol como alcohol de cadena corta.

Capítulo 7: Conclusiones Generales y Perspectivas

Este apartado recopila las conclusiones más importantes obtenidas a partir de los resultados y la discusión presentados en los capítulos precedentes, correlacionando las propiedades fisicoquímicas y texturales de los catalizadores sintetizados y de las materias primas oleosas evaluadas con los contenidos de biodiesel generados a partir de ellos. Para finalizar, se presentan algunas perspectivas a futuro para la evaluación de estos catalizadores en otros sistemas de reacción, cuyas tecnologías se encuentran en auge en la actualidad.

Índice General

| | |
|---|------------|
| Resumen | iv |
| Organización de la Tesis | v |
| Índice General | vii |
| | |
| Capítulo 1: Introducción | 1 |
| 1. El hombre y las diversas fuentes de energía | 1 |
| 2. Biocombustibles | 6 |
| 3. El biodiesel | 9 |
| 3.1. Normas internacionales de calidad | 12 |
| 3.2. Biodiesel en Argentina | 14 |
| 3.2.1. Legislación | 14 |
| 3.2.2. Producción y destinos | 16 |
| 3.3. Materias primas | 20 |
| 3.3.1. Glicéridos: aceites y grasas | 20 |
| 3.3.1.1. Producción de aceites vegetales en Argentina | 21 |
| 3.3.2. Alcoholes | 24 |
| 3.3.2.1. Metanol | 24 |
| 3.3.2.2. Producción de metanol en Argentina | 25 |
| 3.4. Catálisis en la producción de biodiesel | 26 |
| 3.4.1. Producción de biodiesel por catálisis homogénea | 28 |
| 3.4.2. Producción de biodiesel por catálisis heterogénea | 32 |
| 3.4.2.1. Catálisis heterogénea básica para la obtención de FAME | 33 |
| 3.4.2.2. Tipos de catalizadores sólidos inorgánicos | 35 |
| 3.4.2.3. Materiales porosos | 37 |
| 4. Objetivos | 42 |
| 4.1. Objetivo general | 42 |
| 4.2. Objetivos específicos | 42 |
| 5. Metodología general empleada | 43 |
| Referencias del Capítulo 1 | 45 |

Capítulo 2: Materiales, Métodos Experimentales y

| | |
|---|-----------|
| Técnicas de Caracterización | 52 |
| 1. Síntesis de la matriz mesoporosa SBA-15 | 52 |
| 2. Modificación del soporte | 53 |
| 2.1. Preparación de catalizadores tipo Na/SBA-15 | 53 |
| 2.2. Preparación de catalizadores bimetálicos de Na y Ce | 54 |
| 2.3. Preparación de catalizadores híbridos (inorgánicos-enzimáticos) <i>L_{pf}</i> /Na/SBA-15 | 55 |
| 3. Técnicas de caracterización de los materiales | 56 |
| 3.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) | 57 |
| 3.2. Difracción de rayos X (DRX) | 57 |
| 3.3. Microscopía de transmisión electrónica acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (TEM/EDX) | 58 |
| 3.4. Determinación de superficie específica por el método Brunauer-Emmett- Teller (BET) | 58 |
| 3.5. Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) | 59 |
| 3.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) | 60 |
| 3.7. Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO ₂ -TPD) | 60 |
| 3.8. Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS) | 62 |
| 4. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados | 63 |
| 4.1. Materias primas | 63 |
| 4.2. Procedimiento general de las reacciones de transesterificación | 63 |
| 4.3. Cuantificación de la producción de biodiesel por cromatografía líquida de alta performance (HPLC) | 66 |
| 4.4. Cuantificación de la producción de biodiesel por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) | 69 |
| 5. Caracterización del biodiesel producido y de los aceites utilizados | 71 |
| 5.1. Densidad | 72 |
| 5.2. Viscosidad cinemática | 72 |
| 5.2. Índice de acidez | 73 |
| 5.4. Contenido de humedad | 75 |
| Referencias del Capítulo 2 | 76 |

Capítulo 3: Catalizadores Na/SBA-15: influencia del contenido de metal y de la rampa de calcinación en su actividad **78**

| | |
|--|-----|
| 1. Introducción | 78 |
| 2. Síntesis de los catalizadores Na/SBA-15 (X) RY | 80 |
| 3. Caracterización de los materiales sintetizados | 81 |
| 4. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados | 93 |
| 4.1. Condiciones iniciales de reacción | 93 |
| 4.2. Procedimiento de reacción | 94 |
| 4.3. Resultados de la actividad catalítica de los sólidos Na/SBA-15 (X) RY | 94 |
| 5. Conclusiones parciales | 97 |
| Referencias del Capítulo 3 | 100 |

Capítulo 4: Materias Primas Alternativas para la Producción de Biodiesel **103**

| | |
|---|-----|
| 1. Introducción | 103 |
| 2. Caracterización de las materias primas | 107 |
| 3. Actividad catalítica | 114 |
| 3.1. Condiciones iniciales de reacción | 114 |
| 3.2. Procedimiento de reacción | 115 |
| 3.3. Resultados de la actividad catalítica del sólido Na/SBA-15 (10) R8 con las distintas materias primas oleosas | 115 |
| 3.4. Verificación del efecto inhibitorio de los ácidos grasos libres y de la humedad sobre el catalizador sólido | 117 |
| 3.5. Influencia de la carga de catalizador en el contenido de biodiesel | 119 |
| 3.6. Reutilización del catalizador Na/SBA-15 (10) R8 | 121 |
| 4. Conclusiones parciales | 122 |
| Referencias del Capítulo 4 | 125 |

Capítulo 5: Catalizadores Na/Ce/SBA-15: estudio de la eficiencia, estabilidad y reutilización de los materiales **129**

| | |
|--|-----|
| 1. Introducción | 129 |
| 2. Síntesis de los catalizadores tipo XNa/YCe/SBA-15 | 132 |
| 3. Caracterización de los materiales sintetizados | 132 |
| 4. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados | 143 |
| 4.1. Condiciones iniciales de reacción | 143 |
| 4.2. Procedimiento de reacción | 144 |
| 4.3. Resultados de la actividad catalítica de los sólidos XNa/YCe/SBA-15 | 144 |
| 4.4. Reutilización del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 | 147 |
| 5. Caracterización del biodiesel producido | 151 |
| 6. Conclusiones parciales | 151 |
| Referencias del Capítulo 5 | 154 |

Capítulo 6: Catalizadores híbridos alternativos $L_{Pf}/Na/SBA-15$ **156**

| | |
|---|-----|
| 1. Introducción | 156 |
| 2. Síntesis del biocatalizador $L_{Pf}/Na/SBA-15$ | 159 |
| 3. Caracterización de los materiales sintetizados | 159 |
| 4. Actividad catalítica del catalizador híbrido sintetizado | 165 |
| 4.1. Condiciones de reacción | 165 |
| 4.2. Procedimiento de la reacción | 165 |
| 4.3. Resultados de la actividad catalítica del sólido $L_{Pf}/Na/SBA-15$ con materias primas alternativas | 166 |
| 5. Conclusiones parciales | 168 |
| Referencias del Capítulo 6 | 170 |

Capítulo 7: Conclusiones Generales y Perspectivas **172**

Apéndice I: Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización de los materiales **178**

| | |
|--|-----|
| I.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) | 178 |
| I.2. Difracción de rayos X (DRX) | 179 |
| I.3. Microscopía de transmisión electrónica acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (TEM/EDX) | 181 |
| I.4. Determinación de superficie específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) | 183 |
| I.5. Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) | 184 |
| I.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) | 185 |
| I.7. Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO ₂ -TPD) | 187 |
| I.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | 188 |
| Referencias del Apéndice I | 190 |

Apéndice II: Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización de las materias primas y de los productos de reacción **192**

| | |
|--|-----|
| II.1. Cromatografía líquida de alta performance (HPLC) | 192 |
| II.2. Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FT-IR-ATR) | 193 |
| II.3. Determinación del contenido de humedad por titulación de Karl Fischer | 194 |
| Referencias del Apéndice II | 195 |

Apéndice III: Breve reseña del proceso de refinado de los aceites vegetales **196**

| | |
|------------------------------|-----|
| III.1. Desgomado | 196 |
| III.2. Neutralización | 197 |
| III.3. Blanqueamiento | 198 |
| III.4. Desodorización | 198 |
| Referencias del Apéndice III | 199 |

| | |
|---|------------|
| Apéndice IV: Publicaciones y Presentaciones | 200 |
| IV.1. Artículos publicados en revistas científicas internacionales | 200 |
| IV.2. Presentaciones a Congresos, Reuniones Científicas, Jornadas y Talleres nacionales e internacionales | 201 |

Lista de Abreviaturas y Símbolos Empleados

| | |
|----------------------|--|
| ATR-FT-IR | Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada |
| BET | Método Brunauer-Emmett-Teller |
| CO ₂ -TPD | Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada |
| d_{hkl} | Espaciado interplanar |
| DRX | Difracción de rayos X |
| E _B | Energía de ligadura |
| EDX | Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X |
| FAEE | Ésteres etílicos de ácidos grasos |
| FAME | Ésteres metílicos de ácidos grasos |
| FFA | Ácidos grasos libres |
| FT-IR | Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier |
| ICP-AES | Espectroscopia de absorción atómica con plasma acoplado inductivamente |
| L_{Pf} | Lipasa de <i>Pseudomonas fluorescens</i> |
| ROH | Alcohol |
| S_{BET} | Superficie específica |
| SAXS | Dispersión de rayos X a bajo ángulo |
| SBA-15 | Santa Barbara Amorphous-15 |
| TCD | Detector de conductividad térmica |
| TEM | Microscopía de transmisión electrónica |
| TEOS | Tetraetil ortosilicato |
| XPS | Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X |

| | |
|-----------|-------------------------|
| % p/p | Porcentaje peso en peso |
| λ | Longitud de onda |
| θ | Ángulo de difracción |

*Man, he took his time in the sun
Had a dream to understand
A single grain of sand
He gave birth to poetry
But one day'll cease to be
Greet the last light of the library*

Nightwish

*We're part of a story
part of a tale
sometime beautiful
and sometimes insane
No one remembers how it began*

WITHIN TEMPTATION

Capítulo 1: Introducción

1. El hombre y las diversas fuentes de energía

Desde sus inicios, la humanidad ha buscado y hecho uso de las diversas fuentes de energía disponibles para garantizar su supervivencia y, más tarde, mejorar su nivel de vida.¹

Si nos remontamos al Paleolítico, el descubrimiento del fuego y el empleo de la madera como combustible vegetal permitió al hombre primitivo no sólo abrigarse y defenderse de los depredadores, sino también cocinar, conservar los alimentos, endurecer las herramientas y secar las pieles.² Con el establecimiento de las primeras aldeas, la demanda energética derivó en una mayor explotación de los bosques para la obtención de leña.³

Del mismo modo, la domesticación de los animales permitió al hombre agrícola un aumento en la productividad de los cultivos además de servir como medio de transporte.⁴ Se podía aprovechar su fuerza para incrementar y agilizar el trabajo, a lo que enseguida se aplicaron herramientas y máquinas cada vez más complejas, como el arado, que multiplicaban la eficacia.⁵

Posteriormente, el interés derivó en el aprovechamiento de otros fenómenos naturales tales como el viento y las corrientes de agua.⁴ Como nuevo medio de transporte, surgieron los barcos a vela, siendo los egipcios los primeros constructores de este tipo de embarcación de los que se tiene registro; en tanto, los romanos se valieron del movimiento del agua y describieron las primeras ruedas de molinos para moler granos, principio que más tarde también se aplicaría en plantas hidroeléctricas para producir electricidad. Por su parte, se cree que los persas fueron los primeros en utilizar molinos de viento con el propósito de extraer agua de pozo para el riego de sus cosechas. No obstante, la madera y el carbón vegetal seguían siendo las principales fuentes de energía.⁵

El mayor cambio en la demanda de energía se dio en el siglo XVIII con la llamada I Revolución Industrial.² La máquina de vapor del escocés James Watt permitió hacer uso del calor para transformarlo en energía mecánica, a través de la producción de vapor.⁶ A partir de allí, se desarrollaron otras máquinas capaces de transformar y hacer uso de la energía almacenada en una variedad de recursos (carbón mineral, gas natural y petróleo). Por lo tanto, la humanidad ya no estaba limitada a los flujos de energía natural. Sin embargo, a partir de entonces comenzó la dependencia de los llamados combustibles

fósiles. Así, mientras que el aumento en el consumo de energía había sido gradual a lo largo de la historia, una vez que se produjo la industrialización, la tasa de consumo aumentó drásticamente en un período de unas pocas generaciones.⁷

Hacia finales del siglo XIX, conforme la nueva sociedad industrializada demandaba mayores cantidades de energía (principalmente para transporte y calefacción) y gracias a la profusión de las máquinas de vapor, esta necesidad se satisfizo inicialmente mediante la explotación y el uso intensivo del carbón mineral (Figura 1.1), cuyo potencial calorífico era superior al de la leña y del carbón vegetal.⁵ A esto le siguió la comercialización del petróleo y sus derivados. Este combustible era mejor que la leña o el carbón, era más fácil de transportar y tenía mayor densidad energética; esto es, se necesitaba menos petróleo que carbón para obtener la misma cantidad de energía.⁶

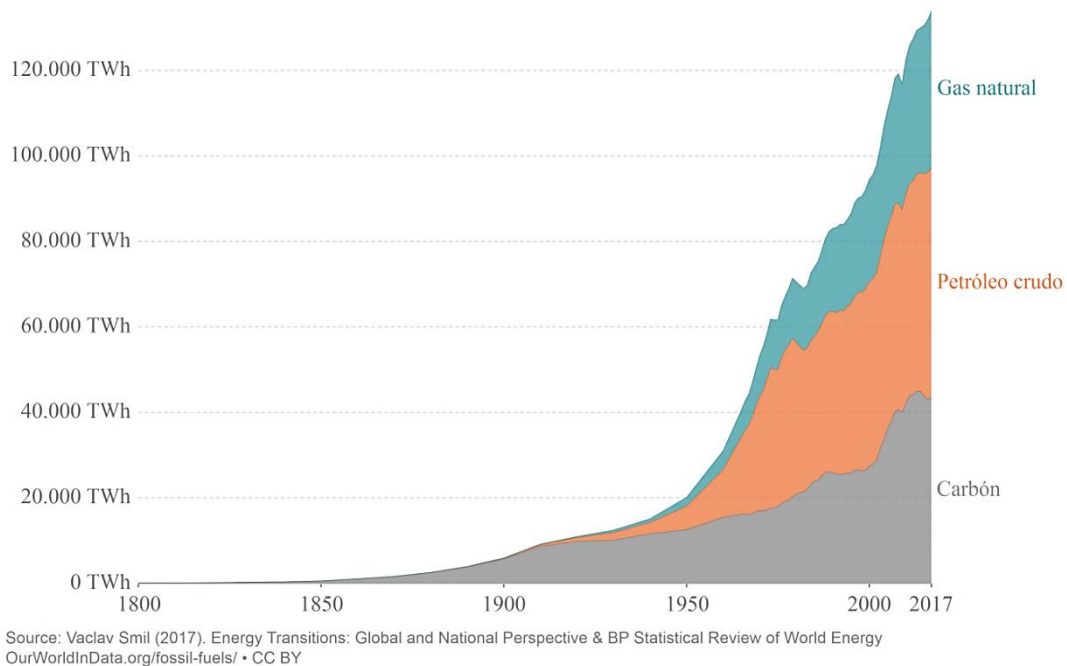


Figura 1.1. Consumo global de combustibles fósiles, medido en Terawatts-hora (TWh). Adaptado de “OurWorldInData.org”.

A finales del siglo XIX, más precisamente en 1876, Nikolaus August Otto construyó el primer motor de explosión (ignición provocada mediante una chispa) de cuatro tiempos. Este motor utilizó la gasolina obtenida mediante la destilación fraccionada del petróleo como combustible, y fue la base para todos los motores posteriores de combustión interna.⁸

Si bien los combustibles obtenidos de fuentes fósiles se emplearon desde el inicio en estos motores, los derivados de la biomasa también se evaluaron con el mismo fin. Durante

la Exposición de París en 1900, un pequeño motor diesel (de compresión, desarrollado por Rudolf Diesel en 1893) fue operado con aceite de maní por la compañía francesa Otto.⁹ No obstante, el uso generalizado de aceites como combustibles se vio limitado debido a una variedad de factores, incluido sus costos más altos en relación con los combustibles derivados del petróleo, y a su alta viscosidad, lo cual deriva en una atomización deficiente del combustible en las cámaras de combustión y, en última instancia, genera depósitos en varias partes del motor.⁸ Esto hizo que el petróleo continuara siendo la principal fuente de combustibles.¹

Con el petróleo también llegó el gas natural. Éste permitió la aparición de las primeras redes de alumbrado público, además de su empleo doméstico para calefacción y cocina gracias a su menor impacto ambiental.⁴ Pero, a principios del siglo XX, la escasez de gas forzó el cambio hacia otra fuente de energía: la electricidad.⁶

La electricidad fue posible gracias a la aparición del alternador: este aparato transforma el movimiento del agua o del viento en energía eléctrica. La primera central eléctrica se creó en 1882 en Nueva York y, poco a poco, la electricidad se convirtió en la principal fuente de energía. Durante el siglo XX, la producción de electricidad en gran escala se desarrolló a partir de centrales hidroeléctricas y centrales térmicas de carbón o fueloil que abarataban mucho la obtención y, en consecuencia, estimulaban el consumo.⁵ Por lo tanto, la electricidad y el petróleo fueron las dos grandes fuentes de energía del siglo XX y configuraron las ciudades tal como las conocemos hoy.⁶

A principios de la década de los 70s, las "crisis del petróleo" que tuvieron lugar tras el embargo de las ventas a los estados que apoyaron a Israel durante la guerra del Yom Kipur que decretó la Organización de Países Árabes Exportadores de Petróleo (OAPEC) en 1974, la revolución de Irán y el inicio de la guerra Irán-Irak en 1979, y más adelante la guerra del Golfo en 1990, causaron un marcado aumento en el precio del crudo (Figura 1.2).^{10,11} En consecuencia, algunos países comenzaron a aprovechar la energía nuclear para producir electricidad.¹²

El crecimiento de la demanda de electricidad y el uso de los combustibles fósiles para mover los medios de transporte no ha parado de crecer exponencialmente hasta el siglo XXI. En 2017, el 67% de la energía total consumida a nivel mundial provino de fuentes fósiles (Figura 1.3), siendo China, Estados Unidos, India, Rusia y Japón los países con mayor consumo.¹³ Sin embargo, se sabe que estas fuentes de energía tradicionales se hallan en cantidades limitadas. Un reporte de 2019 estima que las existencias de carbón mineral,

gas natural y petróleo basadas en las reservas conocidas hasta el momento, durarán un promedio de 114, 52,8 y 50,7 años, respectivamente.¹⁴

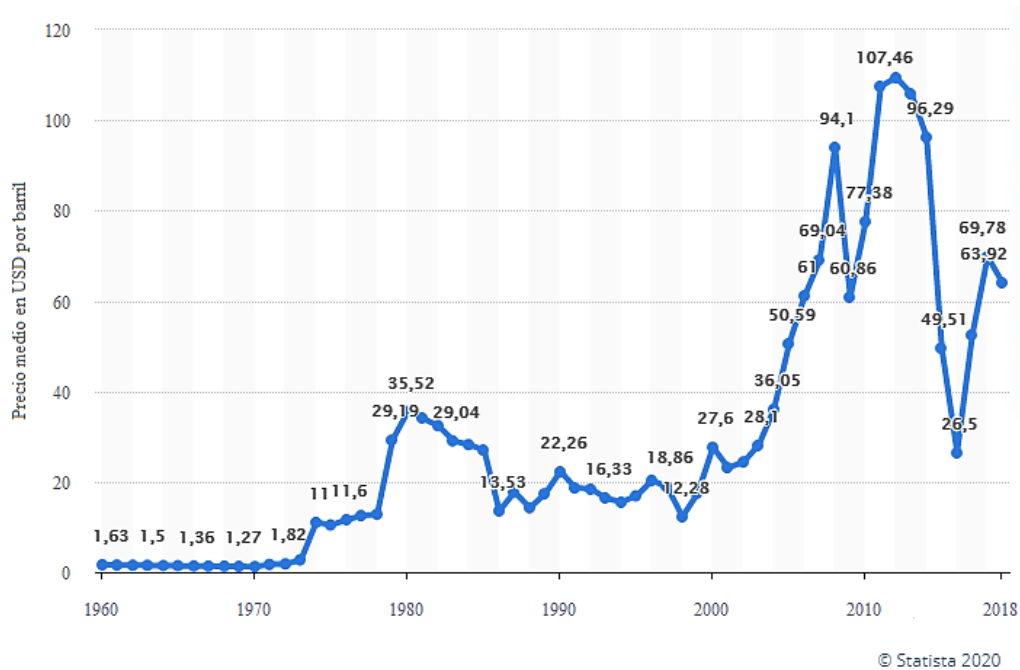


Figura 1.2. Evolución del precio del petróleo crudo desde 1960 a 2018. Adaptado de “statista.com”.

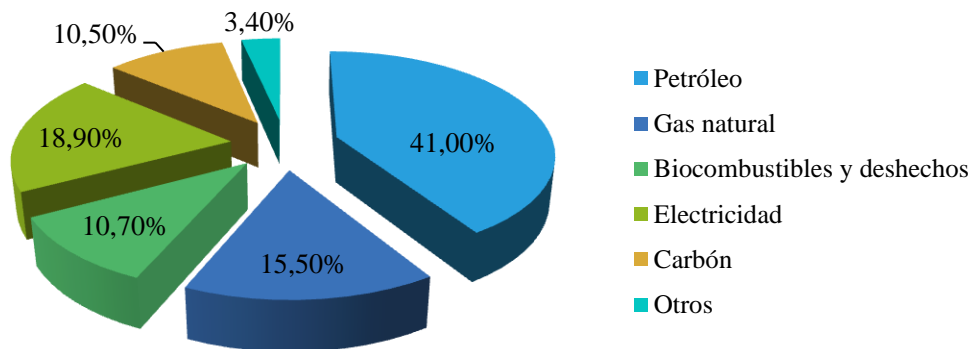


Figura 1.3. Consumo total de energía a nivel mundial por fuentes en 2017. Adaptado de “International Energy Agency 2019”.

Más aún, los combustibles fósiles han causado graves problemas de contaminación y el reconocido calentamiento global. Desde mediados del siglo XIX, las emisiones de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO₂) producido por la combustión del carbón, el petróleo y el gas natural, están haciendo que la temperatura promedio de la Tierra sea cada vez más alta (Figuras 1.4 y 1.5). De acuerdo con las estadísticas del año

2014, las principales actividades responsables de estas emisiones son: la generación de energía eléctrica y calor en un 49%, el transporte en un 20,5% y la industria en un 20%.¹⁵

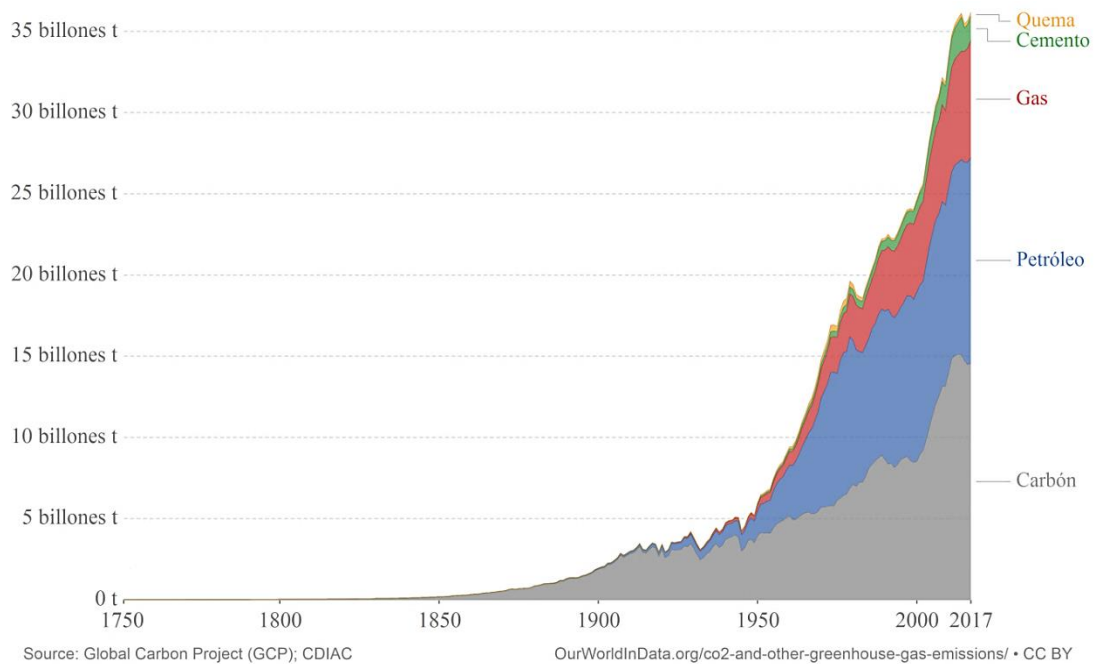


Figura 1.4. Emisiones anuales de dióxido de carbono de diferentes tipos de combustible, medidas en toneladas por año. Adaptado de “OurWorldInData.org”.

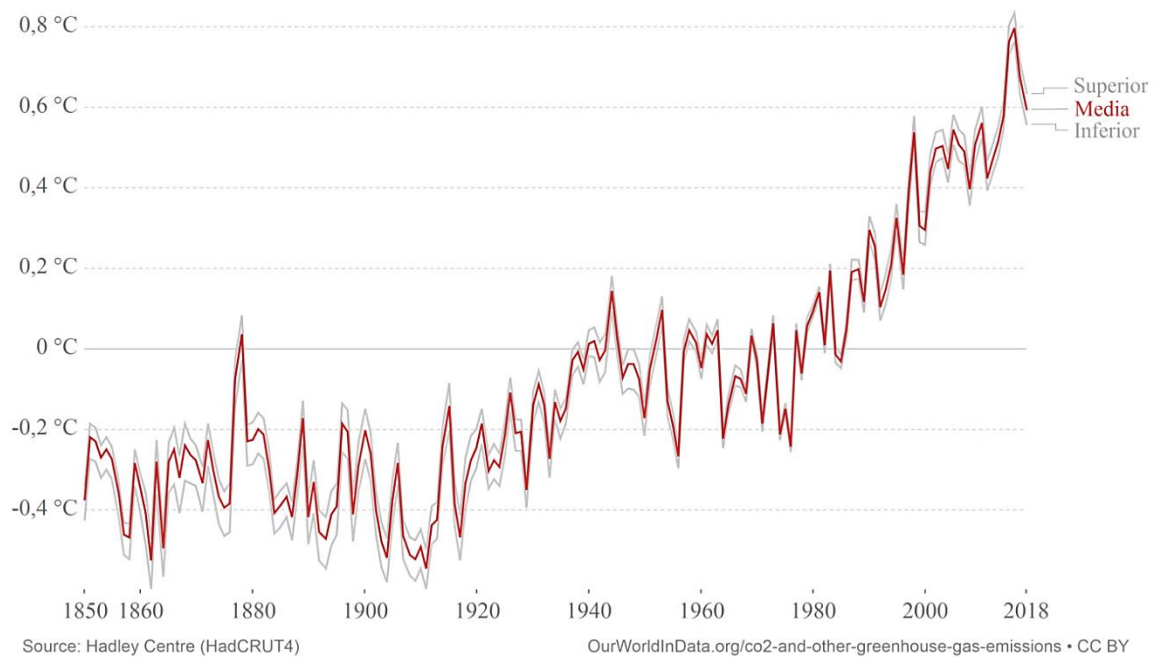


Figura 1.5. Variación relativa promedio de la temperatura terrestre y marina desde 1850 a 2018, medida en grados Celsius (°C). Adaptado de “OurWorldInData.org”.

Por tal motivo, como una alternativa para mitigar estos efectos negativos y disminuir la dependencia de las fuentes tradicionales no renovables, recientemente han tomado protagonismo las llamadas “energías renovables”. Éstas se encuentran en el centro de la transición hacia un sistema energético menos intensivo en carbono y más sostenible, e incluyen la energía solar, la eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica y los biocombustibles. Según la *International Energy Agency*, se espera que la capacidad de energías renovables se expanda en un 50% entre 2019 y 2024.¹⁶

La gama de fuentes de energía disponibles en la actualidad sigue incluyendo al petróleo, al gas natural, al carbón, la energía hidroeléctrica y la nuclear. La distribución porcentual varía según el país. No obstante, a medida que la sociedad va tomando conciencia del impacto que sus actividades intensivas provocan en el planeta, el interés en las energías renovables va cobrando mayor relevancia aun cuando su aporte al consumo total todavía es limitado (Figura 1.6).²

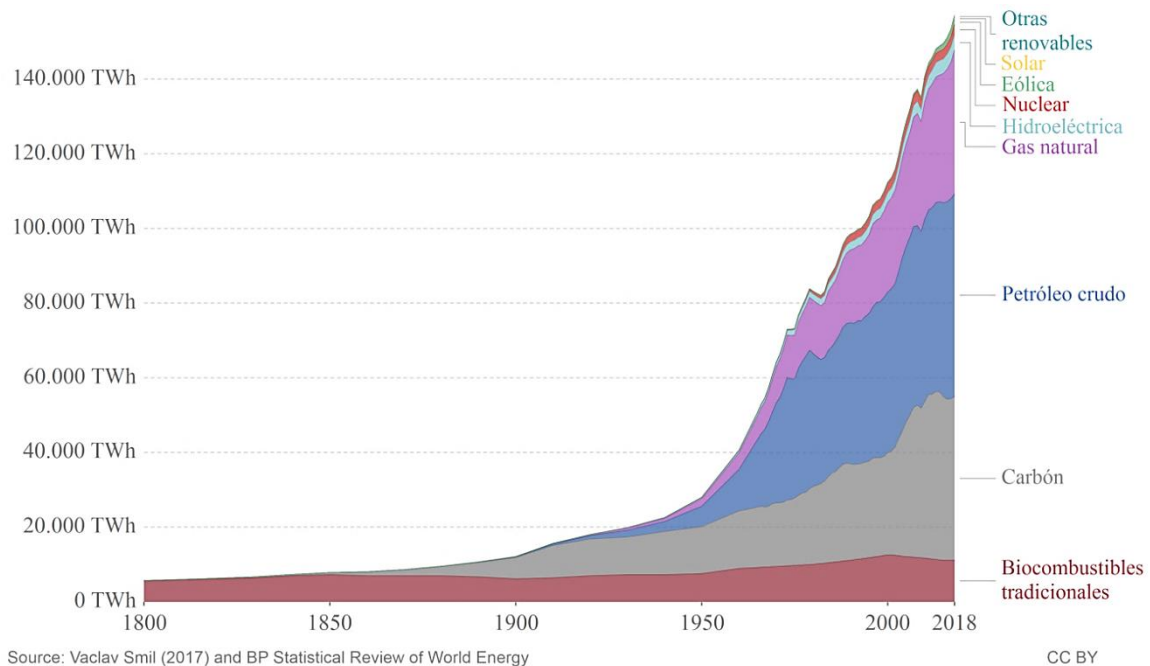


Figura 1.6. Evolución de las fuentes de energía y su consumo global, medido en Terawatts-hora (TWh). Adaptado de “OurWorldInData.org”.

2. Biocombustibles

Los biocombustibles son valiosas fuentes de energía sostenible obtenidas a partir de la biomasa, es decir, aquella materia orgánica de origen vegetal o animal susceptible de ser

aprovechada energéticamente.^{17,18} Por tal motivo, se consideran renovables y funcionan como buenos sustitutos de los combustibles fósiles, puesto que al ser quemados producen dióxido de carbono sin emisiones netas de carbono. Esto es, cuando se produce la combustión de la biomasa, se libera CO₂ que es absorbido posteriormente por las plantas durante el proceso de fotosíntesis, reduciendo el efecto neto de la concentración de carbono en la biósfera. Este ciclo hace que el uso de la biomasa para generar energía casi no tenga una huella de carbono y, por lo tanto, no contribuya en gran medida al calentamiento global.¹⁹

Con frecuencia, los biocombustibles se utilizan para el transporte, aunque también pueden emplearse en la generación de energía eléctrica y calor.¹⁸

En la actualidad, la mayoría de los biocombustibles disponibles en el mercado están elaborados a partir de plantas, apuntando a valorizar las materias primas no alimentarias y los recursos terrestres no utilizados.¹⁷ Algunos ejemplos son el biodiesel, los bioalcoholes (siendo el bioetanol el más popularizado), el biogás, el gas de síntesis y biocombustibles sólidos como la madera, el carbón vegetal y el aserrín.¹⁸

Las ventajas que implica el empleo de biocombustibles son:

- reducen la dependencia energética de las naciones con respecto a los recursos fósiles;
- reducen la contaminación global al disminuir las emisiones de CO₂ en un ciclo de vida;
- reducen la contaminación local en términos de CO, CO₂, azufre y partículas finas (biocombustibles líquidos);
- permiten el reciclaje de residuos agroindustriales y urbanos potencialmente energéticos, como aceites y grasas para cocinar, así como residuos agrícolas;
- garantizan un mejor equilibrio entre la industria y la agricultura, creando nuevos empleos en las zonas rurales y un crecimiento económico sostenible.¹⁷

Los biocombustibles se clasifican en tres grupos: de primera generación, de segunda generación y de tercera generación. Los biocombustibles de primera generación se producen por medio de tecnologías convencionales que utilizan azúcar, almidón, aceite vegetal o grasas animales como fuentes. Sin embargo, dado que sus materias primas también son fuentes de alimento, el debate “alimentos vs. combustibles” y la creciente demanda de combustibles ha impulsado el desarrollo de los biocombustibles de segunda generación. Éstos se producen a partir de cultivos no destinados a la alimentación

(*Jatropha*, karanja, neem) o de porciones de cultivos alimentarios no comestibles y considerados como desperdicios (tallos, vainas, virutas de madera y cáscaras de frutas). Este último caso involucra la extracción de las materias primas útiles de la biomasa leñosa o fibrosa. De acuerdo con los estudios, los biocombustibles de segunda generación generan mayores ahorros en emisión de gases de efecto invernadero que los de primera generación. Finalmente, la tercera generación de biocombustibles corresponde a aquéllos que se producen a partir de aceites obtenidos de algas.²⁰⁻²² La Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre la promoción del uso de energía procedente de fuentes renovables, denomina a los biocombustibles de segunda y tercera generación como “biocombustibles avanzados”, según se produzcan a partir de las materias primas listadas en el Anexo IX de la misma.²³

Mirando hacia atrás en el tiempo, y como ya se mencionó en la sección anterior, los biocombustibles se han empleado desde los inicios de la humanidad: la quema de la madera, restos forestales y agrícolas ha dominado la producción histórica de energía renovable.¹⁸ Actualmente, representan entre un 60% y 70% del total de fuente de energías alternativas disponibles, constituyendo la opción dominante para cocinar y calentar en muchos hogares de bajos ingresos.²²

No obstante, el interés en los biocombustibles (en particular bioetanol y biodiesel) aumentó enormemente en los últimos años debido a dos grandes factores. En primer lugar está la perspectiva de la escasez de reservas de petróleo y gas, en simultáneo con una demanda acelerada de combustibles en las grandes economías emergentes.¹¹ En segundo lugar, la aplicación del Protocolo de Kioto también ha incidido en esta medida. Este protocolo de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) ha instado a los países industrializados, que han contribuido históricamente al calentamiento global, a reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆). A cada país se le han asignado objetivos individuales para reducir las emisiones totales en al menos un 5% por debajo del nivel de 1990 durante el período de compromiso 2008-2012. Asimismo, como parte del plan de acción, se proporcionarían créditos fiscales a las empresas que utilizaran fuentes de energía renovables, haciendo que la iniciativa sea mucho más atractiva.²⁴ Esto se traduce en un incremento marcado en la producción mundial de biocombustibles a partir de mediados de los años dos mil, como se observa en la Figura 1.7.

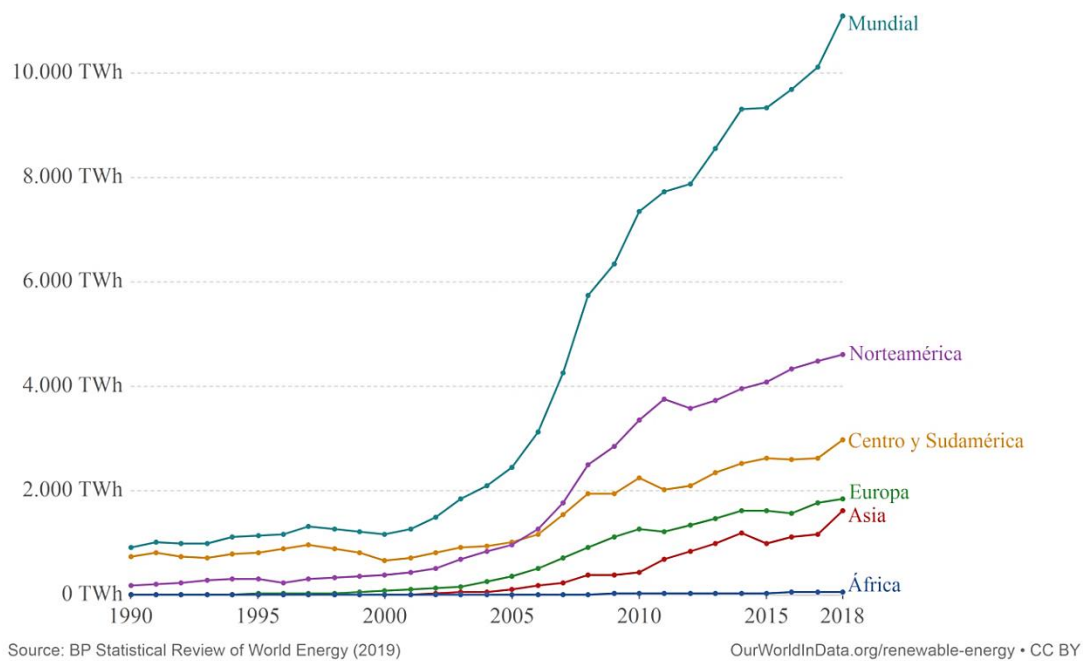


Figura 1.7. Producción total de biocombustibles (bioetanol y biodiesel) desde 1990 a 2018, medida en Terawatts-hora (TWh). Adaptado de “OurWorldInData.org”.

La bioenergía o energía obtenida a partir de la biomasa es una fuente importante de energía renovable. Su contribución a la demanda final en todos los sectores es cinco veces mayor que las contribuciones de la energía eólica y la energía solar fotovoltaica combinadas. En los últimos años, la generación de electricidad a partir de biomasa y el uso de biocombustibles para el transporte han crecido rápidamente, debido a políticas que fomentan su producción y empleo.¹⁶

De acuerdo con un reporte de la *International Energy Agency*, la producción mundial de biocombustibles líquidos (bioetanol, biodiesel e hidrobiodiesel o aceites vegetales hidrotratados) aumentó 10 mil millones de litros en 2018 para alcanzar un récord de 154 mil millones de litros.¹³ Asimismo, se pronostica que la producción aumentará un 25% hasta 2024, debido a mejores perspectivas de mercado en Brasil, Estados Unidos y China.²⁵

3. El biodiesel

La patente belga 422.877 otorgada en 1937 a G. Chavanne (Universidad de Bruselas, Bélgica) probablemente sea el primer informe de lo que hoy se denomina “biodiesel”. En ella se describe el uso de ésteres etílicos de aceite de palma como combustible para motor diesel. Un reporte posterior (1942) describe la prueba piloto de un autobús urbano

funcionando con éster etílico de aceite de palma, el cual sirvió a la línea comercial de pasajeros entre Bruselas y Lovaina en 1938. Sin embargo, el término “biodiesel” se empleó por primera vez en la literatura técnica en un artículo proveniente de China publicado en 1988: Wang, R., Development of Biodiesel Fuel, Taiyangneng Xuebao 9: 434–436 (1988); a partir de entonces, su uso se ha expandido exponencialmente.⁸

En la actualidad, la *American Society of Testing Materials* (ASTM) define al biodiesel como una mezcla de "ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales". Es decir, es un combustible alternativo de combustión limpia hecho a base de grasa o aceite que se ha sido sujeto a un proceso químico para extraerle la glicerina.²⁶

Los aceites vegetales y las grasas animales están compuestos en su mayoría por triglicéridos o ésteres de diferentes ácidos grasos con glicerol (Figura 1.8).⁸ La estructura química y la masa molecular elevada de estas macromoléculas les confieren una mayor viscosidad y una menor presión de vapor respecto de los combustibles fósiles, limitando su uso en motores diesel.²⁷

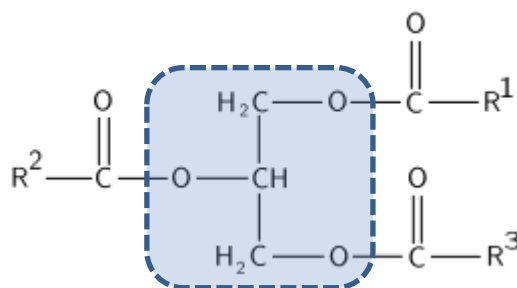


Figura 1.8. Molécula de triglicérido. R¹, R² y R³ representan los grupos acilo de los diferentes ácidos grasos unidos al glicerol, según la composición del aceite o grasa.

Frente a este inconveniente, surgieron cuatro alternativas para subsanarlo: la transesterificación, la pirólisis, la dilución con combustible diesel derivado del petróleo y la microemulsificación.⁸ De entre ellas, la *transesterificación* es el método más eficiente para disminuir la viscosidad de los aceites y las grasas, y obtener un combustible con propiedades similares al diesel de petróleo: el biodiesel. En esta reacción, los triglicéridos de la materia prima se hacen reaccionar con un alcohol de cadena alquílica corta en presencia de un catalizador para producir los ésteres alquílicos de la mezcla de ácidos grasos que componen el aceite o la grasa de partida (Figura 1.9).^{28,29} La diferencia de viscosidad cinemática de estos ésteres respecto al combustible diesel convencional (~1,5

mm^2/s) es considerablemente menor que la existente entre el aceite original y el diesel de petróleo ($\sim 29,5 \text{ mm}^2/\text{s}$), derivando en mejores propiedades combustibles.¹⁷ Si el alcohol utilizado es metanol, como producto se obtiene una mezcla de metilésteres de ácidos grasos, mejor conocida como FAME por sus siglas en inglés (*fatty acid methyl ester*).⁸ Debido a que los distintos ácidos grasos tienen propiedades físicas y químicas diferentes, el perfil de ácidos grasos es el parámetro más importante que influye en las propiedades de un aceite vegetal o grasa animal y del biodiesel resultante.³⁰

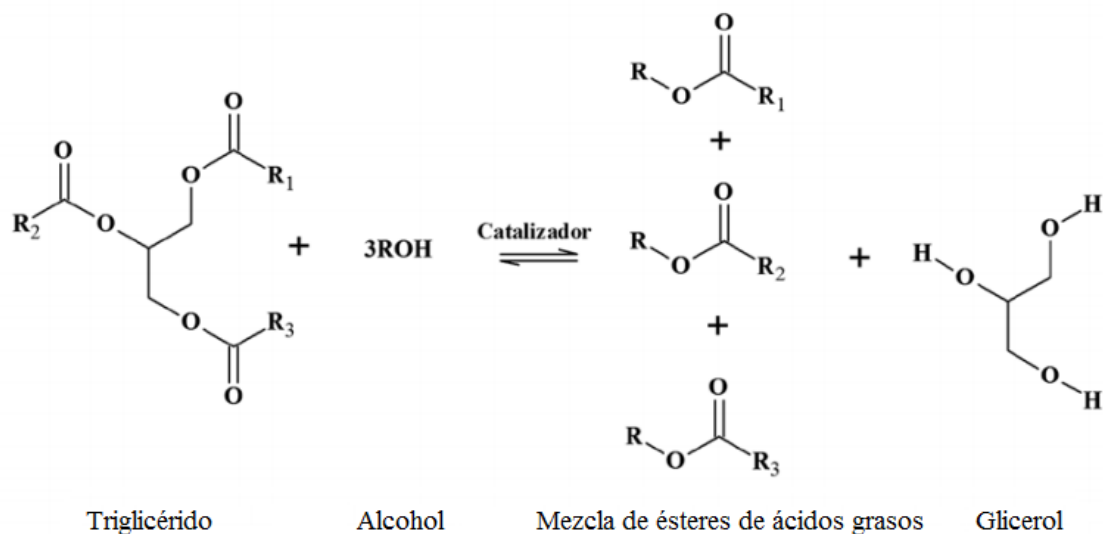


Figura 1.9. Reacción de transesterificación para obtener biodiesel.

Ahora bien, el término biodiesel alude al combustible puro, denominado B100. Dado que éste es miscible con diesel de petróleo en todas las proporciones, en muchos países se utilizan mezclas de biodiesel con petrodiesel en lugar de biodiesel puro. Estas mezclas se denotan con acrónimos como B2, B5, B7 (UE), B10 (Argentina) y B20, que indican una mezcla de biodiesel al 2%, 5%, 7%, 10% y 20% con diesel proveniente de fuentes fósiles, respectivamente.^{17,31}

Entre los beneficios que se le atribuyen al biodiesel como combustible, se encuentran:

- al provenir de recursos renovables, como los aceites y grasas, se considera una fuente de energía renovable. A su vez, esto reduce la dependencia de los combustibles derivados del petróleo y resguarda las reservas;
- es biodegradable por lo dicho anteriormente;
- reduce las emisiones de gas de efecto invernadero y otras emisiones reguladas (un análisis del ciclo de vida del biodiesel mostró que las emisiones totales de CO_2 se

redujeron en un 78% en comparación con el combustible diesel a base de petróleo. Además, las emisiones de escape de monóxido de carbono, hidrocarburos no quemados y partículas son más bajas)¹⁹;

- permite un manejo y almacenamiento más seguros gracias a su mayor punto de inflamación;
- posee una excelente lubricidad, hecho que ha ganado importancia con la llegada de los combustibles diesel de bajo contenido de azufre y con propiedades lubricantes deficientes. Agregar biodiesel a niveles bajos (1 a 2%) restaura dicha lubricidad;
- su empleo no implica cambios en el motor utilizado con diesel.^{8,19}

No obstante, existen algunos problemas que limitan el uso masivo del biodiesel:

- su precio inherentemente más alto que el diesel de petróleo, que en muchos países se ve compensado por incentivos legislativos y reglamentarios o subsidios en forma de impuestos especiales reducidos;
- un ligero aumento de óxidos de nitrógeno (NO_x) en las emisiones de escape;
- su alta concentración de compuestos insaturados, que lo hace más susceptible a la degradación oxidativa que el combustible diesel de petróleo cuando se expone al aire (baja estabilidad oxidativa);
- sus propiedades de flujo en frío (tiende a solidificar a bajas temperaturas).^{8,19}

Dado que el 80% del costo de producción del biodiesel proviene del precio de la materia prima y de las etapas de purificación, una parte puede compensarse mediante el uso de materias primas de menor valor económico.¹⁹ Esto ha despertado el interés en la búsqueda de fuentes alternativas. En el presente, el biodiesel se produce a partir de muchas materias primas diferentes, incluidos aceites vegetales comestibles y no comestibles, grasas animales, aceites usados de fritura e incluso de los aceites ácidos obtenidos a partir de las pastas de neutralización o *soapstock*.³² En general, factores como la geografía, el clima y la economía regional determinan qué materia prima es de mayor interés para su uso potencial.³²⁻³⁴

3.1. Normas internacionales de calidad

La calidad del biodiesel está influenciada por varios factores, incluida la calidad de la materia prima, la composición de ácidos grasos del aceite vegetal o la grasa animal de

origen, el proceso de producción, el alcohol y el catalizador utilizados y los tratamientos de postproducción.⁸

Los estándares internacionales de biodiesel se crearon con el objetivo de listar todas las características, requisitos y métodos de prueba relevantes para evaluar la calidad de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) producidos, que se consideran necesarios para definir el producto que se utilizará como combustible diesel automotriz y en aplicaciones de calefacción.⁸

Existen dos normas reconocidas y aceptadas internacionalmente para evaluar la calidad del biodiesel. Ellas son:

- ASTM D6751-20a “Especificación de estándar para el componente de mezcla de combustible biodiesel (B100) para combustibles de destilación intermedia”, de la American Society of Testing Materials (Estados Unidos)²⁶; y
- EN 14214:2012+A2:2019 “Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo”, del Comité Europeo de Normalización.⁸

De este modo, para su comercialización en los distintos mercados, el biocombustible debe cumplimentar una serie de parámetros, tales como contenido de ésteres metílicos, densidad, viscosidad cinemática, contenido de humedad, punto de inflamación, entre otros.³⁵ La Tabla 1.1 muestra las especificaciones establecidas en la norma EN 14214:2012.

Tabla 1.1. Requisitos y métodos de prueba generalmente aplicables para FAME (EN 14214:2012).

| Propiedad | Unidad | Límites | | Métodos de testeo |
|--|--------------------|---------|--------|------------------------------|
| | | Mínimo | Máximo | |
| Contenido de FAME | % p/p | 96,5 | - | EN 14103 |
| Densidad a 15 °C | kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675 EN ISO 12185 |
| Viscosidad cinemática a 40 °C | mm ² /s | 3,50 | 5,00 | EN ISO 3104 |
| Punto de inflamación | °C | 101 | - | EN ISO 2719 EN ISO 3679 |
| Contenido de azufre | mg/kg | - | 10,0 | EN ISO 20846 EN ISO 20884 |
| Residuo carbonoso (en 10% de residuo de destilación) | % p/p | - | 0,30 | EN ISO 10370 |
| Número de cetano | - | 51,0 | - | EN ISO 5165 |
| Contenido de cenizas sulfatadas | % p/p | - | 0,02 | ISO 3987 |

Tabla 1.1 (continuación). Requisitos y métodos de prueba generalmente aplicables para FAME (EN 14214:2012).

| Propiedad | Unidad | Límites | | Métodos de testeo |
|---|--------------------------|---------|--------|----------------------|
| | | Mínimo | Máximo | |
| Contenido de agua | mg/kg | - | 500 | EN ISO 12937 |
| Contaminación total | mg/kg | - | 24 | EN 12662 |
| Corrosión de lámina de cobre (3 h a 50 °C) | Clasificación | Clase 1 | | EN ISO 2160 |
| Estabilidad oxidativa (a 110 °C) | h | 8 | - | EN 15751 EN 14112 |
| Índice de acidez | mg _{KOH} /g | - | 0,50 | EN 14104 |
| Índice de yodo | g _{yodo} /100 g | - | 120 | EN 14111 |
| Éster metílico de ácido linolénico | % p/p | - | 12,0 | EN 14103 |
| Ésteres metílicos poliinsaturados (≥ 4 doble enlaces) | % p/p | - | 1,00 | EN 15779 |
| Contenido de metanol | % p/p | - | 0,20 | EN 14110 |
| Contenido de monoglicéridos | % p/p | - | 0,80 | EN 14105 |
| Contenido de diglicéridos | % p/p | - | 0,20 | EN 14105 |
| Contenido de triglicéridos | % p/p | - | 0,20 | EN 14105 |
| Glicerol libre | % p/p | - | 0,02 | EN 14105 EN 14106 |
| Glicerol total | % p/p | - | 0,25 | EN 14105 EN 14108 |
| Metales del grupo I (Na+K) | mg/kg | - | 5,0 | EN 14109 EN 14538 |
| Metales del grupo II (Ca+Mg) | mg/kg | - | 5,0 | EN 14538 |
| Contenido de fósforo | mg/kg | - | 4,0 | EN 14107 |

3.2. Biodiesel en Argentina

3.2.1. Legislación

En Argentina, los biocombustibles se encuentran legislados por la *Ley 26.093* del Congreso de la Nación, promulgada el 12 de mayo de 2006 y con una vigencia por quince años. Dicha ley establece el régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles.

De acuerdo con el artículo cinco, se entiende por biocombustibles al bioetanol, biodiesel y biogás, que se producen a partir de materias primas de origen agropecuario, agroindustrial o desechos orgánicos, que cumplen los requisitos de calidad que establece la autoridad de aplicación, es decir, la Secretaría de Energía de la Nación.³⁶

A su vez, el artículo siete establece que todo combustible líquido caracterizado como gasoil o diesel que se comercialice dentro del territorio nacional, debe ser mezclado con "biodiesel", en un porcentaje del cinco por ciento (5%) como mínimo de este último, medido sobre la cantidad total del producto final.³⁶ Esta tasa de corte obligatoria se llevó al 10% en 2014, mediante la *Resolución 1125/2013* de la Secretaria de Energía de la Nación.³⁷

La Ley 26.093 establece un régimen de promoción con los siguientes incentivos a la producción de biodiesel y bioetanol:

- Devolución anticipada del IVA o amortización acelerada para Impuesto a las Ganancias con el fin de promover la inversión en bienes de capital y obras de infraestructura.
- Los bienes afectados a proyectos aprobados por la Autoridad de Aplicación no integran la base imponible de Impuesto a la Ganancia Mínima Presunta (hasta el tercer ejercicio inclusive).
- Exención de tasa de infraestructura hídrica, impuesto sobre combustibles líquidos y Gas Natural (ICLGN) e impuesto sobre transferencia o importación de gasoil.
- La autoridad de aplicación garantizará que las empresas autorizadas para la mezcla adquieran el biodiesel y el bioetanol a los sujetos del presente régimen a precios de referencia y hasta agotar su producción disponible.³⁸

El precio mínimo de adquisición también es fijado por la nación a través de sucesivas disposiciones.³⁷ Asimismo, en mayo de 2019, se presentó en el Congreso el proyecto de ley denominado: *Régimen de Fomento de la Producción y Consumo de Biocombustibles como Fuente de Energía Renovable. Creación del "Plan Nacional de Biocombustibles - Argentina 2030"*. Su objetivo general es consolidar y fortalecer la participación de los biocombustibles de las especies denominadas "biodiesel" y "bioetanol" en la matriz energética nacional, a través de la expansión de su producción y uso sustentables, el aprovechamiento de sus derivados y el desarrollo integrativo de las cadenas de valor relacionadas, dentro del territorio argentino.³⁹

En la provincia de Córdoba, la *Ley 10.721 de Promoción y Desarrollo para la Producción y Consumo de Biocombustibles y Bioenergía*, sancionada el 18 de noviembre de 2020 y promulgada en el Boletín Oficial el día 27 del mismo mes, fomenta el desarrollo de la bioeconomía tanto como la transformación integral de la biomasa y sus derivados (biofertilizantes, biomateriales, biofármacos y bioinsumos) generados en el territorio

provincial. Para tal fin, la nueva ley apunta a industrializar los procesos y cadenas de valor de biomateriales, generando empleo sustentable, resolviendo pasivos ambientales y apostando a la innovación tecnológica e investigación asociadas a la bioeconomía del conocimiento.

El texto propone estimular la asociación público-privada en la ejecución de proyectos conjuntos, e impulsa el reemplazo progresivo de combustibles fósiles, apuntando a masificar el uso de los biocombustibles en las actividades productivas, transporte, obra pública y generación de energía, para favorecer la diversificación, ampliación y sostenibilidad de la matriz energética provincial y nacional. Por su parte, el Poder Ejecutivo de la Provincia se compromete a establecer un programa de fomento, incentivos, exenciones, subsidios y beneficios fiscales con el objeto de facilitar y acelerar las inversiones requeridas en esta transición energética, así como de incentivar la generación de empleo sustentable, asegurando la disminución permanente y sostenida de las emisiones de gases de efecto invernadero y toda otra emisión que impacte negativamente sobre el ambiente.^{40,41}

3.2.2. Producción y destinos

El sector de los biocombustibles se ha desarrollado rápida y notoriamente en el país durante la última década, convirtiéndose en una actividad muy dinámica de la economía nacional.

Las grandes fábricas de biodiesel se instalaron en Argentina a partir del año 2007, y hoy demandan importantes cantidades de aceites vegetales para su conversión en biocombustibles.⁴² Gracias a la abundante oferta de materia prima impulsada por un complejo oleaginoso competitivo (cuya capacidad productiva se expandió desde la década de los noventa y, fundamentalmente, durante los años dos mil), y a la exitosa proyección exportadora, el país continúa siendo uno de los productores líderes de biodiesel a nivel mundial, aun cuando su industria opera al 50% de su capacidad instalada (5.000 millones de litros anuales desde 2017).

El desarrollo inicial del sector fue motivado por una demanda internacional creciente desde mediados de la primera década de los años 2000: varios países, tanto desarrollados como en vías de desarrollo, establecieron políticas que comenzaron a exigir la mezcla de combustibles fósiles con biocombustibles, en un contexto de altos precios del petróleo hasta 2008, de reemplazo de aditivos y de mayor preocupación por las emisiones de gases

de efecto invernadero. Asimismo, los beneficios impositivos favorecieron la creación de este nuevo eslabón en la cadena oleaginosa durante su etapa de despegue, complementando los derivados de la Ley de promoción, orientada a construir las bases de un mercado interno de biocombustibles.⁴³

De acuerdo al Registro de Empresas Elaboradoras de Biocombustibles (Res. 419/98), en el país existen cincuenta plantas productoras de biodiesel, bioetanol y sus mezclas con gasoil o naftas. No obstante, también existen algunos productores informales. Como se puede apreciar en la Figura 1.10, gran parte de estas plantas se sitúan en la provincia de Santa Fe, territorio del mayor complejo oleaginoso del país, y pionera en la producción y desarrollo de biocombustible. Esta posee una ubicación geográfica privilegiada en referencia a las vías de vinculación comercial con el Mercosur y el resto del mundo, convirtiéndose en un polo de desarrollo estratégico.⁴⁴

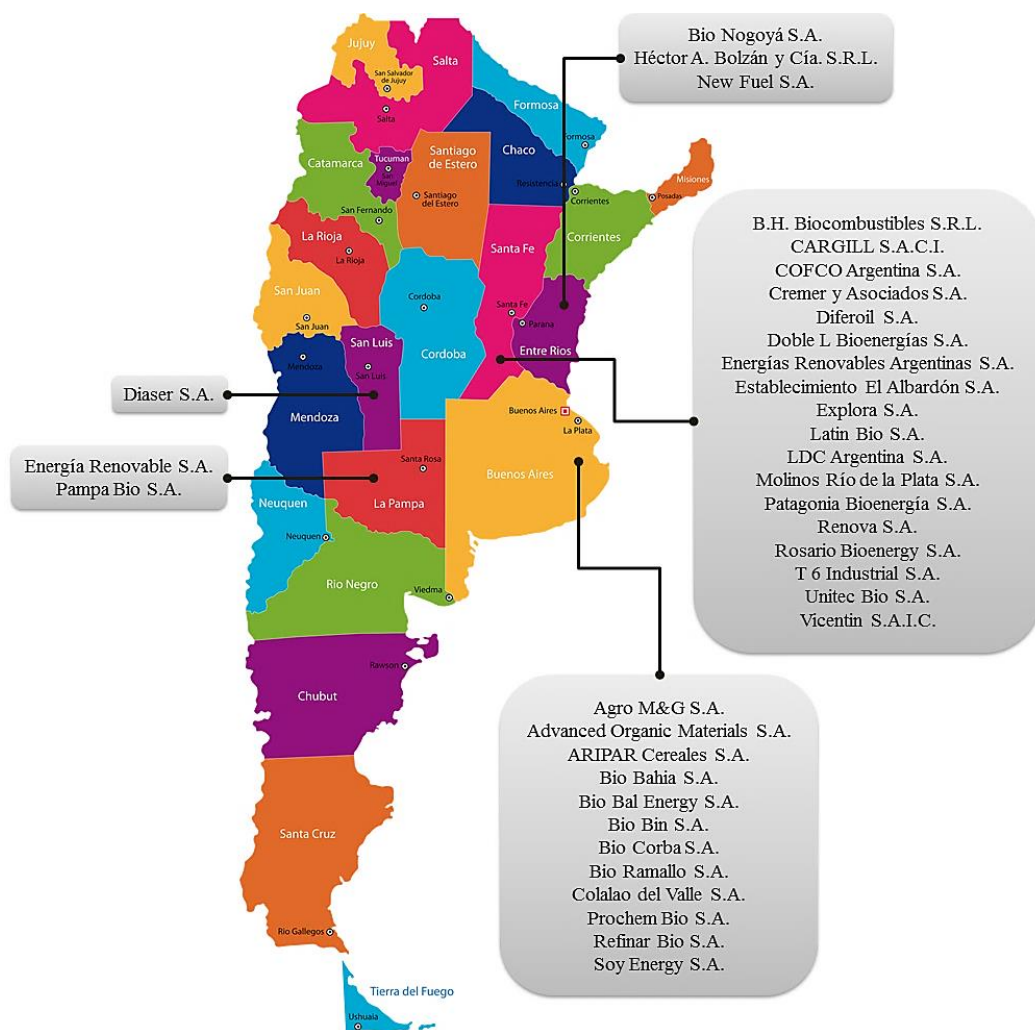


Figura 1.10. Distribución de las principales empresas productoras de aceites vegetales, biodiesel y bioetanol.

El destino de la producción local depende de factores externos como las disposiciones arancelarias de mercados clave (Estados Unidos y la Unión Europea), y de factores internos como los derechos de exportación vigentes, la tasa de corte obligatoria, los precios establecidos localmente, el nivel de consumo de combustibles, entre otros.⁴⁵ Según los datos publicados por la Secretaría de Energía de la Nación (Tabla 1.2), en 2019, la producción de biodiesel fue de 2,1 millones de toneladas. Del total, aproximadamente un 49,8% se destinó al mercado interno para cubrir la tasa de corte obligatoria, el 47,2% se exportó; en tanto, el excedente corresponde a otras ventas al mercado interno.⁴⁶ Esto es, una mayor proporción del biodiesel nacional se destinó al consumo interno. Esta tendencia se inició en 2014, debido al cierre del mercado europeo a fines de 2013 y al nuevo porcentaje de corte de diesel impuesto. En 2017 se registró un máximo coincidente con el cumplimiento efectivo de dicha imposición.⁴⁷

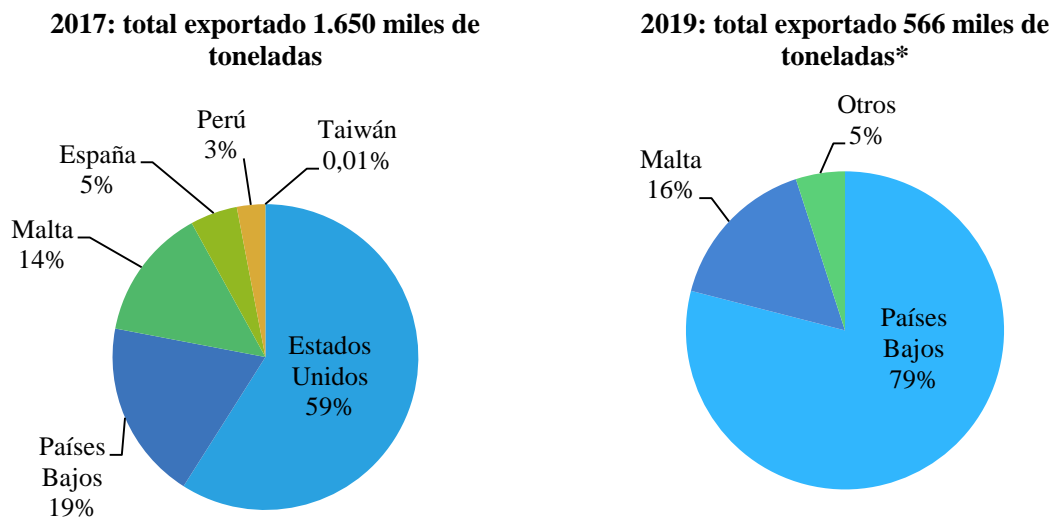
Tabla 1.2. Producción, ventas al mercado interno y exportaciones de biodiesel por año y en toneladas.

| Período | Producción (t) | Ventas al corte (t) | Otras ventas al mercado interno (t) | Exportaciones (t) |
|----------|-------------------|------------------------|---|----------------------|
| 2008 | 711.864 | 0 | 265 | 680.219 |
| 2009 | 1.179.103 | 0 | 426 | 1.142.283 |
| 2010 | 1.820.385 | 503.325 | 5.241 | 1.342.318 |
| 2011 | 2.429.964 | 739.486 | 9.256 | 1.649.352 |
| 2012 | 2.456.578 | 824.394 | 50.400 | 1.543.094 |
| 2013 | 1.997.809 | 884.358 | 618 | 1.149.259 |
| 2014 | 2.584.290 | 969.456 | 685 | 1.602.695 |
| 2015 | 1.810.659 | 1.012.958 | 1.403 | 788.226 |
| 2016 | 2.659.275 | 1.033.331 | 3.069 | 1.626.264 |
| 2017 | 2.871.435 | 1.173.295 | 238 | 1.650.119 |
| 2018 | 2.428.997 | 1.098.458 | 1.433 | 1.401.317 |
| 2019 | 2.147.270 | 1.070.961 | 65.767 | 1.015.007 |
| 2020 (*) | 1.108.382 | 474.766 | 20.919 | 597.205 |

(*) Dato provisorio hasta el mes de septiembre.⁴⁶

Si se compara con años anteriores, la producción de 2019 estuvo un 11% por debajo del promedio del año anterior y un 25% bajo el récord alcanzado en 2017. Mientras que las plantas de menor escala operan casi a su máxima capacidad para cubrir la demanda interna (principalmente para la tasa de corte B10), las grandes industrias orientan su producción casi exclusivamente a la exportación. Desde 2017, las exportaciones de biodiesel también han caído alrededor de un 38%. Esto se debe al cierre del mercado de Estados Unidos a las

exportaciones del biocombustible argentino, mercado que se llevó el 59% de la producción exportada en 2017 (Figura 1.11). Así, a partir de 2018, la Unión Europea se convirtió en el principal destino de exportación. De acuerdo con datos de la Bolsa de Comercio de Rosario, los principales destinos del biodiesel argentino en 2019 fueron Los Países Bajos (79%) y Malta (16%).⁴⁵



**datos hasta el mes de julio de 2019*

Figura 1.11. Comparación de las exportaciones argentinas de biodiesel de 2017 y 2019 según destino. Adaptado de “Bolsa de Comercio de Rosario 2019”.

La Figura 1.12 muestra la evolución del precio del biodiesel en pesos por tonelada según la información provista por la Secretaría de Energía de la Nación.⁴⁸ Como se observa, el precio en pesos argentinos ha ido en alza, pero permanece por debajo de las expectativas de los productores locales, según informa la Bolsa de Comercio de Rosario. En abril de 2019, se anunció la eliminación de la incidencia de fluctuaciones del tipo de cambio en la fórmula utilizada para determinar el precio mensual del biodiesel tomado por las pequeñas empresas cuya producción se destina al B10. Esta medida impactó en forma negativa en los productores: con la depreciación de la moneda argentina frente al dólar estadounidense, el valor de la soja tuvo una suba más pronunciada, alterando consecuentemente la rentabilidad del mercado del biodiesel.⁴⁵ A partir del 15 de octubre de 2020, el precio mínimo fijado por el gobierno es de \$48.533 por tonelada.⁴⁸

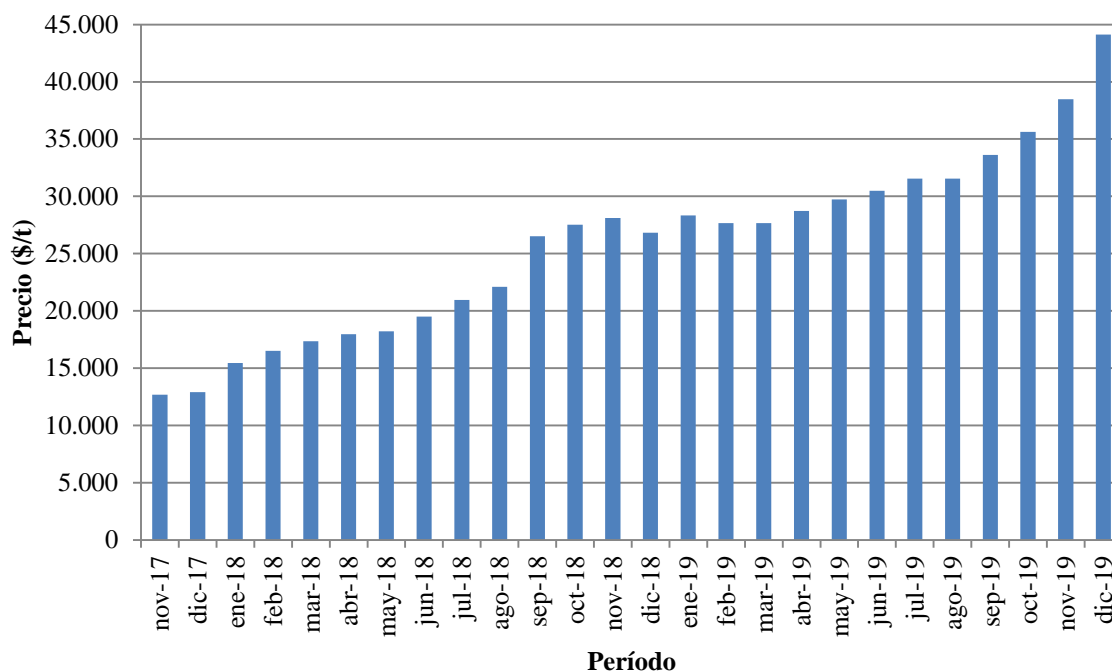


Figura 1.12. Precio de adquisición del biodiesel destinado a la mezcla en el mercado interno (\$/t).⁴⁸

3.3. Materias primas

3.3.1. Glicéridos: aceites y grasas

La familia de los acilglicéridos incluye a los monoglicéridos, los diglicéridos y los triglicéridos. Los dos primeros se emplean como emulsionantes en los alimentos, mientras que las sustancias lipídicas más abundantes en los alimentos (más del 95%) son los triglicéridos. Éstos son insolubles en agua y pueden ser líquidos (*aceites*) o sólidos (*grasas*) a temperatura ambiente.^{30,49}

Si un triglicérido contiene tres ácidos grasos idénticos, se llama triglicérido simple; si contiene dos o tres ácidos grasos diferentes, se llama triglicérido mixto.

Los ácidos grasos son largas hidrocarbonadas, con un grupo metilo (CH_3) en un extremo y un grupo ácido carboxílico (COOH) en el otro. La mayoría de los ácidos grasos naturales contienen un número par de átomos de carbono (de 4 a 24). Si la molécula contiene enlaces simples carbono-carbono, el ácido graso se denomina saturado y responde a la fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Éstos tienen una forma lineal y suelen ser sólidos a temperatura ambiente con un alto punto de fusión. No obstante, también pueden ser

insaturados y contener uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los ácidos grasos monoinsaturados, como el ácido oleico, contienen solo un doble enlace, mientras que los poliinsaturados, como los ácidos linoleico y linolénico, presentan dos o más enlaces dobles. En general, son líquidos a temperatura ambiente y tienen bajos puntos de fusión.

Así como la configuración de los dobles enlaces afecta tanto el punto de fusión como la forma de la molécula del ácido graso, la disposición y el tipo específico de ácidos grasos unidos al glicerol determinan las propiedades químicas y físicas de los aceites y las grasas.^{30,50}

Además de los glicéridos y ácidos grasos libres, los aceites y las grasas puede contener pequeñas cantidades de “componentes menores”, tales como fosfolípidos, esteroides, tocoferoles, vitaminas liposolubles y algunos pigmentos.^{30,31}

En términos de consumo como producto alimentario, los aceites vegetales se consideran una alternativa más saludable, ya que contienen más ácidos grasos insaturados que las grasas animales.³⁰

3.3.1.1. Producción de aceites vegetales en Argentina

Año tras año la producción mundial de aceites vegetales viene aumentando de forma sostenida, llegando a superar al consumo e incrementando el stock final. Según las estimaciones de *Oil World*, desde el ciclo 2016/17 hasta las últimas proyecciones, se espera un incremento en los volúmenes producidos del 7,8% para el conjunto de aceites y grasas a nivel mundial, y un 0,5% en el ciclo 2019/20.⁵¹

Siendo la actividad agraria el principal motor económico de nuestro país, Argentina es uno de los principales productores y exportadores de aceites vegetales a nivel mundial. Un informe de la Bolsa de Comercio de Rosario ubica a nuestro país como el sexto productor mundial de aceites vegetales y grasas, con un 4,4% de la participación total durante la campaña 2019/2020 (Figura 1.13).⁵¹

De acuerdo con las Estadísticas de Productos Industriales (marzo 2020, Tabla 1.3) del Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INDEC), en 2019 se produjeron 8.081 miles de toneladas de aceite de soja y 1.415 miles de toneladas de aceite de girasol. Comparando con la campaña anterior, esto representó un aumento del 11,4% y 8,4%, respectivamente.⁵²

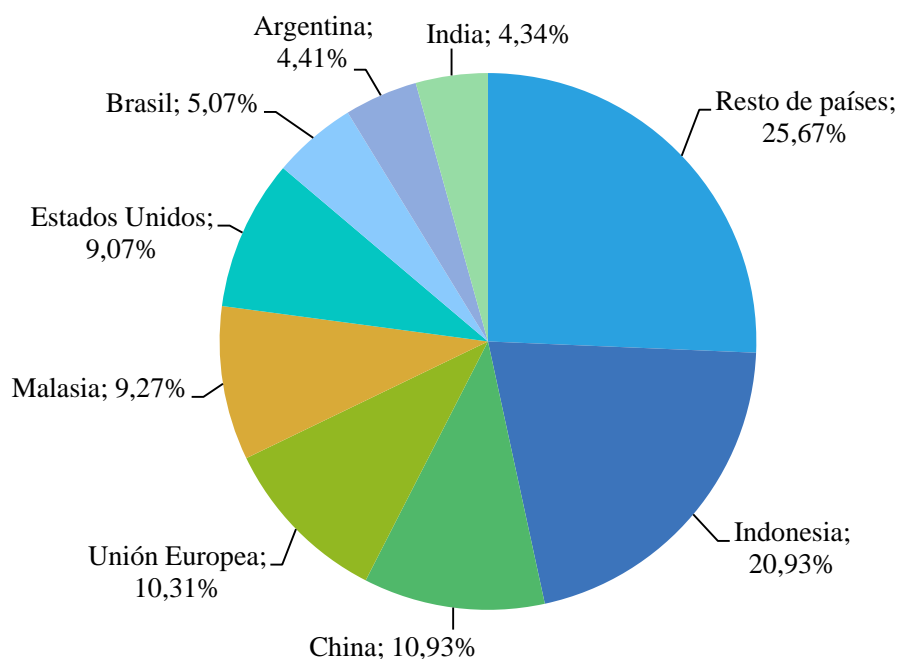


Figura 1.13. Principales productores mundiales de aceites vegetales y grasas (campaña 2019/2020). Adaptado de “Bolsa de Comercio de Rosario 2020”.

Tabla 1.3. Producción argentina de aceites, desde 2015 a 2019.⁵²

| Período | Producción (miles de toneladas) | | | Total |
|---------|---------------------------------|-------------------|---------------|---------|
| | Aceite de soja | Aceite de girasol | Otros aceites | |
| 2015 | 7.896 | 1.109 | 102.220 | 111.225 |
| 2016 | 8.670 | 1.132 | 89.761 | 99.563 |
| 2017 | 8.065 | 1.317 | 96.290 | 105.672 |
| 2018 | 7.249 | 1.305 | 123.111 | 131.665 |
| 2019 | 8.081 | 1.415 | 103.800 | 113.296 |

Por su parte, el importante saldo exportable de aceites en comparación con otras economías competidoras, consolida la relevancia de Argentina a nivel de exportaciones, posicionándose tercera en el ranking mundial, detrás de Indonesia y Malasia (Figura 1.14). Puesto que las exportaciones de estos dos países se centran exclusivamente en el aceite de palma, nuestro país es el principal exportador mundial de aceite de soja abasteciendo a la India, Bangladesh, Perú y Egipto. En 2019, los despachos al exterior de aceites vegetales crecieron en un 26% respecto al año anterior, cifra que computa los aceites de soja, girasol, algodón, cártamo y maní.⁴²

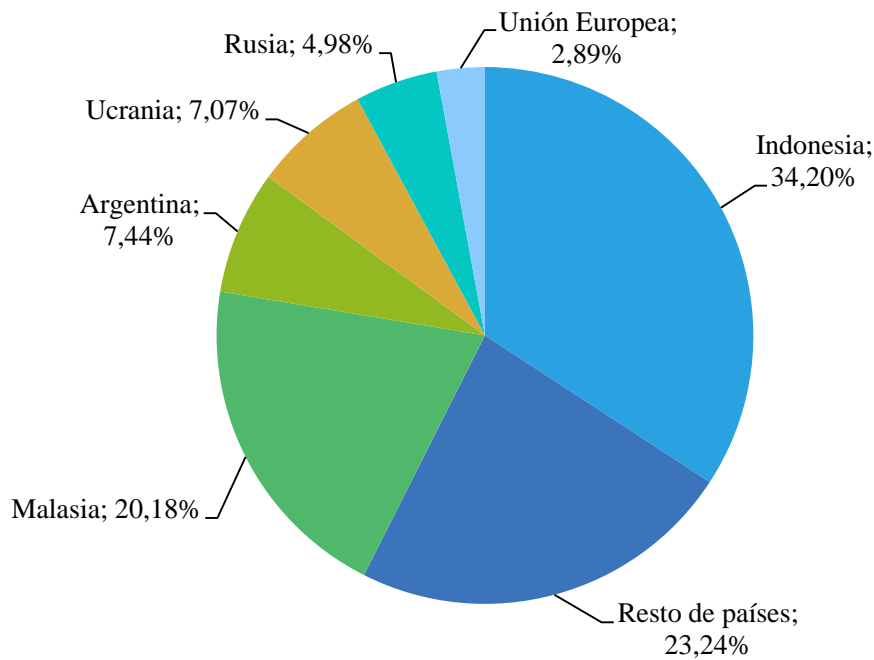


Figura 1.14. Principales exportadores mundiales de aceites vegetales y grasas (campaña 2019/2020). Adaptado de “Bolsa de Comercio de Rosario 2020”.

Otras estadísticas del INDEC estiman que el consumo interno de aceites vegetales del país fue de 76,83 kg/habitante/año, en el período 2010-2016. Alrededor de un 61% se empleó con fines industriales (incluida la producción de biodiesel), mientras que un 27% se destinó al consumo humano propiamente dicho.⁵³ La Cámara de la Industria Aceitera de la República Argentina (CIARA) estima que, del total de la producción destinada al mercado interno, unas 800 mil toneladas anuales se vuelcan al mercado doméstico (aceites comestibles, mayonesas, catering y productos procesados con aceites). El principal origen es el girasol (65% aproximadamente), seguido por la soja (25%) y el maíz (8%).⁵⁴

Finalmente, el principal insumo utilizado para la producción de biodiesel en nuestro país son los aceites vegetales, en particular el aceite de soja. En la actualidad, el cultivo de la soja supera más de la mitad del área agrícola. En 2013, el 3,6% de la producción nacional de soja se destinó para la producción del biodiesel: un 2,6% para la exportación y el 1% restante para cumplimentar con el corte en el mercado interno.³⁸ Por su parte, los últimos datos publicados por la Presidencia de la Nación indican que en 2018 casi un 35% de la producción nacional de aceite de soja (~2,5 millones de toneladas) se destinó a la producción de biodiesel (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Producción de aceite de soja y destino a la producción de biodiesel.

| Año | Granos de soja destinados a la producción de aceite (t) | Producción de aceite de soja (t) | Aceite de soja destinado a la producción de biodiesel (t) |
|------|--|-------------------------------------|--|
| 2014 | 37.936.186 | 7.097.399 | 2.672.749 |
| 2015 | 40.930.377 | 7.896.954 | 1.876.155 |
| 2016 | 44.482.510 | 8.671.023 | 2.751.714 |
| 2017 | 41.824.091 | 8.065.601 | 2.971.823 |
| 2018 | 27.874.942 | 7.249.000 | 2.516.036 |

Fuente: Presidencia de la Nación (www.argentina.gob.ar).

3.3.2. Alcoholes

Los alcoholes son compuesto orgánicos que contienen el grupo hidroxilo (OH) como centro de reactividad, y responden a la fórmula general R-OH. Pueden ser primarios, secundarios o terciarios dependiendo del tipo de carbono al que esté unido el grupo OH.

Al poseer un grupo no polar alquilo y uno polar hidroxilo, estas moléculas experimentan tanto fuerzas intermoleculares de Van der Waals como de puente hidrógeno, predominando unas sobre las otras según el tamaño del grupo alquilo. Los alcoholes de bajo peso molecular son miscibles en agua ya que forman puente hidrógeno con ella. Se puede decir que a medida que aumenta la cadena carbonada, disminuye su solubilidad en agua. También, al aumentar el número de átomos de carbono en la molécula, aumenta el punto de ebullición y comienzan a predominar las interacciones de Van der Waals.

Los alcoholes se comportan como ácidos de Brønsted, liberando un protón H^+ gracias a la polaridad del enlace O-H y a la electronegatividad del oxígeno que soporta y acomoda la carga negativa estabilizando el anión.

Pueden sintetizarse a partir de numerosas reacciones como hidratación de alquenos y fermentación de carbohidratos.⁵⁵

3.3.2.1. Metanol

El metanol, también conocido como alcohol de la madera o alcohol metílico, es el alcohol más sencillo: está constituido por un grupo metilo enlazado a un grupo hidroxilo. A temperatura ambiente, es un líquido de baja densidad, incoloro, inflamable, tóxico y de olor característico. Hierve a los 65 °C y forma fácilmente mezclas explosivas con el aire.

Es soluble en agua en todas sus proporciones.⁵⁶ Algunas de sus principales propiedades fisicoquímicas se detallan a continuación en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Propiedades fisicoquímicas del metanol.

| Propiedad | Valor o rango |
|--|-------------------------------|
| Punto de ebullición | 65 °C |
| Punto de fusión | -98 °C |
| Densidad relativa (agua = 1) | 0,79 |
| Solubilidad en agua | Miscible |
| Presión de vapor a 20 °C | 12,3 kPa |
| Densidad relativa del vapor (aire = 1) | 1,1 |
| Punto de inflamación | 12 °C |
| Temperatura de autoignición | 464 °C |
| Límite de explosividad | 5,5 – 44 % en volumen en aire |
| Peso molecular | 32,042 g/mol |

Este alcohol más ácido que cualquier otro alcohol, es decir, libera más fácilmente el protón porque el anión metóxido es más pequeño, está más solvatado y, por lo tanto, más estabilizado que un anión terbutóxido por ejemplo.⁵⁶ Tiene diversos usos, entre ellos como anticongelante, disolvente y combustible. Asimismo, es el alcohol mayormente empleado a nivel industrial para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos o biodiesel. Esto último se debe a su costo relativamente bajo.¹⁷

La mayor parte del metanol utilizado anualmente se sintetiza mediante reducción de monóxido de carbono (CO) con hidrógeno (H₂) a 400 °C y utilizando un catalizador de óxido de zinc (ZnO) u óxido de cromo (III) (Cr₂O₃), como se ilustra en la Figura 1.15.⁵⁶

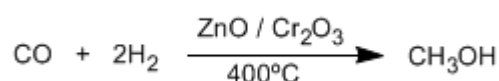


Figura 1.15. Producción de metanol a partir de la reducción de monóxido de carbono con hidrógeno.

3.3.2.2. Producción de metanol en Argentina

De acuerdo con el Instituto de Estadísticas y Censos de la República Argentina, en 2018, la producción de metanol se incrementó en un 34,6% respecto al período anterior, después de dos años consecutivos de bajas (Tabla 1.6).⁵²

Tabla 1.6. Producción argentina de metanol, desde 2013 a 2018.

| Período | Producción (t) |
|---------|----------------|
| 2013 | 365.358 |
| 2014 | 402.622 |
| 2015 | 425.043 |
| 2016 | 389.031 |
| 2017 | 350.990 |
| 2018 | 472.337 |

Fuente: Instituto de Estadísticas y Censos de la República Argentina.⁵²

El Informe Anual 2018 del Instituto Nacional de Vitivinicultura expone que 346.347,504 toneladas de metanol fueron destinadas a la producción de biocombustibles; mientras, 154.136,180 toneladas se exportaron y 20.157,267 toneladas se importaron ese año.⁵⁷

En Argentina existen cinco plantas productoras de metanol: dos ubicadas en la provincia de Buenos Aires, dos en Santa Fe y una en Neuquén. Esta última se encuentra en el Complejo Industrial de Plaza Huincul, pertenece a YPF y es la mayor productora a nivel nacional. En 2018, alcanzó una producción récord de 420.000 toneladas, marcando un promedio mensual de 36.000 toneladas.⁵⁸

El metanol elaborado en Plaza Huincul se distribuye a 54 clientes localizados en las provincias de Buenos Aires, Entre Ríos, Santa Fe, Santiago del Estero, Tucumán, Misiones, Mendoza, Córdoba y San Luis. La mayoría de estos consumidores son las plantas que elaboran el biodiesel destinado al corte del gasoil. Sin embargo, el complejo también cuenta con otros clientes que elaboran subproductos a partir del metanol como son lacas acrílicas y pegamentos. La restante porción de la producción se exporta, siendo Estados Unidos y Brasil los principales destinos.⁵⁸

3.4. Catálisis en la producción de biodiesel

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos se producen principalmente por la transesterificación o alcoholisis de triglicéridos con alcoholes ligeros, principalmente metanol.⁵⁹ De acuerdo a la estequiometría de la reacción, un mol de triglicéridos reacciona con tres moles de alcohol produciendo tres moles de ésteres y un mol de glicerol como subproducto (Figura 1.9).^{28,33} La reacción global ocurre en tres etapas consecutivas y está controlada por el equilibrio químico (Figura 1.16).¹⁷ En cada una de las etapas se obtiene

un alquiléster y el triglicérido se convierte secuencialmente a diglicérido, luego a monoglicérido, y finalmente a glicerol.⁵⁹

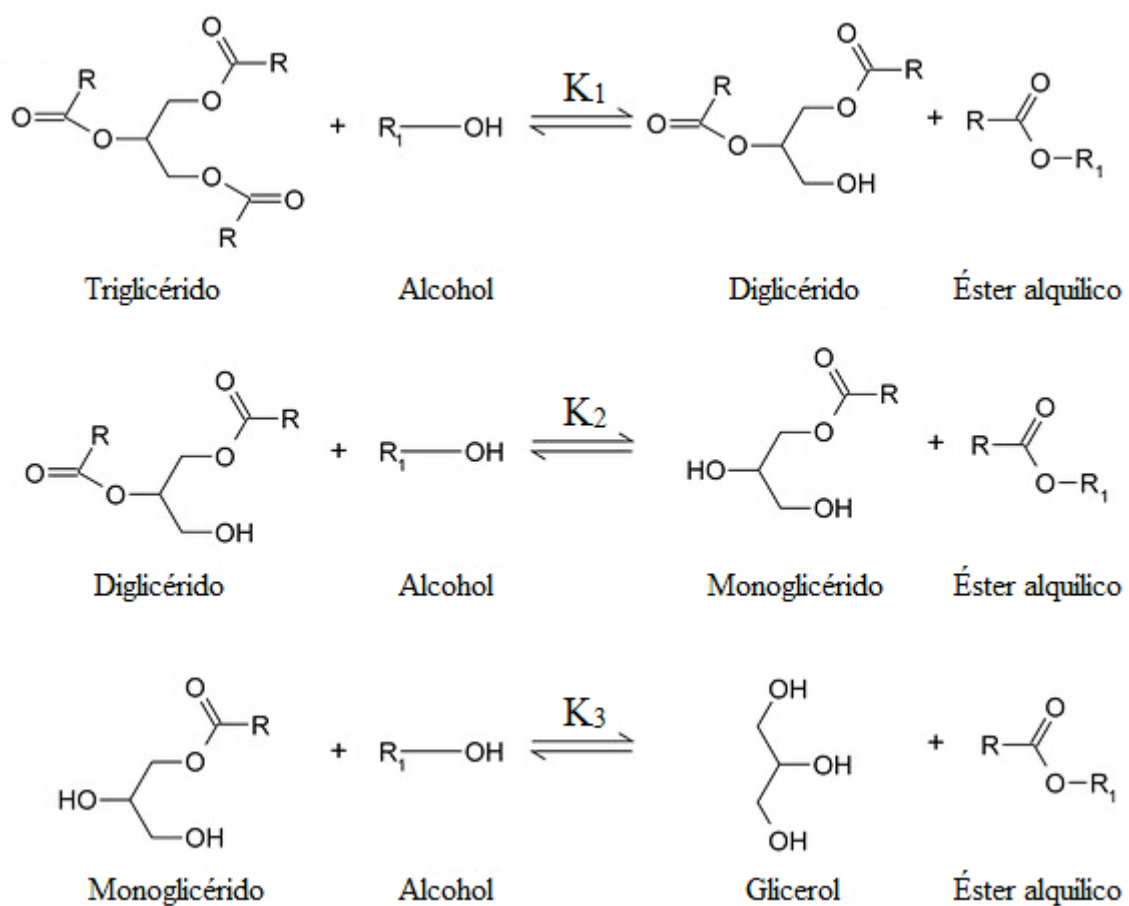


Figura 1.16. Reacción de transesterificación desglosada en los tres pasos secuenciales.

La conversión máxima alcanzable depende de las constantes de equilibrio de las etapas reversibles individuales. En consecuencia, se necesita un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los productos y lograr un rendimiento de ésteres cercano al 99%, así como un porcentaje bajo de di- y monoglicéridos.¹⁷

Puesto que la velocidad de reacción no es lo suficientemente rápida a bajas temperaturas, la transesterificación precisa de un catalizador adecuado para que ocurra. Como se observa en la Figura 1.17, los catalizadores pueden ser inorgánicos u orgánicos. Los primeros pueden tener un carácter ácido o básico y, a su vez, pueden estar en solución (catálisis homogénea) o en fase sólida (catálisis heterogénea). Los segundos están constituidos por enzimas (biocatalizadores) que pueden estar libres o inmovilizadas.⁵⁹ De todos ellos, se prefieren los catalizadores inorgánicos básicos ya que la velocidad de

reacción resulta más rápida. Los catalizadores en solución manifiestan una mayor actividad, pero su uso inevitablemente deriva en la necesidad de costosas etapas para la purificación del producto final. Por lo tanto, las tecnologías basadas en la operación con catalizadores sólidos son las que se encuentran en auge en el presente.

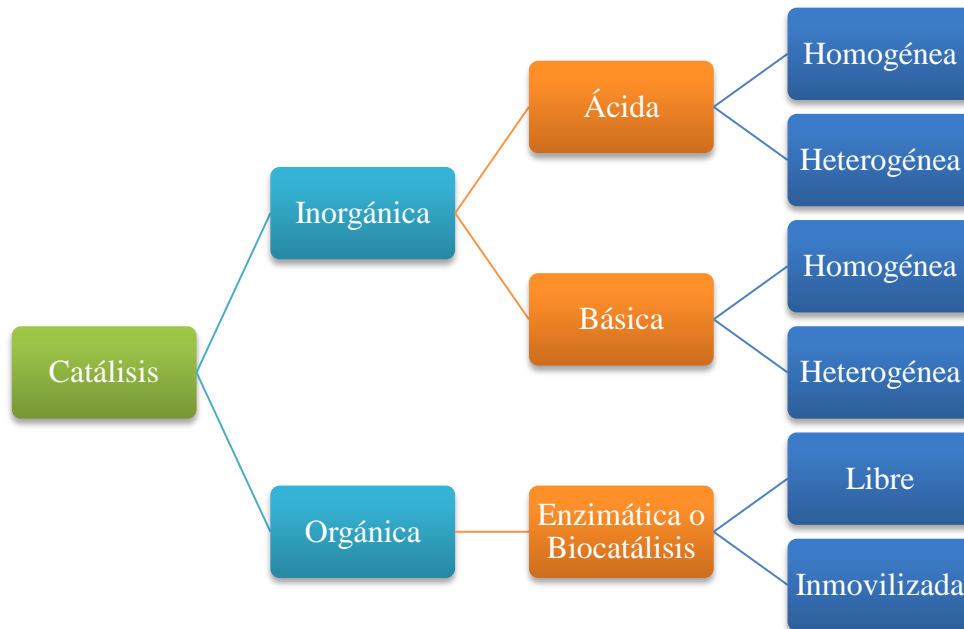


Figura 1.17. Catálisis en la producción de biodiesel.

3.4.1. Producción de biodiesel por catálisis homogénea

Los procesos de producción de biodiesel más difundidos en esencia son homogéneos, alcalinos y discontinuos (o *batch* por su nombre en inglés). Esto se debe a numerosos factores, entre ellos:

- la tecnología es relativamente simple y robusta,
- las velocidades de reacción son altas,
- las condiciones de operación requeridas son moderadas,
- la disponibilidad y bajo costo de los catalizadores, y
- las altas conversiones conseguidas.

En el proceso convencional, el aceite se somete a la transesterificación en un reactor del tipo tanque agitado en presencia de un alcohol en exceso (metanol) y un catalizador básico, normalmente hidróxido o metóxido de sodio o de potasio.^{17,35} El exceso de alcohol es necesario para asegurar una buena dispersión de los triglicéridos, mantener baja la

viscosidad de la mezcla de reacción, y desplazar el equilibrio químico hacia la formación de los productos.³³ Generalmente, se utiliza una relación molar metanol/triglicérido entre 6:1 y 9:1, de 0,5 a 1,5% p/p de catalizador en relación a la masa de triglicéridos y una temperatura entre 60 y 80 °C.¹⁷ Al utilizar aceites refinados, la conversión de triglicéridos puede llegar a ~98,5%.^{17,60}

Desde el punto de vista del mecanismo, la reacción consiste en una ataque nucleofílico de un anión alcóxido (metóxido) al grupo carbonilo del acilglicérido, seguido de una expulsión del anión gliceróxico (Figura 1.18).²⁸ De acuerdo a las investigaciones de Dimian y Bildea, las constantes cinéticas dependen de las condiciones de operación, y la reacción que conduce a la obtención del diglicérido es el paso más lento.¹⁷

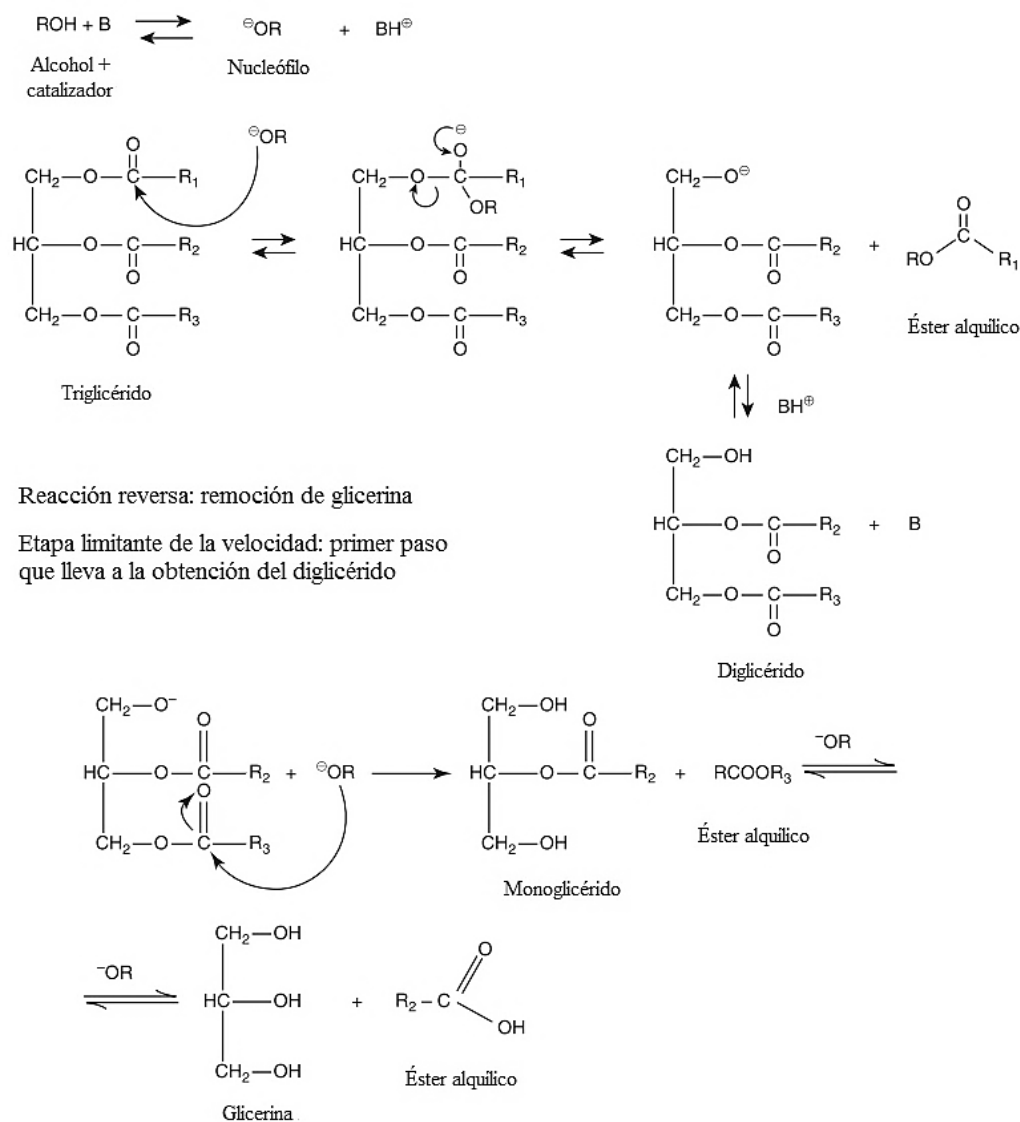
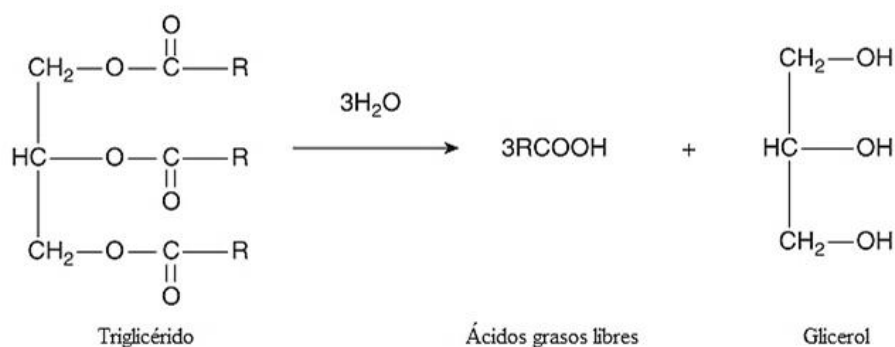


Figura 1.18. Mecanismo de reacción de la transesterificación homogénea catalizada por una base. Adaptado de Verhé y col.²⁸

Luego de recuperar el exceso de metanol y de varios lavados con agua para separar el catalizador del producto final (método más habitual), el biodiesel obtenido se seca y se usa como tal. Para esta purificación se necesitan grandes cantidades de agua y energía que, en consecuencia, aumentan el costo de producción y resultan una desventaja económica y ambiental.^{17,59}

Para ser usada en el proceso homogéneo alcalino, es importante que la materia prima esté libre de agua y tenga un bajo contenido de ácidos grasos libres (FFA por sus siglas en inglés, *free fatty acids*).⁶¹ El agua puede producir la hidrólisis de los triglicéridos a FFA, los cuales no se convierten en ésteres sino que se transforman en jabones, desactivando el catalizador. Esto es, la presencia de agua o FFA en la materia prima genera una reacción de saponificación para producir jabones (Figura 1.19), que compite con la transesterificación.

Hidrólisis de triglicéridos:



Saponificación de ácidos grasos:



Figura 1.19. Reacciones de hidrólisis de triglicéridos y saponificación de los ácidos grasos libres resultantes. Adaptado de Verhé y col.²⁸

A su vez, estos jabones causan problemas para separar la fase de glicerol y durante el lavado con agua ya que promueven la formación de emulsiones. Por este motivo, se prefiere el uso de metóxidos sobre los hidróxidos como catalizadores a nivel industrial: su ventaja radica en que no se forma agua durante la reacción del alcohol con el catalizador y, por ende, no se produce saponificación. Si bien los hidróxidos son más económicos, su uso implica la formación de agua (Figura 1.20) que puede resultar en la hidrólisis de los acilglicéridos o ésteres de alquilo con la consiguiente formación de jabones.²⁸

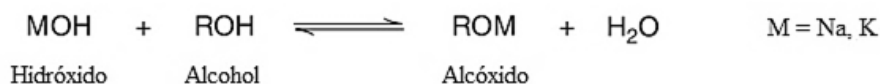


Figura 1.20. Formación de un alcóxido a partir del hidróxido y el alcohol. Adaptado de Verhé y col.²⁸

Para tratar materias primas con contenidos altos de ácidos grasos libres (>0,5% p/p), la catálisis homogénea ácida es la más adecuada. En este caso, se utiliza mayormente ácido sulfúrico concentrado como catalizador, el cual es considerado “no verde” además de ser corrosivo.⁵⁹ No obstante, la ventaja de este proceso es que los ácidos grasos libres se convierten simultáneamente en ésteres mediante una reacción de esterificación.²⁸

Respecto al mecanismo de la catálisis homogénea ácida, el primer paso consiste en la activación del triglicérido por la protonación del grupo C=O donde el oxígeno es más activo, seguida de la formación de un complejo del tipo carbocatión. El ataque nucleofílico del alcohol forma un complejo de carbono tetraédrico que, al perder el protón, se descompone en un éster alquílico de ácido graso y un diglicéridos (Figura 1.21). La alcoholólisis prosigue de manera similar con los diglicéridos y los monoglicéridos.¹⁷

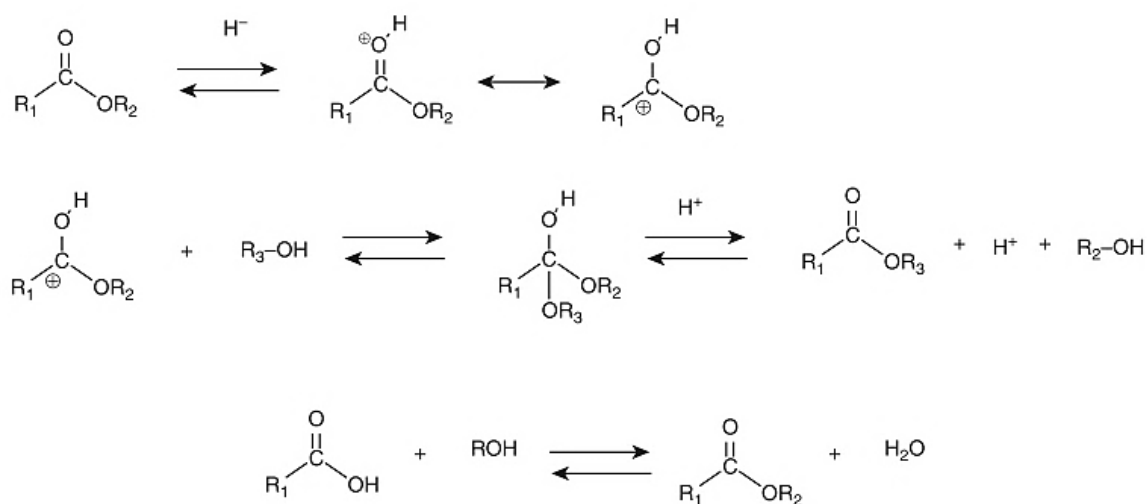


Figura 1.21. Mecanismo de reacción para la transesterificación y la esterificación homogénea catalizada por un ácido. Adaptado de Verhé y col.²⁸

Como se evidencia en la Figura 1.21, la formación del complejo carbocatiónico en el mecanismo catalizado por un ácido necesita un arreglo intramolecular. Por su parte, en el mecanismo catalizado por una base, el intermedio tetraédrico carboaniónico se forma

directamente por el ataque nucleófilo del alcóxido (Figura 1.18).²⁸ Esto resulta en una velocidad de reacción mucho más rápida (aproximadamente tres órdenes de magnitud) comparada con la catálisis homogénea ácida. Por lo tanto, los tiempos de reacción son mucho más cortos y se puede trabajar en condiciones moderadas de temperatura y presión.^{62,63}

Más allá del carácter corrosivo del catalizador y la velocidad de reacción más lenta, el proceso homogéneo ácido presenta otras desventajas:

- Se deben usar temperaturas y presiones más altas (>100 °C, ~5 bar) que pueden dar como resultado la formación de subproductos (formaldehídos y éteres de glicerol).
- Las materias primas que contienen 0,5% p/p de agua dan lugar a una disminución del rendimiento del 1% al 5%.
- Durante la esterificación se forma agua que provoca la hidrólisis de los triglicéridos, lo que da como resultado rendimientos más bajos.
- El ácido sulfúrico provoca una coloración oscura del biodiesel.²⁸

3.4.2. Producción de biodiesel por catálisis heterogénea

Aun cuando la catálisis homogénea es el proceso más difundido para convertir lípidos en alquilésteres, tiene una serie de desventajas claras:

- el catalizador no puede reutilizarse en el proceso y debe descartarse después de la reacción;
- los residuos del catalizador deben neutralizarse y eliminarse del biodiesel crudo utilizando varias etapas de lavado con agua;
- el biodiesel debe secarse para eliminar las trazas de agua después de los lavados.

Como se mencionó anteriormente, estos inconvenientes no sólo aumentan el costo de producción a causa del consumo de agua y energía, sino que son poco amigables con el ambiente al generar grandes cantidades de agua de deshecho que precisan ser tratadas (alrededor de 300 kg de agua por cada 1000 kg de biodiesel a tratar).^{64,65}

Es por esto que las investigaciones han derivado en el desarrollo de varios procesos que emplean catalizadores sólidos reutilizables que simplifican las etapas de purificación del biodiesel y, por lo tanto, reducen los costos.

La catálisis heterogénea tiene como ventaja la posibilidad de recuperar el catalizador (por filtración o decantación) y de reutilizarlo, ya sea en sistemas discontinuos o empacado en un reactor de lecho fijo, haciendo que el postratamiento del biodiesel sea más sencillo.^{28,72}

Distintos catalizadores sólidos con propiedades ácidas o básicas han sido sintetizados, caracterizados y empleados en la producción de biodiesel a partir de diferentes sustratos, tales como aceites vegetales comestibles, no comestibles, y grasas.^{21,66–69} Sin embargo, la velocidad de reacción es considerablemente mayor al utilizar catalizadores básicos que ácidos (similar a sus análogos en la catálisis homogénea). Además, se utilizan condiciones de reacción menos severas.^{28,64}

A los fines prácticos, esta tesis se centra en el diseño de materiales nanoestructurados y su aplicación en los procesos *catalíticos heterogéneos básicos*.

3.4.2.1. Catálisis heterogénea básica para la obtención de FAME

Los catalizadores sólidos básicos se pueden clasificar como catalizadores de Brønsted o de Lewis. Ambos exhiben una excelente actividad para la transesterificación de triglicéridos, y son una excelente opción para la conversión de materias primas lipídicas con bajo contenido de ácidos grasos libres y humedad, como en el caso de los procesos homogéneos correspondientes.⁷⁰

Las reacciones de transesterificación catalizadas por óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos siguen un mecanismo en el que interviene un catalizador básico de Lewis, y cuyo paso fundamental es la formación de funciones alcóxido. Como ilustra la Figura 1.22, el alcohol se adsorbe en el sitio básico de la superficie para formar un anión alcóxi (RO^-), sin la generación de agua como en el mecanismo homogéneo, lo que resulta ampliamente beneficioso (1). Después, esta especie ataca al grupo carbonilo polarizado positivamente del triglicérido en la fase líquida como en los mecanismos homogéneos, produciendo el intermedio tetraédrico (2). Como producto, se desprende un éster alquílico de ácido graso (3), mientras que el anión digliceróxido permanece cerca del contraión positivo en la superficie hasta finalizar la reacción (4).^{28,71} El resultado es un “envenenamiento temporal”

de los sitios activos. Por esta razón, los catalizadores básicos sólidos suelen ser menos activos que los catalizadores en solución.²⁹

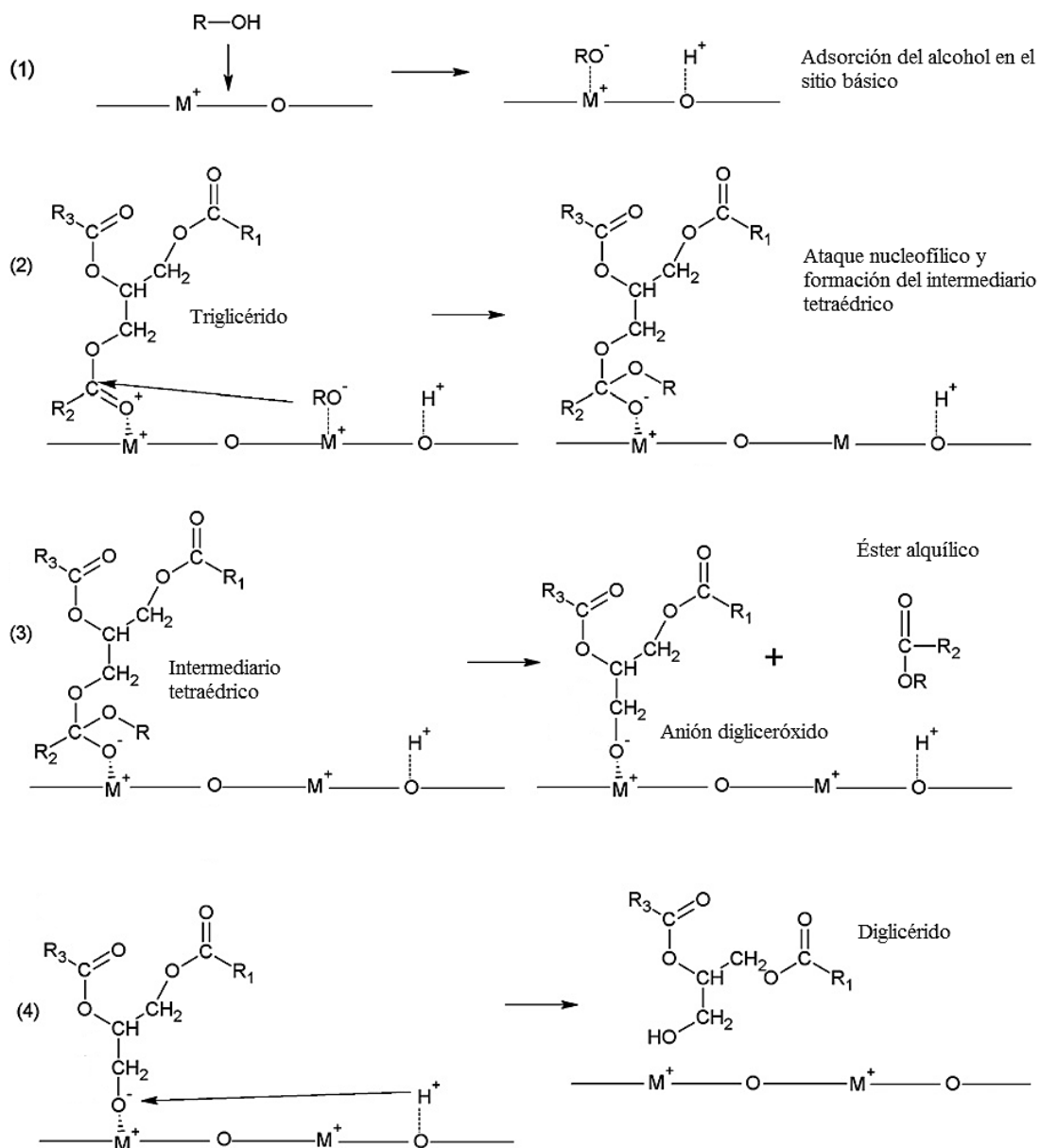


Figura 1.22. Mecanismo de reacción de la transesterificación heterogénea catalizada por una base de Lewis. Adaptado de Endalew y col.⁷¹

Para obtener conversiones similares con los catalizadores sólidos, se deben usar condiciones de reacción un tanto más severas:

- temperaturas más elevadas (desde 60 hasta 80 °C);
- mayores relaciones molares metanol/aceite (14-40:1) para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos;

- tiempos de reacción más largos (excepto en condiciones supercríticas de metanol, al utilizar ultrasonido o irradiación de microondas);
- mayor cantidad de catalizador (hasta ~20% p/p en relación a la masa de triglicéridos);
- agitación más vigorosa para que exista un buen contacto entre las tres fases (aceite + alcohol + catalizador);
- mayor pureza de los reactivos.²⁸

Sin embargo, el mayor problema que enfrentan los catalizadores sólidos es la posibilidad de que haya lixiviación de las especies activas hacia la fase de biodiesel. Esto no sólo acorta la vida útil del catalizador, sino que puede derivar en la formación de jabones y la consiguiente necesidad de recurrir a las etapas de postratamiento que se intenta omitir con la aplicación de esta tecnología.^{28,72-75} Por lo tanto, las investigaciones deben centrarse no sólo en el desarrollo de catalizadores sólidos ambientalmente benignos, no corrosivos, eficientes, y en optimizar condiciones de reacción para obtener mejores conversiones y rendimientos, sino también en evaluar y mejorar la estabilidad del catalizador a lo largo de los sucesivos ciclos de reacción. De esta manera se logrará minimizar el requisito de etapas de purificación del producto final para su comercialización.^{29,76-78}

3.4.2.2. Tipos de catalizadores sólidos inorgánicos

En principio, los catalizadores sólidos pueden clasificarse en dos grandes grupos: másicos y soportados.

Los catalizadores másicos están conformados en su totalidad por sustancias activas, aunque en ocasiones se les suele agregar un aglutinante inerte para ayudar a darles forma. La necesidad de agregar aglutinantes o de pelletizarlos depende únicamente de la resistencia mecánica requerida en las condiciones de reacción y del tipo de reactor en el que se utilizará.⁷⁹ Al estar constituidos en su totalidad por materia activa y según el tamaño de partícula, los catalizadores másicos suelen tener baja superficie específica (5-80 m²/g) y se producen principalmente cuando los componentes activos son económicos.^{80,81} Como ejemplo de catalizador másico se puede mencionar al óxido de calcio (CaO), ampliamente estudiado para la producción de biodiesel.^{82,83}

Una forma de mejorar la dispersión de la fase activa es hacerlo sobre un soporte poroso de vasta superficie específica ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$).⁸¹ Los catalizadores soportados resultantes presentan grandes ventajas relacionadas con la obtención de materiales bifuncionales, una alta dispersión de la fase activa, mayor difusión de reactivos, resistencia mecánica al desgaste (en reactores de lecho móvil o fluido) y conductividad térmica, además de propiedades catalíticas mejoradas inducidas por la interacción activa fase-soporte, entre otros.⁷⁹

Existen distintas metodologías para la preparación de catalizadores soportados. Así, por ejemplo, la especie activa se puede introducir sintetizando el soporte con la especie activa incorporada en su estructura (método *in situ*), o en una matriz por impregnación con una solución que contenga el precursor (método *ex situ* o post síntesis).^{73,79,84,85} Debido a la facilidad de preparación, esta última es una de las técnicas más utilizadas para fabricar catalizadores.⁸⁶

La preparación comienza con un soporte preformado que ya posee la textura porosa y la tenacidad mecánica deseadas sobre el que se sitúa la o las especies activas.⁷⁹ Los precursores suelen ser sales de los metales como acetatos, carbonatos, cloruros, nitratos o sulfatos. El solvente más empleado para preparar las soluciones es el agua por la alta solubilidad de las sales inorgánicas en ella.⁸⁷ Esto último hace que la técnica de impregnación sea un método relativamente verde.⁸⁶

La impregnación húmeda implica el uso de un volumen elevado de solución diluida del precursor. Normalmente, el exceso de líquido se elimina por evaporación, ya sea en un evaporador rotatorio o en un horno. La cantidad depositada depende de la proporción líquido/sólido. En esta etapa, se puede producir una reestructuración de la superficie, con una consecuente pérdida de área específica. Sin embargo, el método permite que la distribución de las especies esté muy bien controlada y se pueden obtener altas dispersiones.⁸⁵

Por lo general, la interacción de la fase activa y el soporte es de naturaleza física durante el contacto del soporte con la solución del metal. No obstante, siempre hay alguna interacción química, lo que a veces da lugar a la formación de un nuevo compuesto químico en la interface.

Posterior al paso de impregnación propiamente dicho, sigue un tratamiento para anclar la especie activa al soporte. Dicho paso puede consistir en la calcinación del material obtenido a temperaturas altas. El problema más frecuente que se debe enfrentar en esta etapa es mantener la alta dispersión de la fase activa.⁷⁹

3.4.2.3. Materiales porosos

De acuerdo a la IUPAC, los materiales porosos se pueden clasificar en tres grupos principales: *microporosos*, *mesoporosos* y *macroporosos*, según posean poros con diámetros inferiores a 2 nm, entre 2 y 50 nm, y mayores de 50 nm, respectivamente.^{59,88}

Dentro de los múltiples materiales porosos sintetizados y reportados hasta la actualidad se hallan las sílices mesoporosas o MSM por sus siglas en inglés (*mesoporous silica material*). Estos materiales de estructura altamente ordenada tienen propiedades destacadas, tales como alta porosidad, gran área específica y paredes de poros gruesas que les proporcionan una alta estabilidad hidrotérmica.⁵⁹

Los materiales mesoporosos se aplican ampliamente en catálisis, administración controlada de drogas, biosensores, adsorción y membranas de separación. Los componentes típicos incluyen sílice, alúmina, carbono y óxidos de metales de transición. La sílice es ampliamente usada porque es económica, térmicamente estable, químicamente inerte y abundante en la corteza terrestre.⁸⁸

En 1998, se sintetizó por primera vez la familia de materiales de sílice mesoporosa altamente ordenados denominada SBA (siglas en inglés de Santa Barbara Amorphous o Acid). La primera SBA reportada por Zhao y col. se sintetizó en un medio ácido mediante el uso de copolímeros tribloque no iónicos disponibles comercialmente (EO_nPO-_mEO_n).^{89,90} Desde entonces, se han preparado y reportado diferentes materiales con diversas disposiciones periódicas: SBA-1 (cúbico), SBA-11 (cúbico), SBA-12 (red hexagonal 3D), SBA-14 (laminar), SBA-15 (2D hexagonal) y SBA-16 (estructura de jaula cúbica). De todos ellos, la SBA-15 atrajo mucha atención dadas sus características estructurales, convirtiéndola en una de las estructuras más estudiadas.⁹¹

La SBA-15 es un material que combina micro y mesoporosidad, con mesoporos uniformemente ordenados en un arreglo periódico hexagonal y cuyo diámetro se puede ajustar modificando la longitud de los bloques de óxido de polipropileno del surfactante (de 4 a 14 nm, ver Figura 1.23). El tamaño de los microporos que interconectan los mesoporos depende de las condiciones de síntesis y puede variar entre 0,5 y 3 nm. Este material en particular cuenta con paredes gruesas de sílice microporosa (de 3 a 6 nm de espesor) responsables de la alta estabilidad hidrotérmica en comparación con otros materiales mesoporosos con paredes delgadas como la MCM-41 de la familia M41S.⁹¹

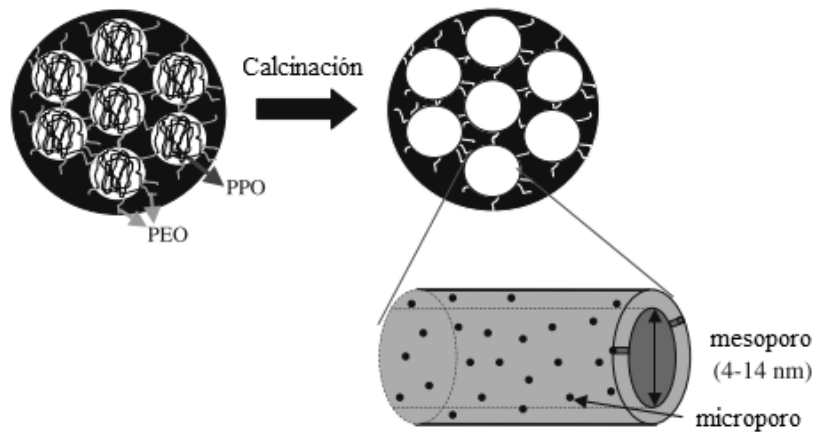


Figura 1.23. Representación esquemática de SBA-15 antes y después de la calcinación. Adaptado de Meynen y col.⁹¹

Dada la robustez y la naturaleza inerte de estos materiales, resultan excelentes matrices para la preparación de catalizadores sólidos soportados. Los mesoporos sirven como canales de transporte rápidos (mayor transferencia de masa) y para mejorar la dispersión y la accesibilidad a los sitios activos del catalizador.^{92,93} Además, al poder controlar el tamaño de poro durante la síntesis, el material resultante puede discriminar moléculas según su tamaño (tamiz molecular) y direccionar una reacción hacia la formación de un isómero en particular estéricamente no impedido (selectividad de forma).^{80,94}

Estas características posicionan a los materiales mesoporosos como soportes ideales para la dispersión de óxidos de metales alcalinos, generando sitios activos esencialmente básicos que pueden catalizar la reacción de transesterificación.³³

El presente trabajo de tesis nace de la necesidad de desarrollar catalizadores mesoporosos nanoestructurados más eficientes para ser aplicados en la producción de biodiesel. Como metas principales, se buscó sintetizar materiales estables dopados con metales alcalinos que permitieran obtener rendimientos altos, simplificar las etapas de purificación y trabajar en condiciones de reacción que resultaran competitivas respecto a la catálisis homogénea utilizada en la actualidad. De este modo, se destacan las ventajas de la aplicación de esta tecnología para disminuir el impacto ambiental que la industria del biodiesel produce y favorecer a su economía.

Existen distintas metodologías a la hora de sintetizar materiales mesoporosos. Una de las más difundidas y ampliamente utilizadas quizá sea el proceso conocido como “sol-gel”, que implica la transformación química de un “sol” (suspensión coloidal estable de pequeñas partículas sólidas en un medio líquido continuo) en un estado de “gel” (red inorgánica integrada, formada por la policondensación del sol), y en un material de óxido sólido con el tratamiento posterior.^{95,96} Las ventajas de este proceso son la nanoestructura uniforme y la alta pureza de los materiales obtenidos.⁹⁷

Como precursores de síntesis se suelen emplear alcóxidos metálicos de fórmula general $M(OR)_n$, donde R es un grupo alquilo (comúnmente metilo o etilo) y M un metal.⁷⁹ Para la síntesis de la SBA-15, el precursor utilizado ampliamente es el tetraetil ortosilicato o TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$), cuya estructura se observa en la Figura 1.24.

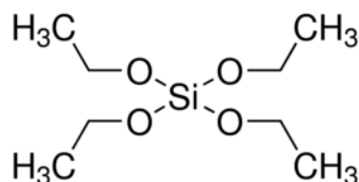
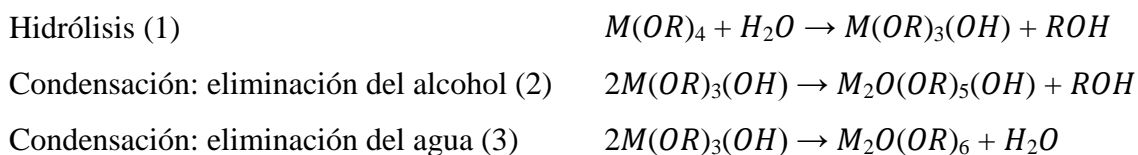


Figura 1.24. Estructura química del tetraetil ortosilicato o TEOS.

Los alcóxidos metálicos se hidrolizan en condiciones ácidas o alcalinas por el agregado de un solvente como el agua (Reacción 1, Esquema 1.1), generando un grupo hidroxilo. Luego, los productos de la hidrólisis se condensan (Reacciones 2 y 3) formando una red polimérica rodeada de moléculas de disolvente.⁹⁸



Esquema 1.1. Reacciones involucradas en el proceso “sol-gel”.

Durante la fase de gelificación, estas tres reacciones se dan en simultáneo. La velocidad del proceso no sólo depende del alcóxido utilizado (estructura, naturaleza del grupo alcoxi, electronegatividad del átomo metálico) sino también de las variables de síntesis como la concentración de los reactivos, la temperatura, el modo y la velocidad de mezclado, el disolvente utilizado y el pH de la solución.^{95,98} En condiciones ácidas, la velocidad de hidrólisis es mayor que la velocidad de condensación, formándose un gel poco ramificado.

Por el contrario, en condiciones básicas, la velocidad de hidrólisis es menor que la velocidad de condensación, y se obtiene un gel altamente ramificado. Asimismo, durante el envejecimiento del gel se produce un reordenamiento de los enlaces, que conduce a una red más reticulada, mecánicamente más fuerte y susceptible de ser manipulada.⁹⁸ Puesto que el crecimiento de las partículas sigue un mecanismo de nucleación y agregación, un control adecuado de las condiciones de síntesis permite definir las propiedades del producto final, como el tamaño de partícula, su forma y la química de su superficie.^{95,97}

Ahora bien, para la obtención de un sólido poroso es necesaria la presencia de un tensioactivo o surfactante que actúe como molde durante la formación del gel. Estos agentes directores de estructura son moléculas orgánicas anfifílicas, es decir, poseen dominios hidrófobos (cadenas carbonadas largas) e hidrófilos (grupos polares) en su estructura, cuya interacción con el solvente depende de la afinidad por uno u otro grupo. En el caso de la SBA-15, el surfactante empleado es el copolímero Triblock Pluronic P-123 (no iónico), en el cual los grupos polietilenglicol (PEO) constituyen los dominios hidrófilos y los grupos polipropilenglicol (PPO), los dominios hidrófobos (Figura 1.25).

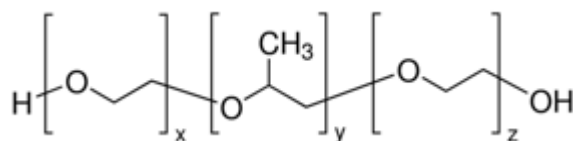


Figura 1.25. Estructura química del copolímero Triblock Pluronic P-123.

A una concentración específica de surfactante, denominada *concentración micelar crítica* (CMC), las moléculas comienzan a agregarse en estructuras estables (coloides de asociación), ya sean esféricas o cilíndricas, denominadas micelas. Por ejemplo, cuando el solvente es agua (polar) y se alcanza la CMC, los grupos hidrófobos (PPO) son repelidos hacia el centro de la estructura, en tanto los grupos hidrófilos (PEO) quedan en la superficie (Figura 1.26).^{99,100}

En todos los casos es necesario considerar que el pH de la disolución determinará la carga de las especies químicas que van a conformar el esqueleto inorgánico del material y, por lo tanto, condiciona el mecanismo de interacción con el tensioactivo. En el caso de los no iónicos, por ejemplo, aquellos en los que la cabeza polar la forman grupos polióxido de etileno, prevalece la interacción entre los átomos de oxígeno del grupo éter y los átomos de hidrógeno pertenecientes a los grupos silanol (Si–OH) de los oligómeros de sílice, a un pH

moderado. Sin embargo, a un pH fuertemente ácido (por debajo del punto isoeléctrico de la sílice, $\text{pH} = 2$) hay que considerar la posibilidad de la protonación de los grupos Si-OH .¹⁰¹

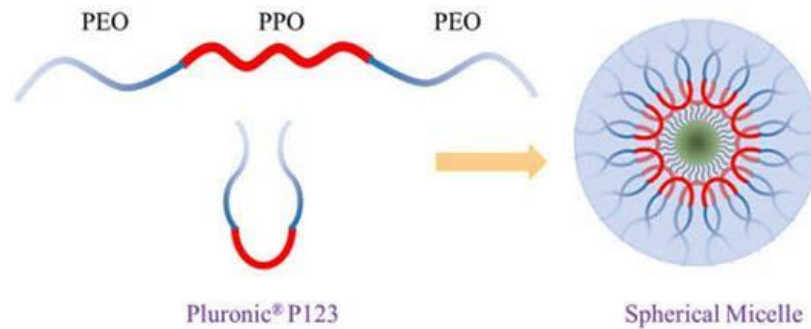


Figura 1.26. Formación de micelas de copolímero Triblock Pluronic P-123. Adaptado de Khan y col.¹⁰⁰

Tales interacciones surfactante-sílice conducen a la formación final de la mesofase, la cual ha sido explicada a través de dos posibles mecanismos. El primero de ellos indica que un incremento en la concentración de surfactante por encima de la CMC resulta en la auto-organización de las micelas en mesofases periódicas denominadas cristales líquidos liotrópicos (hexagonales, cúbicas o laminares, dependiendo de la temperatura del medio). Sobre estas mesofases condensaría el precursor (alcóxido) al formarse el gel (Figura 1.27).⁹⁹

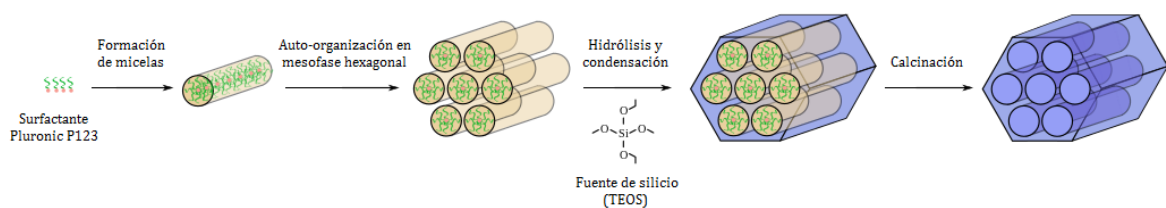


Figura 1.27. Síntesis de SBA-15 utilizando TEOS como fuente de silicio: Mecanismo 1.

El segundo mecanismo propone la existencia de un auto-ensamblaje cooperativo de las especies de silicato en disolución y de las micelas. A partir de esta interacción se formaría una estructura supramolecular que sería el precursor inorgánico de las distintas fases sólidas ordenadas (Figura 1.28).

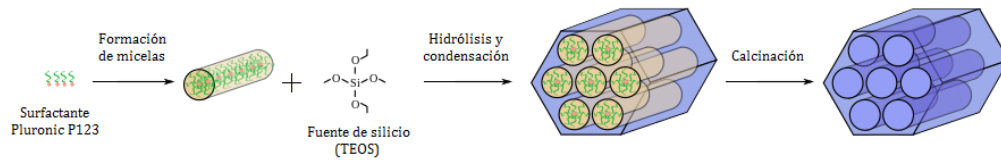


Figura 1.28. Síntesis de SBA-15 utilizando TEOS como fuente de silicio: Mecanismo 2.

Cualquiera sea la propuesta mecanística aceptada, la red obtenida contiene una elevada cantidad de tensioactivo ocluido en su interior. Al eliminarse el surfactante, ya sea por medio de disolventes o por calcinación en atmósfera oxidante, se consigue un sólido con una porosidad periódica que constituye, en cierto modo, una réplica o “negativo” de la morfología de las micelas incorporadas en el material durante la síntesis.¹⁰¹

Así, la estructura de la SBA-15 consiste en un arreglo hexagonal de poros unidireccionales que puede contener un sistema secundario de microporos interconectado con los poros primarios y cuya presencia depende sobre todo de la temperatura de síntesis.⁹¹

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

El objetivo general de este plan es desarrollar catalizadores mesoporosos nanoestructurados con superficies modificadas con metales alcalinos para su aplicación en la producción de biodiesel a partir de materias primas renovables, como son los aceites vegetales. Así se abordará el estudio de un proceso de valoración de biomasa proveniente de explotaciones agrícolas regionales mediante catálisis heterogénea destinado a la obtención de combustibles alternativos.

4.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos (OE) se planteó:

- OE1: sintetizar materiales mesoporosos del tipo SBA-15 modificados con distintos metales y cuplas de los mismos para otorgarle propiedades básicas, estudiando diferentes métodos y variables de síntesis.
- OE2: caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores obtenidos mediante diversas técnicas instrumentales, relacionando estructura y sitios activos; evaluar el efecto del método de incorporación y contenido del metal sobre la estructura y presencia de potenciales especies activas.
- OE3: evaluar y comparar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de transesterificación de aceites vegetales, analizando la influencia de las distintas variables de reacción.
- OE4: correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los materiales con su actividad catalítica específica.
- OE5: evaluar la estabilidad y posibilidad de llevar a cabo ciclos de reutilización de los catalizadores en función del método de síntesis empleado, sus propiedades fisicoquímicas y las condiciones de reacción.
- OE6: reformular los materiales en función de sus propiedades, actividad catalítica y estabilidad, en la búsqueda de un proceso sustentable (eficiente, económico y eco-compatible) de valorización de biomasa vía la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales de gran disponibilidad en el país.

5. Metodología general empleada

Para cumplir los objetivos planteados, se sintetizaron tamices moleculares mesoporosos del tipo SBA-15 modificados con metales del Grupo I. La matriz silíceica pura se preparó por el método sol-gel, empleando una síntesis hidrotérmica convencional. Para incorporar los distintos contenidos de metal se empleó un método de modificación post-síntesis conocido como impregnación húmeda. Se analizaron como variables de síntesis el contenido de metal y la rampa de calentamiento en el proceso de calcinación.

Por medio de dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS) y microscopía de transmisión electrónica (TEM) se estudió el ordenamiento estructural de los materiales sintetizados. Por difracción de rayos X (DRX) a alto ángulo se identificaron posibles fases de los óxidos o especies metálicas incorporadas a la estructura. La superficie específica de los sólidos se obtuvo aplicando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). La

incorporación efectiva de los metales en el soporte se evidenció haciendo uso de la espectroscopia de absorción atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). La técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier se empleó para analizar las propiedades superficiales de los materiales. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se empleó para analizar la naturaleza de las especies activas e inferir el entorno de coordinación de las especies de los metales en los sólidos. Finalmente, a través de la desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (CO₂-TPD) se estudió la presencia de sitios básicos de distinta fuerza básica en los materiales sintetizados.

La actividad catalítica de los materiales se evaluó en la reacción de transesterificación de diferentes aceites vegetales. Las reacciones se llevaron a cabo a partir de una mezcla aceite/metanol, en un reactor discontinuo sumergido en un baño termostatzado y conectado a un condensador de reflujo, y bajo agitación magnética vigorosa. Se analizó la influencia de diferentes condiciones de reacción tales como tiempo de reacción, relación molar metanol/aceite y concentración de catalizador.

Luego de analizar la influencia del método de síntesis y el grado de incorporación del metal sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador inferidas a partir de las distintas técnicas de caracterización, se intentó establecer correlaciones intrínsecas entre ellas y la actividad catalítica. Estas correlaciones sumadas al análisis del efecto de los distintos parámetros de reacción, permitieron dilucidar qué especies catalíticamente activas están involucradas en el proceso.

Dado que el tiempo de vida del catalizador es un parámetro muy importante, se evaluó la variación de la actividad en varios ciclos. Frente a la existencia de lixiviado de las especies activas, se estudió la incorporación de un segundo metal al catalizador que ejerciera una acción protectora sobre el primero y redujera las pérdidas de estos sitios activos.

Para concluir, se estudió la inmovilización de una enzima (lipasa de *Pseudomonas fluorescens*) en el soporte mesoporoso modificado. De esta manera, se obtuvo un catalizador híbrido inorgánico-enzimático capaz de llevar a cabo tanto reacciones de transesterificación como de esterificación, y posibilitando así el empleo de aceites con elevados contenidos de ácidos grasos libres y humedad como materias primas.

Referencias del Capítulo 1

- 1 G. Knothe and L. F. Razon, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2017, **58**, 36–59.
- 2 E. E. (Stathis) Michaelides, in *Alternative Energy Sources*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, First Edit., 2012, pp. 1–32.
- 3 La historia de la Energía hasta los años 80, <https://blogs.imf-formacion.com/blog/energias-renovables/articulos/la-historia-de-la-energia-hasta-los-anos-80/>, (accessed 29 May 2020).
- 4 The energy system - Eniscuola, <http://www.eniscuola.net/en/argomento/the-energy-system/>, (accessed 29 May 2020).
- 5 Historia del uso de la energía, http://mediambient.gencat.cat/es/05_ambits_dactuacio/educacio_i_sostenibilitat/educacio_per_a_la_sostenibilitat/suport_educatiu/energia/informacio/2/, (accessed 29 May 2020).
- 6 E. Ventura, Del fuego a las renovables: historia de la energía, <https://www.lavanguardia.com/vida/junior-report/20181023/452521450976/historia-energia-fuego-energias-renovables.html>, (accessed 29 May 2020).
- 7 Historical Perspectives of Energy Consumption, <https://people.wou.edu/~courtna/GS361/electricity-generation/HistoricalPerspectives.htm>, (accessed 29 May 2020).
- 8 G. Knothe, J. Van Gerpen and J. Krahl, Eds., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, New York, First Edi., 2005.
- 9 J. Van Gerpen and G. Knothe, in *Soybeans: Chemistry, Production, Processing, and Utilization*, eds. L. A. Johnson, P. J. White and R. Galloway, Urbana, First edit., 2008, pp. 499–538.
- 10 OPEC: Brief History, https://www.opec.org/opec_web/en/about_us/24.htm, (accessed 27 May 2020).
- 11 I. Mártil, La historia del precio del petróleo: subidos a una montaña rusa – EconoNuestra, <https://blogs.publico.es/econonuestra/2016/02/13/la-historia-del-precio-del-petroleo-subidos-a-una-montana-rusa/>, (accessed 27 May 2020).
- 12 E. E. Michaelides, *Alternative Energy Sources*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, First Edit., 2012.
- 13 *Key world energy statistics*, IEA Publications, 2019.

- 14 *Statistical Review of World Energy 2019 / 68th edition*, London, 2019.
- 15 Our World in Data, <https://ourworldindata.org/>, (accessed 18 May 2020).
- 16 Renewables - Fuels & Technologies - IEA, <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables>, (accessed 27 May 2020).
- 17 A. C. Dimian and C. S. Bildea, *Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2008.
- 18 E. E. (Stathis) Michaelides, in *Alternative Energy Sources*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, First edit., 2012, pp. 287–311.
- 19 J. Van Gerpen, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1097–1107.
- 20 A. L. de Lima, C. M. Ronconi and C. J. A. Mota, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 2877–2891.
- 21 J. Dhainaut, J.-P. Dacquin, A. F. Lee and K. Wilson, *Green Chem.*, 2010, **12**, 296–303.
- 22 R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, S. Ankaram, Y. Duan and M. K. Awasthi, in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Waste Treatment Processes for Energy Generation*, eds. S. Kumar, A. Pandey and R. Kumar, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2019, pp. 79–92.
- 23 Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001>, (accessed 24 November 2020).
- 24 A. Gupta, in *Handbook of Environmental and Sustainable Finance*, Elsevier, 2016, pp. 3–23.
- 25 Bioenergy - Fuels & Technologies - IEA, <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/bioenergy>, (accessed 27 May 2020).
- 26 K. Nelson, ASTM establece las normas para el biodiésel, https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html, (accessed 27 May 2020).
- 27 O. V. Roussak and H. D. Gesser, in *Applied Chemistry*, Springer US, Boston, MA, 2012, pp. 57–70.
- 28 R. Verhé, C. Echim, W. De Greyt and C. Stevens, in *Handbook of Biofuels Production*, eds. R. Luque, J. Campelo and J. Clark, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, First ed., 2011, pp. 97–133.
- 29 E. Santacesaria, G. M. Vicente, M. Di Serio and R. Tesser, *Catal. Today*, 2012, **195**,

- 2–13.
- 30 V. A. Vaclavik and E. W. Christian, in *Essentials of Food Science*, Springer New York, New York, NY, Fourth edi., 2014, pp. 233–261.
- 31 G. Castellar, E. Angulo and B. Cardozo, *Prospect*, 2014, **12**, 90–104.
- 32 I. L. García, in *Handbook of Biofuels Production*, eds. R. Luque, C. S. Ki Lin, K. Wilson and J. Clark, Elsevier, Amsterdam, Second Edi., 2016, pp. 85–118.
- 33 F. Jamil, L. Al-Haj, A. H. Al-Muhtaseb, M. A. Al-Hinai, M. Baawain, U. Rashid and M. N. M. Ahmad, *Rev. Chem. Eng.*, 2018, **34**, 267–297.
- 34 L. C. Meher, C. P. Churamani, M. Arif, Z. Ahmed and S. N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, **26**, 397–407.
- 35 J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. F. Almeida, *Fuel*, 2008, **87**, 3572–3578.
- 36 Marco Legal de Referencia | Argentina.gob.ar, <https://www.argentina.gob.ar/produccion/energia/hidrocarburos/marco-legal-de-referencia>, (accessed 1 June 2020).
- 37 Ley 26093/2006: Normas que la modifican | Argentina.gob.ar, <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-26093-116299/normas-modifican>, (accessed 1 June 2020).
- 38 M. M. Di Paola, in *INFORME AMBIENTAL ANUAL 2013 FARN*, Fundación Ambiental y Recursos Naturales (FARN), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2013, pp. 185–205.
- 39 Proyecto de ley: Régimen de Fomento de la Producción y Consumo de Biocombustibles como Fuente de Energía Renovable. Creación del "Plan Nacional de Biocombustibles - Argentina 2030, <https://www.hcdn.gob.ar/proyectos/proyecto.jsp?exp=2490-D-2019>, (accessed 1 June 2020).
- 40 Por ley, Córdoba impulsa la producción y el consumo de biocombustibles - Legislatura de la Provincia de Córdoba, <https://legislaturacba.gob.ar/por-ley-cordoba-impulsa-la-produccion-y-el-consumo-de-biocombustibles/>, (accessed 11 January 2021).
- 41 Ley de Promoción y Desarrollo para la Producción y Consumo de Biocombustibles y Bioenergía, [http://www.saij.gob.ar/10721-local-cordoba-ley-promocion-desarrollo-para-produccion-consumo-biocombustibles-bioenergia-lpo0010721-2020-11-18/123456789-0abc-defg-127-0100ovorpyel?&o=7&f=Total%7CFecha%7CEstado de Vigencia/Vigente%2C de](http://www.saij.gob.ar/10721-local-cordoba-ley-promocion-desarrollo-para-produccion-consumo-biocombustibles-bioenergia-lpo0010721-2020-11-18/123456789-0abc-defg-127-0100ovorpyel?&o=7&f=Total%7CFecha%7CEstado%20de%20Vigencia/Vigente%2C%20de)

- alcance
 general%7CTema%5B5%2C1%5D%7COrganismo%5B5%2C1%5D%7CAutor%5B5%2C1%5D%7CJuridicci%F3n/Local%7CTribunal%5B5%2C1%5D%7CPublicaci%F3n%5B5%2C1%5D%7CColecci%F3n
 tem%Etica%5B5%2C1%5D%7CTipo de Documento/Legislaci%F3n/Ley&t=29731, (accessed 11 January 2021).
- 42 A. Lugones and E. Terré, Los despachos al exterior de aceites vegetales desde Argentina aumentaron un 26% en 2019, <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/los-8>, (accessed 2 June 2020).
- 43 Observatorio Bioeconomía - Biodiesel, https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/observatorio_bioeconomia/indicadores/06/index.php, (accessed 25 November 2020).
- 44 Registro de Empresas Elaboradoras de Biocombustibles. Res 419/98, <http://www.energia.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3037>, (accessed 25 November 2020).
- 45 Biodiesel: con menor producción que en 2018, este año el consumo domestico argentino superará las exportaciones, <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/biodiesel-con>, (accessed 2 June 2020).
- 46 Datos Energía - Estadísticas de biodiesel y bioetanol, <http://datos.minem.gob.ar/dataset/estadisticas-de-biodiesel-y-bioetanol>, (accessed 2 June 2020).
- 47 Biodiesel: cae la producción pero aumenta el consumo doméstico, <https://www.lacapital.com.ar/agroclave/biodiesel-cae-la-produccion-pero-aumenta-el-consumo-domestico-n2536013.html>, (accessed 2 June 2020).
- 48 Reporte de Precios de Biodiesel, https://glp.se.gob.ar/biocombustible/reporte_precios.php, (accessed 2 June 2020).
- 49 P. B. L. Fregolente, G. M. F. Pinto, M. R. Wolf-Maciel and R. M. I. Filho, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2010, **160**, 1879–1887.
- 50 F. J. Hidalgo and R. Zamora, *Triacylglycerols: Structures and Properties*, Elsevier Ltd., 1st edn., 2015.
- 51 J. Calzada and B. Ferrari, Oportunidades para el aceite de soja argentino: firme consumo doméstico mundial de aceites vegetales apuntala los precios,

- <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal-22>, (accessed 2 June 2020).
- 52 M. Lavagna, P. Lines, S. Viazzi and M. Costanzo, Eds., *EPI: Estadísticas de Producción Industrial - Marzo 2020*, Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC), Buenos Aires, 2020.
- 53 R. Ciani and D'Angelo Lorena, *Consumo de Aceites Vegetales en Argentina*, Buenos Aires, 2017.
- 54 C. Manzoni, El aceite vegetal y su potencial en el país, <https://www.lanacion.com.ar/economia/negocios/el-aceite-vegetal-y-su-potencial-en-el-pais-nid2258152>, (accessed 2 June 2020).
- 55 S. C. Caglieri, in *Fundamentos de Química Orgánica*, ed. S. C. Caglieri, Córdoba, Argentina, First Edit., 2010, pp. 35–56.
- 56 F. A. Carey, in *Química Orgánica*, McGraw-Hill, Sixth edit., 2006, pp. 632–672.
- 57 *Estadísticas de Alcohol Etílico y Metanol*, Mendoza, 2018.
- 58 V. Terzaghi, Récord de producción de metanol en el Complejo Industrial Plaza Huincul, <https://www.rionegro.com.ar/record-de-produccion-de-metanol-en-el-complejo-industrial-plaza-huincul/>, (accessed 2 June 2020).
- 59 S. Soltani, U. Rashid, S. I. Al-Resayes and I. A. Nehdi, in *Clean Energy for Sustainable Development*, eds. M. G. Rasul, A. K. Azad and S. C. Sharma, Academic Press - Elsevier, Queensland, 2017, pp. 487–506.
- 60 F. Chai, F. Cao, F. Zhai, Y. Chen, X. Wang and Z. Su, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 1057–1065.
- 61 M. R. Anuar and A. Z. Abdullah, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **58**, 208–223.
- 62 B. Freedman, E. H. Pryde and T. L. Mounts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61**, 1638–1643.
- 63 A. Casas, C. M. Fernández, M. J. Ramos, Á. Pérez and J. F. Rodríguez, *Fuel*, 2010, **89**, 650–658.
- 64 I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz and N. M. N. Sulaiman, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013, **19**, 14–26.
- 65 M. Hasheminejad, M. Tabatabaei, Y. Mansourpanah, M. K. Far and A. Javani, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 461–468.
- 66 D. Kryszak, M. Trejda, N. Benedyczak and M. Ziolk, *Catal. Today*, 2019, **325**, 11–17.
- 67 H. Wang, Y. Li, F. Yu, Q. Wang, B. Xing, D. Li and R. Li, *Chem. Eng. J.*, 2019,

- 364**, 111–122.
- 68 J. A. Melero, L. F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales and R. Sánchez-Vázquez, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **145**, 197–204.
- 69 J. A. Melero, L. F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales and R. Sánchez-Vázquez, *Catal. Today*, 2012, **195**, 44–53.
- 70 N. A. Tajuddin, A. F. Lee and K. Wilson, in *Handbook of Biofuels Production*, eds. R. Luque, C. S. Ki Lin, K. Wilson and J. Clark, Elsevier, Amsterdam, Second Edi., 2016, pp. 121–164.
- 71 A. K. Endalew, Y. Kiros and R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**, 3787–3809.
- 72 T. M. Albayati and A. M. Doyle, *J. Nanoparticle Res.*, 2015, **17**, 1–10.
- 73 H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou and X. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **390**, 26–34.
- 74 W. Thitsartarn, T. Maneerung and S. Kawi, *Energy*, 2015, **89**, 946–956.
- 75 K. V. Yatish, H. S. Lalithamba, R. Suresh and G. N. Dayananda, *Sustain. Energy Fuels*, 2018, **2**, 1299–1304.
- 76 W. Thitsartarn and S. Kawi, *Green Chem.*, 2011, **13**, 3423.
- 77 S. Yan, C. Dimaggio, S. Mohan, M. Kim, S. O. Salley and K. Y. S. Ng, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 721–736.
- 78 G. O. Ferrero, E. M. Sánchez Faba and G. A. Eimer, *Chem. Eng. J.*, 2018, **348**, 960–965.
- 79 G. J. Hutchings and J. C. Védrine, in *Basic Principles in Applied Catalysis*, ed. M. Baerns, Springer, Berlin, 2004, pp. 215–258.
- 80 J. Hagen, in *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, ed. J. Hagen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, Third Edit., 2015, pp. 211–238.
- 81 J. Hagen, in *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, ed. J. Hagen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, Second Edi., 2006, pp. 99–210.
- 82 D. M. Marinković, M. V. Stanković, A. V. Veličković, J. M. Avramović, M. R. Miladinović, O. O. Stamenković, V. B. Veljković and D. M. Jovanović, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **56**, 1387–1408.
- 83 G. O. Ferrero, M. F. Almeida, M. C. M. Alvim-Ferraz and J. M. Dias, *Energy Convers. Manag.*, 2015, **89**, 665–671.
- 84 J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-Empikul and K. Faungnawakij, *Catal. Commun.*, 2011, **16**, 25–29.

- 85 J. Haber, J. H. Block and B. Delmon, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 1257–1306.
- 86 C. Bock, H. Halvorsen and B. MacDougall, *PEM Fuel Cell Electrocatal. Catal. Layers Fundam. Appl.*, 2008, 447–485.
- 87 P. Munnik, P. E. de Jongh and K. P. de Jong, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6687–6718.
- 88 N. Rahmat, A. Z. Abdullah and A. R. Mohamed, *Am. J. Appl. Sci.*, 2010, **7**, 1579–1586.
- 89 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science (80-.)*, 1998, **279**, 548–552.
- 90 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
- 91 V. Meynen, P. Cool and E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **125**, 170–223.
- 92 M. Zabeti, W. M. A. Wan Daud and M. K. Aroua, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 770–777.
- 93 I. Ambat, V. Srivastava, E. Haapaniemi and M. Sillanpää, *Sustain. Energy Fuels*, 2019, **3**, 2464–2474.
- 94 A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373–2420.
- 95 S. H. Soytaş, O. Oğuz and Y. Z. Menciloğlu, in *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 287–323.
- 96 S. Prasad, V. Kumar, S. Kirubanandam and A. Barhoum, in *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, Elsevier, 2018, pp. 305–340.
- 97 G. H. Sonawane, S. P. Patil and S. H. Sonawane, in *Applications of Nanomaterials*, Elsevier, 2018, pp. 1–22.
- 98 D. Lončarević and Ž. Čupić, in *Industrial Applications of Nanomaterials*, Elsevier, 2019, pp. 91–122.
- 99 C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 579–585.
- 100 S. Khan, R. P. Raj, L. George, G. S. K. Kannangara, A. Milev, U. V. Varadaraju and P. Selvam, *ChemistryOpen*, 2020, **9**, 23–31.
- 101 J. Pérez Pariente, in *Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas*, eds. M. Vallet Regí and A. L. Doadrio Villarejo, Fundación José Casares Gil, Madrid, First Edit., pp. 39–64.

Capítulo 2: Materiales, Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

Resumen

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales involucrados en la síntesis, la caracterización y el uso de los catalizadores mesoporosos estudiados en esta tesis. En primera instancia, se describe la síntesis del soporte SBA-15 por el método “sol-gel” y su posterior modificación mediante impregnación húmeda para conferirle las propiedades básicas buscadas. En segundo lugar, se mencionan las técnicas utilizadas para caracterizar las propiedades texturales y fisicoquímicas de estos materiales. Finalmente, se describe la metodología seguida para llevar a cabo las reacciones de transesterificación así como las técnicas para evaluar la calidad de las materias primas, cuantificar los productos de reacción y para determinar algunos parámetros de calidad claves del biodiesel producido.

1. Síntesis de la matriz mesoporosa SBA-15

En la presente tesis doctoral se sintetizaron materiales mesoporosos de sílice tipo SBA-15 modificados con sodio y cerio como potenciales catalizadores sólidos para la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea alcalina.

La matriz SBA-15 se sintetizó por el método “sol-gel”, según el proceso hidrotérmico descrito por Zhao y col.^{1,2} Se utilizó el copolímero Triblock Pluronic P-123 (Aldrich) de masa molecular promedio 5800 g/mol como agente director de estructura, y tetraetil ortosilicato (TEOS 98% p/p, Aldrich) como fuente de silicio. Una solución 2 M de ácido clorhídrico preparada a partir del ácido concentrado (HCl 36,5-38% p/p, Cicarelli) se empleó para regular el pH del medio. Las relaciones molares de los reactivos fueron: 1TEOS:7,55HCl:0,02Pluronic:41,65H₂O.

El esquema de síntesis se muestra en la Figura 2.1. Inicialmente, el surfactante se disolvió a 40 °C y con agitación vigorosa en una mezcla de agua destilada y HCl. Una vez logrado esto, se adicionó el TEOS, siempre cuidando que no haya una separación de fases.

Los reactivos se agitaron a 40 °C por 20 h. Luego, la mezcla resultante se transfirió a un reactor tipo autoclave de teflón, el cual fue llevado a una estufa a 80 °C por 24 h bajo condiciones estáticas y presión autogenerada. Haciendo uso de un matraz kitasato, un embudo tipo Büchner y papel de filtro 202 (de filtrado medio), la suspensión obtenida se filtró bajo presión reducida, se lavó con agua destilada hasta pH neutro, y finalmente se secó a 60 °C toda la noche en una estufa. El material recuperado fue mortereado y calcinado en mufla (atmósfera estática) a 500 °C por 8 h, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min para eliminar el surfactante sin comprometer la estructura mesoporosa conseguida. El polvo resultante de la calcinación se denominó SBA-15.¹⁻³

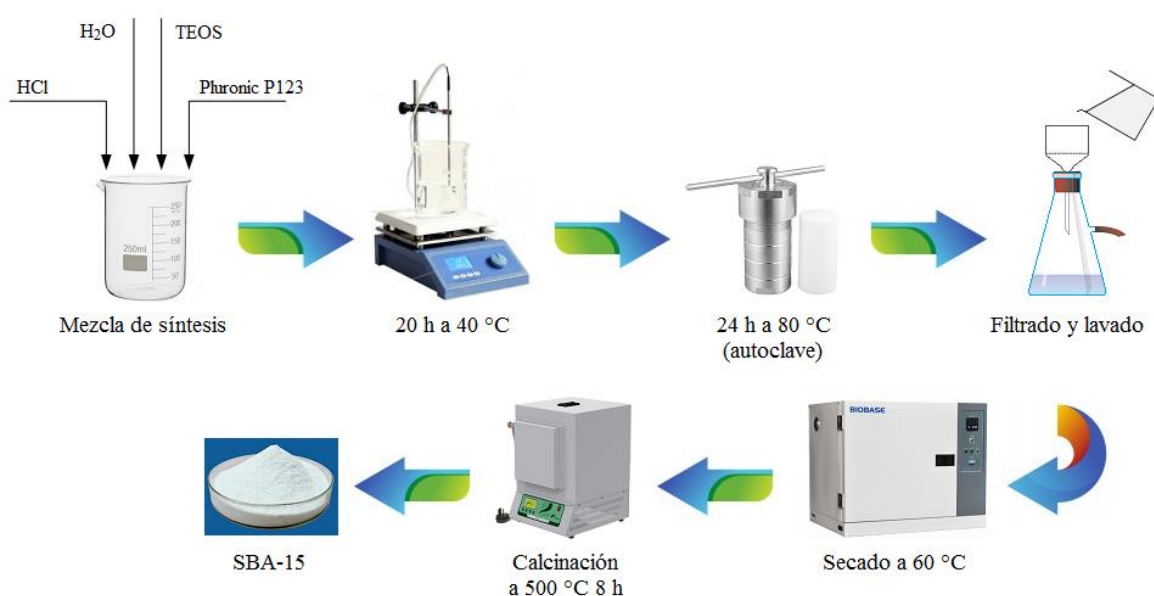


Figura 2.1. Esquema de la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15.

2. Modificación del soporte

Los catalizadores inorgánicos presentados en esta tesis doctoral se prepararon a través del método denominado “impregnación húmeda”. A su vez, el catalizador híbrido (inorgánico-enzimático) mencionado en el Capítulo 6 se obtuvo por inmovilización física.

2.1. Preparación de catalizadores tipo Na/SBA-15

El esquema del proceso de impregnación se muestra en la Figura 2.2. Como fuente del metal se utilizó carbonato de sodio anhidro (Na₂CO₃, grado analítico, Cicarelli). La

cantidad requerida de la sal se disolvió en 37,5 g de agua destilada a temperatura ambiente dentro de un balón de vidrio con boca esmerilada. A continuación, se incorporó el soporte mesoporoso previamente calcinado en una proporción 0,02 g/ml de solución. El balón se llevó a un evaporador rotatorio donde el solvente se evaporó a 60-70 °C, bajo presión reducida y agitación constante (~70 rpm). El material recuperado del balón se mortereó y se secó a 60 °C toda la noche. Finalmente, el sólido se calcinó en mufla a 500 °C por 8 h, con distintas rampas de calentamiento.

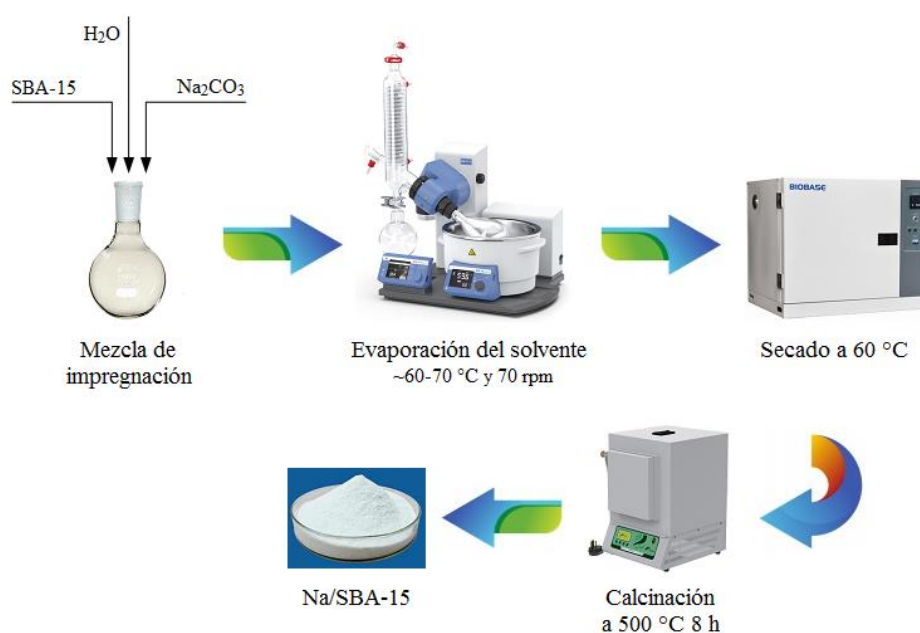


Figura 2.2. Esquema del proceso de impregnación húmeda para la obtención de los catalizadores Na/SBA-15.

2.2. Preparación de catalizadores bimetálicos de Na y Ce

El proceso de impregnación se esquematiza en la Figura 2.3. Como fuentes de los metales se utilizaron nitratos de sodio anhidro y de cerio hexa-hidratado (NaNO_3 , Mallinckrodt y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich; ambos grado analítico). Las cantidades requeridas de las sales de los metales a incorporar se pesaron en vidrios de reloj y se disolvieron en simultáneo dentro de un vaso de precipitado con 10 ml agua destilada a temperatura ambiente. Enseguida se incorporó el soporte silíceo en una proporción 0,08 g/ml de solución. La suspensión se agitó a temperatura ambiente por 6 h. Posteriormente, el solvente se evaporó colocando el vaso en una estufa a 100 °C toda la noche. El material recuperado del vaso se

mortereó y se calcinó en mufla a 550 °C por 5 h, con una rampa de calentamiento de 8 °C/min.

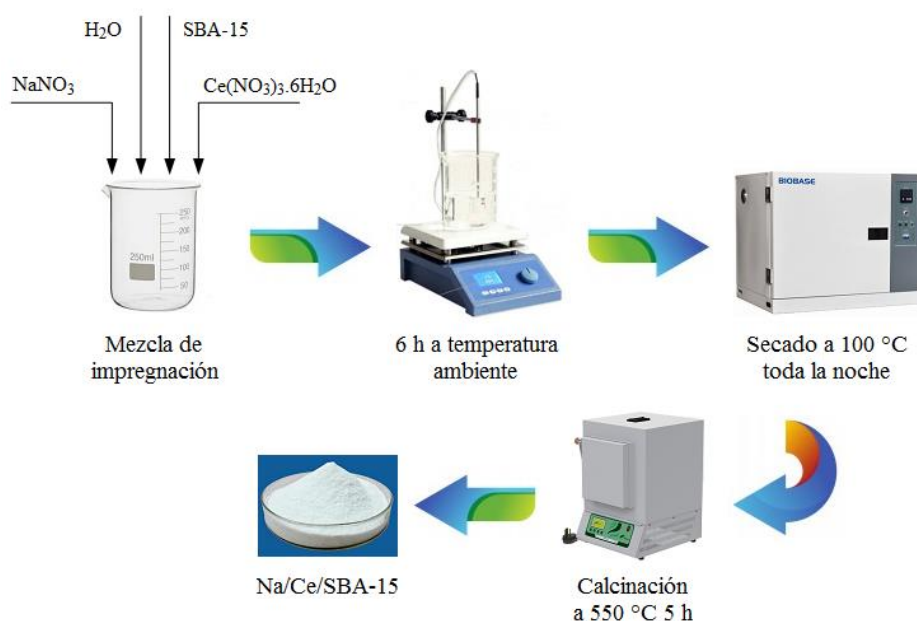


Figura 2.3. Esquema del proceso de impregnación húmeda para la obtención de los catalizadores bimetálicos Na/Ce/SBA-15.

2.3. Preparación de catalizadores híbridos (inorgánicos-enzimáticos) $L_{Pf}/\text{Na}/\text{SBA-15}$

La lipasa de *Pseudomonas fluorescens* (L_{Pf} , actividad específica ≥ 20.000 U/g a 55 °C y pH 8,0) se adquirió de Sigma-Aldrich Co. Esta enzima con alta actividad lipolítica tiene un peso molecular aproximado de 33 kD, un punto isoeléctrico de $pI=4$, es estable en el rango de pH entre $4 < \text{pH} < 10$, y su pH óptimo de actividad está en el rango de $8 < \text{pH} < 10$.⁴

La Figura 2.4 muestra el esquema del proceso de inmovilización física enzimática. Al inicio, se preparó una solución de la lipasa (5 mg/ml) en buffer fosfato 25 mM (pH 8). A continuación, se suspendieron 0,125 g de catalizador tipo Na/SBA-15 (preparado según el apartado 2.1) en 10 ml de la solución. La suspensión se mantuvo en agitación suave a temperatura ambiente durante 24 h. Pasado este tiempo, se centrifugó a 2500 rpm para eliminar el sobrenadante y se lavó dos veces con 10 ml de buffer fosfato 25 mM (pH 8). El material híbrido obtenido de la inmovilización enzimática se secó a temperatura ambiente por 24 h.

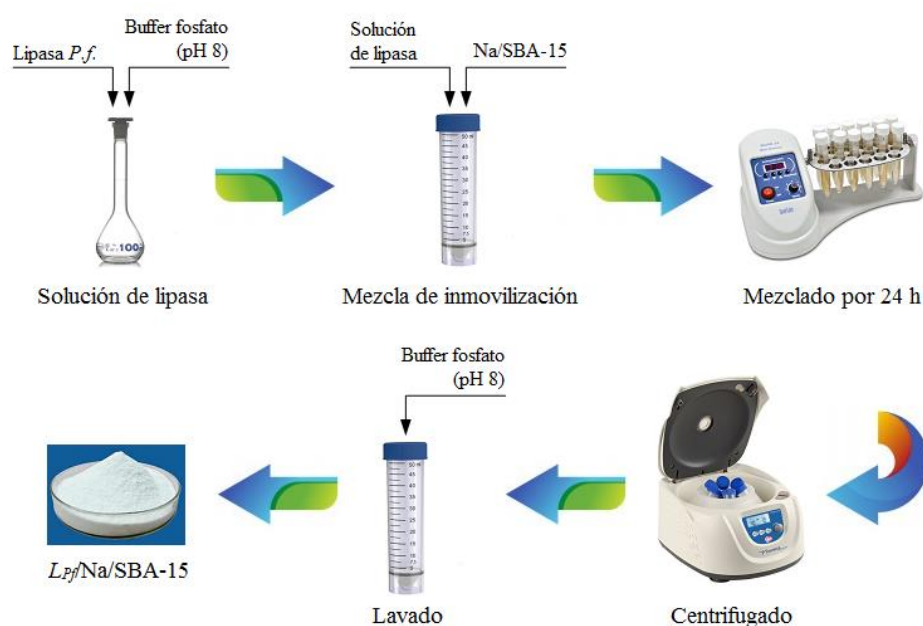


Figura 2.4. Esquema del proceso de inmovilización para la obtención del catalizador $L_{Pf}/Na/SBA-15$.

La determinación del contenido de enzima no inmovilizada se realizó mediante la prueba de Bradford.⁵ El sobrenadante de la primera centrifugación (10 μ l) se mezcló con 200 μ l de agua y 50 μ l de reactivo Bradford (Biorad). Transcurridos 6 min, se determinó la absorbancia de la dilución a una longitud de onda de 595 nm, en un espectrofotómetro UV/visible JASCO V-650. El contenido de proteína se estimó mediante una curva de calibración construida con patrones de concentraciones 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 y 1 mg/ml de albúmina de suero bovino (BSA, 98% p/p, Sigma-Aldrich) como proteína patrón.

3. Técnicas de caracterización de los materiales

En esta sección se presenta una breve descripción de las diferentes técnicas aplicadas a la caracterización de los materiales sintetizados en esta tesis doctoral y las condiciones en las que se llevaron a cabo los análisis. Los fundamentos teóricos de cada técnica se hallan detallados en el Apéndice I.

3.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajo ángulo o SAXS por sus siglas en inglés (*small angle X-ray scattering*) es una técnica bien establecida para investigar las propiedades estructurales de los materiales a nanoescala (partículas de microcristales, sólidos no cristalinos e incluso líquidos). Además, permite obtener datos como el tamaño, la morfología y la distribución de partículas.^{6,7}

La técnica posee una excelente resolución para producir picos de dispersión bien definidos, propiedad que la convierte en un método ideal a la hora de caracterizar materiales mesoporosos como la SBA-15, cuyo arreglo de poros ordenados produce dispersiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos.⁶

Las mediciones se realizaron en un rango de 2θ entre $0,3-11^\circ$, en equipos Xenocs XEUSS 1.0 y 2.0, pertenecientes al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET-UNLP) y al Laboratorio de Cristalografía Aplicada (LCA) de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), respectivamente. Ambos equipos están provistos de un detector Pilatus 100 K y radiación CuK_α ($\lambda=0,154$ nm).

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que brinda información acerca de la estructura de poros de los materiales y de la posible presencia de diferentes fases cristalinas (como óxidos y silicatos) luego de la incorporación de un heteroátomo en el soporte, ya sea por incorporación directa o por algún método post-síntesis.⁸

En el caso particular de los catalizadores sintetizados en esta tesis, el análisis de DRX a alto ángulo permitió identificar las diferentes fases cristalinas presentes tras haber modificado la matriz silíceo por el método de impregnación húmeda. Para la identificación de estas fases se utilizaron los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) del *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

Las mediciones se hicieron en un difractómetro de polvos PANalytical X-Pert Pro con geometría de Bragg-Brentano y radiación CuK_α ($\lambda=0,154$ nm), perteneciente al Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC-CONICET-UNC). El valor del paso durante las medidas fue de $0,5^\circ/\text{min}$ en el intervalo de 2θ de $20-80^\circ$.

3.3. Microscopía de transmisión electrónica acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (TEM/EDX)

La microscopía de transmisión electrónica o TEM por sus siglas en inglés (*transmission electron microscopy*) es una técnica empleada en la caracterización estructural y química de todo tipo de materiales. Proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad y la presencia de defectos. Además, permite identificar fases cristalinas.^{9,10}

Asimismo, la composición elemental de una muestra puede conocerse al aprovechar la emisión de rayos X característicos producidos al bombardear el material con el haz de electrones. Esta técnica se denomina espectroscopia de energía dispersiva de rayos X o EDX por sus siglas en inglés (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*).⁶

Las imágenes de TEM presentadas en esta tesis se tomaron en los laboratorios del SECEGRIN - Unidad de Administración Territorial, en la provincia de Santa Fe. Se utilizó un microscopio JEOL JEM-2100 Plus con emisor de hexaboruro de lantano (LaB_6), un voltaje de aceleración de 200 kV, y equipado con un espectrómetro de energía dispersiva Oxford X-MAX 65 T. Para analizar las distintas imágenes tomadas se empleó el software SightX Viewer.

3.4. Determinación de superficie específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Las propiedades texturales de los sólidos porosos (tamaño de partícula, área específica y porosidad) generalmente se caracterizan mediante el estudio de la adsorción y desorción de diferentes gases inertes a muy bajas temperaturas.

La superficie específica de un sólido poroso se puede determinar en forma indirecta al medir la cantidad de un gas inerte (normalmente nitrógeno, N_2) requerida para formar una capa de espesor monomolecular sobre la superficie del material y a temperaturas criogénicas (77 K). El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es uno de los más empleados para hacer esta determinación.^{6,11}

La superficie específica de los materiales sintetizados en esta tesis se determinó utilizando el método BET por un solo punto, en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 perteneciente al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-

UTN). Los materiales se trataron a 320 °C durante 50 min para eliminar cualquier contaminante antes del análisis propiamente dicho.

3.5. Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La espectroscopia de emisión atómica (*atomic emission spectroscopy*, AES) es un método de análisis químico que utiliza la intensidad de la luz emitida por una llama, un plasma, un arco o chispa eléctricos en una longitud de onda particular para determinar la cantidad de un elemento en una muestra. Dado que la longitud de onda es característica de la línea espectral atómica, esta determina la identidad del elemento, mientras que la intensidad de la luz emitida es proporcional a la cantidad de átomos de dicho elemento.

Dentro de las técnicas de AES, la espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICP-AES) es una de las más utilizadas por su precisión y sensibilidad puesto que permite la determinación de elementos en traza y de manera simultánea.^{12,13}

Puesto que las muestras se deben encontrar en solución para su análisis, los catalizadores sintetizados se disgregaron con ácido nítrico (HNO₃, 65% p/p pro-análisis, Cicarelli) y ácido fluorhídrico (HF, 40% p/p pro-análisis, Cicarelli) en cápsula de platino para obtener las correspondientes soluciones acuosas de cada uno. La masa necesaria de catalizador (estimada según la concentración teórica de metal para obtener una disolución con una concentración aproximada de 10 ppm y estar dentro del límite de detección del equipo) se pesó en una cápsula de platino previamente tarada en una balanza analítica. La cápsula se llevó a una plancha calefactora bajo campana y se le añadieron 0,5 ml de cada ácido concentrado. Enseguida, la solución se llevó a ebullición cuidando que no haya salpicaduras hasta que quedó una gota. La cápsula se lavó varias veces con agua ultra pura y la solución de lavado se trasvasó a un matraz aforado de 50 ml. Tras varios lavados, el volumen del matraz se enrasó con agua ultra pura.

Las medidas se hicieron en un equipo ICP-OPTIMA 2100 DV Perkin Elmer, perteneciente al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET-UNL), en la provincia de Santa Fe.

3.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier permitió estudiar los posibles grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales mesoporosos sintetizados gracias a las diferencias de las masas de los átomos que los constituyen, y de la rigidez de los enlaces simples, dobles y triples involucrados, que hacen que cada grupo absorba frecuencias de radiación características.¹⁴⁻¹⁶

Los espectros de los materiales sintetizados se obtuvieron en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 equipado con un accesorio Smart OMNI-Transmission, perteneciente al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN). Cada medida se hizo con el software Thermo Scientific™ OMNIC™ 9.8, en el rango de 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 50 escaneos por muestra. Las muestras fueron preparadas como pastillas por la técnica convencional con bromuro de potasio (KBr): una punta de espátula del catalizador se mezcló y se mortereó con una cucharadita de KBr. El polvo resultante se colocó en un pastillero entre dos láminas de acetato limpias. El pastillero se llevó a una prensa donde se le aplicó una presión de ~5 toneladas fuerza por pulgada cuadrada (tf/in^2). Como espectro de “fondo” se tomó el obtenido con el accesorio vacío.

3.7. Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO₂-TPD)

Los aniones (tanto de tipo atómico como molecular) y otras especies ricas en electrones ubicadas en las superficies de los sólidos inorgánicos pueden exhibir basicidad de Lewis. Un representante típico es el O^{2-} . La fuerza básica de estos aniones se incrementa al aumentar el radio y disminuir la carga de los cationes. No obstante, las propiedades básicas también dependen de la coordinación de los iones mismos y sus iones circundantes: la fuerza básica aumenta con la disminución de la coordinación del anión.¹⁷

Para el estudio de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores sintetizados en esta tesis se empleó la desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (*CO₂ temperature-programmed desorption*, CO₂-TPD). El principio clave de esta técnica tanto cualitativa como cuantitativa es calentar de forma lineal la muestra en una atmósfera inerte

mientras que la concentración de un gas sonda desorbido (dióxido de carbono) se registra como una función de la temperatura. Luego, la temperatura correspondiente al máximo de un pico es una medida cualitativa de la fuerza básica de dicho sitio en la superficie del material (débil, medio o fuerte); en tanto, el área debajo del pico es una medida de la cantidad de sitios (basicidad) de esa fuerza básica.¹⁸

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo ChemiSorb 2720, en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN). Un esquema del equipo se muestra en la Figura 2.5. El tubo de análisis de cuarzo se llenó con la muestra (la masa se mantuvo fija en 0,05 g para todos los análisis) y se trató a 150 °C durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno (20 ml/min). Luego, la temperatura se ajustó a 100 °C y se introdujo CO₂ (50 ml/min) durante una hora. Después de purgar con He (20 ml/min) durante 45 minutos a 100 °C para eliminar el exceso de CO₂ fisisorbido, la muestra se calentó hasta 950 °C usando una rampa de 10 °C/min. El CO₂ desorbido se midió con un detector de conductividad térmica. Los datos fueron registrados con el software Micromeritics' ChemiSoft TPx.

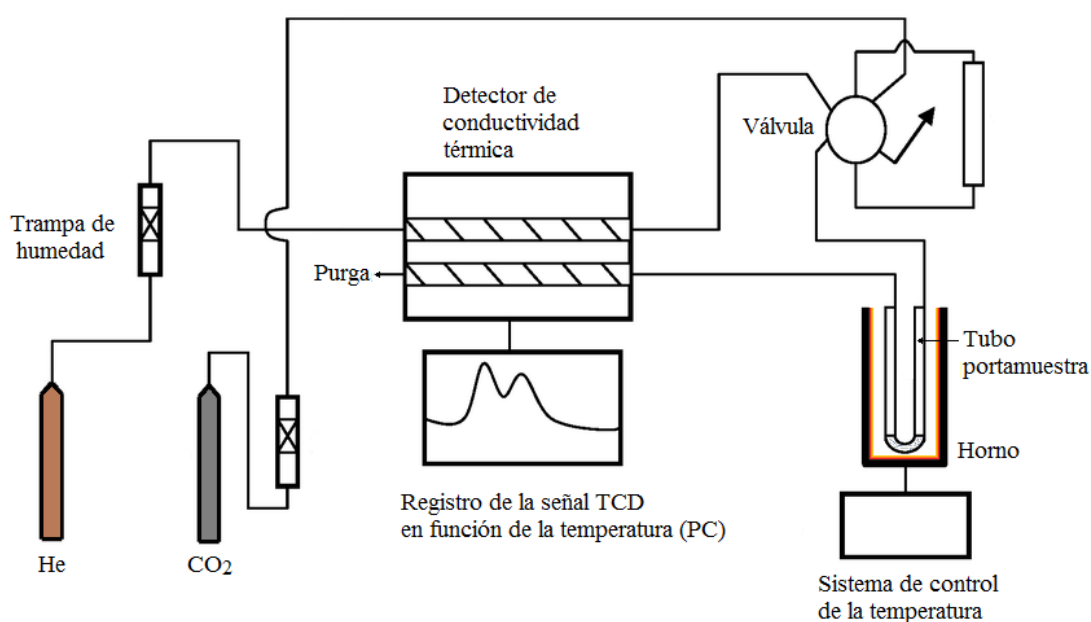


Figura 2.5. Esquema del equipo de desorción a temperatura programada.

Para cuantificar los sitios básicos como mmol de CO₂ desorbido por unidad de masa de catalizador, se realizó una calibración con carbonato de sodio anhidro (PM = 105,99 g/mol). El portamuestras se cargó con una masa conocida de la sal (0,0447 g) y se llevó hasta 950 °C con rampa de 10 °C/min. De acuerdo con la estequiometría de la reacción,

por cada mmol de carbonato de sodio (0,4217 mmol) se produce un mmol de dióxido de carbono ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Luego, el área bajo la curva obtenida (expresada en número de cuentas) es proporcional a los milimoles de anhídrido carbónico generados. A partir de este resultado se obtuvo el siguiente factor de conversión:

$$F_{\text{conversión}} = \frac{\text{mmol } \text{CO}_2}{\text{Área bajo la curva}} = \frac{0,4217 \text{ mmol } \text{CO}_2}{10,84697 \text{ cuentas}} = 3,888 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mmol } \text{CO}_2}{\text{cuentas}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

3.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En la actualidad, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) es la técnica analítica no destructiva de superficies más utilizada. Las razones de su gran popularidad proceden de la combinación excepcional de información composicional y química obtenida (detección de los elementos presentes en un sólido, su estado de oxidación y el tipo de coordinación), su fácil manejo, y la disponibilidad de equipos comerciales.¹⁸

Los espectros XPS de los catalizadores sintetizados en la presente tesis se registraron en dos equipos diferentes. Los primeros espectros correspondientes a los catalizadores Na/SBA-15 se obtuvieron haciendo uso de un equipo SPECS de multitécnica, provisto de una fuente dual de rayos X (Mg/Al) y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en modo de transmisión de analizador fijo (FAT). Este equipo pertenece al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET-UNL). Los espectros correspondientes a los catalizadores Na/Ce/SBA-15 se obtuvieron en un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Fisher Scientific K-Alpha⁺, con una fuente de rayos X de Al, del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX-FaMAF-UNC). En ambos casos, las muestras se sometieron a vacío (10⁻² mbar) durante 10 minutos a 200 °C. Posteriormente, se aplicó un vacío ultra alto durante al menos dos horas antes de analizar. Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y la presión durante la medición fue inferior a 1,10⁻⁹ mbar. Los datos se analizaron empleando el software MultiPak 9.0 y Thermo Advantage 5.9912, respectivamente.

4. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados

4.1. Materias primas

Los aceites refinados de girasol (Cocinero) y de soja (Sojola) se compraron en un supermercado local. El aceite de cocina usado (girasol, Cocinero) se recogió de varias fuentes domésticas. El aceite de *Jatropha hieronymi* fue donado por el Dr. Fracchia del Centro Regional de Investigaciones Científicas y Transferencia Tecnológica de La Rioja (CRILAR-CONICET). El aceite ácido de las pastas de neutralización del proceso de refinado del aceite de soja fue proporcionado por Louis Dreyfus Company (Bahía Blanca, Argentina). Como ácido graso libre de prueba se utilizó ácido palmítico (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$ de pureza).



Figura 2.6. Aceites utilizados como materia prima en el desarrollo de esta tesis.

En todos los ensayos se utilizó metanol absoluto grado HPLC (Sintorgan) como alcohol de cadena corta, excepto en los experimentos con enzimas, en los que se utilizó bioetanol (96% v/v, Porta Hnos.).

4.2. Procedimiento general de las reacciones de transesterificación

Los catalizadores sólidos básicos sintetizados y caracterizados se emplearon en la reacción de transesterificación de distintos sustratos lipídicos con metanol absoluto.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo (*batch*) de vidrio tipo matraz Erlenmeyer de tres bocas (100 ml). Una de las bocas provista de una tapa roscada con septum se utilizó para toma de muestras. La segunda boca se conectó a un condensador

de reflujo refrigerado continuamente con agua fría para evitar pérdidas de alcohol al ambiente por evaporación. La tercera boca fue anulada. El reactor se dispuso en un baño de agua termostático y provisto con agitación magnética (Figura 2.7).

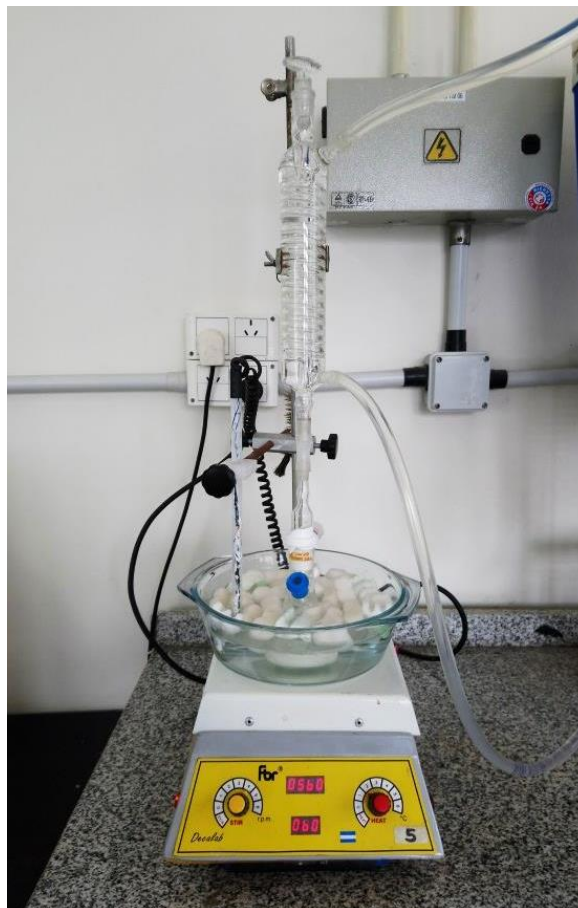


Figura 2.7. Sistema de reacción para la producción de biodiesel.

Por su parte, la Figura 2.8 muestra un esquema simplificado del diagrama de flujo del proceso. Inicialmente, el baño termostático se llevó a la temperatura de trabajo deseada. Una vez alcanzada esta, los reactivos (aceite + alcohol) y el catalizador sólido se introdujeron en el reactor en las cantidades adecuadas, según la carga de catalizador y la relación molar metanol/aceite elegidas (ver procedimientos particulares en los capítulos siguientes). Con el fin de tener un punto de comparación y de que todos los ensayos fueran representativos, se decidió mantener fija la masa de catalizador (0,5 g) para todos los experimentos, variando las masas de aceite y metanol en función de esta. A continuación, el recipiente se sumergió en el baño de agua y se ajustó la agitación magnética a la velocidad deseada, dando inicio a la reacción.

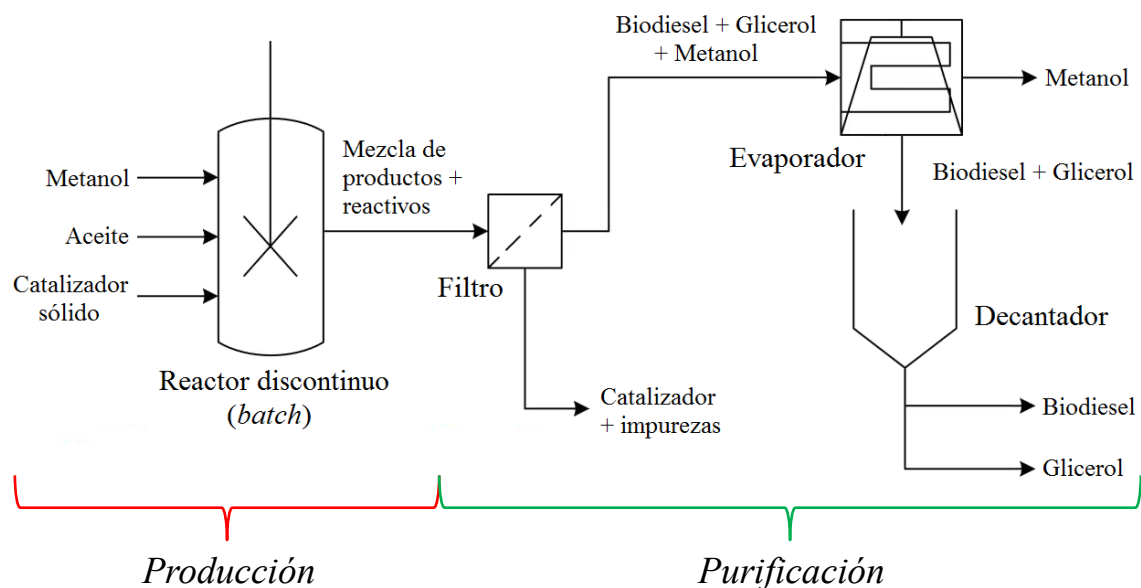


Figura 2.8. Diagrama de flujo del proceso de producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea y en un sistema discontinuo.

Durante los experimentos se tomaron muestras a diferentes tiempos para evaluar el progreso de las reacciones. Las alícuotas se dispusieron en tubos *ependorf* de 1,5 ml, los cuales se centrifugaron a 2500 rpm para separar el catalizador. El exceso de metanol se eliminó por evaporación. Finalmente, los *ependorfs* se llevaron a un freezer (-18 °C) hasta el análisis de sus contenidos.

Acabada la reacción, se procedió a la etapa de purificación del producto. La mezcla resultante se filtró bajo presión reducida haciendo uso de un matraz kitasato, embudo tipo Büchner y papel de filtro 202 (de filtrado medio) para separar el catalizador sólido. La mezcla líquida se trasvasó a un balón con boca esmerilada y se llevó a un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de alcohol sin reaccionar. Finalmente, el producto se dejó reposar en una ampolla de decantación por toda una noche para favorecer la separación de las fases de biodiesel y glicerol. El biodiesel recuperado se guardó en tubos de centrifuga en un freezer (-18 °C) para su posterior análisis.

Para los experimentos de reutilización del catalizador, el sólido recuperado se lavó con ~5 ml de acetona (Biopack, pro-análisis) y se reactivó en mufla antes del siguiente ciclo.

4.3. Cuantificación de la producción de biodiesel por cromatografía líquida de alta performance (HPLC)

La cromatografía líquida de alta performance o HPLC por sus siglas en inglés (*high performance liquid chromatography*) es una de las técnicas más versátiles y ampliamente utilizadas para separar, identificar y cuantificar especies en diversos materiales orgánicos e inorgánicos, como se explica en el apartado II.1 del Apéndice II.

Para la separación y la cuantificación de los productos de la transesterificación se utilizó un cromatógrafo líquido Perkin Elmer Series 200 equipado con un detector UV/visible, una columna Vertex Plus (250 mm × 4,6 mm, 5 μm) Eurospher II 100-5 C18 P, y un loop de inyección de 20 μl.

El método empleado consta de un gradiente de elución de una mezcla 5:4 v/v de 2-propanol y n-hexano (Solvente C) y metanol (Solvente D), los tres grado HPLC (Sintorgan), con un flujo de 1 ml/min. El programa de la bomba es el siguiente: 100% de metanol en 0 min, 50% de metanol y 50% de 2-propanol/n-hexano en 10 min, mantenidos con elución isocrática durante 10 min (Figura 2.9). El tiempo de equilibrio antes de cada corrida fue de 6 min con 100% de metanol. Durante los análisis, la columna se mantuvo a 40 °C y la longitud de onda del detector se fijó en 205 nm.

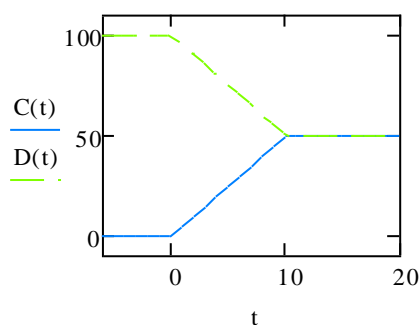


Figura 2.9. Representación gráfica del gradiente de elución durante la corrida cromatográfica. C(t) representa el porcentaje de la mezcla de 2-propanol/n-hexano y D(t) el porcentaje de metanol. El tiempo (t) está en minutos.

La preparación de las muestras se realizó diluyendo 10 μl de cada mezcla de reacción en 4 ml de alcohol isopropílico. Las diluciones se filtraron con un filtro de jeringa de 0,45 μm de poro antes de inyectarse. De esta forma se evita el ingreso de cualquier partícula sólida

suspendida al equipo y un consecuente incremento en la presión de trabajo por obstrucciones en el inyector, los capilares y a la entrada de la columna.

El rendimiento de la reacción de transesterificación se calculó comparando la suma de las áreas de los picos de los componentes del cromatograma. Como se observa en el cromatograma modelo de la Figura 2.10, este método permite separar y cuantificar el biodiesel y los mono-, di- y triglicéridos en simultáneo.¹⁹

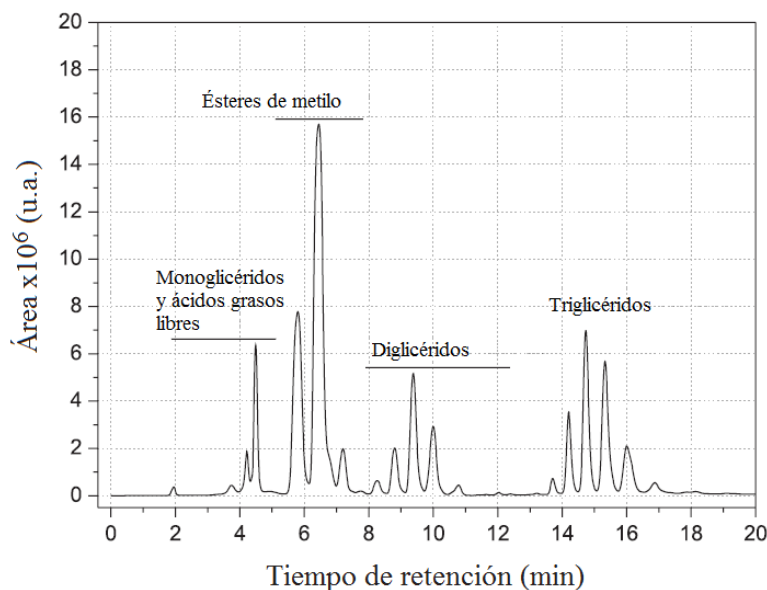


Figura 2.10. Cromatograma modelo obtenido al aplicar el método HPLC descrito. Adaptado de Carvalho y col.¹⁹

Para la calibración, se prepararon cinco patrones mezclando B100 (Figura 2.11) con aceite de girasol en diferentes porcentajes en masa (10, 30, 50, 70 y 90% p/p de FAME). 10 μ l de estas mezclas junto con el biodiesel y el aceite puros se diluyeron en 4 ml de 2-propanol para obtener los puntos de la curva a inyectar en el equipo. Una vez inyectados las diluciones, se procedió a cuantificar las áreas debajo de los picos correspondientes a ésteres metílicos y a triglicéridos. Con los porcentajes en masa reales (calculados con las masas de FAME y aceite pesadas en la balanza) y los porcentajes de área obtenidos de los cromatogramas se procedió a confeccionar las curvas de calibración para biodiesel y triglicéridos mostradas en las Figuras 2.12 y 2.13. Se eligió trabajar en % p/p puesto que el contenido de FAME como parámetro de calidad establecido en los estándares internacionales se mide en dicha unidad.

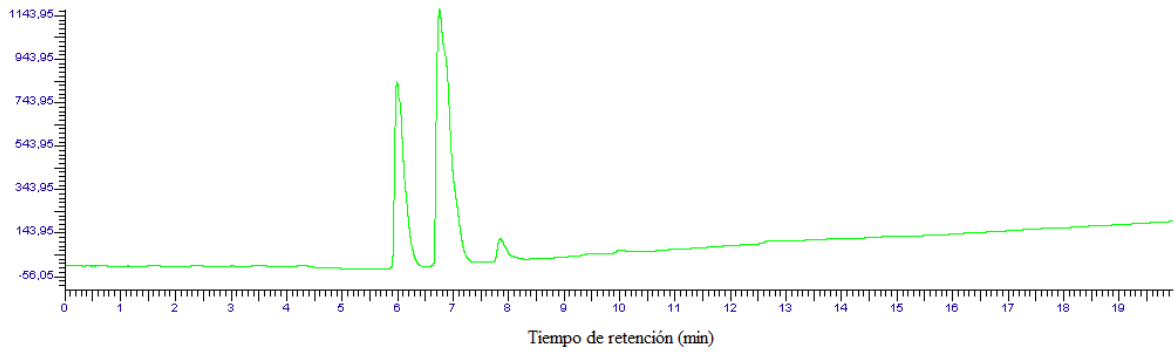


Figura 2.11. Cromatograma del patrón B100 empleado para la calibración.

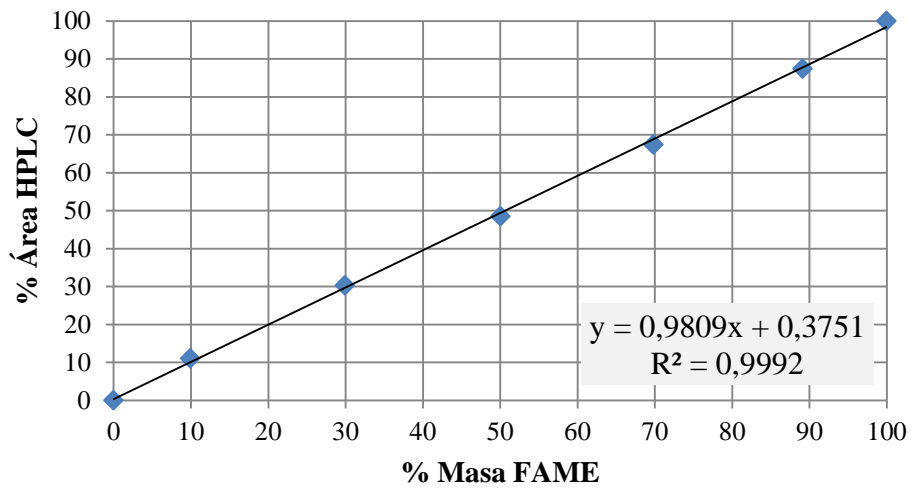


Figura 2.12. Curva de calibración de HPLC para biodiesel (FAME).

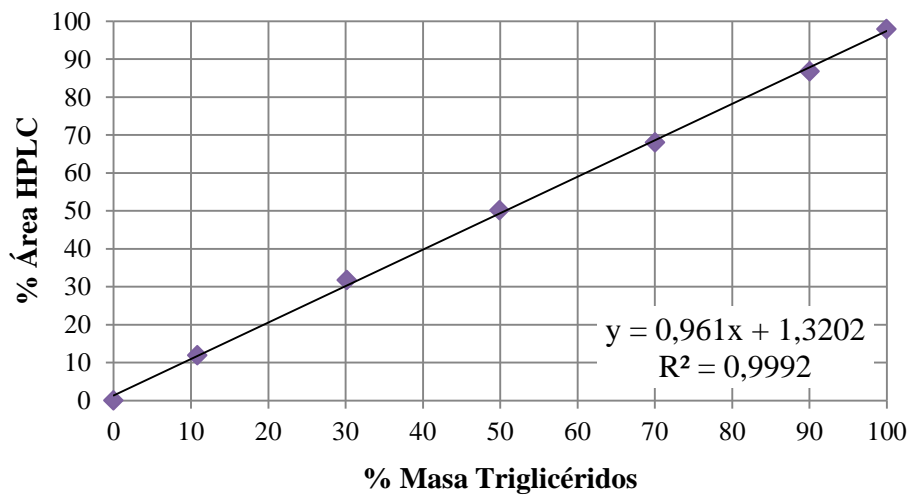


Figura 2.13. Curva de calibración de HPLC para triglicéridos.

4.4. Cuantificación de la producción de biodiesel por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Como se explicó en el apartado I.6 del Apéndice I, la energía procedente de la porción de infrarrojo medio del espectro electromagnético es suficiente para excitar las transiciones vibracionales y rotacionales en las moléculas. Puesto que cada molécula tiene una configuración particular, absorbe determinadas frecuencias y su espectro será característico en la zona de la “huella digital” (1300 a 625 cm^{-1}), donde el patrón de picos muestra la mayor variación de un compuesto a otro y permite diferenciar entre ellos.¹⁴

La espectroscopia FT-IR combinada con el modelado de calibración multivariable de mínimo cuadrado (PLS, *partial least square*) se ha utilizado con gran éxito para el análisis de biodiesel debido a que es un método rápido, económico, confiable, preciso y no destructivo. Como se puede ver en los espectros infrarrojos de rango medio del aceite de girasol y sus ésteres metílicos (Figura 2.14), existen bandas a 1436 cm^{-1} y 1196 cm^{-1} , presentes en el espectro del biodiesel pero no en los espectros del aceite. De igual forma, hay bandas a 1377 cm^{-1} y 1097 cm^{-1} , que están presentes en el espectro del aceite pero ausentes en el del biodiesel. La Tabla 2.1 muestra estas bandas y sus enlaces químicos correspondientes. Mahamuni y col. proponen emplear estas bandas para la cuantificación del biodiesel en las mezclas de reacción, dado que la altura y el área de los picos correspondientes a FAME aumentan a medida que se incrementa su concentración.²⁰

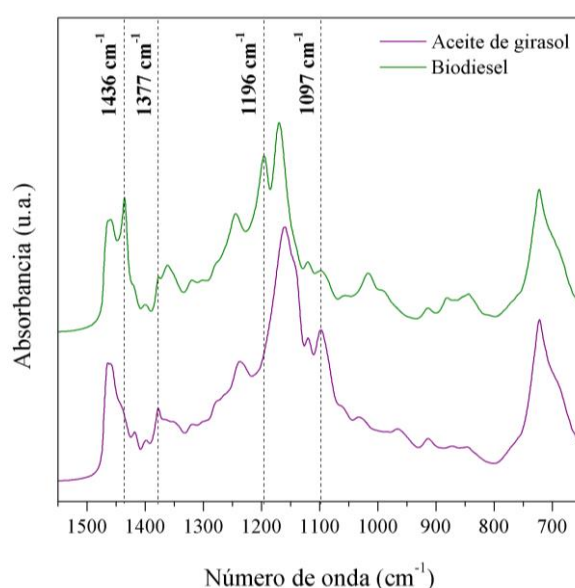


Figura 2.14. Espectros ATR-FT-IR del aceite de girasol y su biodiesel correspondiente.

Tabla 2.1. Bandas características de los espectros del aceite de girasol y del biodiesel utilizadas para la cuantificación.

| Banda (cm ⁻¹) | Enlace asignado | Aceite de girasol | Biodiesel |
|---------------------------|--|-------------------|-----------|
| 1436 | Flexión asimétrica de CH ₃ | Ausente | Presente |
| 1196 | Estiramiento O-CH ₃ | Ausente | Presente |
| 1377 | Grupo O-CH ₂ en el glicerol de mono-, di- y triglicéridos | Presente | Ausente |
| 1097 | Estiramiento axial asimétrico O-CH ₂ -C | Presente | Ausente |

Para tomar el espectro de muestras líquidas es necesario utilizar un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR, *attenuated total reflectance*). El funcionamiento de este accesorio se detalla en el apartado II.2 del Apéndice II.

Al igual que para la calibración en HPLC, se prepararon siete patrones mezclando B100 con aceite de girasol en diferentes porcentajes en masa: 0, 10, 30, 50, 70, 90 y 100% p/p de FAME. Los espectros de los patrones se tomaron en el equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 equipado con un accesorio horizontal Smart ARK™ (ATR). El cristal de seleniuro de zinc (ZnSe) posee un ángulo de reflectancia de 45° y 12 reflexiones. Cada medida se hizo con el software Thermo Scientific™ OMNIC™ 9.8, en el rango de 4000-650 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 50 escaneos por muestra. Los espectros de fondo se obtuvieron usando el accesorio ATR limpio. Asimismo, después de registrar cada espectro, el cristal se enjuagó sucesivamente con 2-propanol antes de la siguiente medida. La curva de calibración se construyó en el software Thermo Scientific™ TQ Analyst™ 9.7, con un modelo PLS. Las Figuras 2.15 y 2.16 muestran las curvas de valores reales vs. valores calculados para el biodiesel y los lípidos, respectivamente.

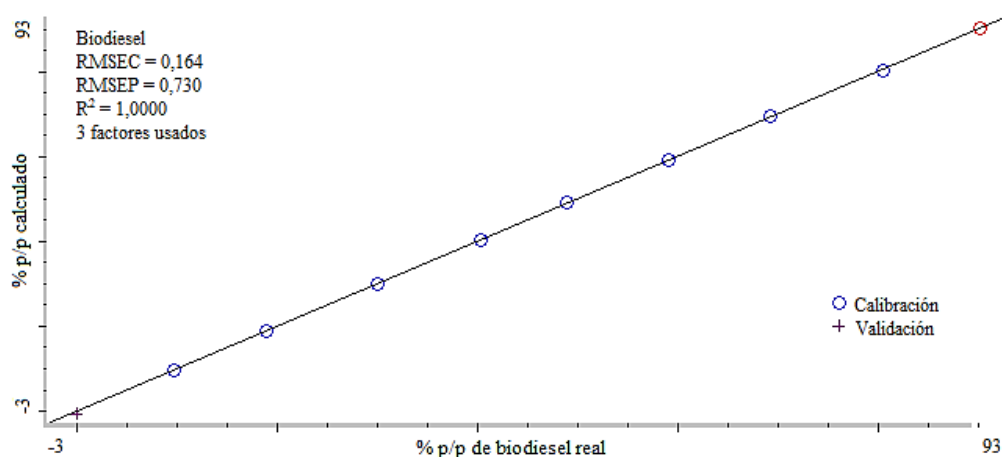


Figura 2.15. Porcentaje en masa de FAME real vs. calculado por el método desarrollado.

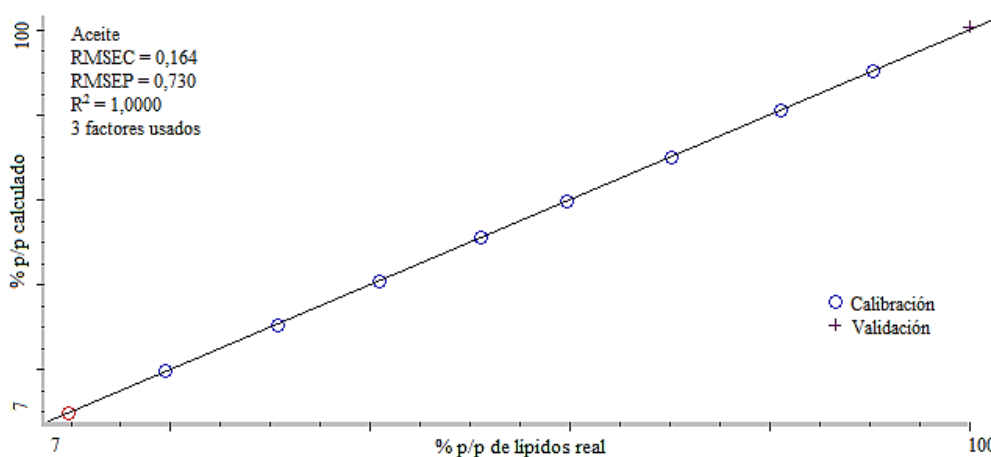


Figura 2.16. Porcentaje en masa de lípidos real vs. calculado por el método desarrollado.

La técnica fue validada por cromatografía líquida de alta performance. De esta forma, fue posible cuantificar FAME con una precisión que varió entre 97,4 y 99,9% para concentraciones superiores a 20% p/p.

5. Caracterización del biodiesel producido y de los aceites utilizados

Lograr el contenido de FAME establecidos por las normas internacionales de calidad no es suficiente para que el biocombustible sea comercializable. Como se mencionó en la Sección 3.1 del Capítulo 1, existen otros parámetros de calidad con los que el biodiesel debe cumplir para ser utilizado satisfactoriamente como combustible diesel automotriz y en aplicaciones de calefacción. Es por eso que, además de la pureza, otros parámetros clave como la densidad, la viscosidad cinemática, el valor ácido y el contenido de humedad del biodiesel producido por la ruta investigada en esta tesis se probaron para verificar que cumplieran con los estándares internacionales. Esta caracterización es relevante cuando existen posibilidades de corrosión, obstrucción de filtro, problemas de inyección del combustible y riesgo durante el almacenamiento y el uso.²¹⁻²³

Los procedimientos descritos a continuación fueron los mismos seguidos para caracterizar las distintas materias primas lipídicas evaluadas en esta tesis.

5.1. Densidad

La densidad del biodiesel, además de considerarse como un parámetro para medir la conversión de la materia prima lipídica en ésteres de metilo, influye en el rendimiento de la inyección del biocombustible en el motor.^{22,24} De acuerdo al estándar EN 14214 (2012), valores de densidad entre 860 y 900 kg/m³ a 15 °C son deseables.

La densidad del biocombustible obtenido de las reacciones de transesterificación con los catalizadores sintetizados en esta tesis se midió a temperatura ambiente por pesada directa, pesando la masa de un volumen determinado de biodiesel. Esto se debió a los pequeños volúmenes de producto de reacción manejados, los que imposibilitaron el empleo de un densímetro.

Para corregir los valores a 15 °C se utilizó la fórmula provista para tal fin en la norma EN 14214 (2012):

$$\delta_{(15)} = \delta_{(T)} + 0,723(T - 15) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde $\delta_{(15)}$ y $\delta_{(T)}$ son la densidad corregida y la medida a la temperatura ambiente T. Se hicieron tres mediciones por muestra y los valores se promediaron.

5.2. Viscosidad cinemática

Otro parámetro que controla el rendimiento de los inyectores del combustible es la viscosidad cinemática. Si bien el biodiesel presenta mayor viscosidad que el diesel obtenido de fuentes fósiles, los glicéridos sin reaccionar pueden aumentar la viscosidad del biocombustible. Es por eso que la viscosidad también es un indicador de la conversión efectiva del aceite en FAME. Por lo tanto, el uso de biocombustibles con valores de viscosidad cinemática altos deriva en la deposición de carbono durante la atomización y reduce la eficiencia de la combustión. Además, los valores de viscosidad permiten predecir el comportamiento del combustible al fluir en las tuberías y en climas fríos. Para que el biodiesel sea satisfactorio según el estándar EN 14214 (2012), su viscosidad cinemática debe estar entre 3,5 y 5 mm²/s.^{22,24,25}

La viscosidad cinemática del biodiesel se midió de acuerdo con la norma ASTM D 445-06. Se empleó un viscosímetro de rutina de vidrio Cannon-Fenske IVA serie 100, el cual se

sumergió en un baño de agua termostatzado a 40 °C (Figura 2.17). Durante los ensayos, se midió el tiempo para que un volumen fijo de líquido fluyera por gravedad a través del capilar del viscosímetro calibrado. La viscosidad cinemática se determinó como el producto del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro. Las medidas se hicieron por triplicado.

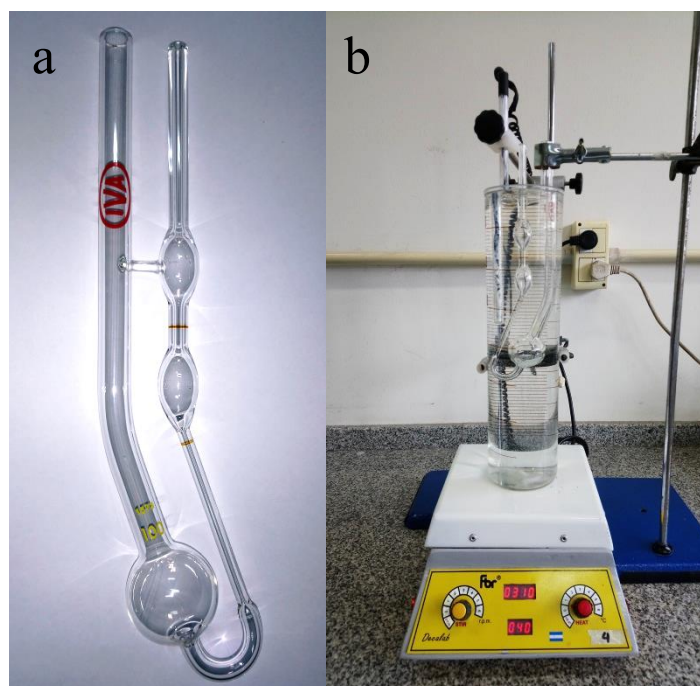


Figura 2.17. Viscosímetro Cannon-Fenske IVA serie 100 (a) y sistema utilizado para medir la viscosidad de las distintas muestras (b).

5.2. Índice de acidez

La estabilidad del biocombustible se ve afectada por la presencia de altos niveles de ácidos grasos libres puesto que promueven la hidrólisis de los ésteres de metilo.

La concentración de los ácidos grasos libres se mide a través del denominado índice de acidez. Este valor representa la masa de hidróxido de potasio (KOH) requerida para neutralizar los ácidos grasos libres en 1 g de muestra. El valor máximo admisible según el estándar EN 14214 (2012) es $0,5 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{biodiesel}}$.^{21,22,24}

El índice de acidez del biodiesel producido se determinó mediante valoración volumétrica de acuerdo con la norma EN 14104 (2003). Se empleó una solución acuosa 0,1 M de hidróxido de potasio (KOH, Biopack) como titulante, alcohol isopropílico (Cicarelli) como disolvente y una solución etanólica 10 g/l de fenolftaleína (Merk) como indicador

del punto final. La solución titulante se cargó en una microbureta de 5 ml y graduada cada 0,02 ml (Figura 2.18). Las medidas se hicieron por duplicado y los resultados se expresan en mg de KOH por g de muestra.



Figura 2.18. Sistema utilizado para determinar el índice de acidez de las distintas muestras.

El índice de acidez se calculó mediante la siguiente ecuación provista en la norma EN 14104 (2003):

$$\text{Índice de acidez} = \frac{PM_{\text{KOH}} \cdot V \cdot c}{m} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde PM_{KOH} es el peso molecular del hidróxido de potasio (g/mol), V y c son el volumen (ml) y la concentración (mol/l) de la solución de KOH utilizada, respectivamente, y m es la masa (g) de la muestra.

5.4. Contenido de humedad

Dado que el exceso de humedad es perjudicial para los motores diesel y también afecta la estabilidad oxidativa del biodiesel (promueve su degradación por hidrólisis), es importante medir el contenido de agua para determinar la vida útil del combustible. Contenidos de humedad superiores a 500 mg/kg en biocombustible se encuentran fuera de lo establecido por el estándar EN 14214 (2012).^{21,22,24}

El contenido de agua del biodiesel sintetizado se midió utilizando la técnica de valoración de Karl Fischer, siguiendo la norma EN ISO 12937 (2003). Se utilizó un Coulómetro Metrohm 899 con electrodo generador con diafragma (Figura 2.19). Los fundamentos de la técnica pueden encontrarse en el apartado II.3 del Apéndice II.



Figura 2.19. Coulómetro Karl Fischer Metrohm 899.

Referencias del Capítulo 2

- 1 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science* (80-.), 1998, **279**, 548–552.
- 2 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
- 3 V. Meynen, P. Cool and E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **125**, 170–223.
- 4 G. O. Ferrero, H. J. Rojas, C. E. Argaraña and G. A. Eimer, *J. Clean. Prod.*, 2016, **139**, 495–503.
- 5 M. M. Bradford, *Anal. Biochem.*, 1976, **72**, 248–254.
- 6 D. Zhao, Y. Wan and W. Zhou, in *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 117–151.
- 7 M. Krumrey, in *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 173–183.
- 8 W. F. Smith and J. Hashemi, in *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill, México D.F., Fourth edi., 2006, pp. 72–123.
- 9 W. F. Smith and J. Hashemi, in *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill, México D.F., Fourth edi., 2006, pp. 124–171.
- 10 J. Haber, J. H. Block and B. Delmon, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 1257–1306.
- 11 R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, 1957, **9**, 143–154.
- 12 O. D. Neikov and N. A. Yefimov, in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, Elsevier, 2019, pp. 3–62.
- 13 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 851–886.
- 14 F. A. Carey, in *Química Orgánica*, McGraw-Hill, Sixth edit., 2006, pp. 528–587.
- 15 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 795–835.
- 16 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 753–793.
- 17 F. C. Jentoft, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, 2013, vol. 7, pp.

- 205–230.
- 18 L. Damjanović and A. Auroux, in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, eds. A. W. Chester and E. G. Derouane, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, pp. 107–167.
 - 19 M. S. Carvalho, M. A. Mendonça, D. M. M. Pinho, I. S. Resck and P. A. Z. Suarez, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012, **23**, 763–769.
 - 20 N. N. Mahamuni and Y. G. Adewuyi, *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 3773–3782.
 - 21 I. Ambat, V. Srivastava, E. Haapaniemi and M. Sillanpää, *Sustain. Energy Fuels*, 2019, **3**, 2464–2474.
 - 22 J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. F. Almeida, *Fuel*, 2008, **87**, 3572–3578.
 - 23 G. Knothe, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83**, 823–833.
 - 24 C. N. Kowthaman and A. M. S. Varadappan, *Int. J. Energy Res.*, 2019, **43**, 3182–3200.
 - 25 C. V. K. de Oliveira, R. F. Santos, J. A. C. Siqueira, R. A. Bariccatti, N. B. G. Lenz, G. S. Cruz, L. K. Tokura and F. F. Klajn, *Ind. Crops Prod.*, 2018, **123**, 192–196.

Capítulo 3: Catalizadores Na/SBA-15: influencia del contenido de metal y de la rampa de calcinación en su actividad

Resumen

En este capítulo se describe la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 y su modificación con sodio por el método de impregnación húmeda. Dado que un punto extremadamente importante en el diseño de catalizadores sólidos soportados es determinar, controlar e incrementar la disponibilidad de sitios activos en la superficie, se estudió la influencia de dos variables de gran importancia: la carga de metal alcalino (X) y la rampa de calentamiento en el proceso de calcinación (Y), obteniendo los catalizadores de la serie Na/SBA-15 (X) RY. Al aplicar diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica, fue posible dilucidar como la combinación de estas variables impacta en la cristalinidad, la dispersión y la fuerza básica de las especies activas. Tras evaluar la actividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto para la producción de biodiesel bajo condiciones de reacción preestablecidas, fue posible correlacionarla con las propiedades inherentes a cada sólido. De esta forma se establecieron las condiciones de síntesis óptimas que dan como resultado un catalizador con buena regularidad estructural y fuerza básica, y que, a la vez, maximizan la producción de FAME (90% p/p).

1. Introducción

En la actualidad, la creciente preocupación que la contaminación ambiental y sus consecuencias (como el calentamiento global debido a la emisión de gases de efecto invernadero) ha despertado en la sociedad está fomentando la aplicación de los principios de la química verde para desarrollar procesos sustentables y mitigar el impacto que la actividad industrial ha producido a nivel global desde sus inicios.¹

En lo que respecta a la producción de biodiesel, la posibilidad de reducir el impacto ambiental que genera el proceso homogéneo ha hecho que las investigaciones se centren no sólo en la necesidad de maximizar las conversiones y los rendimientos, sino también en la búsqueda de nuevas rutas para obtener este biocombustible, con un énfasis particular en

la catálisis heterogénea. Los catalizadores sólidos se consideran una tecnología verde puesto que se pueden separar con facilidad de la mezcla de reacción, minimizando el requisito de etapas de purificación del producto para su comercialización; se regeneran para reutilizarse, se pueden aplicar en procesos continuos y tienen un carácter menos corrosivo, llevando a operaciones más seguras, más económicas y más amigables con el ambiente.²⁻⁷ Es por esto que el desarrollo de catalizadores sólidos comercialmente atractivos, eficientes, robustos y ambientalmente benignos se ha convertido en un desafío progresivo.

Varios materiales han sido informados como catalizadores sólidos para la reacción mencionada, tanto de carácter ácido como básico. Como se mencionó en la Sección 3.4.2.1 del Capítulo 1, los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos son muy estudiados para este propósito debido a sus propiedades básicas.⁷⁻¹⁰ Estos óxidos pueden ser soportados sobre materiales porosos para aumentar su superficie expuesta y, en consecuencia, su actividad al actuar como bases de Lewis.¹¹

El material mesoporoso SBA-15 es uno de los soportes más populares utilizados para preparar catalizadores sólidos porque puede modificarse para conseguir propiedades texturales únicas: su estructura altamente ordenada y su estabilidad hidrotérmica (relacionada con un mayor espesor de pared), su gran superficie específica ($>800 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen y la distribución uniforme de tamaño de poro lo hacen ideal para la dispersión de metales promotores de centros activos.¹² Como resultado, se genera una mayor disponibilidad de los sitios y se favorece una alta transferencia de masa.^{10,13} Del mismo modo, es posible discriminar moléculas de acuerdo con su tamaño y permitir la difusión de ciertos reactivos y productos, aumentando la selectividad.¹⁴⁻¹⁶

Albuquerque y col. soportaron óxido de calcio sobre SBA-15 en distintas concentraciones. El catalizador con un 14% p/p de CaO produjo un rendimiento a biodiesel de 95% en 5 h y a 60 °C, utilizando una relación molar metanol/aceite de girasol de 12:1 y 1% p/p de catalizador.⁷ Por su parte, Sun y col. incorporaron calcio a la estructura de la SBA-15 mediante un proceso de síntesis directa (*one-pot synthesis*). Al utilizar el material con una relación molar Ca/Si de 0,5 en la transesterificación de aceite de girasol con metanol, obtuvieron un rendimiento a biodiesel de 99% a 200 °C y en 8 h, con una carga de catalizador de 5% p/p y una relación molar alcohol/aceite de 27:1.¹⁷ Abdullah y col. sintetizaron un catalizador a base de hidróxido de potasio soportado sobre SBA-15, con una concentración final de K del 20% p/p. Tras hacer una optimización de las condiciones de reacción mediante una superficie de respuesta, obtuvieron un rendimiento a biodiesel de

87,3% tras 5 h a 70 °C, con una relación molar metanol/aceite de palma de 11,6:1 y un 3,91% p/p de catalizador.¹⁸

Como parte de esta tesis doctoral, se buscó soportar sodio en la matriz mesoporosa SBA-15 mediante impregnación húmeda. Este metal alcalino es uno de los más empleados en sistemas catalíticos homogéneos (en forma de hidróxido, aunque también como metóxido) debido a su precio relativamente bajo y su gran fuerza básica que provee velocidades de reacción elevadas. A la hora de sintetizar estos materiales, se investigaron dos variables importantes para obtener catalizadores sólidos eficientes para la producción de biodiesel: el contenido de metal en el soporte y la rampa de calentamiento en la calcinación de los materiales. El contenido de metal es importante porque promueve los sitios activos para la reacción de transesterificación.^{7,19} Por su parte, la variación de la velocidad de calentamiento de la calcinación también puede afectar las especies activas formadas (su fuerza básica y su dispersión), el tiempo de activación del catalizador en la mufla y la energía consumida en este proceso.

Con el fin de alcanzar la mayor conversión a biodiesel en un tiempo adecuado y en condiciones de reacción moderadas, se sintetizó la familia de catalizadores denominada Na/SBA-15, combinando diferentes cargas de metal (3-15% p/p) con diferentes velocidades de calentamiento en la calcinación (2-15 °C/min). La actividad de los sólidos preparados se evaluó en la transesterificación del aceite de girasol con metanol absoluto.

2. Síntesis de los catalizadores Na/SBA-15 (X) RY

La matriz mesoporosa SBA-15 se sintetizó de acuerdo a la metodología detallada en la Sección 1 del Capítulo 2. Posteriormente, se la modificó mediante impregnación húmeda para obtener catalizadores con una carga nominal de 3, 5, 10 y 15% p/p de Na (Sección 2.1, Capítulo 2). Los sólidos impregnados se calcinaron en mufla a 500 °C por 8 h, con rampas de calentamiento de 2, 5, 8 y 15 °C/min.

De la combinación de los cuatro contenidos de sodio y las cuatro rampas de calentamiento consideradas resultaron un total de dieciséis catalizadores diferentes. Estos materiales se denominaron Na/SBA-15 (X) RY, donde X es el porcentaje en masa teórico de sodio respecto a la masa del catalizador calcinado, e Y es la rampa de calentamiento en la calcinación.

3. Caracterización de los materiales sintetizados

La técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo se empleó para corroborar el ordenamiento de poros del soporte sintetizado. El patrón de SAXS resultante (Figura 3.1) exhibe tres picos bien resueltos, indexados a la difracción de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), típicos de una disposición hexagonal en 2D de mesoporos ($p6mm$).^{15,20} El área específica arrojada por el método BET fue de 811 m²/g.

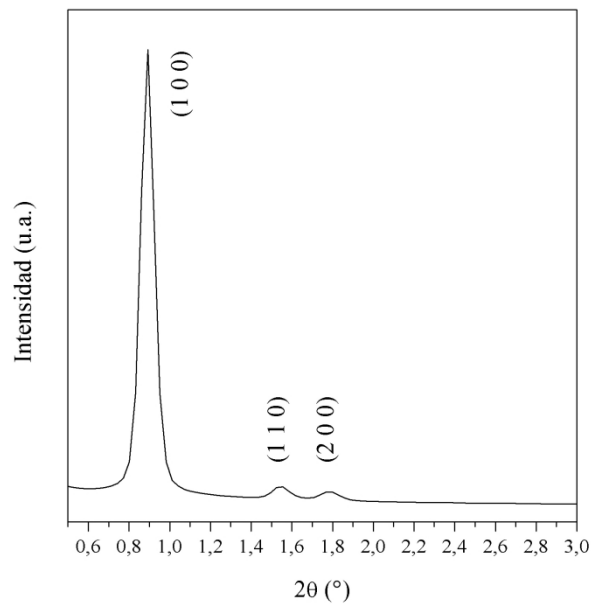


Figura 3.1. Patrón de dispersión de rayos X a bajo ángulo del soporte SBA-15.

Para continuar estudiando la nanoestructura de la matriz se utilizó la microscopía de transmisión electrónica. Como se puede ver en la Figura 3.2-a, la SBA-15 muestra la disposición hexagonal de poros típica (similar a un panal de abeja) y el arreglo de canales paralelos (Figura 3.2-b) de acuerdo con su patrón de SAXS. El diámetro de poro y el espesor de pared estimados a partir de las imágenes fueron de aproximadamente 5 y 4 nm, respectivamente.

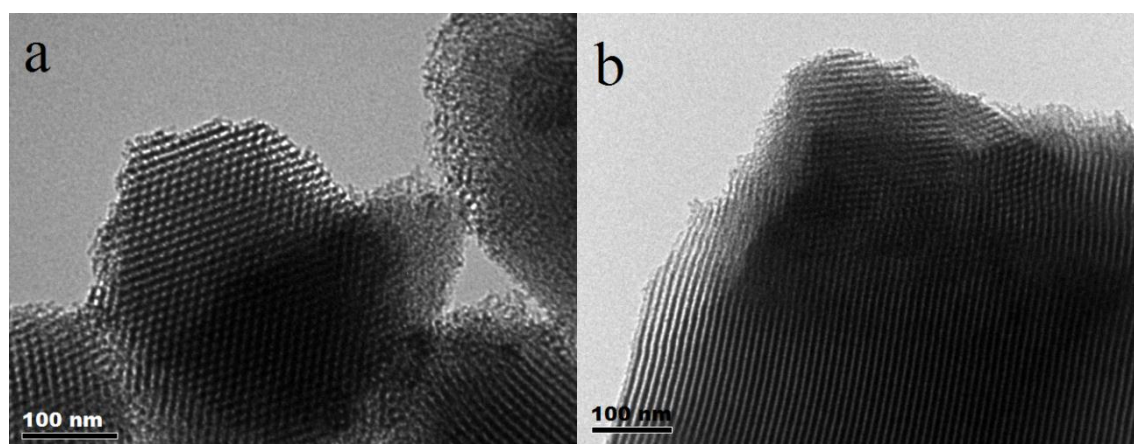


Figura 3.2. Imágenes TEM del soporte mesoporoso SBA-15.

La Tabla 3.1 expone el contenido de sodio real y la superficie específica de los catalizadores sintetizados. Se utilizó un patrón de colores para distinguir a simple vista las áreas altas (verdes) de las bajas (rojas). Para una rampa dada (por ejemplo, 8 °C/min), la superficie específica de la SBA-15 disminuye con el incremento del contenido de Na, posiblemente debido al llenado o bloqueo de algunos mesoporos por las especies alcalinas presentes y, quizá, a una pérdida de regularidad estructural.²¹ Este efecto también fue señalado por Chen y col. quienes al impregnar SBA-15 con un 5% p/p de NaOH observaron un decrecimiento del área específica de la matriz silícea en un 86% (de 817,89 a 114,89 m²/g).²² Luego, si se analiza un mismo contenido metálico, se observa un incremento del área específica cuando la rampa de calentamiento aumenta de 2 a 8 °C/min. Con esta última, se obtuvieron los sólidos con las superficies específicas más altas. Sin embargo, cuando la velocidad de calentamiento cambia de 8 a 15 °C/min, ocurre una disminución marcada en el área específica, hecho que indicaría una pérdida de la estructura ordenada de poros en la matriz. Esto se hace más evidente para los contenidos metálicos más altos. En este sentido, el catalizador Na/SBA-15 (15) R15 muestra la mayor disminución en el ordenamiento estructural, probablemente como resultado de la contribución de ambos factores: el alto contenido de metal y la alta velocidad de calentamiento en la calcinación.

Tabla 3.1. Contenido metálico real y superficie específica de los materiales modificados con sodio y calcinados con las distintas rampas de calentamiento.

| Material | Contenido de Na* (% p/p) | Superficie específica (m ² /g) | | | |
|----------------|-----------------------------|--|----------|----------|-----------|
| | | 2 °C/min | 5 °C/min | 8 °C/min | 15 °C/min |
| Na/SBA-15 (3) | 3,2 | 209 | 279 | 314 | 205 |
| Na/SBA-15 (5) | 4,4 | 141 | 247 | 271 | 97 |
| Na/SBA-15 (10) | 10,3 | 109 | 207 | 261 | 52 |
| Na/SBA-15 (15) | 12,4 | 48 | 189 | 207 | 37 |

*Contenido real determinado por ICP-AES.

El efecto de la carga de Na en el ordenamiento estructural de los materiales calcinados con una rampa de 8 °C/min pudo inferirse mediante el análisis de dispersión de rayos X a bajo ángulo. Se optó por esta serie puesto que presentó los mejores valores de área para todos los contenidos de sodio. Como se observa en la Figura 3.3, después de la incorporación del metal alcalino, la disposición periódica del soporte permanece; sin embargo, a medida que la carga de metal aumenta, la intensidad de los picos disminuye, dando cuenta de un bloqueo parcial de los mesoporos o una pérdida relativa de la estructura ordenada. La permanencia del arreglo hexagonal de poros para los catalizadores Na/SBA-15 (5) R8 y Na/SBA-15 (10) R8 fue confirmada mediante las imágenes TEM correspondientes (Figura 3.4). Las zonas más oscuras en las imágenes de TEM representan las fases electrónicamente más densas; en consecuencia, el óxido del metal se considera presente cuando se observa un contraste en las imágenes. De este modo, las regiones de alto contraste sobre más de un poro podrían ser atribuidas a la presencia de los óxidos de sodio segregado en la superficie externa del silicato mesoporoso.²³ De igual modo, la presencia de zonas de mayor densidad electrónica dentro de los mesoporos como se observa en la Figura 3.4-b y d reafirma el llenado de los mismos con especies metálicas y el descenso del área específica ya mencionado.

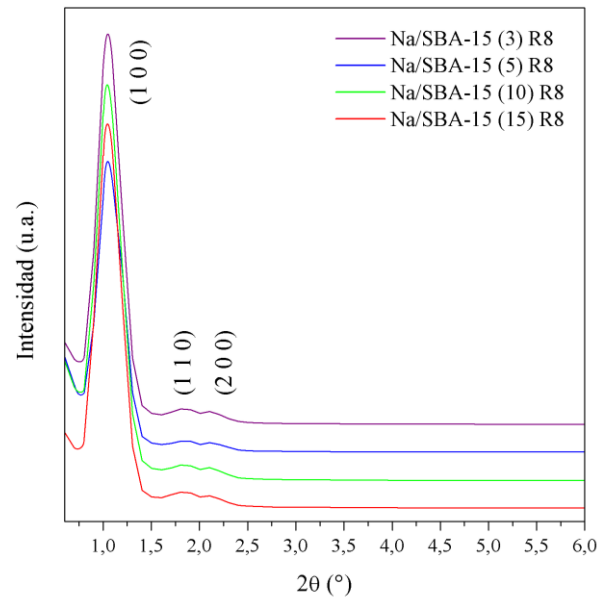


Figura 3.3. Patrones de dispersión de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores con diferentes cargas de Na y calcinado utilizando una rampa de calentamiento de $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

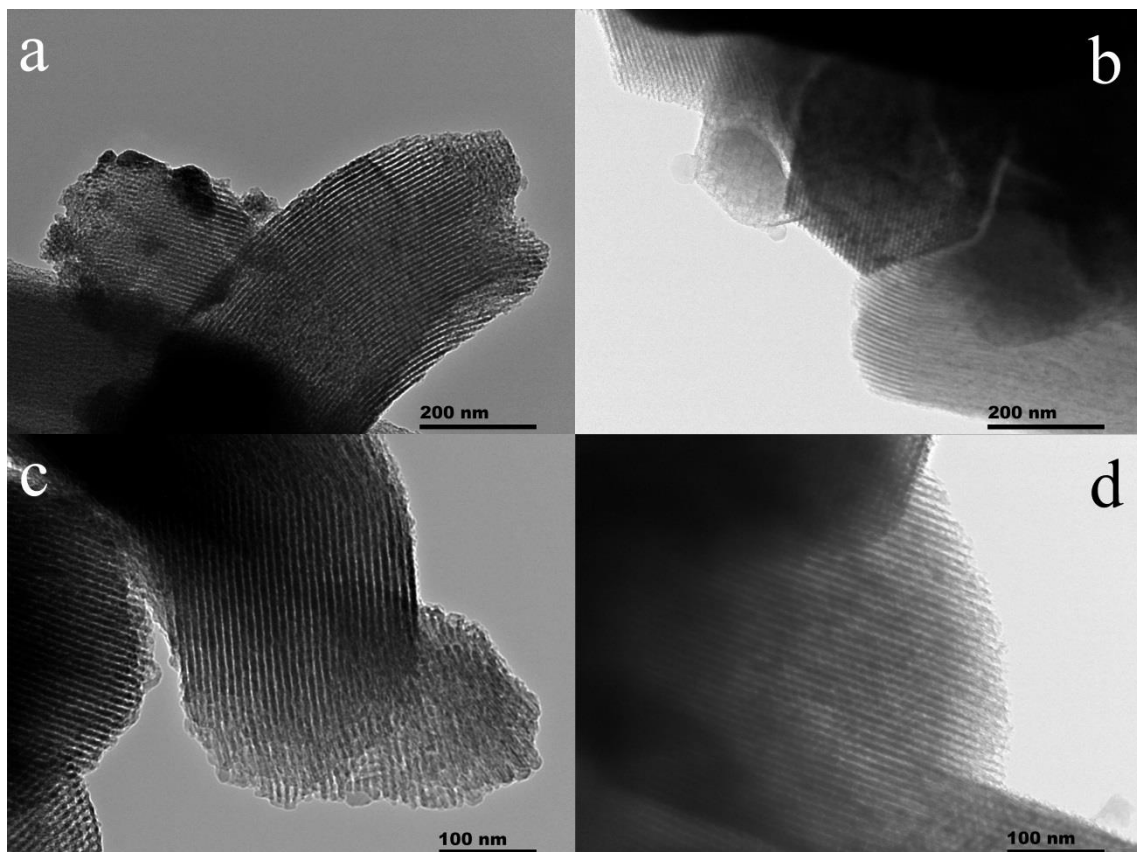


Figura 3.4. Imágenes TEM de los catalizadores (a y b) Na/SBA-15 (5) R8 y (c y d) Na/SBA-15 (10) R8.

Continuando con el estudio, la Figura 3.5 muestra los patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los materiales modificados con Na y calcinados con una rampa de 8 °C/min, junto con el de la SBA-15 pura. Todos los patrones exhiben el pico típico de la sílice amorfa alrededor de los 22°, además de los picos característicos atribuidos a las distintas especies básicas ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 32\text{SiO}_2$) y súper básicas (Na_2O , Na_2O_2) de sodio soportadas en la matriz silícea, que aparecen y crecen para las muestras con mayor carga de metal.²⁴⁻²⁶ Estos picos casi no se distinguen en los difractogramas correspondientes a los catalizadores Na/SBA-15 (3) R8 y Na/SBA-15 (5) R8, hecho que indica que las especies de sodio son amorfas o *clusters* demasiado pequeños para ser detectados por esta técnica, y que pueden estar finamente dispersas en el soporte de sílice.^{24,27} Los catalizadores con mayores contenidos de sodio presentan picos de mayor intensidad, dando cuenta de la presencia de especies de óxidos y silicatos de sodio como fases cristalinas. Por lo tanto, cuando aumenta la carga de Na, las especies metálicas tienden a aglomerarse para formar tales fases cristalinas ordenadas, lo que podría provocar la disminución marcada de la superficie catalítica expuesta vista en la Tabla 3.1.

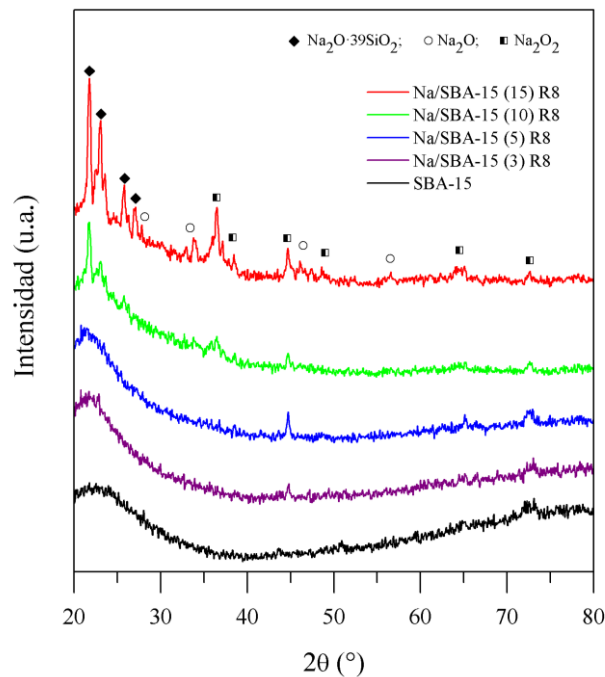


Figura 3.5. Patrones de difracción de rayos X a alto ángulo del soporte mesoporoso SBA-15 y de los catalizadores con diferentes cargas de Na calcinados utilizando una rampa de calentamiento de 8 °C/min.

Para analizar el efecto de la rampa de calentamiento para un mismo contenido de sodio, se tomó como ejemplo la serie Na/SBA-15 (10). En la Figura 3.6 se puede ver que el patrón de difracción de rayos X a alto ángulo obtenido con la rampa más baja (2 °C/min) muestra picos bien definidos, característicos de fases cristalinas con partículas grandes. Esto se condice con su superficie específica baja (109 m²/g). Luego, a medida que la velocidad de calentamiento aumenta hasta 8 °C/min, la intensidad de estos picos disminuye, evidenciando una mejor dispersión de las especies de sodio sobre el soporte. La rampa de calentamiento más alta (15 °C/min) conduce a un material cuyo patrón de DRX puede llevar a pensar que las especies de sodio son pequeñas y están altamente dispersas puesto que no se pueden asignar picos correspondientes a fases cristalinas; sin embargo, su área específica más baja (52 m²/g) en comparación con la de los otros materiales de la misma serie (ver Tabla 3.1) permite inferir un deterioro del ordenamiento estructural de la matriz mesoporosa. Por lo tanto, la velocidad de calentamiento durante el proceso de calcinación parece impactar significativamente en la cristalinidad de las especies de sodio formadas en la superficie del soporte, así como en la estructura mesoporosa del mismo.

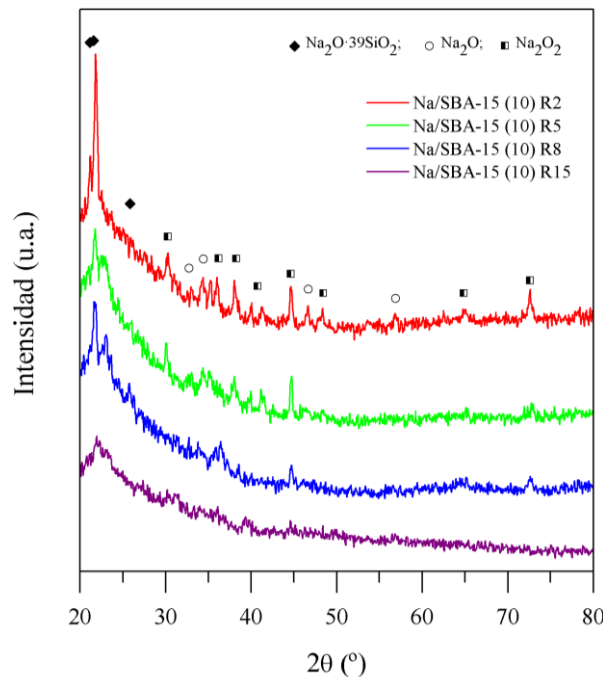


Figura 3.6. Patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los catalizadores con 10% p/p de Na calcinados con diferentes rampas de calentamiento.

De acuerdo con Lin Bing y col., la presencia de fases cristalinas correspondientes a óxidos y silicatos agregados (favorecidos por las bajas rampas de calentamiento) da como

resultado una interacción débil de estas con la sílice mesoporosa. Mientras tanto, la ausencia de fases cristalinas segregadas (favorecida por las altas velocidades de calentamiento) da cuenta de una mejor dispersión de las especies metálicas y una fuerte interacción con el soporte.²⁸

Para caracterizar las distintas interacciones químicas presentes en estos materiales se empleó la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier. La Figura 3.7 muestra los espectros FT-IR de la SBA-15 pura y de los catalizadores con diferentes contenidos de metal y calcinados con una rampa de 8 °C/min. A 3750 cm⁻¹ debería aparecer en todos los espectros una banda atribuida a las vibraciones de estiramiento de los silanoles, debido a la presencia de grupos OH superficiales con fuertes interacciones de unión puente hidrógeno.²⁹ No obstante, como mencionan Lin Bing y col., esta banda puede hallarse enmascarada por la influencia del agua adsorbida (debido al carácter hidrófilo del material) que exhibe una banda ancha a 3440 cm⁻¹ junto con otra banda a 1630 cm⁻¹.³⁰⁻³² Sin embargo, la banda a 960 cm⁻¹ se puede atribuir a la flexión de Si-OH, y la misma pierde definición cuando el material es cargado con Na, posiblemente debido a la mayor interacción del metal con la superficie de soporte. El ensanchamiento hacia el rojo del espectro electromagnético de la banda a 1100 cm⁻¹, asignada a la vibración del enlace Si-O, también podría evidenciar esta interacción metal-silicio a medida que aumenta la carga de sodio.^{17,33,34} Las bandas alrededor de los 800 y 460 cm⁻¹ corresponden al estiramiento y flexión simétrica Si-O-Si, respectivamente.^{35,36} En último lugar, para las cargas de metal más elevadas, una banda atribuida a la vibración de estiramiento simétrico del anión carbonato (CO₃²⁻) mono y bidentado aparece a 1457 cm⁻¹.^{7,17} De acuerdo a la bibliografía, la presencia de carbonatos puede deberse a la interacción del CO₂ atmosférico con las especies básicas y súper básicas durante la preparación de las muestras para el análisis. El aumento de la intensidad de la banda del CO₃²⁻ cuando aumenta la carga de Na podría estar indicando un incremento gradual de la fuerza básica de los sólidos.^{17,37} Por otra parte, no se observan diferencias relevantes en los espectros al modificar la rampa de calentamiento en la calcinación para los materiales cargados con 10% p/p de Na (Figura 3.8). Como se puede ver, la banda asignada a la presencia de carbonatos mono y bidentado (1457 cm⁻¹) está presente para todas las velocidades de calentamiento, lo que podría evidenciar una elevada fuerza básica de los materiales dada por la carga del metal.^{7,17} Asimismo, la banda a 960 cm⁻¹ aparece menos definida respecto a la SBA-15 para todas las rampas de calentamiento estudiadas, demostrando la existencia de una interacción metal-silanol.

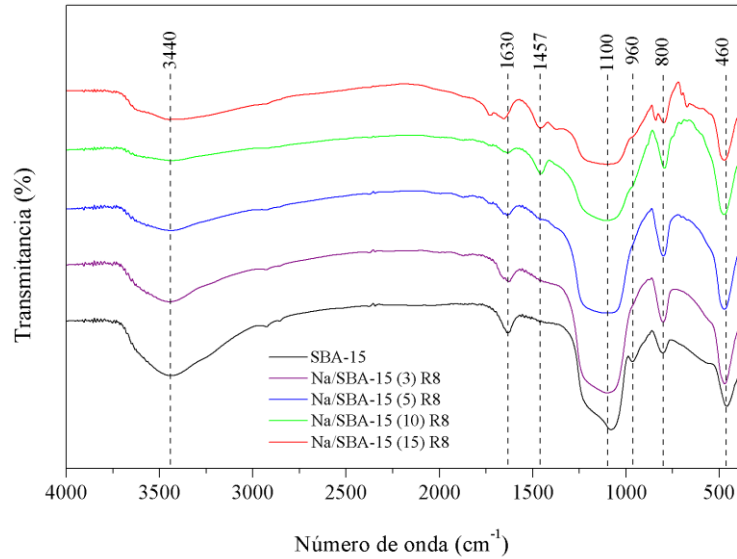


Figura 3.7. Espectros FT-IR del soporte mesoporoso SBA-15 y de los catalizadores con diferentes cargas de Na calcinados utilizando una rampa de calentamiento de 8 °C/min.

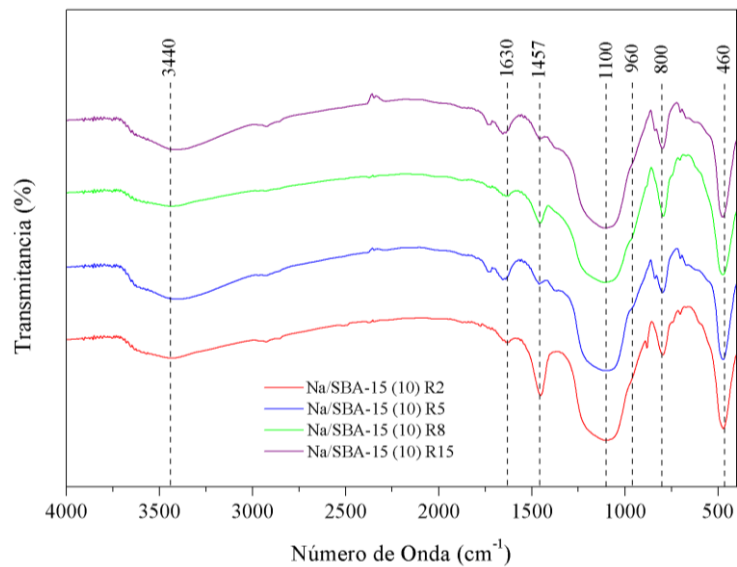


Figura 3.8. Espectros FT-IR de los catalizadores con 10% p/p de Na calcinados con diferentes rampas de calentamiento.

Para evaluar las propiedades básicas de los materiales sintetizados, se utilizó la técnica de desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO₂-TPD). En los perfiles se pueden definir tres regiones según el tipo de sitios presentes en el material. La primera región (hasta 250 °C) corresponde a sitios de baja fuerza básica. Todos los catalizadores presentan una banda en esta región que corresponde a la interacción del CO₂ con los grupos OH⁻ básicos de la sílice. La segunda banda (250-600 °C) se atribuye a la interacción

de la molécula sonda con sitios de fuerza básica media asociados a especies de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 39\text{SiO}_2$). Finalmente, las bandas que aparecen desde los 600 °C en adelante evidencian la existencia de sitios básicos fuertes, que serían promovidos por especies de óxido de sodio (Na_2O y Na_2O_2 consideradas como súper bases) en la superficie del catalizador. Tanto la fuerza básica media como la fuerte están asociadas a sitios O^{2-} .^{17,28}

La Figura 3.9 muestra los perfiles de TPD de las muestras con diferentes cargas de sodio calcinadas con una rampa de 8 °C/min, mientras que la Tabla 3.2 resume los porcentajes de sitios débiles, medios y fuertes calculados a partir de la integración de las bandas de TPD y la basicidad total medida como mmol de CO_2 desorbido por gramo de catalizador. El sólido Na/SBA-15 (3) R8 sólo muestra bandas en las regiones baja y media, indicando que el material tiene una fuerza básica en su mayoría débil. Cuando el contenido de sodio aumenta, aparece la banda correspondiente a sitios básicos fuertes, que serían generados a partir de la presencia de óxidos de sodio finamente dispersos.¹¹ Al aumentar el contenido de Na de 5 a 10% p/p, esta banda se vuelve más intensa y su máximo se desplaza hacia temperaturas más altas, a pesar del hecho de que la superficie específica del sólido Na/SBA-15 (10) R8 disminuye.⁷ Luego, aumentar la carga teórica de Na de 10 a 15% p/p no conduce a un incremento en la cantidad porcentual de sitios fuertes; de hecho, el porcentaje de estos sitios decrece de 27,02 a 8,08% (Tabla 3.2). Asimismo, el perfil TPD del catalizador Na/SBA-15 (15) R8 muestra una banda entre 400 y 600 °C que podría asignarse a una fuerza básica media causada por la presencia de óxidos y silicatos de mayor tamaño ya observados en el patrón de DRX de esta muestra (Figura 3.5).

Tabla 3.2. Porcentajes de sitios básicos débiles, medios y fuertes, y basicidad total de los catalizadores con diferentes cargas de Na calcinados utilizando una rampa de calentamiento de 8 °C/min.

| Material | % de sitios básicos* | | | Basicidad total (mmol CO_2 /g _{catalizador}) |
|-------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|--|
| | Débiles ~100-250 °C | Medios ~250-600 °C | Fuertes ~600-900 °C | |
| Na/SBA-15 (3) R8 | 64,66 | 35,34 | 0,00 | 0,41 |
| Na/SBA-15 (5) R8 | 64,22 | 24,78 | 11,00 | 0,52 |
| Na/SBA-15 (10) R8 | 37,54 | 35,44 | 27,02 | 0,60 |
| Na/SBA-15 (15) R8 | 25,52 | 66,40 | 8,08 | 0,76 |

*Porcentajes de las áreas integradas de las bandas TPD.

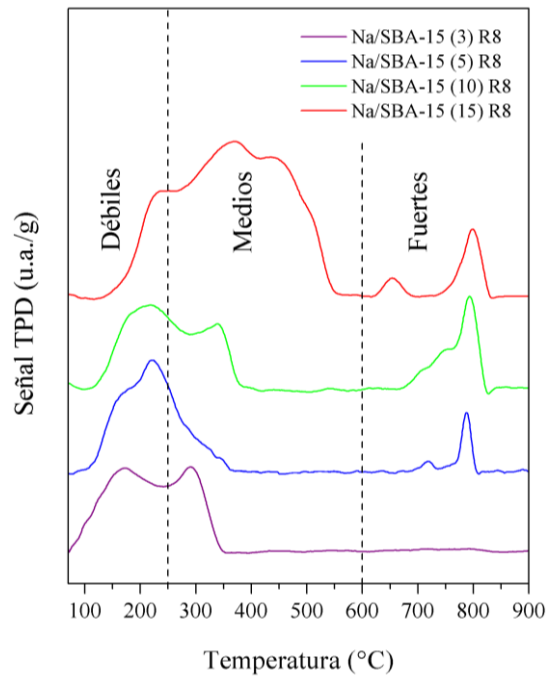


Figura 3.9. Perfiles de CO₂-TPD de los catalizadores con diferentes cargas de Na calcinados utilizando una rampa de calentamiento de 8 °C/min.

La influencia de la rampa de calcinación en la generación de sitios de distinta fuerza básica también fue evaluada. La Figura 3.10 muestra los perfiles de CO₂-TPD de los catalizadores Na/SBA-15 (10) calcinados a 2, 5, 8 y 15 °C/min, y la Tabla 3.3 resume los porcentajes de áreas integradas de las bandas de TPD. En ella se puede ver que una velocidad de calentamiento tan alta como 8 °C/min da como resultado la aparición de la banda de desorción a ~800 °C, asociada a la formación de las especies básicas fuertes. Sin embargo, existe una diferencia evidente entre los perfiles de los sólidos Na/SBA-15 (10) R8 y R15: la rampa de 15 °C/min generó una mayor presencia de sitios básicos débiles y medios, con una reducción aparente en la cantidad de sitios fuertes. Este hecho indica que la velocidad de calentamiento más alta evaluada no es favorable para la formación de estos óxidos súper básicos finamente dispersos, e incluso podría conducir al deterioro de la estructura ordenada del material, como lo demostraron los análisis de DRX y de área específica (Figura 3.6 y Tabla 3.1).

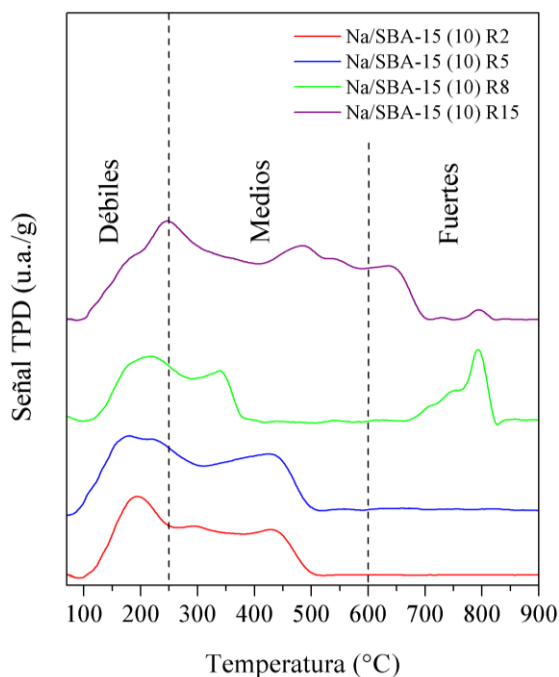


Figura 3.10. Perfiles de CO₂-TPD de los catalizadores con 10% p/p de Na calcinados con diferentes rampas de calentamiento.

Tabla 3.3. Porcentajes de sitios básicos débiles, medios y fuertes, presentes en los catalizadores con 10% p/p de Na calcinados con diferentes rampas de calentamiento.

| Material | % de sitios básicos* | | |
|--------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | Débiles ~100-250 °C | Medios ~250-600 °C | Fuertes ~600-900 °C |
| Na/SBA-15 (10) R2 | 42,10 | 57,90 | 0,00 |
| Na/SBA-15 (10) R5 | 43,19 | 56,81 | 0,00 |
| Na/SBA-15 (10) R8 | 37,54 | 35,44 | 27,02 |
| Na/SBA-15 (10) R15 | 22,68 | 65,35 | 11,96 |

*Porcentajes de las áreas integradas de las bandas TPD.

Para continuar infiriendo acerca de la naturaleza de las especies químicas presentes en los catalizadores, se realizó un análisis XPS. Los resultados se muestran en las Tablas 3.4, 3.5 y la Figura 3.11. Como se esperaba, la señal obtenida de XPS a ~1071 eV para todas las muestras confirma la presencia de óxidos de sodio (Figura 3.11-a). La señal del Na 1s exhibe un pico simétrico, y su intensidad relativa crece en consistencia con el aumento de carga de metal. Es interesante señalar que la señal del O 1s (Figura 3.11-b) se vuelve asimétrica cuando el soporte silíceo es modificado con Na, efecto que puede asignarse a la contribución de dos componentes: una a ~529 eV correspondiente a la especie de óxido de sodio y otro a ~532 eV asignada al soporte silíceo.⁷ La contribución de los óxidos de sodio,

que desplaza el pico de oxígeno a energías de ligadura menores respecto al soporte puro, podría ocurrir como resultado de la formación de enlaces Si–O–Na en la superficie del catalizador después de la impregnación y la calcinación. Estos enlaces estabilizarían los óxidos y silicatos metálicos en la superficie del soporte. No obstante, este desplazamiento es menor a medida que aumenta la carga metálica: 1,7 eV para el material con 3% de sodio y 0,8 eV para el material con 15% de Na. Esto podría deberse a la presencia de fases cristalinas de mayor tamaño en los materiales con altos contenidos de metal alcalino que podrían estar menos ligadas al soporte. El cambio hacia energías de ligadura más bajas también se puede detectar en la señal de Si 2p para todos los catalizadores (Tabla 3.4) en comparación con el soporte puro (103,5 eV), lo que sugiere la existencia de dicha interacción entre la SBA-15 y las especies metálicas. Finalmente, la ligera disminución en la energía de ligadura de la señal de Na 1s respecto al "óxido de sodio másico" (1072,3 eV) también comprobaría esta interacción entre las especies activas y el soporte.³⁸

Tabla 3.4. Energías de ligadura de los catalizadores sintetizados con diferentes contenidos de sodio y calcinados con una rampa de calentamiento de 8 °C/min.

| Material | Si 2p (eV) | O 1s (eV) | Na 1s (eV) | C 1s* (eV) |
|-------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| SBA-15 | 103,5 | 533,0 | - | 284,6 |
| Na/SBA-15 (3) R8 | 102,0 | 531,3 | 1070,4 | 284,6 |
| Na/SBA-15 (5) R8 | 102,6 | 531,9 | 1071,1 | 284,6 |
| Na/SBA-15 (10) R8 | 102,7 | 532,0 | 1071,2 | 284,6 |
| Na/SBA-15 (15) R8 | 102,8 | 532,2 | 1071,2 | 284,6 |

* La señal del C 1s se ajustó a 284,6 eV.

Tabla 3.5. Composición superficial de los catalizadores calcinados con una rampa de calentamiento de 8 °C/min.

| Material | Si 2s (% p/p) | Si 2p (% p/p) | O 1s (% p/p) | Na 1s (% p/p) | Na Bulk* (% p/p) |
|-------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|---------------------|
| Na/SBA-15 (3) R8 | 28,25 | 33,91 | 35,48 | 2,36 | 3,2 |
| Na/SBA-15 (5) R8 | 27,60 | 33,95 | 34,31 | 4,13 | 4,4 |
| Na/SBA-15 (10) R8 | 26,03 | 31,90 | 33,54 | 8,53 | 10,3 |
| Na/SBA-15 (15) R8 | 24,96 | 30,32 | 33,01 | 11,71 | 12,4 |

* Contenido *bulk* de sodio medido por ICP-AES.

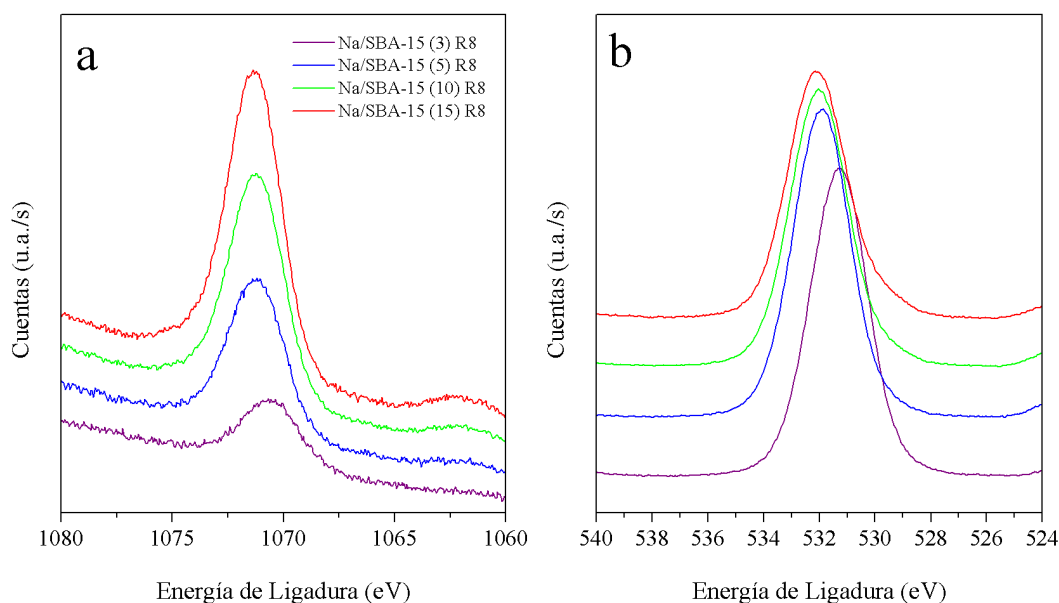


Figura 3.11. Espectros XPS de Na 1s (a) y O 1s (b) de los materiales Na/SBA-15 (X) R8.

Finalmente, en la Tabla 3.5 se puede observar que el contenido total de sodio determinado por ICP-AES es mayor que el superficial detectado por XPS. Esto sugiere la incorporación de las especies metálicas dentro de los canales de la SBA-15, y ratifica la disminución de los valores de superficie específica expuestos en la Tabla 3.1.

4. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados

4.1. Condiciones iniciales de reacción

Siendo el objetivo principal de esta tesis el desarrollo de catalizadores sólidos cuya performance pueda asemejar y reemplazar a los utilizados en procesos catalíticos homogéneos, las condiciones de reacción iniciales planteadas fueron escogidas de entre las menos drásticas reportadas en la literatura para sistemas que emplean catalizadores sólidos alcalinos. Tales condiciones fueron:

- 60 °C de temperatura;
- presión atmosférica;
- carga de catalizador de 2% p/p referida a la masa de aceite utilizada (25 g);
- relación molar metanol/aceite de 14:1;
- agitación magnética vigorosa (~700 rpm);

- 5 h de reacción (para evaluar el tiempo al que se llega a una condición de equilibrio).

Como materias primas se utilizaron aceite de girasol refinado y metanol absoluto grado HPLC.

4.2. Procedimiento de reacción

Las reacciones se llevaron a cabo según la metodología descrita en la Sección 4.2 del Capítulo 2. Inicialmente, se pesaron las masas de catalizador y de metanol absoluto a utilizar dentro del reactor previamente tarado en la balanza analítica. Enseguida, el recipiente se conectó al condensador de reflujo y el contenido se agitó por 10 min a temperatura ambiente. Mientras tanto, en un vaso de precipitado limpio se pesó la masa de aceite de girasol necesaria. Pasados los 10 min, se añadió el aceite al reactor, se lo sumergió en el baño a 60 °C, y se ajustó la agitación magnética, considerando ese momento como tiempo cero para la reacción.

Durante los ensayos, se tomaron muestras de 1 ml a los siguientes tiempos: 0 (muestra inicial), 30, 60, 180 y 300 min (muestra final).

Todos los ensayos se realizaron al menos por duplicado. Los resultados expuestos a continuación se expresan como valores medios, con diferencias porcentuales relativas entre ellos siempre <5% de la media.

4.3. Resultados de la actividad catalítica de los sólidos Na/SBA-15 (X) RY

Todos los catalizadores de la serie Na/SBA-15 (X) RY fueron activos en mayor o menor medida para la producción de biodiesel utilizando las condiciones de reacción iniciales descritas en la Sección 4.1. La Figura 3.12 ilustra los perfiles de contenido de ésteres metílicos en función del tiempo de reacción para los distintos catalizadores sintetizados. Asimismo, para una mejor comparación del efecto de las tres variables consideradas (carga de sodio, rampa de calentamiento y tiempo de reacción) en la actividad de los distintos materiales, se construyó una superficie de respuesta con los resultados finales de las reacciones (a las 5 h) obtenidos de la cuantificación realizada por HPLC (Figura 3.13).

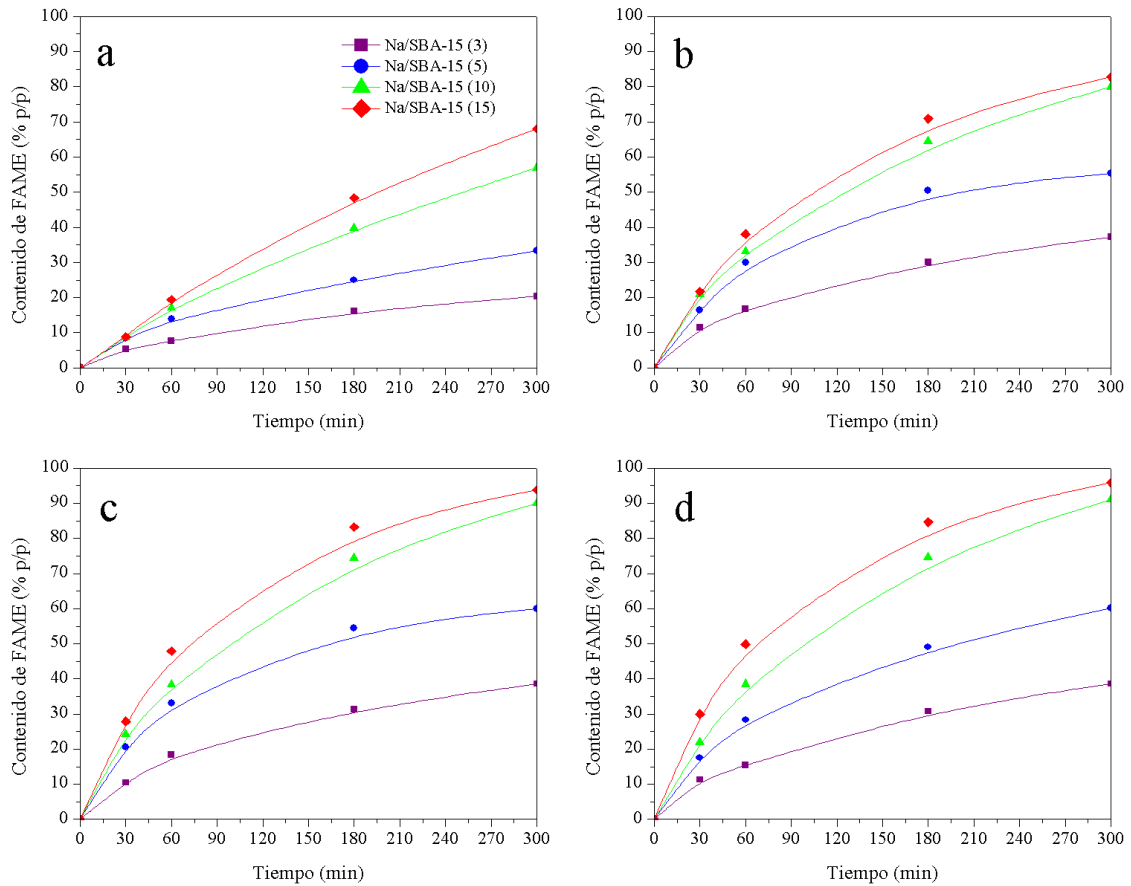
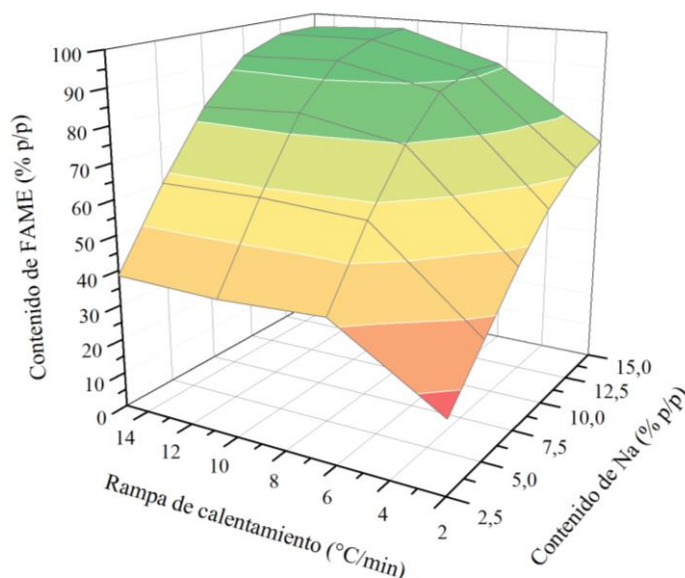


Figura 3.12. Perfiles de contenido de ésteres metílicos en función del tiempo de reacción para los distintos catalizadores sintetizados, agrupados según la rampa de calcinación: (a) rampa de 2 °C/min, (b) 5 °C/min, (c) 8 °C/min y (d) 15 °C/min.

A primera vista y como se esperaba, un aumento en el contenido de sodio en los catalizadores se tradujo en un mayor porcentaje en masa de biodiesel obtenido a lo largo de las 5 h de reacción. Esto se debió a un incremento en el porcentaje de sitios básicos medios y fuertes sobre la superficie del catalizador como se vio en los perfiles de desorción de CO₂ a temperatura programada (Figura 3.9). Los catalizadores con cargas de Na bajas (3 y 5% p/p) produjeron menores contenidos de biodiesel, que concuerdan con la presencia principalmente de sitios básicos débiles y medios que poseen. Sin embargo, el incremento en el contenido de metal del 10 al 15% p/p no tuvo un impacto significativo en la actividad de los catalizadores Na/SBA-15 (X) RY en general. Esto se puede explicar por la suma de varios efectos. En primer lugar está el hecho de que la carga de metal efectiva sobre el soporte determinada por ICP-AES fue menor que la teórica (Tabla 3.1). En segundo lugar se puede mencionar la presencia de especies de óxidos y silicatos de sodio de mayor tamaño segregadas como fases cristalinas como se vio en los patrones DRX a alto ángulo

(Figuras 3.5 y 3.6), que condujeron a una disminución del área expuesta de estos sólidos (Tabla 3.1) y, por ende, de la accesibilidad a los sitios activos. Asimismo, como reveló el análisis de CO₂-TPD para la serie de catalizadores calcinados con rampa de 8 °C/min, el incremento en el contenido de sodio de 10 a 15% p/p dio lugar a una disminución del porcentaje de sitios básicos fuertes altamente dispersos de 27,02 a 8,08% para favorecer la formación de sitios medios promovidos por tales especies de mayor tamaño (Figura 3.9 y Tabla 3.2). Estos tres factores pudieron llevar a que los catalizadores Na/SBA-15 (10) y Na/SBA-15 (15) calcinados con las distintas rampas evaluadas tuvieran un comportamiento muy similar como se observa en los perfiles de contenido de FAME en función del tiempo de reacción (Figura 3.12).



| Material | Contenido de FAME (% p/p) | | | |
|----------------|---------------------------|----------|----------|-----------|
| | 2 °C/min | 5 °C/min | 8 °C/min | 15 °C/min |
| Na/SBA-15 (3) | 20,34 | 37,18 | 38,57 | 38,59 |
| Na/SBA-15 (5) | 33,34 | 55,31 | 60,04 | 60,11 |
| Na/SBA-15 (10) | 56,98 | 80,02 | 90,04 | 91,00 |
| Na/SBA-15 (15) | 67,99 | 82,72 | 93,83 | 95,81 |

Figura 3.13. Porcentaje en masa de FAME obtenidos a las 5 h vs. contenido de sodio y rampa de calentamiento en la calcinación.

Ahora, analizando la influencia de la rampa de calentamiento en la calcinación, la tendencia indica que, para un mismo contenido de sodio, el porcentaje en masa de FAME

producido aumenta en forma significativa al incrementar la rampa hasta 8 °C/min. Tomando como ejemplo la serie Na/SBA-15 (10), se obtuvo un contenido de FAME del 57% p/p usando una rampa de 2 °C/min, en comparación con el 90% p/p cuando la rampa de calentamiento fue de 8 °C/min (Figura 3.13). Como se concluyó en la Sección 3, las rampas de calcinación más bajas (2 y 5 °C/min) favorecen la formación de fases cristalinas de especies de sodio (con picos de Bragg de alta intensidad en DRX a alto ángulo, Figura 3.6), cuya fuerza básica es esencialmente débil y media (Figura 3.10 y Tabla 3.3). A esto se suma la disminución de la superficie específica por el bloqueo de los poros que estas fases segregadas provocan (Tabla 3.1), comportamiento que se condice con los resultados de la transesterificación. Luego, para todas las cargas de sodio, un cambio en la velocidad de calentamiento de 8 a 15 °C/min no condujo a una mejora importante en la actividad de los catalizadores, como se aprecia en las Figuras 3.12-c, d y 3.13. Esto puede estar provocado una vez más por a la reducción del área específica de los materiales que dicho cambio produjo, y que en algunos casos derivó en la pérdida total de la estructura del soporte.

5. Conclusiones parciales

Como se menciona en la Sección 3.4.2.1 del Capítulo 1 y siguiendo el mecanismo de transesterificación con metanol catalizado por sólidos expuesto por Endalew y col., el triglicérido como sustrato para producir biodiesel no interactuaría en forma directa con la superficie del catalizador. Los aniones metóxido formados en la superficie del catalizador por la disociación de la molécula de metanol en los sitios básicos de Lewis, tal como especies de sodio finamente dispersas sobre el soporte, son los responsables de reaccionar con los triglicéridos presentes en la fase líquida.^{11,39} Entonces, mientras mayor sea la presencia de estas especies, mayor será la tasa de formación de estos aniones metóxido y más moléculas de triglicéridos se convertirán en ésteres metílicos de ácidos grasos. Por esta razón, es clave el estudio conjunto de diversas variables de síntesis que puedan afectar la cantidad y la naturaleza de estas especies activas depositadas en la superficie del catalizador.

Tras considerar los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados, una carga de sodio de 10% p/p parece ser la más adecuada para lograr un alto contenido de óxidos súper básicos finamente dispersos, que son los centros activos que

mejor promueven la formación de metóxidos. Asimismo, esta buena dispersión de los sitios se puede obtener empleando una alta velocidad de calentamiento de calcinación (hasta 8 °C/min).

Por lo tanto, una carga teórica de sodio del 10% p/p y una rampa de calentamiento de 8 °C/min resultarían las mejores condiciones de síntesis para alcanzar un catalizador con buena regularidad estructural, área específica y fuerza básica, y que produzca un alto contenido de FAME (~90% p/p).

Es necesario señalar que un aumento en la carga de metal por encima del 10% p/p, así como una rampa de calentamiento lo suficientemente baja (2 °C/min) permiten la formación de fases cristalinas de óxidos y silicatos con menor fuerza básica, que no impactan de modo significativo en el desarrollo de la reacción. De igual forma, la combinación de las cargas de Na más altas estudiadas con la rampa de calentamiento más elevada (10-15% p/p y 15 °C/min) conduce al deterioro de la estructura ordenada.

De acuerdo con Knözinger y col., la formación de especies altamente dispersas o fases cristalinas en la síntesis de catalizadores soportados se rige por mecanismos de nucleación y crecimiento. Para este propósito, la fase activa debe volverse móvil, teniendo un comportamiento similar al de un líquido en la capa superficial.⁴⁰

Así, para la sinterización de pequeñas partículas depositadas en una superficie del soporte, se han propuesto varios mecanismos: migración de cristalitos y su coalescencia; emisión de átomos desde los cristalitos pequeños y su captura por los grandes; o una combinación de ambos. Para el caso estudiado y en consistencia con la literatura consultada, es probable que cuando se usa una velocidad de calentamiento baja, la difusión de la fase activa sea lenta, dando el tiempo necesario para que se establezcan fuerzas de interacción o aglomeración entre dos partículas. En estas condiciones, se favorece el fenómeno de sinterización en lugar de la migración, lo que resulta en la formación de fases cristalinas (proceso controlado por la difusión). En cambio, cuando la rampa de calentamiento es lo suficientemente alta (8 °C/min), la coalescencia de dos partículas en una es lenta en comparación con el tiempo de difusión (proceso controlado por coalescencia). Como consecuencia, se obtiene una gran dispersión de las especies activas

sobre la SBA-15, lo que permitiría que más moléculas de metanol interactúen y formen metóxidos.

Para concluir, puesto que el contenido de ésteres metílicos conseguido con el catalizador seleccionado (Na/SBA-15 (10) R8) está por debajo del 96,5% p/p exigido por la norma EN 14214 para la comercialización del biodiesel con fines de transporte y uso industrial, en el siguiente capítulo se procederá a optimizar las condiciones de reacción para alcanzar dicho porcentaje, así como también a evaluar distintas materias primas potenciales para la producción de biodiesel y la posibilidad de reutilizar el catalizador a lo largo de varios ciclos.

Referencias del Capítulo 3

- 1 T. A. Lewandowski, in *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014, pp. 798–799.
- 2 T. L. Chew and S. Bhatia, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 7911–7922.
- 3 S. Yan, C. Dimaggio, S. Mohan, M. Kim, S. O. Salley and K. Y. S. Ng, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 721–736.
- 4 G. O. Ferrero, E. M. Sánchez Faba and G. A. Eimer, *Chem. Eng. J.*, 2018, **348**, 960–965.
- 5 E. Santacesaria, G. M. Vicente, M. Di Serio and R. Tesser, *Catal. Today*, 2012, **195**, 2–13.
- 6 W. Thitsartarn and S. Kawi, *Green Chem.*, 2011, **13**, 3423.
- 7 M. C. G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J. M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. C. S. Azevedo, C. L. Cavalcante and P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. A Gen.*, 2008, **334**, 35–43.
- 8 J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. F. Almeida, *Fuel*, 2008, **87**, 3572–3578.
- 9 G. O. Ferrero, M. F. Almeida, M. C. M. Alvim-Ferraz and J. M. Dias, *Fuel Process. Technol.*, 2014, **121**, 114–118.
- 10 G. Baskar and R. Aiswarya, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **57**, 496–504.
- 11 R. Verhé, C. Echim, W. De Greyt and C. Stevens, in *Handbook of Biofuels Production*, eds. R. Luque, J. Campelo and J. Clark, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, First ed., 2011, pp. 97–133.
- 12 N. Rahmat, A. Z. Abdullah and A. R. Mohamed, *Am. J. Appl. Sci.*, 2010, **7**, 1579–1586.
- 13 S. Soltani, U. Rashid, S. I. Al-Resayes and I. A. Nehdi, in *Clean Energy for Sustainable Development*, eds. M. G. Rasul, A. K. Azad and S. C. Sharma, Academic Press - Elsevier, Queensland, 2017, pp. 487–506.
- 14 A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373–2420.
- 15 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
- 16 V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand and I. Grillo, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, **142**, 67–74.
- 17 H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou and X. Zheng, *Appl.*

- Catal. A Gen.*, 2010, **390**, 26–34.
- 18 A. Z. Abdullah, N. Razali and K. T. Lee, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 958–964.
- 19 J. A. Sullivan and L. Sherry, *Catal. Commun.*, 2015, **60**, 88–91.
- 20 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science (80-.)*, 1998, **279**, 548–552.
- 21 R. Malhotra and A. Ali, *Renew. Energy*, 2018, **119**, 32–44.
- 22 W. K. Chen, H. H. Tseng, M. C. Wei, E. C. Su and I. C. Chiu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 19555–19562.
- 23 J. F. Bengoa, M. V. Cagnoli, N. G. Gallegos, A. M. Alvarez, L. V. Mogni, M. S. Moreno and S. G. Marchetti, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **84**, 153–160.
- 24 J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-Empikul and K. Faungnawakij, *Catal. Commun.*, 2011, **16**, 25–29.
- 25 S. Kumar, B. Kishore and N. Munichandraiah, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 63477–63479.
- 26 J. Mao, Q. Gu and D. H. Gregory, *Materials (Basel)*, 2015, **8**, 2191–2203.
- 27 N. I. Cuello, V. R. Elías, E. Winkler, G. Pozo-López, M. I. Oliva and G. A. Eimer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, **407**, 299–307.
- 28 L. B. Sun, J. H. Kou, Y. Chun, J. Yang, F. N. Gu, Y. Wang, J. H. Zhu and Z. G. Zou, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 4199–4208.
- 29 T. M. Albayati and A. M. Doyle, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2014, **12**, 1–10.
- 30 A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, A. Abdelkader, N. M. Hassan, F. Laffir, M. McLaren and D. Rooney, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 25018–25032.
- 31 N. R. E. Radwan, *Appl. Catal. A Gen.*, 2006, **299**, 103–121.
- 32 T. Tsoncheva, L. Ivanova, C. Minchev and M. Fröba, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **333**, 277–284.
- 33 B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2002, 1186–1187.
- 34 Q. Jiang, Z. Y. Wu, Y. M. Wang, Y. Cao, C. F. Zhou and J. H. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1536–1542.
- 35 T. M. Albayati and A. M. Doyle, *J. Nanoparticle Res.*, 2015, **17**, 1–10.
- 36 R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, 1957, **9**, 143–154.
- 37 W. Xie, H. Peng and L. Chen, *Appl. Catal. A Gen.*, 2006, **300**, 67–74.
- 38 W. Xie and L. Zhao, *Energy Convers. Manag.*, 2014, **79**, 34–42.
- 39 A. K. Endalew, Y. Kiros and R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**, 3787–

- 3809.
- 40 H. Knözinger and E. Taglauer, in *Preparation of Solid Catalysts*, eds. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2008, pp. 501–526.

Capítulo 4: Materias Primas Alternativas para la Producción de Biodiesel

Resumen

*En la actualidad, las investigaciones sobre biodiesel se focalizan principalmente en nuevas tecnologías de producción y purificación del biodiesel que apuntan hacia una huella de carbono neutral, así como el uso de materias primas baratas, renovables y abundantes que no compitan con la demanda de alimentos. A raíz de esto, surgen muchas alternativas atractivas gracias a su disponibilidad o bajo costo, como el aceite de cocina usado, el aceite de *Jatropha* (no comestible) o los subproductos de las refinerías de aceites vegetales. Debido a su composición y a la presencia de humedad, estos aceites pueden necesitar un pretratamiento para alcanzar las condiciones establecidas para ser utilizados en el proceso de producción de biodiesel y para que el producto final cumpla con los estándares internacionales de calidad. En este capítulo se expone el empleo del catalizador sólido Na/SBA-15 (10) R8 descrito y caracterizado en el capítulo anterior, para la transesterificación de diferentes materias primas (aceite comercial de girasol y soja, aceite de cocina usado, aceite ácido de las pastas de neutralización y aceite de *Jatropha hieronymi*) con metanol absoluto. De esta forma, se obtuvo biodiesel de primera y segunda generación mediante catálisis heterogénea con contenidos de ésteres metílicos entre 52 y 98% p/p, dependiendo del contenido de ácidos grasos libres y de humedad de los aceites de partida.*

1. Introducción

Aunque dentro de las fuentes de energía alternativas, el biodiesel ha ganado una buena aceptación como combustible sustituto del diésel de petróleo, las materias primas utilizadas para su producción son un tema relevante en este momento. Desde sus comienzos, se han investigado sustratos tales como el aceite de palma, de soja, de semilla de algodón, de ricino, algunos aceites menos comunes como el babasú, el aceite crudo de semilla de pasas, y fuentes no vegetales como el sebo industrial e incluso aceites de pescado. Fueron la disponibilidad y la calidad de algunas materias primas los factores que marcaron el uso preferente de unas respecto a las otras: en los Estados Unidos, el aceite de soja se considera

una materia prima principal; en Europa es el aceite de colza (canola), y en los países tropicales, es el aceite de palma.¹

Es bien sabido que los aceites vegetales obtenidos de cultivos como el girasol y la soja se utilizan principalmente como alimento y en su preparación (aceites refinados). Por lo tanto, su uso para otros fines resulta controvertido: la asignación de estos aceites a la producción de biodiesel podría generar competencia con la demanda de alimentos.² No obstante, considerando que el stock mundial de estos aceites comestibles supera al consumo desde hace algunos años y que Argentina es el séptimo productor y el tercer exportador mundial de semillas oleaginosas, aceites y grasas vegetales como se mencionó en la Sección 3.3.1.2 del Capítulo 1, es razonable afirmar que su uso para satisfacer la demanda energética del país no presenta un efecto perjudicial para la población local.³ Además, esto permite el desarrollo de las regiones agrícolas, promoviendo la industrialización y generando empleo.

Como todos los aceites vegetales, el aceite de girasol está compuesto de triglicéridos (98-99% p/p) y otras sustancias en la fracción insaponificable, que también se conocen como "componentes menores". Es una fuente rica de ácidos grasos poliinsaturados o esenciales, muy beneficiosos desde el punto de vista de la salud y la nutrición.⁴ La composición de ácidos grasos varía considerablemente dependiendo de los factores ambientales, como la zona de cultivo. Por ejemplo, la temperatura tiene una influencia crítica en el contenido de ácido oleico y linoleico durante el desarrollo de la semilla: los climas más fríos favorecen los contenidos altos de ácido linoleico, mientras que los climas más cálidos favorecen los contenidos altos de ácido oleico. Aproximadamente el 80% del valor de las semillas de girasol se atribuye a su contenido de aceite (del 23 al 46% p/p).⁵

Por su parte, la soja es la semilla oleaginosa dominante en los mercados mundiales. Durante un año de producción normal, representa más de la mitad de todas las semillas oleaginosas producidas en todo el mundo. El aceite obtenido a partir de ellas, por lo general, es menos costoso que los aceites de maíz, cártamo y girasol. Sin embargo, tiene muchas de las características deseables de estos llamados aceites vegetales *premium*, como un alto nivel de insaturados y la presencia antioxidantes naturales (tocoferoles) que no se eliminan por completo durante su procesamiento.⁶

En Argentina, mientras que el aceite de girasol está destinado en su mayoría al consumo humano, casi el 90% de la producción de aceite de soja se destina a las industrias de biodiesel. Sin embargo, estas materias primas refinadas son caras y representan los mayores costos de producción.⁷ Como resultado, el precio del biocombustible supera con

creces el del petrodiesel. Por lo tanto, para lograr una viabilidad económica, es necesario subsidiarlo o darle ventajas fiscales.⁸ De esta manera, las alternativas para reducir los costos de producción de biodiesel son: mejorar las tecnologías para un mayor rendimiento y reducir tanto el costo de capital como el de la materia prima, de los cuales este último es el más influyente.^{9,10} De igual modo, la valorización del subproducto (glicerol) también ayudaría en gran medida a reducir estos costos.

En este sentido, es posible encontrar otras fuentes potenciales de materia prima a tener en cuenta para la producción de biodiesel y lograr un equilibrio ambiental, económico y social. Por ejemplo, los aceites de cocina usados que pierden su valor como alimento después de utilizarse y, a menudo, terminan produciendo bloqueos en los desagües o contaminando los cursos de agua. Estos están disponibles en grandes cantidades a un costo mínimo (aproximadamente 2 a 3 veces menos que el aceite virgen, dependiendo de las condiciones del mercado), lo que puede reducir sustancialmente el precio del biocombustible, dejando de lado la controversia entre alimentos y combustibles.^{11,12} No obstante, la calidad de estos aceites debe ser evaluada puesto que, durante el proceso de fritura, el calentamiento en contacto con el aire provocan la conversión parcial de los triglicéridos en productos que afectan su estabilidad, como ácidos grasos libres, productos de escisión volátiles, derivados oxidados no volátiles y dímeros, isómeros *cis-trans*, polímeros o compuestos cíclicos. Estos productos aumentan la viscosidad cinemática del aceite y pueden dificultar la transferencia de masa durante la reacción de transesterificación. Además, el aceite tiende a absorber la humedad de los alimentos, aumentando su contenido de agua.¹³ Esa es la razón por la cual los aceites de fritura pueden requerir algún tratamiento previo para ingresar al proceso. Más allá de esto, son una alternativa confiable y de bajo costo. Además, reciclarlos evitaría el problema de su disposición final como residuos, mitigando su impacto ambiental y aprovechando la energía que contienen.¹¹

Otra opción para evitar competir con la demanda de alimentos es el uso de semillas oleaginosas no comestibles. Tal es el caso de la *Jatropha* cuyo aceite no puede emplearse como alimento porque tiene componentes tóxicos y factores antinutricionales para los humanos y los animales (ésteres de forbol, curcina, inhibidores de tripsina y ácido fítico), aun cuando produce altos rendimientos de semillas (5 a 8 toneladas por hectárea), con una concentración de aceite entre 30-40%, y cuya calidad sería adecuada para fabricar biodiesel dentro de los estándares internacionales.¹⁴⁻¹⁶ La *Jatropha hieronymi* es una especie nativa de Argentina que crece en zonas áridas y semiáridas (centro-oeste y

noroeste), y no requiere mayor cuidado para su cultivo y explotación.^{2,17} El país tiene una gran extensión y una amplia variedad de climas compatibles (templados y cálidos) con los requisitos para su crecimiento.⁸ De esta manera, las materias primas para producir biodiesel de segunda generación podrían diversificarse, aumentando el área de cultivos sin generar desmonte y favoreciendo las economías regionales de las zonas geográficas áridas.¹⁸

Por otro lado, la misma industria de los aceites comestibles produce subproductos y desechos cuya valorización resulta de gran interés industrial. El proceso de refinación del aceite crudo incluye el desgomado, la eliminación de fosfolípidos y otros lípidos anfipáticos, la neutralización para eliminar los ácidos grasos libres, el blanqueo y la desodorización (una breve reseña se presenta en el Apéndice III).¹⁹ Muchos subproductos surgen de este proceso, incluidas las pastas de neutralización (*soapstock*), de las cuales se puede obtener un aceite ácido. Este subproducto obtenido de la acidulación de las pastas de neutralización consiste principalmente de ácidos grasos libres, una mezcla de fosfolípidos, tri-, di- y mono acilglicéridos, tocoferoles, esteroides, componentes oxidados degradados, pigmentos y sales.^{20,21} Los aceites ácidos se usan principalmente como ingredientes en la preparación de alimentos para animales y como fuente industrial de ácidos grasos. Debido a que su valor de mercado suele ser la mitad que el de los aceites vegetales refinados, son una materia prima potencial para la producción de biodiesel.^{12,22}

Teniendo en cuenta lo anterior, el uso de estas materias primas resulta atractivo para la producción de biodiesel de segunda generación, por lo que es el foco de muchas investigaciones actuales.²³⁻²⁶ Para utilizar estos aceites alternativos en procesos industriales convencionales (catálisis básica homogénea), se necesitan tratamientos previos para reducir principalmente su acidez y humedad dado que el proceso es muy sensible a estas impurezas: se producen jabones que deben separarse de la mezcla de reacción para obtener el producto final como se mencionó en la Sección 3.4.1 del Capítulo 1. En consecuencia, esta desventaja crítica restringe el uso industrial de materias primas con contenidos de ácidos grasos libres superiores al 1% p/p y humedad superior al 0,06% p/p (~600 ppm) para que el sistema sea comercialmente viable.²⁷⁻²⁹ Por lo tanto, las materias primas económicas, como los aceites residuales de fritura, no podrían usarse sin un tratamiento previo. Por ejemplo, un aceite con 1% p/p de ácidos grasos libres requiere una etapa de esterificación donde estos ácidos se transforman en ésteres metílicos por reacción con alcohol.²⁸ Esto se lleva a cabo generalmente con ácido sulfúrico en solución (catálisis homogénea); el aceite resultante necesita ser neutralizado, lavado y secado antes de

continuar con la etapa de transesterificación catalizada por un álcali. Esto representa un inconveniente desde el punto de vista económico como ecológico.

Una buena opción para el desarrollo de un proceso eficiente es el uso de la catálisis heterogénea que tiene muchas ventajas ya conocidas, como la simplificación de las etapas de purificación del biodiesel crudo para obtener el biocombustible final, reduciendo, en consecuencia, el costo total del proceso.

Muchos autores informaron diferentes catalizadores mesoporosos para la producción de biodiesel a partir de distintas materias primas, obteniendo buenos resultados con materiales alcalinos. Sin embargo, estos procesos a menudo usan condiciones de reacción drásticas, tales como altas temperaturas y presiones, grandes relaciones molares de alcohol a aceite y largos períodos de reacción. Sun y col. obtuvieron 99% p/p de FAME en 8 h cuando se utilizó SBA-15 modificada con Ca como catalizador sólido. La temperatura se mantuvo a 200 °C, la relación molar de metanol a aceite de girasol fue de 27:1 y la carga de catalizador fue de 5% en peso.³⁰ Mientras tanto, Tantirungrotechai y col. también utilizaron materiales modificados con calcio (MCM-41) en la transesterificación de la oleína de palma, produciendo 90% p/p de biodiesel en 3 horas a 200 °C, con una relación molar metanol/aceite de 25:1 y 1% en peso del catalizador.³¹

Para establecer la viabilidad de un proceso de producción de biodiesel más sostenible, en el presente capítulo se presenta la evaluación catalítica del sólido Na/SBA-15 (10) R8 surgido del estudio mostrado en el capítulo anterior, en la transesterificación de diferentes sustratos, a saber: aceites comerciales de girasol y de soja, aceite de cocina usado, aceite ácido de las pastas de neutralización obtenidas en la refinación del aceite de soja, y aceite de *Jatropha hieronymi*.

2. Caracterización de las materias primas

Un primer paso para examinar la idoneidad de una fuente potencial para producir biodiesel es analizar su composición y sus propiedades dado que son un factor determinante para la reacción de transesterificación y la calidad del biocombustible. Asimismo, la composición de los ésteres metílicos dependerá de la composición de los triglicéridos del aceite de partida.¹⁷

Para evaluar la concentración de los ácidos grasos libres, se determinó el índice de acidez de los aceites.³² Del mismo modo, se midió el contenido de humedad puesto que

puede afectar la actividad catalítica, modificando las propiedades intrínsecas del catalizador, alterando la adsorción de los reactivos y la desorción de los productos de su superficie, así como la naturaleza de los sitios activos.³³ Normalmente, la presencia de agua inhibe la reacción de transesterificación y, junto con los ácidos grasos libres, conduce a reacciones paralelas de saponificación con la consiguiente formación de jabones.³⁴ Además, el exceso de humedad reduce la estabilidad oxidativa del aceite y del biodiesel. Por su parte, la viscosidad de los aceites tiene un efecto determinante en la transferencia de masa para que ocurra la reacción, convirtiéndola en otra propiedad importante a determinar.

Los parámetros de calidad claves de las materias primas oleosas se evaluaron según los métodos descritos para el biodiesel en las Secciones 4.3 y 5 del Capítulo 2. La Tabla 4.1 resume las principales características fisicoquímicas de las diferentes materias primas estudiadas, mientras que la Figura 4.1 muestra su composición química y la Tabla 4.2 los perfiles de ácidos grasos.

Tabla 4.1. Caracterización fisicoquímica de las materias primas oleosas.

| Aceite | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad cinemática (mm ² /s) ¹ | Contenido de triglicéridos (% p/p) ² | Índice de acidez (mgKOH/g _{aceite}) | Contenido de ácidos grasos libres (% p/p) ³ | Contenido de humedad (ppm) |
|---------------------------------------|-------------------------------|---|---|---|--|----------------------------|
| Comercial de girasol | 0,94 | 19,87 | 98,17 | 0,11 | 0,05 | 631 |
| De cocina usado (girasol) | 0,94 | 20,48 | 95,73 | 0,21 | 0,11 | 671 |
| Comercial de soja | 0,93 | 18,38 | 97,70 | 0,13 | 0,07 | 626 |
| Ácido de las pastas de neutralización | 0,96 | 10,94 | 9,18 | 153,72 | 76,91 | 5221 |
| <i>Jatropha hieronymi</i> | 0,91 | 17,76 | 90,54 | 8,14 | 4,07 | 1185 |

¹A 60 °C (temperatura de reacción).

²Medido por cromatografía líquida de alta performance (HPLC).

³Calculado a partir del índice de acidez (EN 14104: 2003) y expresado como ácido oleico.³⁵

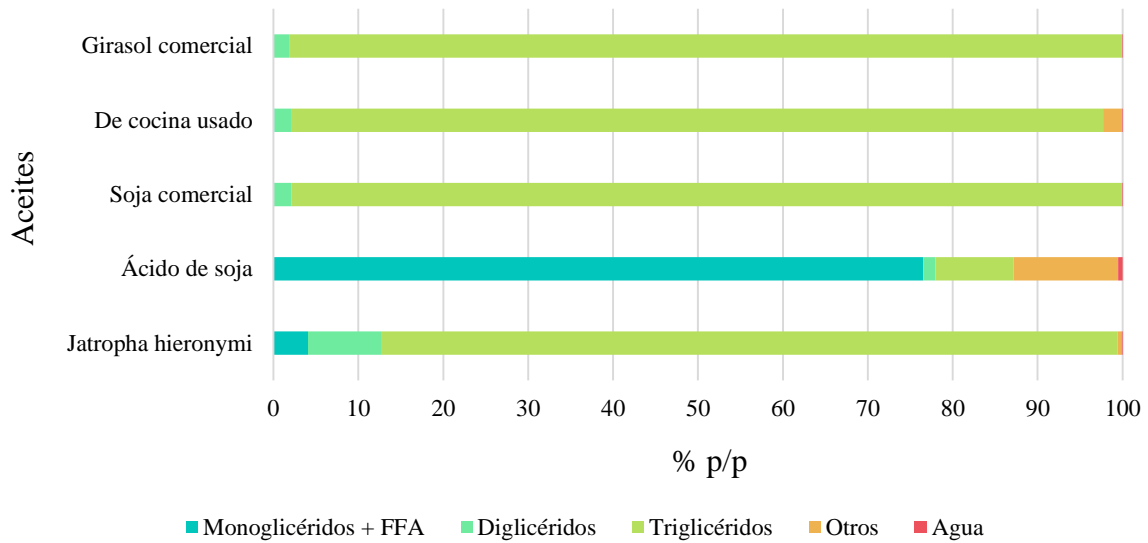


Figura 4.1. Composición de las materias primas evaluadas (en porcentaje en peso) determinada por HPLC.

Tabla 4.2. Perfil de ácidos grasos de las materias primas evaluadas.

| Ácido graso | Número de carbonos | Contenido (% p/p) | | | | |
|------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|--------------|----------------------------|--|
| | | Girasol | De cocina usado (girasol) | Soja | Ácido de soja ¹ | <i>Jatropha hieronymi</i> ² |
| Saturados | | 8,84 | 9,55 | 14,23 | 22,01 | 18,62 |
| Palmítico | 16:0 | 5,71 | 6,09 | 10,76 | 15,56 | 11,15 |
| Estearico | 18:0 | 3,13 | 3,46 | 3,47 | 6,45 | 7,47 |
| Monoinsaturados | | 30,06 | 37,85 | 21,37 | 23,83 | 20,84 |
| Palmitoleico | 16:1 | 0,11 | 0,20 | 0,09 | - | 0,58 |
| Oleico | 18:1 | 29,95 | 37,65 | 21,28 | 23,83 | 20,26 |
| Poliinsaturados | | 58,71 | 51,11 | 61,75 | 41,54 | 59,11 |
| Linoleico | 18:2 | 58,57 | 50,96 | 53,91 | 41,54 | 58,93 |
| α -Linolénico | 18:3 | 0,14 | 0,15 | 7,84 | - | 0,18 |

¹Aceite ácido obtenido de las pastas de neutralización generadas durante el refinado del aceite de soja.

Reportado por Roll y col.³⁶

²Reportado por Aranda-Rickert y col.¹⁷

Como se esperaba, los aceites comerciales de girasol y soja tienen los mayores contenidos de triglicéridos y los menores contenidos de agua e índices de acidez. Esto se debe al proceso involucrado en su producción industrial para cumplir con los estándares internacionales (por ejemplo, un índice de acidez máximo de 0,6 mg_{KOH}/g_{aceite} de acuerdo con el Codex Alimentarius de la FAO - CODEX STAN 19-1981), ya que se venden como alimento. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el aceite de soja tiene un

porcentaje ligeramente más alto de ácidos grasos libres que el aceite de girasol, lo que resultará crucial al momento de la evaluación catalítica, mientras que su viscosidad es menor. En cuanto al perfil de ácidos grasos, el aceite de soja posee un mayor porcentaje de saturados que el de girasol; no obstante, ambos son ricos en poliinsaturados, razón por la cual son susceptibles a oxidarse y polimerizarse durante el proceso de freído.^{6,37}

La diferencia principal entre el aceite de cocina usado y el aceite de girasol comercial es el contenido de triglicéridos: el aceite usado tiene un porcentaje de triglicéridos menor que el comercial. Esto puede deberse al deterioro que sufre durante el proceso de fritura: los triglicéridos pueden ser parcialmente hidrolizados por el agua presente en los alimentos, aumentando la concentración de ácidos grasos libres y, por lo tanto, su índice de acidez (casi el doble del aceite refinado). Sin embargo, se encontró que la variación en la concentración de los triglicéridos era menor que en otros aceites de cocina usados reportados en la literatura. Esto puede justificarse por el hecho de que el aceite provenía de fuentes domésticas y estuvo expuesto a altas temperaturas pero por cortos períodos de tiempo; además, el período de almacenamiento tampoco fue alto (la acidez de los aceites usados aumenta con el envejecimiento).^{12,32,38} Dado que la viscosidad está relacionada con la composición química del aceite y el grado de saturación de los ácidos grasos (en este caso, mayor que en el caso del aceite refinado), se esperaba que el aceite de cocina usado tuviera una viscosidad más alta que el aceite de girasol comercial, debido a los productos de oxidación.³²

El aceite ácido de las pastas de neutralización tiene el mayor índice de acidez de todos los sustratos estudiados (153,72 mg_{KOH}/g_{aceite}), con una composición de casi el 77% p/p de ácidos grasos libres y una cantidad reducida de triglicéridos, lo que hace que sea imposible tratarlo por métodos convencionales. En este caso, el alto contenido de humedad podría provenir de las soluciones alcalinas y ácidas agregadas para neutralizar los productos durante el desgomado del aceite crudo y la acidulación de las pastas de neutralización, respectivamente. De todas las materias primas estudiadas, ésta es la que posee el mayor porcentaje de ácidos grasos saturados.³⁶

En lo que concierne al aceite de *Jatropha hieronymi*, el contenido de ácidos grasos libres fue alrededor del 4% p/p, claramente superior al de los aceites comerciales y al usado de cocina, lo que también condujo a una menor concentración de triglicéridos. La razón de esto es que los aceites no comestibles a menudo están contaminados con altas cantidades de FFA, debido a las condiciones agroclimáticas y de procesamiento durante la extracción de los aceites y su almacenamiento, donde los FFA podrían aumentar como

resultado de la hidrólisis de los triglicéridos.^{2,39} En este caso, antes de someter este aceite al proceso tradicional de transesterificación por catálisis básica homogénea, sería necesario llevar a cabo una esterificación catalizada por un ácido para convertir los ácidos grasos libres en ésteres metílicos y, por lo tanto, reducir la acidez a un valor aceptable. Este paso es obligatorio a escala industrial, como lo indican Meher y col.² El contenido de humedad también es mayor que el de los aceites descritos anteriormente. Esto podría deberse al proceso de desgomado al que fue sometido en nuestro laboratorio, utilizando agua caliente para hidratar y precipitar los fosfolípidos. El perfil de ácidos grasos muestra una preponderancia de poliinsaturados que concuerda con su menor viscosidad cinemática.¹⁷

La Figura 4.2 muestra los espectros FT-IR de las materias primas evaluadas, donde las principales bandas de interés están asignadas a los grupos funcionales correspondientes. Como Guillén y col. describen, los aceites comestibles consisten en triglicéridos con diferentes patrones de sustitución, cuyas principales diferencias son el grado y la forma de las insaturaciones de los grupos acilo y su longitud.⁴⁰ El aceite de *Jatropha* (no comestible) muestra un patrón similar al de los aceites comestibles, con pequeñas diferencias. Estas variaciones están dadas por la composición del aceite, que afecta la posición precisa de las bandas en los espectros infrarrojos cuando se modifica la proporción de ácidos grasos.^{41,42} En contraste, el aceite ácido de las pastas de neutralización presenta un espectro muy diferente debido a su composición particular (alto contenido de FFA).

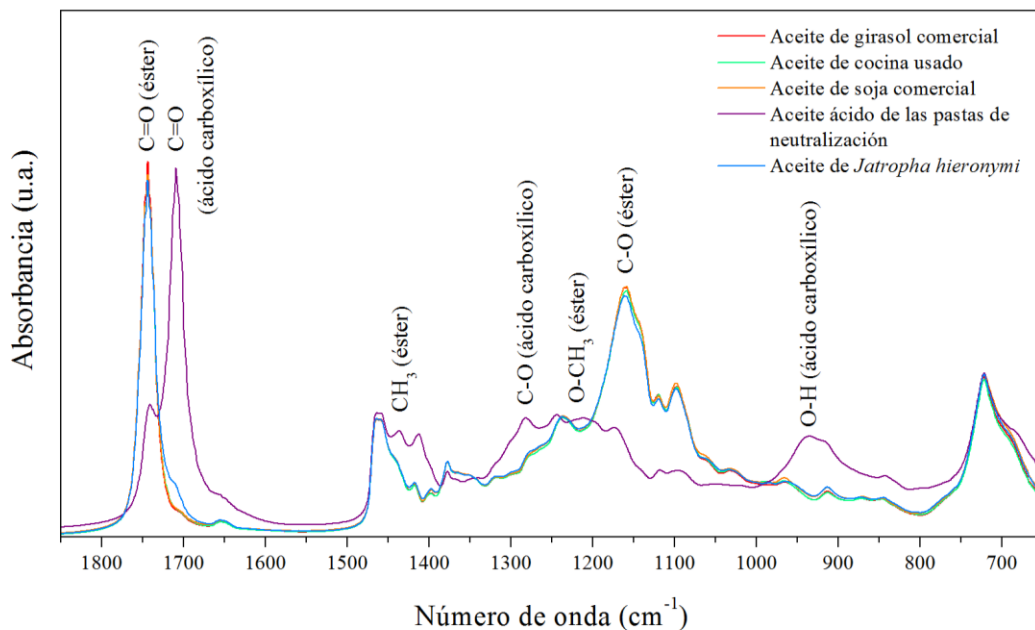


Figura 4.2. Espectros FT-IR de las materias primas evaluadas.

Para todos los aceites se observan bandas bien definidas en 1746 y 1163 cm^{-1} . La primera es característica del estiramiento C=O (grupo funcional éster carbonilo de los triglicéridos); mientras tanto, la segunda banda representa la vibración de estiramiento C–O (grupo éster).⁴² Incluso el aceite ácido de las pastas de neutralización, que tiene una cantidad relativamente pequeña de triglicéridos, muestra estas bandas, pero con menos intensidad. Sin embargo, tiene una banda de alta absorbancia a 1711 cm^{-1} , típica de la vibración de estiramiento del grupo carbonilo de ácido graso libre. Como se esperaba, los aceites con un bajo índice de acidez presentan un hombro débil en esta región de los espectros, siendo el aceite de *Jatropha hieronymi* el que tiene una marcada diferencia sobre los demás (ver Figura 4.2). Otras variaciones claras entre los espectros del aceite ácido y los otros aceites se pueden apreciar a 1283 cm^{-1} para la asimetría de estiramiento C–O, 1413 y 918-937 cm^{-1} para la deformación angular del enlace C–O–H y la vibración de flexión O–H del ácido carboxílico, respectivamente.³⁵

En particular, se pueden detectar ligeras diferencias entre el aceite de girasol comercial y el usado debido a los procesos de oxidación e isomerización. Por ejemplo, en la región de 900 a 1000 cm^{-1} (Figura 4.3-a), atribuida por algunos autores a la flexión de vibración fuera del plano de los grupos olefínicos *trans* di-sustituídos o ácidos grasos *trans* insaturados en los aceites (–HC=CH–).⁴³ Según Poiana y col., los cambios de las bandas a 967 y 987 cm^{-1} representan la formación de isómeros *trans* no conjugados y conjugados, respectivamente. Este comportamiento se debe al estrés térmico al que se ve sometido el aceite durante el proceso de fritura, lo que provoca cambios graduales de los ácidos grasos *cis* a *trans*. Aquí, el aceite de girasol comercial (rojo) muestra una absorbancia menor que el aceite de cocina usado (verde) en la región de enlaces dobles conjugados, lo que confirma que durante el proceso de cocción, se formaron isómeros *trans*. Los dobles enlaces conjugados también se pueden asociar con grupos dieno hidroperóxido. Esto se confirma por la disminución de la banda a 722 cm^{-1} , asociada con los dobles enlaces *cis* de ácidos grasos insaturados (Figura 4.3-b), debido a la isomerización de los grupos *cis* a *trans* o la generación de productos de oxidación secundarios.⁴² Pramanik informó que los valores de viscosidad de los ésteres metílicos aumentan con la longitud de la cadena y con el grado creciente de saturación; de igual forma, la configuración de doble enlace *cis* proporciona una viscosidad menor que la *trans*.⁴⁴ En consecuencia, todas las alteraciones en la composición del aceite causadas por la exposición a altas temperaturas y una atmósfera oxidante, se reflejan en un aumento de la cantidad de ácidos grasos saturados y

monoinsaturados (Tabla 4.2), de la viscosidad de la materia prima (Tabla 4.1), y acabarán influyendo en el proceso de transferencia de masa durante la transesterificación.

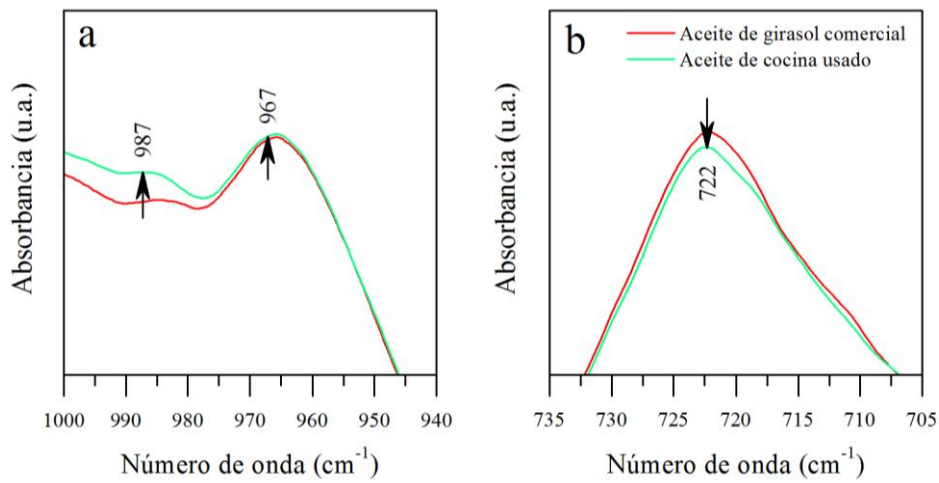


Figura 4.3. Comparación de los espectros FT-IR de diferentes aceites de girasol: (a) región de isómeros *trans*, (b) región de isómeros *cis*.

Luego, considerando el rango $2990\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ de los espectros FT-IR (Figura 4.4), es posible observar entre los aceites un pequeño desplazamiento de la banda a aproximadamente 3008 cm^{-1} (vibración de estiramiento $=\text{C-H}$ del enlace *cis*-olefínico) a mayores números de onda. La posición de esta banda se ve afectada por el cambio en la proporción de los grupos acilo (como linoleico y linolénico) en los triglicéridos, que tienen diferentes frecuencias específicas (ver Figura 4.4).

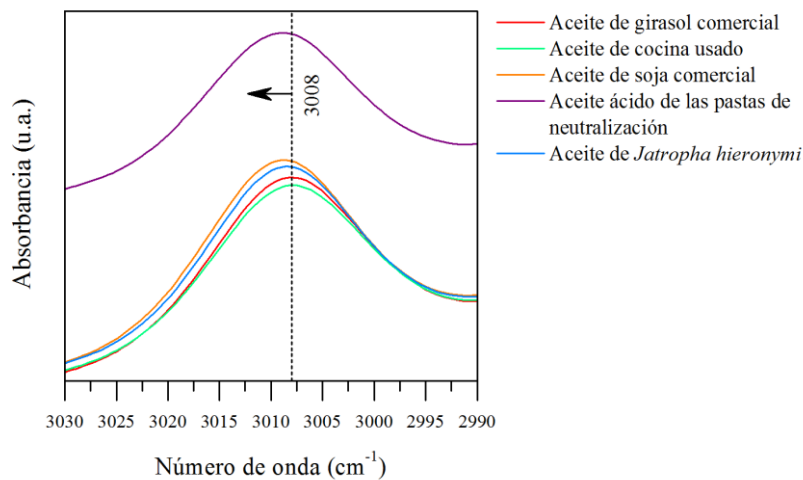


Figura 4.4. Espectros FT-IR en la región $2990\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$.

Mientras tanto, la altura de esta banda está relacionada con el grado de insaturación de los triglicéridos: disminuye como consecuencia de la disminución de los dobles enlaces *cis*.^{41,42} Esto no se aplica al aceite ácido de las pastas de neutralización (púrpura) en cuya composición predominan los ácidos grasos libres.

3. Actividad catalítica

De acuerdo al estudio expuesto en el Capítulo 3, el sólido Na/SBA-15 (10) R8 resultó ser el mejor catalizador en cuanto a estructura y actividad. Es por esto que se decidió utilizarlo para producir biodiesel a través de la transesterificación de los diferentes aceites caracterizados en este capítulo con metanol absoluto. Como la sílice es un material altamente hidrófilo y tiende a absorber la humedad del ambiente, el catalizador se calcinó a 500 °C durante 8 h con una velocidad de calentamiento de 8 °C/min, antes de usarse en las reacciones, para evitar introducir agua en la mezcla de reacción junto con el sólido.

3.1. Condiciones iniciales de reacción

Siguiendo el estudio iniciado en el capítulo previo, las condiciones de reacción iniciales para los experimentos comprendidos en esta sección fueron:

- 60 °C de temperatura;
- presión atmosférica;
- carga de catalizador de 2% p/p referida a la masa de aceite utilizada (25 g);
- relación molar metanol/aceite de 14:1;
- agitación magnética vigorosa (~700 rpm);
- 5 h de reacción (para evaluar el tiempo al que se llega a una condición de equilibrio).

Como materias primas, además de los aceites ya mencionados en la Sección 2, se utilizó metanol absoluto grado HPLC. Los aceites vegetales comerciales (girasol y soja), el aceite ácido de las pastas de neutralización y el aceite de *Jatropha hieronymi* se usaron inicialmente sin tratamiento previo. El aceite de cocina usado se filtró al vacío para eliminar los sólidos en suspensión.

3.2. Procedimiento de reacción

Las reacciones se llevaron a cabo de acuerdo a la metodología descrita en la Sección 4.2 del Capítulo 2. Las masas de catalizador y de metanol absoluto a utilizar se pesaron dentro del reactor previamente tarado en la balanza analítica. A continuación, el recipiente se conectó al condensador de reflujo y el contenido se agitó por 10 min a temperatura ambiente. A su vez, en un vaso de precipitado limpio se pesó la masa de aceite de girasol necesaria. Pasados los 10 min, se incorporó el aceite al reactor, se lo sumergió en el baño a 60 °C, y se reguló la agitación magnética, considerando ese momento como tiempo cero para la reacción.

Todos los ensayos se realizaron al menos por duplicado. Los resultados expuestos a continuación se expresan como valores medios, con diferencias porcentuales relativas entre ellos siempre <5% de la media.

3.3. Resultados de la actividad catalítica del sólido Na/SBA-15 (10) R8 con las distintas materias primas oleosas

La Tabla 4.3 expone los contenidos de FAME obtenidos de la cuantificación realizada por ATR-FT-IR. Al contrastar estos resultados con los datos de caracterización en la Tabla 4.1 y la Figura 4.1, es evidente que la presencia de ácidos grasos libres y humedad afectan la actividad del catalizador empleado. Al emplear el aceite de girasol comercial, se obtuvo el contenido máximo de biodiesel, como se esperaba. Mientras tanto, la conversión del aceite comercial de soja fue menor en comparación con el aceite de girasol, lo que podría atribuirse al contenido ligeramente más alto de ácidos grasos libres. Aquí, el contenido de FFA parece tener una mayor influencia que la humedad en la actividad catalítica.

Tabla 4.3. Resultados de la actividad catalítica del sólido Na/SBA-15 (10) R8 con las materias primas estudiadas.

| Aceite | Contenido de biodiesel (% p/p) |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Comercial de girasol | 90,04 |
| De cocina usado (girasol) | 52,14 |
| Comercial de soja | 79,25 |
| Ácido de las pastas de neutralización | 0 |
| <i>Jatropha hieronymi</i> | 0 |

Para el aceite de cocina usado, el contenido de biodiesel es bastante más bajo que el obtenido con el aceite comercial de girasol. Por un lado, los productos de oxidación aumentan la viscosidad del aceite y, en consecuencia, afectan el proceso de transferencia de masa, ya que este último depende del nivel de dispersión del metanol en la materia prima oleosa. Como es sabido, la velocidad de cualquier reacción en un sistema líquido-líquido inmiscible está controlada por la transferencia de masa de especies químicas a través de la interfaz entre los dos líquidos.⁴⁵ En el caso de la transesterificación, el área interfacial de transferencia de masa depende del nivel de dispersión de metanol en la materia prima oleosa, que generalmente se controla mediante el mezclado, y que depende de las propiedades físicas como la densidad y viscosidad de los líquidos. Esto está respaldado por el hecho de que el número de Reynolds es una función de la densidad y la viscosidad.⁴⁶ Por lo tanto, a una misma velocidad de agitación y temperatura de reacción, la dispersión del metanol será mejor en un aceite menos viscoso.⁴⁷ Por otro lado, los ácidos grasos libres y la humedad podrían estar interactuando con los centros activos del catalizador, envenenándolos y reduciendo su actividad. Del mismo modo, la ausencia de actividad catalítica cuando se usó el aceite de *Jatropha hieronymi* y el aceite ácido de las pastas de neutralización se atribuye a su alto contenido de ácidos grasos libres y agua. Aun cuando ambos muestran la presencia de triglicéridos y una menor viscosidad cinemática que el aceite de girasol comercial, los ácidos grasos libres podrían inhibir el catalizador antes de que pueda interactuar con el metanol para producir los grupos metóxi (responsables de reaccionar con los triglicéridos).⁴⁸

En consecuencia, cuando se utilizan sólidos inorgánicos básicos del tipo Na/SBA-15 como catalizadores, el contenido de FAME parece aumentar a medida que disminuye el índice de acidez y la humedad en la materia prima. Este comportamiento ya fue explicado por Díaz y col. por el hecho de que las moléculas de agua se adsorben en el soporte de sílice y en los sitios activos de la superficie, formando una capa que bloquea parcialmente la accesibilidad de los reactivos a los centros activos.³³ Como se informó anteriormente, el catalizador Na/SBA-15 (10) R8 tiene una cantidad considerable de sitios básicos fuertes, que son responsables en gran medida de la actividad catalítica en la reacción de transesterificación.⁴⁸ Estos sitios superbásicos (promovidos por óxidos de sodio) finamente dispersos, junto con los sitios básicos medios (generados por silicatos), están ubicados dentro de los canales y también en la superficie de la SBA-15. Esto significa que están expuestos a los contaminantes y pueden ser envenenados por ellos.

Por otro lado, como el catalizador empleado tiene una naturaleza básica, no puede llevar a cabo la esterificación de los ácidos grasos libres. La interacción entre el metal alcalino y los FFA da como resultado la formación de jabón, lo que provoca la desactivación del catalizador sólido, ya que estos productos tienden a solidificarse en una masa semisólida que bloquea los sitios activos.⁴⁹ Por esta razón, muchos autores señalan que los procesos catalíticos heterogéneos básicos también requieren materias primas refinadas, con bajos contenidos de humedad y FFA.²⁸

3.4. Verificación del efecto inhibitorio de los ácidos grasos libres y de la humedad sobre el catalizador sólido

Para confirmar el efecto de envenenamiento de los ácidos grasos libres, se procedió a llevar a cabo una reacción en condiciones similares a las ya expuestas, pero usando una mezcla de aceite comercial de girasol con 1% p/p de ácido palmítico. Para tal fin, se pesaron 24,75 g de aceite de girasol y 0,25 g de ácido palmítico en estado sólido dentro de un vaso de precipitado. Los componentes se mezclaron con agitación magnética vigorosa hasta lograr la disolución completa del sólido. Una vez conseguido esto, la mezcla se añadió al reactor conteniendo el catalizador sólido con la masa de metanol necesaria y se dio inicio a la reacción. Después de 5 h, no se detectó FAME al analizar la muestra mediante ATR-FT-IR, ratificando las conclusiones mencionadas anteriormente. Por lo tanto, es necesario un paso previo de esterificación de los ácidos grasos libres para este tipo de sistema catalítico. Sin embargo, se obtuvo un 34% p/p de FAME tras 5 h de reacción, al mezclar 1% p/p de agua con el mismo aceite (24,75 g de aceite de girasol + 0,25 g de agua destilada). Este resultado concuerda con lo descrito por Sun y col., quienes observaron una mayor tolerancia al contenido de agua que al de FFA cuando emplearon catalizadores a base de SBA-15 modificada con calcio.³⁰

Para superar las limitaciones impuestas por la elevada concentración de ácidos grasos libres sobre la actividad del catalizador, el aceite de *Jatropha hieronymi* se esterificó antes del proceso de transesterificación heterogéneo, siguiendo el método propuesto por Supriyono y col.⁵⁰ Como se observa en la Figura 4.5, este proceso transforma los ácidos grasos libres en ésteres, lo que evitaría el efecto de envenenamiento de los primeros sobre el catalizador sólido alcalino. La reacción se llevó a cabo bajo agitación vigorosa en el mismo sistema empleado para las transesterificaciones. Como catalizador se empleó ácido

sulfúrico concentrado (H₂SO₄ 98% p/p, Cicarelli). Las condiciones de reacción fueron: 2% p/p de catalizador (basado en la masa de aceite), relación molar de metanol a aceite 6:1, la temperatura de 65 °C y el experimento duró 5 h. Después de la esterificación, los productos se decantaron durante 30 min. La fase inferior, que consistió en el aceite remanente y los ácidos grasos libres esterificados, se separó. El exceso de metanol se recuperó en un evaporador rotativo. El aceite resultante se lavó con agua destilada hasta pH neutro, y luego se secó durante 60 min a 90 °C.

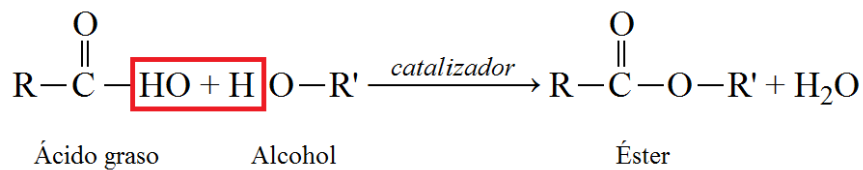


Figura 4.5. Reacción de esterificación de ácidos grasos con un alcohol de cadena corta.

El aceite obtenido se analizó por ATR-FT-IR. La Figura 4.6 muestra los espectros de los aceites esterificados y no esterificados. Deben observarse dos características: la reducción del hombro a 1711 cm⁻¹ revela la disminución del contenido de FFA después de la esterificación, mientras que la aparición de la banda a 1436 cm⁻¹ evidencia la presencia de ésteres metílicos. Este hecho también se confirmó por la disminución del índice de acidez (0,45) y el consiguiente contenido de FFA (0,23% p/p), y la viscosidad cinemática (10,81 mm²/s) debida a la presencia de FAME. Además, después de lavar y secar el aceite, la humedad se redujo a 565 ppm (0,06% p/p).

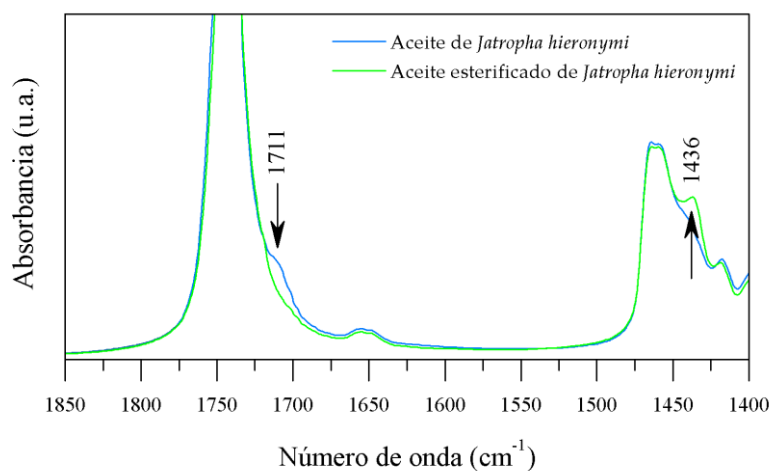


Figura 4.6. Comparación de los espectros ATR-FT-IR del aceite de *Jatropha hieronymi* antes y después de la esterificación.

Este paso de esterificación ciertamente mejoró la performance del catalizador sólido en la etapa de transesterificación alcalina adicional: se obtuvo un 94% p/p de FAME contra la actividad nula observada al usar el aceite sin esterificar (Tabla 4.3), lo que una vez más confirma el efecto inhibitorio de los ácidos grasos libres.

La esterificación del aceite ácido de las pastas de neutralización no se realizó. Dado que la mayor parte de este aceite consiste en FFA, la reacción de esterificación conduciría al mayor contenido de ésteres metílicos, minimizando la contribución de la transesterificación heterogénea básica posterior. De acuerdo a la literatura, este tipo de materia prima necesita ser tratada por otros métodos, como la catálisis heterogénea ácida o la catálisis enzimática.^{51,52}

3.5. Influencia de la carga de catalizador en el contenido de biodiesel

Finalmente, para lograr mayores rendimientos de FAME, como lo exige la norma EN 14214:2012, la cantidad de catalizador sólido se incrementó a 4 y 8% en peso (en función de la masa de aceite utilizada). Las demás condiciones de reacción se mantuvieron como se estableció previamente. De esta manera, al aumentar el número de sitios activos disponibles, se esperó mitigar los efectos de las impurezas de los aceites. Dias y col. ya han informado acerca de la necesidad de modificar la concentración del catalizador de acuerdo con la materia prima cuando se emplea catálisis homogénea.³² La Figura 4.7 ilustra los contenidos de biodiesel a las 5 h de reacción cuando se usaron las diferentes cantidades de catalizador.

En el caso del aceite de girasol comercial, fue necesario aumentar la carga de catalizador al 4% en peso para lograr un 97% p/p de FAME después de 5 h, mientras que el contenido de ésteres máximo (99% p/p) se obtuvo con una carga de 8% en peso. Por su parte, al utilizar el aceite de soja comercial, el contenido mínimo de ésteres metílicos requerido por la norma sólo se superó con un 8% en peso de catalizador. Una vez más, esta diferencia entre el aceite de girasol y de soja se atribuyó al mayor contenido de ácidos grasos libres en este último, ya que la diferencia de contenido de agua entre ambos aceites es despreciable y la viscosidad cinemática del aceite de soja es menor que la del aceite de girasol, lo que llevó a pensar que la transferencia de masa no sería un problema.

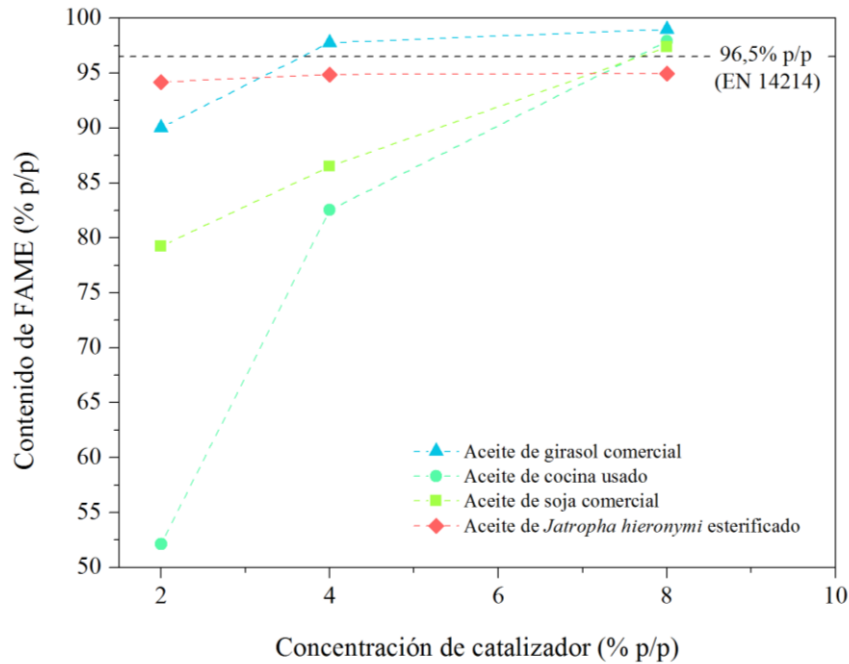


Figura 4.7. Contenidos de FAME vs. las diferentes cargas de catalizador obtenidos con las diferentes materias primas y empleando la transesterificación heterogénea alcalina.

Para el aceite de *Jatropha hieronymi* esterificado, el aumento en la concentración de catalizador pareció no tener un efecto sustancial: se obtuvo casi el 95% p/p de FAME cuando la cantidad de catalizador se incrementó a 4 y 8% en peso. Entonces, aumentar la concentración de catalizador no condujo a un aumento en el contenido de FAME. Algunos autores explican este comportamiento informando que, mientras la carga de catalizador aumenta, la mezcla de reacción se puede volver demasiado viscosa, dando lugar a una mezcla ineficiente de los reactivos.⁵³⁻⁵⁵

En el caso del aceite de cocina usado, se obtuvo 82% p/p de FAME cuando se usó 4% en peso de carga de catalizador, y 98% p/p de FAME cuando se usó 8% en peso de carga de catalizador. Este valor está por encima del mínimo requerido por las normas (96,5% p/p). Sin embargo, una vez más, la necesidad de una alta cantidad de catalizador demuestra claramente que los contaminantes del aceite tienen un efecto sobre el sólido considerado, perturbando su actividad y dificultando la transferencia de masa. A pesar de este hecho, el resultado fue alentador, ya que el aceite de cocina usado no se sometió a un tratamiento previo más que a una filtración para separar las partículas en suspensión. Además, como este aceite se considera un desperdicio, su aprovechamiento no produciría competencia entre alimentos y biocombustibles.

3.6. Reutilización del catalizador Na/SBA-15 (10) R8

Cuando se compara con la catálisis homogénea y otros catalizadores sólidos, el material Na/SBA-15 (10) R8 presenta un rendimiento muy bueno porque, en principio, sólo el 10% en peso representaría las especies activas dispersas en la superficie del soporte mesoporoso (si la dispersión fuese del 100%). Por lo tanto, la concentración efectiva de sodio en el medio de reacción está entre 0,2 y 0,8% en peso, que está dentro del límite inferior del rango de concentración de catalizador utilizado en la catálisis alcalina homogénea, inclusive es inferior a la utilizada por otros catalizadores sólidos reportados en la literatura.

La principal ventaja de la catálisis heterogénea sobre la homogénea es la posibilidad de separar el catalizador del medio de reacción y reutilizarlo, con el consiguiente requerimiento de menos etapas de postratamiento para obtener el producto final; por lo tanto, un paso fundamental en esta tesis es la evaluación de la estabilidad de los catalizadores sólidos sintetizados a lo largo de varios ciclos de reacción para estudiar sus desempeños y la posible pérdida de la actividad debido al lixiviado de las especies activas en los sucesivos usos.

La estabilidad del catalizador Na/SBA-15 (10) R8 en estudio se evaluó empleando aceite de girasol comercial y de cocina usado como materias primas. Esto se decidió con el objetivo de someter el catalizador a las condiciones exigentes tanto de un aceite refinado como de uno residual. El sólido recuperado por filtración bajo presión reducida luego del primer uso se lavó con acetona y se reactivó en mufla a 500 °C por 8 h, con rampa de calentamiento de 8 °C/min, para eliminar cualquier resto de materia orgánica que pudiera haber quedado adsorbida sobre la superficie del sólido y bloqueando los sitios activos. Chen y col. mencionaron la necesidad de una etapa de calcinación antes de la próxima reacción dado que sólo lavar el catalizador para eliminar cualquier resto de aceite no es completamente eficiente para recuperar la actividad inicial.⁵⁶ Para corroborar este postulado, se realizaron ensayos con el catalizador recuperado y lavado sólo con metanol. Los contenidos de FAME obtenidos a partir de aceite de girasol en el segundo ciclo se redujeron aproximadamente un 50% respecto al obtenido en el primer uso del catalizador, demostrando el efecto inhibitorio de los contaminantes adsorbidos en la actividad del sólido.

Las reacciones procedieron en forma similar a las descritas en la Sección 3.2, reduciendo las cantidades de reactivos (aceite y metanol) de acuerdo a la masa de catalizador recuperada tras la calcinación y manteniendo la carga en un 8% en peso

(concentración que maximizó los contenidos de FAME para ambos aceites). La Figura 4.8 muestra los contenidos de ésteres metílicos obtenidos a las 5 h en los primeros tres ciclos de reutilización.

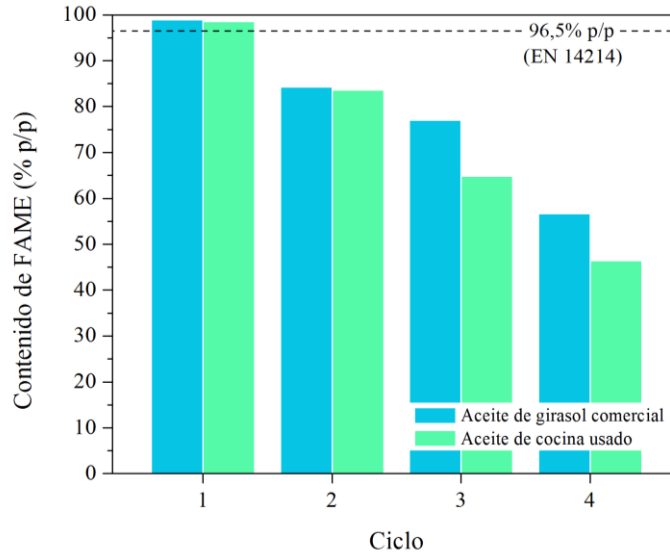


Figura 4.8. Contenido de biodiesel obtenido en cuatro ciclos de reacción al reutilizar el catalizador Na/SBA-15 (10) R8 con aceite de cocina usado como materia prima oleosa.

Como muestra la figura, fue posible confirmar la naturaleza heterogénea de la reacción: después de reutilizar el catalizador, todavía presentó una buena actividad; sin embargo, el contenido de FAME disminuyó a 84, 77 y 57% p/p, en el segundo, tercero y cuarto ciclo, respectivamente para el aceite de girasol comercial, y a 84, 65 y 47% p/p para el aceite usado de cocina. Estos valores revelan la existencia de cierta lixiviación de las especies activas hacia la mezcla de reacción. Por lo tanto, el siguiente paso en esta investigación será buscar una manera de estabilizar los sitios activos en el soporte poroso para evitar su lixiviación y permitir un mayor rendimiento durante la reutilización del catalizador a lo largo de varios ciclos.

4. Conclusiones parciales

El catalizador constituido por el soporte mesoporoso SBA-15 modificado con sodio al 10% p/p pudo emplearse en la transesterificación de diferentes aceites con metanol absoluto para producir biodiesel de primera y segunda generación, en condiciones de reacción moderadas. De acuerdo al estudio realizado, la cantidad de catalizador necesaria depende

principalmente de las concentraciones de ácidos grasos libres y de humedad en la materia prima oleosa. De esta forma, el contenido de FAME requerido por las normas (EN 14214) como parámetro de calidad para comercializar el biocombustible se superó con un 4% en peso de catalizador cuando se empleó aceite comercial de girasol como materia prima; mientras tanto, fue necesario un 8% en peso de catalizador cuando se usó aceite comercial de soja y aceite de cocina usado. Aunque se precisan más estudios de caracterización del producto final para completar todos los parámetros a alcanzar para la comercialización del biodiesel obtenido, el rendimiento de FAME fue satisfactorio.

En este punto, una carga de catalizador de entre el 4 y el 8% en peso, una relación molar metanol/aceite de 14:1, 60 °C de temperatura y 5 h de reacción parecen ser las condiciones óptimas para conseguir contenidos de ésteres metílicos que cumplan con el requerimiento establecido por el estándar internacional de calidad EN 14214, alcanzando concentraciones aproximadas de 97-99% p/p de FAME al utilizar aceites comerciales de girasol, soja y de cocina usado.

Por otro lado, las materias primas con mayores contenidos de ácidos grasos libres y humedad, como el aceite de *Jatropha hieronymi*, necesitan un pretratamiento de esterificación ácida para luego transesterificarse utilizando el catalizador sólido estudiado. Después de este paso, el catalizador fue activo, confirmando el efecto de envenenamiento de los FFA. Sin embargo, considerando que se detectó actividad catalítica incluso cuando el aceite comercial de girasol se mezcla con un 1% p/p de agua, es posible inferir que el sólido parece ser menos sensible a la presencia de humedad que a la de ácidos grasos libres. Luego, para tratar materias primas compuestas en su mayoría por ácidos grasos libres, como el aceite ácido de las pastas de neutralización obtenido de la refinación del aceite de soja, sería conveniente el desarrollo de un catalizador sólido que pueda llevar a cabo los dos pasos (esterificación y transesterificación), tal como un catalizador híbrido enzimático-inorgánico (ver Capítulo 6). De esta forma, mediante un diseño adecuado de catalizadores sólidos es posible ampliar la variedad de materias primas (de bajo costo y que no compitan con el mercado de alimentos) para obtener biodiesel de segunda generación de alta pureza.

Finalmente, de acuerdo a los datos obtenidos del estudio de la reutilización, este material debe ser mejorado para lograr estabilizar las especies activas de sodio depositadas en el soporte y, de este modo, mitigar su lixiviación y prolongar la vida útil del catalizador a lo largo de varios ciclos de reacción. Parte de esta mejora debe apuntar a conseguir contenidos de FAME que satisfagan los requerimientos de los estándares internacionales en estos sucesivos ciclos de uso. Este estudio se desarrolla en el capítulo siguiente de esta tesis doctoral.

Referencias del Capítulo 4

- 1 G. Knothe, J. Van Gerpen and J. Krahl, Eds., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, New York, First Edi., 2005.
- 2 L. C. Meher, C. P. Churamani, M. Arif, Z. Ahmed and S. N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, **26**, 397–407.
- 3 D. Sigauco and E. Terre, El mercado mundial de aceites vegetales: situación actual y perspectivas, <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/el-mercado-10>, (accessed 24 June 2019).
- 4 A. Abitogun, A. Omosheyin, D. Oloye and O. Alademehin, *Internet J. Nutr. Wellness*, 2012, **8**, 1–5.
- 5 W. H. Morrison, R. J. Hamilton and C. Kalu, in *Developments in Oils and Fats*, ed. R. J. Hamilton, Springer US, Boston, MA, First Edit., 1995, pp. 132–152.
- 6 D. D. Asbridge, *Soybeans vs. Other Vegetable Oils as a Source of Edible Oil Products*, AOCS Press, 1995.
- 7 J. Van Gerpen, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1097–1107.
- 8 S. Falasca and A. Ulberich, *Rev. Virtual REDESMA*, 2008, **2**, 1–19.
- 9 Y. Mulugetta, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2009, **13**, 1592–1598.
- 10 A. A. Apostolakou, I. K. Kookos, C. Marazioti and K. C. Angelopoulos, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 1023–1031.
- 11 I. L. García, in *Handbook of Biofuels Production*, eds. R. Luque, C. S. Ki Lin, K. Wilson and J. Clark, Elsevier, Amsterdam, Second Edi., 2016, pp. 85–118.
- 12 J. C. J. Bart, N. Palmeri and S. Cavallaro, in *Biodiesel Science and Technology*, 2010, pp. 386–433.
- 13 M. D. Juárez and N. Sammán, *Rev. Española Nutr. Comunitaria*, 2007, **13**, 82–94.
- 14 J. M. Repeto, La *Jatropha*, una nueva fuente para biocombustibles., http://argentinainvestiga.edu.ar/noticia.php?titulo=la_jatropha_una_nueva_fuente_para_biocombustibles&id=1348, (accessed 28 January 2019).
- 15 B. M. Abdullah, R. M. Yusop, J. Salimon, E. Yousif and N. Salih, *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, 2013, **7**, 893–896.
- 16 R. M. Rodríguez-Calle, J. Suárez-Hernández and Y. Támara-Hernández, *Pastos y Forrajes*, 2016, **39**, 72–75.

- 17 A. Aranda-Rickert, L. Morzán and S. Fracchia, *Seed Sci. Res.*, 2011, **21**, 63–68.
- 18 F. Jamil, L. Al-Haj, A. H. Al-Muhtaseb, M. A. Al-Hinai, M. Baawain, U. Rashid and M. N. M. Ahmad, *Rev. Chem. Eng.*, 2018, **34**, 267–297.
- 19 A. Dijkstra and J. Segers, in *The Lipid Handbook with CD-ROM, Third Edition*, eds. F. D. Gunstone, J. L. Harwood and A. J. Dijkstra, CRC Press, Abingdon, Third Edit., 2007, pp. 143–262.
- 20 J. B. Woerfel, in *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, ed. D. R. Erickson, Elsevier, Urbana, First edit., 1995, pp. 297–313.
- 21 J. Van Gerpen and G. Knothe, in *Soybeans: Chemistry, Production, Processing, and Utilization*, eds. L. A. Johnson, P. J. White and R. Galloway, Urbana, First edit., 2008, pp. 499–538.
- 22 J. C. J. Bart, N. Palmeri and S. Cavallaro, in *Biodiesel Science and Technology*, 2010, pp. 130–225.
- 23 G. O. Ferrero, E. M. Sánchez Faba, A. A. Rickert and G. A. Eimer, *Renew. Energy*, 2019, **150**, 128–135.
- 24 R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, S. Ankaram, Y. Duan and M. K. Awasthi, in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Waste Treatment Processes for Energy Generation*, eds. S. Kumar, A. Pandey and R. Kumar, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2019, pp. 79–92.
- 25 H. Wang, Y. Li, F. Yu, Q. Wang, B. Xing, D. Li and R. Li, *Chem. Eng. J.*, 2019, **364**, 111–122.
- 26 S. Roy, P. K. Parsi, R. S. Kotha, S. Barman, K. Vinayak, M. M. Roy and R. Banerjee, *Sustain. Energy Fuels*, , DOI:10.1039/C9SE00393B.
- 27 E. Santacesaria, G. M. Vicente, M. Di Serio and R. Tesser, *Catal. Today*, 2012, **195**, 2–13.
- 28 B. Freedman, E. H. Pryde and T. L. Mounts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61**, 1638–1643.
- 29 R. Luque, J. C. Lovett, B. Datta, J. Clancy, J. M. Campelo and A. A. Romero, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1706.
- 30 H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou and X. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **390**, 26–34.
- 31 J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-Empikul and K. Faungnawakij, *Catal. Commun.*, 2011, **16**, 25–29.
- 32 J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. F. Almeida, *Fuel*, 2008, **87**, 3572–3578.

- 33 L. Díaz and M. E. Borges, *J. Agric. Food Chem.*, 2012, **60**, 7928–7933.
- 34 N. Hindryawati, G. P. Maniam, M. R. Karim and K. F. Chong, *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, 2014, **17**, 95–103.
- 35 J. Salimon, B. M. Abdullah and N. Salih, *Chem. Cent. J.*, 2011, **5**, 67.
- 36 A. A. P. Roll, J. Forgiarini, E. G. Xavier, D. C. N. Lopes, V. F. B. Roll and F. Rutz, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 2018, **90**, 529–539.
- 37 G. R. List, *Oilseed Composition and Modification for Health and Nutrition*, Elsevier Ltd, 2016.
- 38 G. O. Ferrero, M. F. Almeida, M. C. M. Alvim-Ferraz and J. M. Dias, *Fuel Process. Technol.*, 2014, **121**, 114–118.
- 39 L. C. Meher, M. G. Kulkarni, A. K. Dalai and S. N. Naik, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 389–397.
- 40 M. D. Guillén and N. Cabo, *J. Sci. Food Agric.*, 1997, **75**, 1–11.
- 41 N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou and E. Tegou, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **573–574**, 459–465.
- 42 M.-A. Poiana, E. Alexa, M.-F. Munteanu, R. Gligor, D. Moigradean and C. Mateescu, *Open Chem.*, 2015, **13**, 689–698.
- 43 M. D. Guillén and N. Cabo, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **74**, 1281–1286.
- 44 K. Pramanik, *Renew. Energy*, 2003, **28**, 239–248.
- 45 E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng and S. M. Kresta, Eds., *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2003.
- 46 P. McCabe, W. L. Smith and J. C. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, Fifth Edit., 1993.
- 47 D. Nath, A. Aroonwilas and A. Veawab, in *Frontiers in Bioenergy and Biofuels*, eds. E. Jacob-Lopes and L. Q. Zepka, InTech, London, First edit., 2017, pp. 309–329.
- 48 E. M. Sánchez Faba, G. O. Ferrero, J. M. Dias and G. A. Eimer, *Mol. Catal.*, 2020, **481**, 110171.
- 49 U. Rashid, S. Soltani, S. I. Al-Resayes and I. A. Nehdi, in *Metal Oxides in Energy Technologies*, ed. Y. Wu, Elsevier, Amsterdam, First Edit., 2018, pp. 303–319.
- 50 Supriyono, H. Sulistyono, M. F. Almeida and J. M. Dias, *Fuel Process. Technol.*, 2015, **132**, 133–138.
- 51 G. O. Ferrero, H. J. Rojas, C. E. Argaraña and G. A. Eimer, *J. Clean. Prod.*, 2016, **139**, 495–503.

- 52 R. Fazaeli and H. Aliyan, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, **88**, 676–681.
- 53 R. Malhotra and A. Ali, *Renew. Energy*, 2018, **119**, 32–44.
- 54 J. M. Encinar, J. F. González and A. Rodríguez-Reinares, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5491–5499.
- 55 H.-J. Kim, B.-S. Kang, M.-J. Kim, Y. M. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee and K.-Y. Lee, *Catal. Today*, 2004, **93–95**, 315–320.
- 56 W. K. Chen, H. H. Tseng, M. C. Wei, E. C. Su and I. C. Chiu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 19555–19562.

Capítulo 5: Catalizadores Na/Ce/SBA-15: estudio de la eficiencia, estabilidad y reutilización de los materiales

Resumen

Con el propósito de competir con la producción de biodiesel a gran escala que emplea procesos catalíticos básicos homogéneos, en este capítulo se describe el desarrollo de un catalizador sólido bimetálico eficiente, con una buena superficie expuesta, un elevado carácter básico y la posibilidad de ser reutilizado a lo largo de varios ciclos de reacción sin pérdida significativa de la actividad. Dicho catalizador se preparó a partir del dopado del soporte mesoporoso SBA-15 con sodio y cerio en diferentes concentraciones. El catalizador con 5% en peso de sodio y 20% en peso de cerio mostró un buen orden estructural y tuvo la mayor basicidad debido a la presencia de una gran cantidad de sitios básicos medios en comparación con los otros materiales estudiados. Éste fue utilizado para la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol y metanol absoluto. El mayor contenido de FAME (98,9% p/p) se logró en las siguientes condiciones óptimas: relación molar de metanol a aceite de 40:1, 10% en peso de carga de catalizador, 60 °C, velocidad de agitación de 600-700 rpm y en un tiempo de reacción de 180 min. Además, este material se reutilizó durante cinco corridas consecutivas, obteniendo contenidos superiores al 90% p/p en cada una de ellas. Finalmente, se determinó que las principales propiedades fisicoquímicas del biodiesel producido cumplen con la norma EN 14214:2012.

1. Introducción

La posibilidad de reducir el impacto ambiental que genera la producción industrial de biodiesel en la actualidad (proceso homogéneo catalizado por una base) ha hecho que las investigaciones se centren no solo en la necesidad de maximizar las conversiones y los rendimientos, sino también en el desarrollo de catalizadores sólidos benignos y no corrosivos que puedan reutilizarse y minimizar el requisito de etapas finales de purificación del producto para su comercialización.¹⁻⁴

De acuerdo con la estequiometría de la reacción expuesta en la Figura 1.9 del Capítulo 1, se requieren tres moles de alcohol por mol de triglicérido para obtener tres moles de

ésteres alquílicos de ácidos grasos y uno de glicerol.⁵ Sin embargo, puesto que la transesterificación de aceites y grasas vegetales con un alcohol de cadena corta es un proceso reversible, el alcohol se agrega frecuentemente en exceso (en diferentes proporciones molares respecto a la carga de aceite) para desplazar el equilibrio en la dirección del producto deseado y lograr altos rendimientos de FAME.⁶ Además, cuando se trabaja con catálisis heterogénea y dada la existencia de tres fases diferentes (alcohol + aceite + catalizador sólido) que deben interaccionar, las velocidades de reacción son generalmente menores que las de los procesos homogéneos. Por lo tanto, se requieren tiempos más largos para alcanzar el estado de equilibrio. Esto último también puede mejorarse al aumentar el contenido de alcohol en la mezcla de reacción, así como modificando la temperatura, la velocidad de mezclado, la pureza de los reactivos, el tipo de catalizador y la carga.^{7,8}

Como ya se mencionó en capítulos anteriores, dentro de la variedad de catalizadores sólidos básicos que se producen actualmente, se destacan aquellos soportados sobre una sílice mesoporosa, dado que la dispersión de la fase activa en una gran superficie específica genera una mejor disponibilidad del sitio activo y promueve la transferencia de masa.^{9,10} Sin embargo, uno de los inconvenientes de usar estos materiales es la lixiviación de las especies activas a la mezcla de reacción, lo que reduce considerablemente la vida útil de este tipo de catalizadores.¹¹⁻¹⁴

En los Capítulos 3 y 4 se demostró que soportar sodio sobre la matriz mesoporosa SBA-15 resulta efectivo para la transesterificación de aceite de girasol, soja y aceite de freír con metanol absoluto. Se obtuvieron contenidos de FAME superiores al 96% p/p en 5 h con una carga de catalizador del 8% en peso, una relación molar de metanol a aceite de 14:1 y a 60 °C. Sin embargo, el contenido de FAME cayó al 83% p/p en el segundo ciclo de reacción debido a la lixiviación parcial de las especies de sodio.^{15,16}

Una alternativa para mitigar esta desventaja es el desarrollo de materiales bimetálicos: la fase activa se estabilizaría mediante la adición de otro metal al soporte. Además, este segundo metal podría actuar en sinergia con el primero y conferir al catalizador nuevas propiedades que favorezcan la reacción.¹⁷ En el caso de la producción de biodiesel, se ha informado el efecto de combinar metales alcalinos y alcalinotérreos con otros metales, tales como cerio (Ce), circonio (Zr) y zinc (Zn), ya sea por síntesis directa o por impregnación, para obtener catalizadores bimetálicos. Esto ayudaría a aumentar la actividad promoviendo una mayor fuerza básica y a mejorar la estabilidad del material,

permitiendo reutilizarlo durante varios ciclos de reacción y reduciendo la pérdida de las especies activas.^{4,18}

Chen y col. utilizaron un catalizador del tipo Na/Zr-SBA-15, obteniendo rendimientos de FAME entre 85-88% al hacer reaccionar aceite de colza con metanol (70 °C, 6 h, 12% en peso de catalizador y relación molar de metanol/aceite 6:1). Sin embargo, después del primer ciclo, la actividad cayó alrededor del 12-15%, permaneciendo constante en los dos ciclos posteriores.¹⁹ Thitsartarn y col. incorporaron cerio en la estructura de la SBA-15 durante su síntesis y luego impregnaron calcio en diferentes concentraciones. El material con una relación molar Si/Ce de 5 y 30% en peso de Ca mostró la mayor actividad en la producción de FAME a partir de aceite de palma y metanol, con un rendimiento del 87% en 6 h (5% de catalizador, 85 °C, relación molar metanol/aceite 20:1). Este catalizador se utilizó en varios ciclos consecutivos y el rendimiento se redujo hasta el 75% .¹³ Malhotra y col. sintetizaron materiales a base de SBA-15 dopada con litio y cerio. Se obtuvieron sólidos con áreas específicas menores (~148-103 m²/g), posiblemente debido al deterioro estructural generado por el litio en la sílice mesoporosa. Sin embargo, el catalizador dio rendimientos de biodiesel superiores al 95% y se usó con éxito durante 5 ciclos después de optimizar las condiciones de reacción (10% de catalizador, 65 °C, relación molar metanol/aceite 40:1).⁶

En términos de sistemas catalíticos homogéneos, el sodio es uno de los metales alcalinos más empleados (normalmente como hidróxido) debido a su precio relativamente bajo y su alta fuerza básica, que proporciona altas velocidades de reacción.⁷ Ahora bien, aunque los catalizadores sólidos modificados con sodio resultan en propiedades altamente básicas y presentan alta actividad catalítica en la transesterificación, generalmente no mantienen una buena estabilidad y, por lo tanto, no mantienen buenos rendimientos al cabo de varios ciclos de uso, como se mencionó anteriormente.

En este capítulo se plantea el empleo de cerio para mejorar la capacidad de reutilización de catalizadores sintetizados a partir de sodio soportado sobre SBA-15. La investigación se centra en un posible efecto protector del cerio sobre el material mesoporoso dopado con Na para mejorar su estabilidad. De acuerdo con la búsqueda bibliográfica realizada, dicho efecto no se ha estudiado en detalle hasta la fecha.

Los materiales sintetizados se emplearon en la transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto para producir biodiesel. Se realizó un estudio del impacto de la relación molar de alcohol a aceite y la carga del catalizador para obtener contenidos FAME que cumplan con los estándares internacionales (EN 14214). Una vez optimizadas las

condiciones de reacción, se evaluó la reutilización del catalizador con mayor actividad para verificar su estabilidad a través de varios ciclos de reacción.

Para finalizar, es preciso resaltar que lograr el contenido FAME establecido por las normas no es suficiente para que el biocombustible sea comercializable. Aunque muchas investigaciones ignoran este punto, se requieren análisis adicionales para asegurar la comercialización del biocombustible. Es por eso que, además de la pureza, se testearon la densidad, la viscosidad cinemática, el índice de acidez y el contenido de humedad del biodiesel producido por esta ruta. De este modo, se verificó que este biocombustible cumple con los estándares internacionales para su comercialización y su uso para el transporte y la industria.²⁰

2. Síntesis de los catalizadores tipo XNa/YCe/SBA-15

El soporte silíceo SBA-15 se modificó con cerio y sodio por impregnación húmeda, siguiendo la metodología detallada en la Sección 2.2 del Capítulo 2. Las cargas teóricas de sodio fueron 5 y 10% en peso, en relación a la masa final del catalizador. La carga de cerio se mantuvo en 20% en peso, puesto que la literatura informa que es la concentración óptima para dar una buena estabilidad al catalizador.⁶ Los materiales se calcinaron en mufla a 550 °C por 5 h, con una rampa de calentamiento de 8 °C/min, que fue la óptima para promover una buena dispersión de la fase activa sobre el soporte de acuerdo a lo expuesto en el Capítulo 3.¹⁵

Los catalizadores obtenidos por este método se denominaron XNa/YCe/SBA-15, donde X e Y representan las cargas teóricas de los metales dopados en porcentaje en masa respecto a la masa del catalizador calcinado.

3. Caracterización de los materiales sintetizados

Los patrones de dispersión de rayos X a bajo ángulo de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 5.1. Una vez más, el soporte SBA-15 exhibe tres picos bien resueltos, indexados a la difracción de planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), típicos de una disposición de poros hexagonales 2D ($p6mm$).^{21,22} Después de la impregnación con cerio y sodio, la estructura periódica ordenada de la SBA-15 permanece para los catalizadores 20Ce/SBA-15 y 5Na/20Ce/SBA-15; sin embargo, la intensidad de los picos disminuye

posiblemente debido a la disminución del contraste de dispersión entre las paredes y el espacio de los poros con la introducción de las especies metálicas.¹² Esto también se puede observar en la disminución de la superficie específica de dichos materiales a medida que aumenta la carga de los metales (Tabla 5.1). El catalizador 10Na/20Ce/SBA-15 sólo muestra el pico correspondiente al plano (1 0 0) con baja intensidad, lo que indica una pérdida de la estructura ordenada de soporte de acuerdo con su menor área expuesta (95 m²/g). Según Thitsartarn y col., el proceso de calcinación a altas temperaturas podría reducir la lixiviación de las especies activas al mejorar su interacción con el soporte; no obstante, el material podría perder inevitablemente algo de superficie específica y basicidad por el proceso de sinterización.⁴ Aquí, aunque todos los catalizadores sintetizados fueron sometidos a calcinación, su efecto fue más marcado para el material 10Na/20Ce/SBA-15, probablemente debido al mayor contenido Na: los óxidos formados durante el tratamiento a alta temperatura pueden bloquear parcialmente algunos mesoporos y favorecer el colapso de la estructura.^{15,23,24} Este comportamiento fue informado por Chen y col. cuando incorporaron Na en catalizadores Zr-SBA-15 por impregnación húmeda.¹⁹ Los resultados de ICP-AES demuestran que no fue posible incorporar más que un ~16% en peso de metales, y que el contenido de cerio impregnado disminuyó conforme aumentó el de sodio. Esto permitiría inferir que la mayor reducción de la superficie específica y, en consecuencia, el mayor deterioro de la estructura mesoporosa se debió a éste último metal, probablemente dentro de los canales.

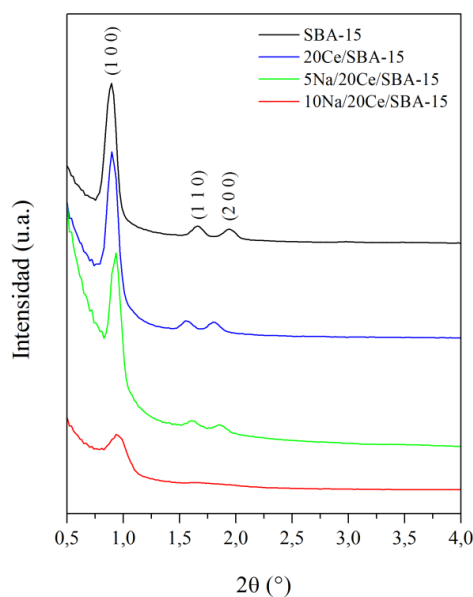


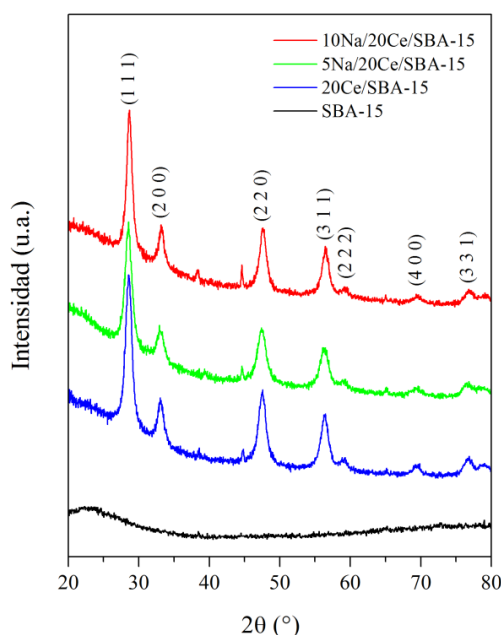
Figura 5.1. Patrones de SAXS de los materiales sintetizados.

Tabla 5.1. Contenidos metálicos reales y superficie específica de los materiales sintetizados.

| Material | Contenido de Na* (% p/p) | Contenido de Ce* (% p/p) | Superficie específica (m ² /g) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| SBA-15 | - | - | 811 |
| 20Ce/SBA-15 | - | 15,5 | 439 |
| 5Na/20Ce/SBA-15 | 5,1 | 11,6 | 263 |
| 10Na/20Ce/SBA-15 | 8,4 | 7,8 | 95 |

*Contenido real determinado por ICP-AES.

Los patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los materiales modificados con los metales (Figura 5.2) presentan los picos característicos de una estructura cúbica de tipo fluorita $Fm\bar{3}m$ (JCPDS no. 034-0394) de óxido de cerio o ceria (CeO_2).^{6,25} Esta fase podría estar mayormente segregada en la superficie de soporte. Por otro lado, no se observan picos correspondientes a las especies de sodio, indicando que podrían estar finamente dispersas en los canales del soporte silíceo.¹⁵ Como era de esperar, la SBA-15 solo muestra el pico de la sílice amorfa a $2\theta = \sim 22^\circ$.²⁶

**Figura 5.2.** Patrones de DRX a alto ángulo de los materiales sintetizados.

Las imágenes de TEM muestran que cuando se incorpora Ce a la SBA-15 (Fig. 5.3-a y b), se observan cristales de ceria que cubren la superficie (áreas de alto contraste irregularmente distribuidas) y no afectan el ordenamiento de canales de largo alcance del soporte mesoporoso, confirmando la presencia de fases cristalinas segregadas como se vio

por DRX. Entonces, el detrimento del área específica del catalizador 20Ce/SBA-15 podría atribuirse a un bloqueo parcial de los mesoporos debido a dicha fase de CeO_2 , como ya fue informado por Pal y col.²⁷

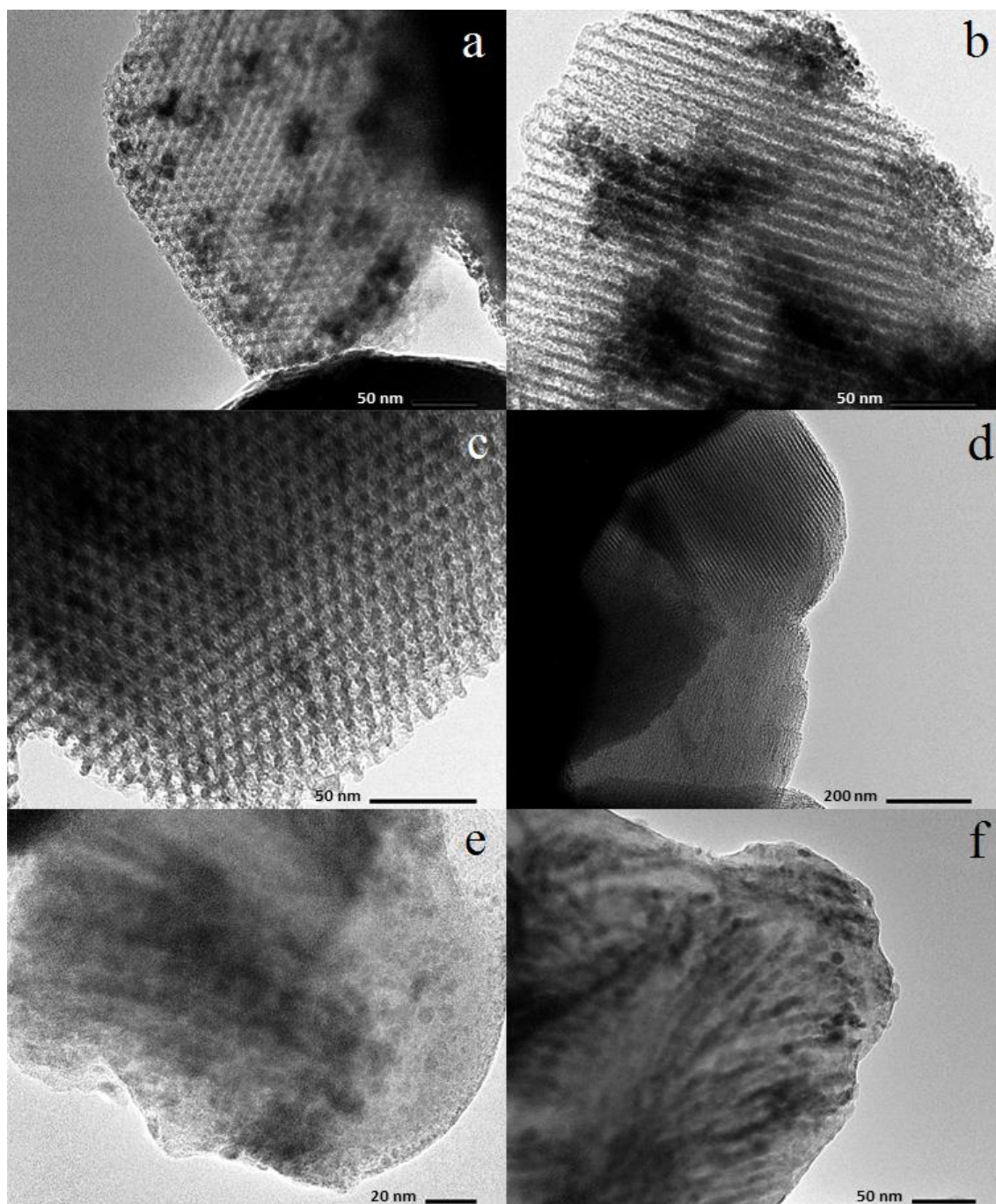


Figura 5.3. Imágenes de TEM de: 20Ce/SBA-15 (a, b), 5Na/20Ce/SBA-15 (c, d) y 10Na/20Ce/SBA-15 (e, f).

El material 5Na/20Ce/SBA-15 (Figura 5.3-c y d) también conserva la estructura ordenada de canales unidireccionales del soporte; no obstante, su valor de área es inferior

al del material 20Ce/SBA-15, posiblemente debido al efecto combinado de las cargas de ambos metales y la incorporación de especies de Na dentro de los canales (zonas de alto contraste del tamaño de los poros en las imágenes TEM). Las regiones más oscuras a lo largo de los canales mesoporosos también dan cuenta de la incorporación de las especies de sodio dentro de los canales, ya sea como clústers o nanopartículas muy pequeñas (Figura 5.3-d). Por su parte, no se pueden observar los canales en las imágenes del catalizador 10Na/20Ce/SBA-15 (Figura 5.3-e y f), demostrando que la estructura mesoporosa original ha colapsado. Esto confirma las conclusiones extraídas del patrón SAXS y el valor de superficie específico. Por consiguiente, el 5% en peso de Na sería la carga más adecuada para lograr un catalizador con una buena estructura.

La distribución de los elementos (Si, O, Ce y Na) a lo largo de diez puntos alineados para los catalizadores 20Ce/SBA-15, 5Na/20Ce/SBA-15 y 10Na/20Ce/SBA-15 se muestra en los gráficos del análisis de composición química lineal EDX (Figura 5.4). Por su parte, la buena dispersión del sodio en la superficie del soporte silíceo para el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 puede verse en su mapeo elemental (Figura 5.5).

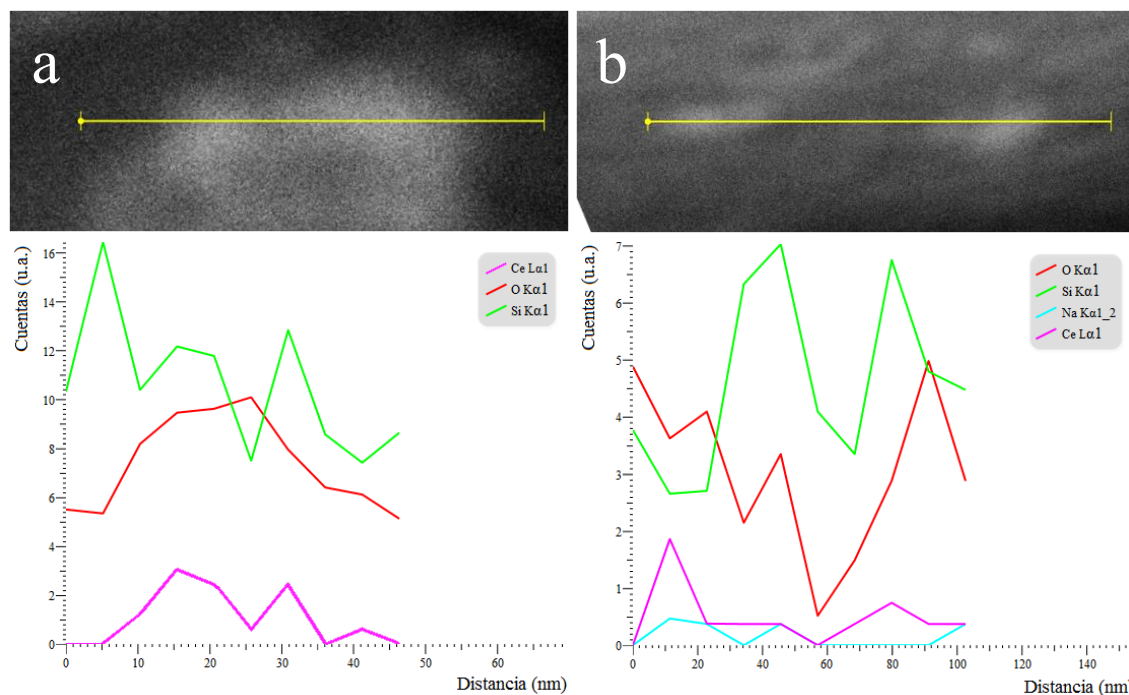


Figura 5.4. Análisis de composición química lineal EDX de: (a) 20Ce/SBA-15 y (b) 5Na/20Ce/SBA-15.

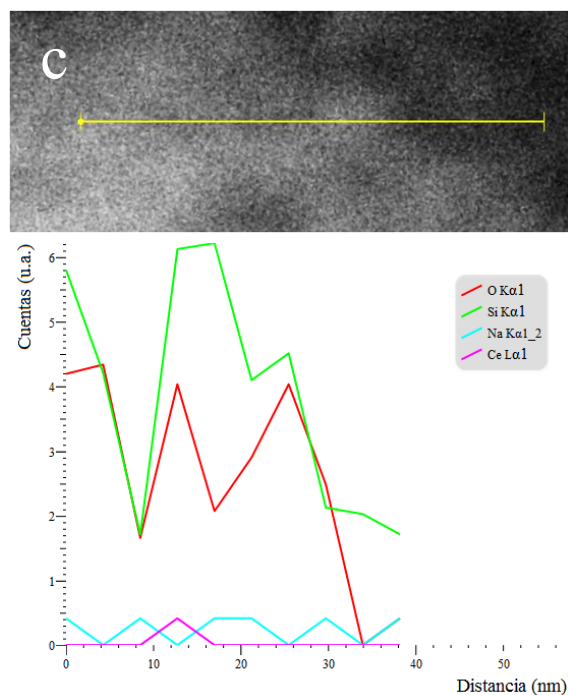


Figura 5.4 (continuación). Análisis de composición química lineal EDX de: (c) 10Na/20Ce/SBA-15.

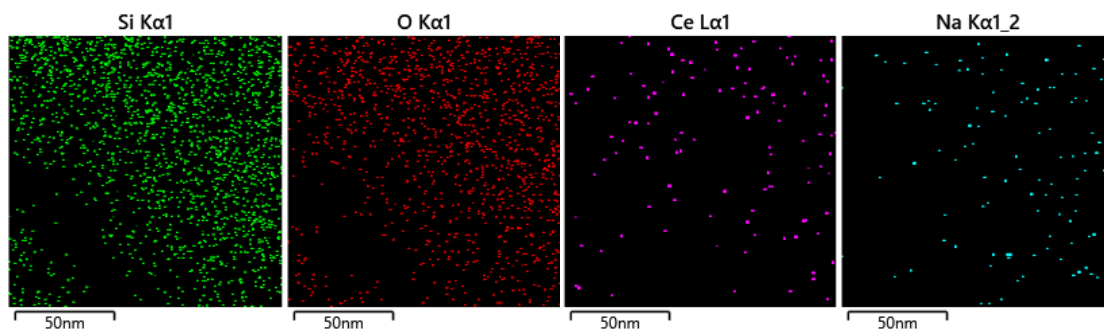


Figura 5.5. Mapeo elemental del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15.

Es importante remarcar que durante el análisis EDX, sólo se bombardea una región o ventana de la imagen; sin embargo, la información surge de los rayos X que emergen de un área de la muestra mucho mayor que la bombardeada: los electrones penetran en la muestra y viajan por un camino aleatorio interactuando con los átomos de diversas formas; una de ellas es desprender electrones de los orbitales. Luego, algunos de estos agujeros serán los que generen rayos X característicos. Debido a que el volumen del cual se liberan los rayos X característicos es en realidad mucho mayor que la sección bombardeada, el porcentaje de sodio presente en esa cantidad de materia para los catalizadores 5Na/20Ce/SBA-15 y 10Na/20Ce/SBA-15 es muy pequeño en comparación con las cantidades de oxígeno, silicio

y cerio. El instrumento detectó Na como se observa en los diagramas de recuento lineal de rayos X característicos (Figura 5.4-b y c) y en el mapeo elemental mostrado (Figura 5.5); sin embargo, al cuantificarlo, el valor cayó por debajo del límite de detección y, por lo tanto, el resultado mostrado fue nulo. En conclusión, si bien se puede apreciar la presencia de sodio en la superficie, a la hora de cuantificarlo, el porcentaje arrojado por el instrumento fue del 0% p/p.

La basicidad y la fuerza básica de los catalizadores se estudiaron mediante desorción de dióxido de carbono a temperatura programada. Como explicaron Wen y col., la complejidad de los perfiles obtenidos (Figura 5.6) evidencia la heterogeneidad de las superficies de los catalizadores, ya que el CO_2 interactúa con átomos de oxígeno de diferente naturaleza química, con diferente energía de ligadura y coordinación.²⁸ De esta manera, la fuerza de los sitios aumenta a medida que los picos se mueven a altas temperaturas en el perfil TPD, y el área bajo la curva es proporcional al número de sitios (basicidad).

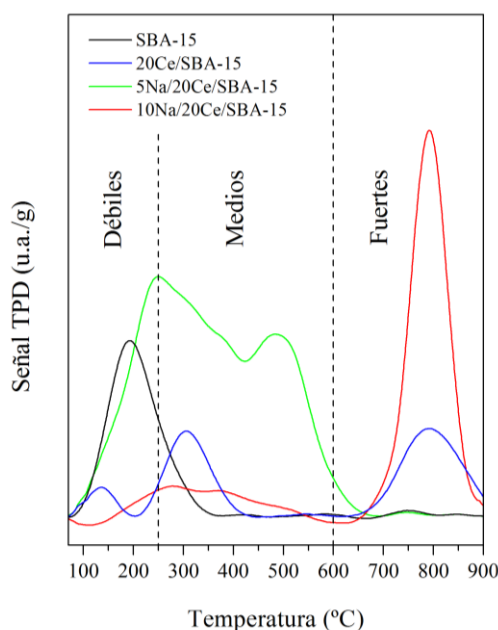


Figura 5.6. Perfiles CO_2 -TPD de los materiales sintetizados.

La banda de desorción en el rango aproximado de 70-250 °C se atribuye a los sitios básicos débiles, dada por la adsorción de la molécula sonda en las especies $-\text{OH}$ del soporte silíceo.^{4,12} Como se esperaba, la SBA-15 solo exhibe un pico en esta región. El catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 se destaca de los otros materiales en la región entre 250 y 600 °C, evidenciando la mayor presencia de especies de fuerza básica media del tipo

silicatos de sodio, como se informó en el Capítulo 3.¹⁵ Sin embargo, la 20Ce/SBA-15 también muestra una banda débil en esta zona. En lo que respecta a la existencia de especies súper básicas, como los óxidos de sodio, se pueden detectar a partir de 600 °C.^{12,24} El catalizador 10Na/20Ce/SBA-15 exhibe un pico marcado en esta área, lo que demuestra su mayor fuerza básica, que también podría ser responsable de su falta de estructura: a pesar de sus gruesas paredes de poros, la SBA-15 parece no ser resistente a altas cargas de metales alcalinos fuertes en las condiciones estudiadas.^{15,29}

La Tabla 5.2 muestra la cuantificación de los sitios básicos débiles, medios y fuertes en los materiales, medidos como mmol de CO₂ desorbido por gramo de muestra. Como se puede ver, la SBA-15 tiene una pequeña cantidad de sitios básicos, y son principalmente débiles. La cantidad de sitios medios y fuertes aumenta con la incorporación de los metales. Muchos autores describen que la SBA-15 dopada con CeO₂ consta de sitios ácidos y básicos de Lewis debido a la presencia de iones de O²⁻ expuestos y altamente móviles. Sin embargo, la fuerza básica del CeO₂ es menor que la de los metales alcalinos.^{6,27} Este hecho junto con la presencia de fases cristalinas de ceria evidenciadas por DRX y TEM podrían explicar por qué la cantidad de sitios básicos en el catalizador 20Ce/SBA-15 es pequeña a pesar de la alta carga de metal.¹⁸

Tabla 5.2. Capacidad de adsorción de CO₂ en los diferentes catalizadores.

| Material | Basicidad ^a (mmolCO ₂ /g _{catalizador}) | | | Basicidad total (mmolCO ₂ /g _{catalizador}) |
|------------------|--|-------------|-------------|---|
| | Débil | Media | Fuerte | |
| | ~70-250 °C | ~250-600 °C | ~600-900 °C | |
| SBA-15 | 0,23 | 0,05 | 0,00 | 0,28 |
| 20Ce/SBA-15 | 0,02 | 0,12 | 0,17 | 0,31 |
| 5Na/20Ce/SBA-15 | 0,25 | 0,76 | 0,03 | 1,04 |
| 10Na/20Ce/SBA-15 | 0,01 | 0,07 | 0,47 | 0,55 |

^aCalculada a partir de las áreas integradas de las bandas TPD.

Después de la impregnación con ambos metales (sodio y cerio), la basicidad total de los sólidos aumenta. El catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 muestra la mayor presencia de sitios básicos medios. Esto posiblemente fue causado por la formación de especies de silicato en lugar de especies de óxido, logrando una mejor dispersión del sodio en la sílice.¹² Mientras tanto, aunque el sólido 10Na/20Ce/SBA-15 muestra la mayor proporción de sitios fuertes, su basicidad total es menor que la del material 5Na/20Ce/SBA-15. Esto puede explicarse por el hecho de que la estructura ordenada de 10Na/20Ce/SBA-15 ha colapsado, lo que

restringe la disponibilidad de los sitios a pesar del mayor contenido de sodio.⁴ Ayoub y col. informaron que las altas cargas de álcalis fuertes podrían reaccionar con el soporte de sílice y producir el colapso de la estructura cuando esas especies fuertemente básicas se forman durante la calcinación.²⁹

El estudio XPS se empleó para determinar el entorno químico y el estado electrónico de los diferentes elementos presentes en los catalizadores, así como las interacciones de los metales dopados con la red de sílice. La Figura 5.7 muestra las regiones de los espectros de Si 2p, O 1s, Na 1s y Ce 3d para los materiales sintetizados mientras que la Tabla 5.3 expone las energías de ligadura correspondientes a cada pico. La señal del C 1s se corrigió a 284,8 eV para todas las muestras. Cabe mencionar que los hombros observados con una energía de ligadura más baja junto al pico principal en las regiones de Si, O y Na pueden deberse a una diferencia en la compensación de carga entre la superficie de los materiales y los mesoporos.

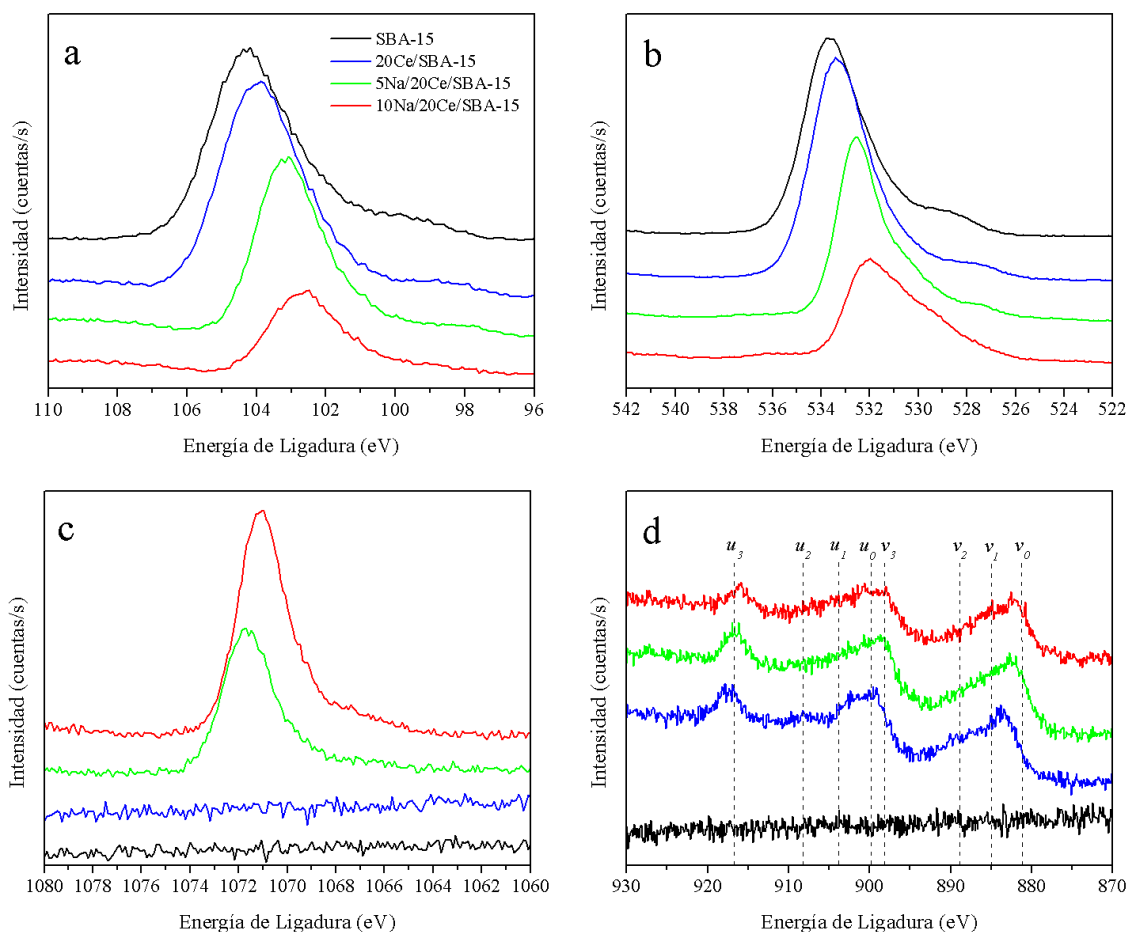


Figura 5.7. Espectros XPS de las regiones: (a) Si 2p, (b) O 1s, (c) Na 1s y (d) Ce 3d de los materiales sintetizados.

Tabla 5.3. Energías de ligadura y asignación de datos XPS del Ce 3d para los materiales sintetizados.

| Material | Si 2p (eV) | O 1s (eV) | Na 1s (eV) | Ce 3d ^a (eV) | | | | | | | | |
|------------------|---------------|--------------|---------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | | | | Ce 3d _{5/2} | | | | Ce 3d _{3/2} | | | | |
| | | | | <i>v</i> ₀ | <i>v</i> ₁ | <i>v</i> ₂ | <i>v</i> ₃ | <i>u</i> ₀ | <i>u</i> ₁ | <i>u</i> ₂ | <i>u</i> ₃ | |
| SBA-15 | 104,3 | 533,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20Ce/SBA-15 | 104,0 | 533,4 | - | 883,2 | 886,6 | 889,9 | 899,0 | 902,1 | 905,5 | 908,8 | 917,1 | |
| 5Na/20Ce/SBA-15 | 103,2 | 532,6 | 1071,7 | 881,7 | 884,7 | 888,3 | 897,7 | 900,1 | 903,3 | 907,2 | 916,4 | |
| 10Na/20Ce/SBA-15 | 102,8 | 532,1 | 1071,1 | 881,7 | 885,0 | 888,4 | 897,5 | 900,4 | 903,9 | 907,3 | 915,9 | |

^aLa asignación del Ce 3d se realizó de acuerdo con los espectros deconvolucionados (ver Figura 5.8).

Los espectros del Si 2p corresponden a la presencia de especies de SiO₂ del soporte silíceo. Según Malhotra y col., esta señal se debe a la contribución de los enlaces Si–O y las especies de SiOH₂⁺ sobre la superficie del catalizador. El cambio de esta banda a energías de ligadura más bajas para los materiales modificados en comparación con la SBA-15 pura (de 104,3 a 102,8 eV) sugiere la existencia de una fuerte interacción entre los metales impregnados y el soporte (Figura 5.7-a y Tabla 5.3).^{6,15,30}

La señal simétrica del Na 1s aparece a ~1071 eV, confirmando la incorporación de sodio en el soporte (Figura 5.7-c y Tabla 5.3).¹⁵

La señal del Ce 3d muestra múltiples picos en el rango de energías de ligadura de 875 a 925 eV. Los espectros se deconvolucionaron en ocho picos correspondientes a cuatro dobletes asociados con los estados de acoplamiento de la órbita giratoria Ce3d_{5/2} (*v*) y Ce3d_{3/2} (*u*) (véase la Figura 5.8). Según lo descrito por Zhang y col., los dobletes (*v*₀, *u*₀), (*v*₂, *u*₂) y (*v*₃, *u*₃) pueden identificarse con el estado 3d¹⁰ 4f⁰ del Ce⁴⁺, mientras que el doblete (*v*₁, *u*₁) es característico del estado 3d¹⁰ 4f¹ del Ce³⁺ (ver Tabla 4.4 y Figuras 5.7 y 5.8).^{6,25,31} Bêche y col. declararon que la presencia de la contribución en el rango de 915-917 eV (*u*₃) para los tres catalizadores cargados con cerio, y asociada con el Ce3d_{3/2}, es una huella digital del cerio tetravalente (Ce⁴⁺). Entonces, esta señal confirma la existencia de la fase ceria sobre el soporte mesoporoso.³²

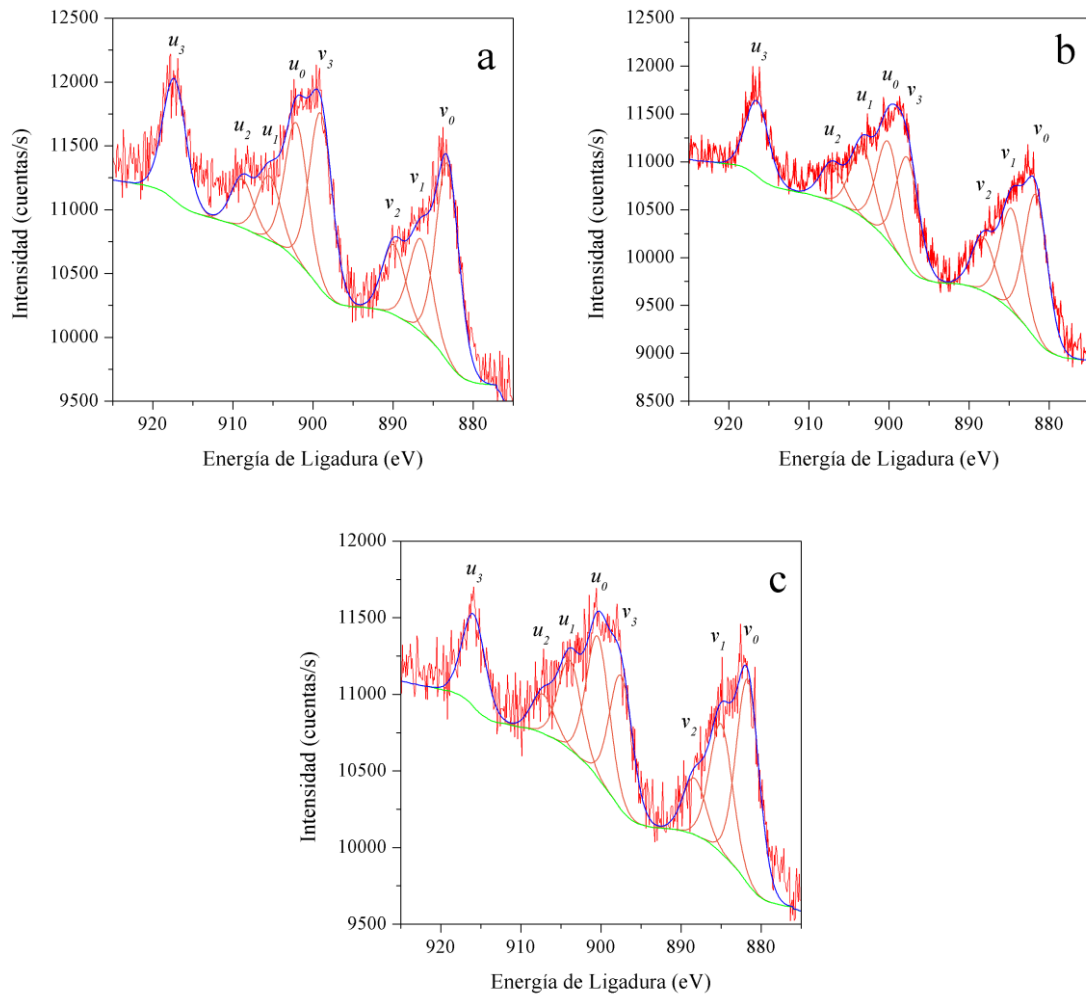


Figura 5.8. Deconvoluciones de los espectros de XPS correspondientes a la región del Ce 3d de: (a) 20Ce/SBA-15, (b) 5Na/20Ce/SBA-15 y (c) 10Na/20Ce/SBA-15.

Finalmente, la señal de O 1s se atribuye principalmente al átomo de oxígeno presente en forma de SiO_2 en el soporte. Mientras tanto, muchos autores informaron que el oxígeno reticular de las especies de cerio y sodio también contribuye en los materiales modificados con metales, lo que hace que el pico sea asimétrico como se observa en la Figura 5.7-b. Thitsartarn y col. informaron que las especies de oxígeno en la superficie y, por lo tanto, el desplazamiento de la señal del O 1s se correlacionan con la fuerza básica de los catalizadores sólidos. Allí radica el interés en el estudio de estas especies dado que ayudan a comprender las propiedades básicas y el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados. La transferencia de electrones a las especies de oxígeno de los catalizadores (donación de pares de electrones) conduce al enriquecimiento en electrones de las especies de oxígeno superficiales (aceptores de electrones), hecho que aumenta la fuerza básica de los sitios activos. Esta transferencia de electrones se evidencia por el desplazamiento de la

señal del O 1s a valores de energía de ligadura más bajos.¹³ De esta manera, el ligero desplazamiento de la señal del O 1s a valores más bajos en comparación con SBA-15 (de 533.6 a 533.4 eV) indica una basicidad de Lewis apenas significativa en el catalizador 20Ce/SBA-15, según lo verificado por el análisis de desorción de CO₂ a temperatura programada.^{4,27} Cuando la SBA-15 está impregnada con ambos metales (sodio y cerio), el desplazamiento de la banda O 1s se vuelve más marcado, como se observa en la Figura 5.7-b. Este resultado concuerda bien con la literatura, en la que se informaron las propiedades reductoras del cerio dopado con álcali.⁴ En consecuencia, se puede deducir que el mayor desplazamiento de la señal de O 1s en los catalizadores 5Na/20Ce/SBA-15 y 10Na/20Ce/SBA-15 a una posición más baja en comparación con el catalizador 20Ce/SBA-15 y el soporte puro (ver Figura 5.7-b y Tabla 5.3) se debe a la incorporación de las especies de sodio. Esto se correlaciona con la mayor fuerza básica de estos materiales y da cuenta de la presencia de iones de O²⁻ expuestos y altamente móviles en la superficie del catalizador, en concordancia con los resultados del análisis de CO₂-TPD.¹³

4. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados

4.1. Condiciones iniciales de reacción

Las condiciones de reacción iniciales planteadas para la evaluación catalítica de los materiales modificados con sodio y cerio fueron las óptimas con las que se consiguieron contenidos de FAME que cumplieron con lo especificado por la norma EN 14214 en el Capítulo 4. Tales condiciones fueron:

- 60 °C de temperatura;
- presión atmosférica;
- carga de catalizador de 8% p/p referida a la masa de aceite utilizada (5 g);
- relación molar metanol/aceite de 14:1;
- agitación magnética vigorosa (~700 rpm);
- 5 h de reacción (para evaluar el tiempo al que se llega a una condición de equilibrio).

Como materias primas se utilizaron aceite de girasol refinado y metanol absoluto grado HPLC.

4.2. Procedimiento de reacción

Las reacciones se llevaron a cabo siguiendo la metodología descrita en la Sección 4.2 del Capítulo 2. Al inicio del ensayo, se pesaron las masas de catalizador, de aceite y de metanol absoluto necesarias dentro del reactor previamente tarado en la balanza analítica. A continuación, el recipiente se conectó al condensador de reflujo y se sumergió en el baño a 60 °C, agitando el contenido a ~700 rpm. Este se tomó como tiempo cero para la reacción.

Durante los experimentos, se tomaron muestras de 0,5 ml a los siguientes tiempos: 0 (muestra inicial), 30, 60, 180 y 300 min (muestra final).

Todos los ensayos se realizaron al menos por duplicado. Los resultados expuestos a continuación se expresan como valores medios, con diferencias porcentuales relativas entre ellos siempre <5% de la media.

4.3. Resultados de la actividad catalítica de los sólidos XNa/YCe/SBA-15

La Figura 5.9 muestra los resultados de las reacciones de transesterificación obtenidos al utilizar los catalizadores sintetizados. Como se esperaba, el soporte mesoporoso (SBA-15) produjo un contenido de FAME insignificante debido a la falta de sitios activos para la transesterificación. Este comportamiento se condice con las conclusiones extraídas los patrones de CO₂-TPD (Figura 5.6): la SBA-15 sólo tiene una pequeña cantidad de sitios básicos débiles debido a su poca capacidad de adsorber CO₂, que no catalizan la reacción.²⁴ Cuando se utilizó el sólido 20Ce/SBA-15 como catalizador, se obtuvo menos del 2% p/p de FAME. En este caso, a pesar de que este material tiene sitios básicos medianos y fuertes (Tabla 5.2 y Figura 5.6), su basicidad total y la fuerza básica en general siguen siendo bajas, característica también observada por XPS. Además, los grandes cristales de ceria observados por TEM tienen una superficie menos expuesta, y estas fases cristalinas pueden no favorecer la reacción como ya se informó en el Capítulo 3.¹⁵

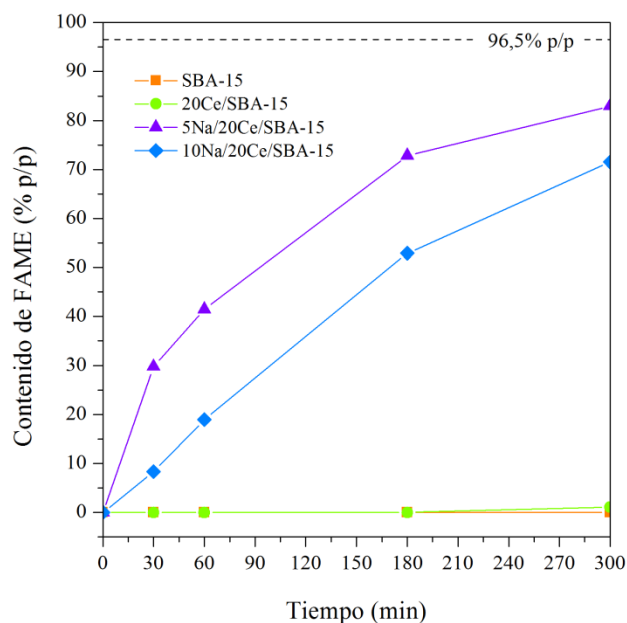


Figura 5.9. Contenido de FAME vs. tiempo de reacción empleando los catalizadores sintetizados. La línea discontinua indica el límite mínimo de acuerdo con la norma europea EN 14214.

Por lo tanto, la carga de sodio resulta clave para generar los sitios activos que lleven a cabo la reacción de transesterificación.¹³ Como se evidencia en los patrones de CO₂-TPD y XPS (Figuras 5.6 y 5.7, respectivamente), el sodio promueve la generación de sitios básicos medios y fuertes en la superficie del catalizador, esenciales para que tenga lugar la reacción.³³ De acuerdo a Ambat y col. y según el mecanismo descrito en la Sección 3.4.2.1 del Capítulo 1, el metanol se adsorbe en los sitios básicos de Lewis y Brønsted del catalizador sólido y forma un anión de oxígeno (metoxi). Luego, el ataque nucleofílico del alcohol adsorbido al triglicérido genera un intermedio tetraédrico y, como resultado, se obtienen los ésteres.¹⁰

Un contenido del 5% en peso de Na en el catalizador produjo un 83% p/p de FAME después de 5 h, mientras que un 71% p/p de FAME se obtuvo cuando la carga de Na en el material fue del 10% en peso. El hecho de que el contenido de FAME no aumentó con el contenido de metal alcalino puede explicarse por la falta de estructura ordenada en el catalizador 10Na/20Ce/SBA-15, que proporciona una baja superficie expuesta de los centros activos y menor basicidad total a pesar de su fuerza básica elevada, como se mencionó anteriormente. Por lo tanto, el contenido de FAME está influenciado por la fuerza básica y la cantidad de sitios básicos del catalizador, así como también por su estructura ordenada.¹⁸

Sin embargo, en estas condiciones de reacción iniciales y al usar el mejor catalizador (5Na/20Ce/SBA-15), no se alcanzó el contenido mínimo de FAME requerido por el estándar EN 14214. Por esta razón, se evaluaron diferentes relaciones molares metanol/aceite, con el objetivo de lograr contenidos de FAME que cumplen con dicho estándar (Figura 5.10).

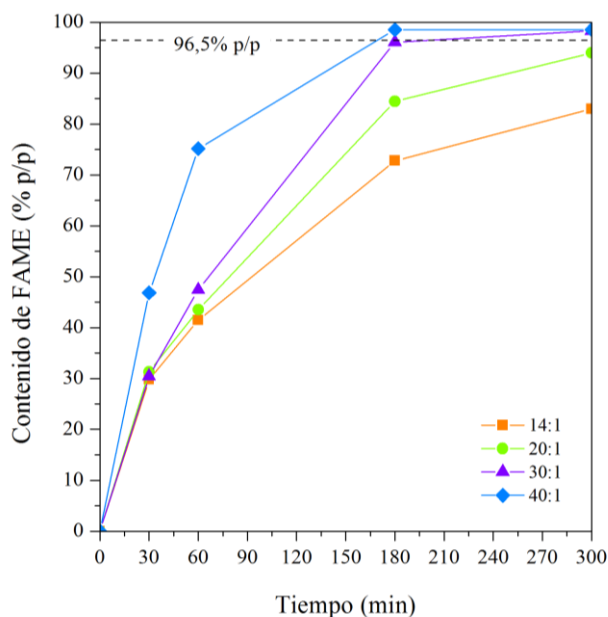


Figura 5.10. Efecto de la relación molar metanol/aceite sobre el contenido de FAME cuando se emplea el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. La línea discontinua indica el límite mínimo de acuerdo con la norma europea EN 14214.

Al aumentar la carga de metanol, tanto el contenido de FAME como la velocidad de reacción aumentaron, reduciendo el tiempo necesario para conseguir el porcentaje en peso requerido. Con una relación molar 40:1 de metanol a aceite, se alcanzó el 98,5% p/p de biodiesel en 180 min, lo que reduciría el tiempo de reacción inicial en un 40%. De esta manera, el uso de un exceso de metanol sirvió para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado. Aunque aumentar el contenido de metanol podría parecer una desventaja, la posibilidad de recuperarlo y reutilizarlo al final de cada reacción haría que esta alternativa fuese potencialmente viable.

4.4. Reutilización del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15

La ventaja de separar y reutilizar el catalizador sólido es un beneficio económico y medioambiental importante sobre su equivalente homogéneo.³⁴ Sin embargo, uno de los principales problemas que presenta la producción de biodiesel cuando se usan catalizadores sólidos alcalinos es la lixiviación de la fase activa desde la superficie hacia la mezcla de reacción, lo que acorta la vida útil del material.

En los capítulos anteriores se estudiaron los catalizadores Na/SBA-15, que produjeron contenidos FAME superiores al 96% p/p en el primer ciclo de reacción. No obstante, su actividad disminuyó notablemente en la segunda reacción, conduciendo a un contenido apenas por encima del 80% p/p de FAME.¹⁶ Esta fue el motivo para introducir un segundo metal (Ce) como estrategia para estabilizar las especies de sodio y mitigar su lixiviación. En consecuencia, se investigó la reusabilidad del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 (Figura 5.11). Para ello, una vez terminada la primera reacción, el catalizador se recuperó por filtración, se lavó con acetona para eliminar cualquier compuesto adsorbido, y se regeneró en una mufla (550 °C por 5 h, con rampa de 8 °C/min) antes del siguiente ciclo. Las reacciones se llevaron a cabo en las condiciones optimizadas mencionadas anteriormente.

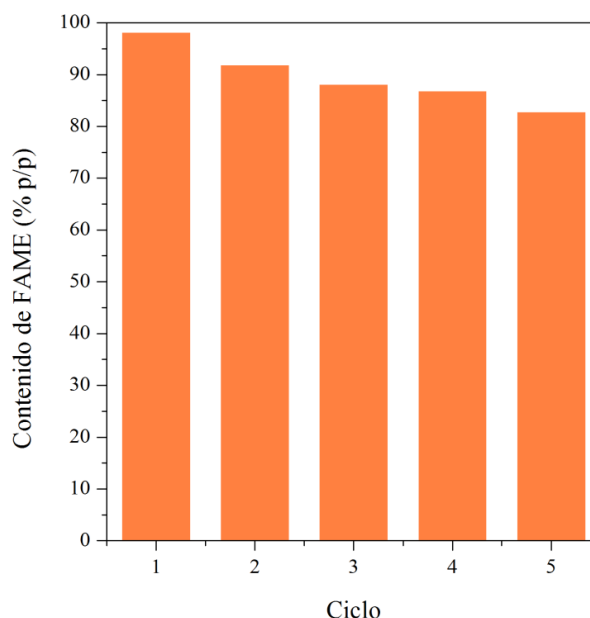


Figura 5.11. Reutilización del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Condiciones de reacción: 8% en peso de catalizador, relación molar de alcohol a aceite 40:1, 60 °C, agitación magnética a 600-700 rpm, y 5 h.

Como se observó en la Figura 5.11, el catalizador produjo altos contenidos de FAME (más del 80% p/p) en cinco ciclos de reacción, con 91 y 88% p/p de FAME en el segundo y tercer ciclo de reacción, respectivamente. Estos resultados confirman la buena estabilidad del catalizador conferida por la adición del CeO_2 , junto con su mejor rendimiento en comparación con el de otros catalizadores de SBA-15 modificada con Na antes estudiados en la reacción de transesterificación.^{16,18,19} En resumen, el catalizador podría usarse al menos por cinco ciclos de reacción sin una pérdida significativa de la actividad.

Sin embargo, dado que los contenidos de FAME obtenidos después del segundo ciclo fueron inferiores a los requeridos por norma, la concentración del catalizador en la mezcla de reacción se incrementó a 10% en peso, sin modificar el resto de las variables. De este modo, para preservar la actividad, se aumentó la disponibilidad de centros activos. En estas condiciones, se puede ver en la Figura 5.12 que el contenido de FAME excede el requerido por los estándares internacionales alcanzando el 99% p/p a los 180 min.

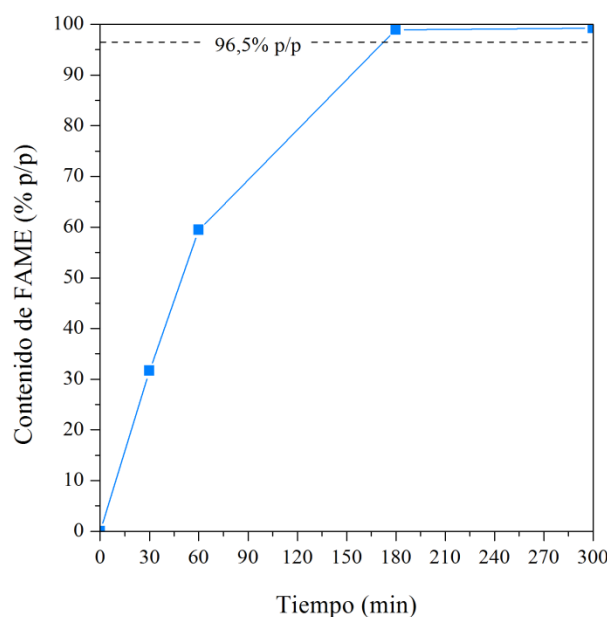


Figura 5.12. Contenido de FAME vs. tiempo de reacción al emplear el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 (10% p/p). La línea discontinua indica el límite mínimo de acuerdo con la norma europea EN 14214.

Luego, como se ve en la Figura 5.13, en las nuevas condiciones de reacción, el catalizador reutilizado produjo más de 90% p/p de biodiesel en los cuatro ciclos adicionales, estando estos valores dentro de la norma EN 14214 hasta el cuarto ciclo.

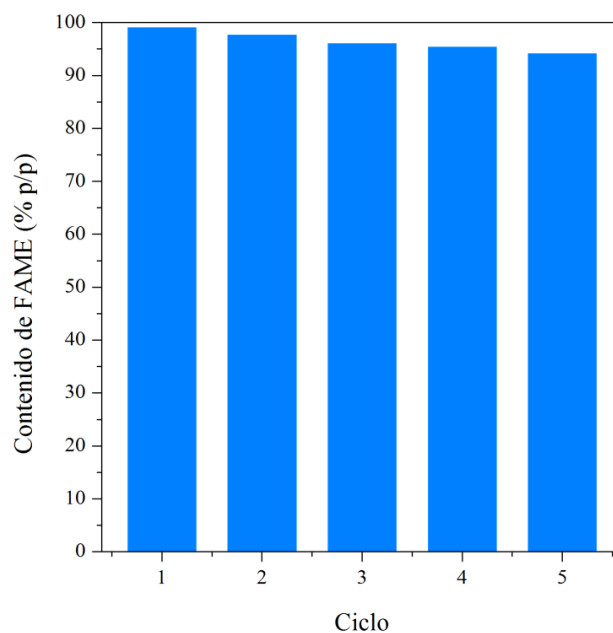


Figura 5.13. Reutilización del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Condiciones de reacción: 10% en peso de catalizador, relación molar de alcohol a aceite 40:1, 60 °C, agitación magnética a 600-700 rpm, y 5 h.

Diferentes estudios sobre catalizadores sólidos mostraron que el rendimiento a lo largo del tiempo de los bimetálicos es mejor que el de los unimetálicos debido a una mayor estabilidad térmica y otros efectos.^{6,30} Elías y col. informaron el "efecto protector" que el titanio podría producir sobre el cromo al recubrir la superficie del catalizador con el óxido metálico, lo que podría evitar la lixiviación de las especies activas durante la reacción.¹⁷ De un modo similar, el CeO₂ coimpregnado podría tener un efecto de protección sobre las especies de Na.³³ Además, según lo descrito por Thitsartarn y col., podría existir una interacción entre las especies de sodio y cerio debido a la generación de algunas vacancias por la sustitución de iones Ce⁺⁴ por iones Na⁺ en la fase ceria durante la calcinación, para mantener la neutralidad de carga en la superficie del catalizador, las cuales inducen distorsiones de la red y forman defectos favorables para la catálisis heterogénea.⁴ Esta característica se puede inferir al superponer los mapeos EDX (Figura 5.14), donde el sodio (azul claro) se encuentra principalmente en la vecindad del cerio (color fucsia), ambos equidistantes entre sí. Estas interacciones junto con la transferencia de electrones entre los componentes del catalizador que evidenciaron los resultados de XPS podrían evitar la lixiviación de los iones metálicos, conduciendo a la alta estabilidad del material para la reacción de transesterificación.¹⁸

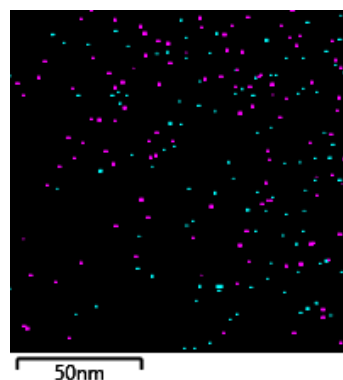


Figura 5.14. Superposición de los mapeos EDX correspondientes al Na (celeste) y al Ce (fucsia).

Finalmente, para confirmar el carácter catalítico heterogéneo de la reacción, se realizó la prueba de filtración en caliente.^{6,34} Después de una hora de reacción en las condiciones optimizadas, el catalizador sólido se retiró por filtración a presión reducida, y la mezcla líquida resultante se calentó hasta 60 °C con agitación magnética para completar las 5 h. Como ilustra la Figura 5.15, al retirar el catalizador, la producción de biodiesel cesó y el porcentaje en peso de FAME se mantuvo relativamente constante (~58% p/p). Por lo tanto, se puede suponer que, de haber alguna contribución homogénea, esta no fue significativa para la actividad de transesterificación en las condiciones de reacción empleadas.

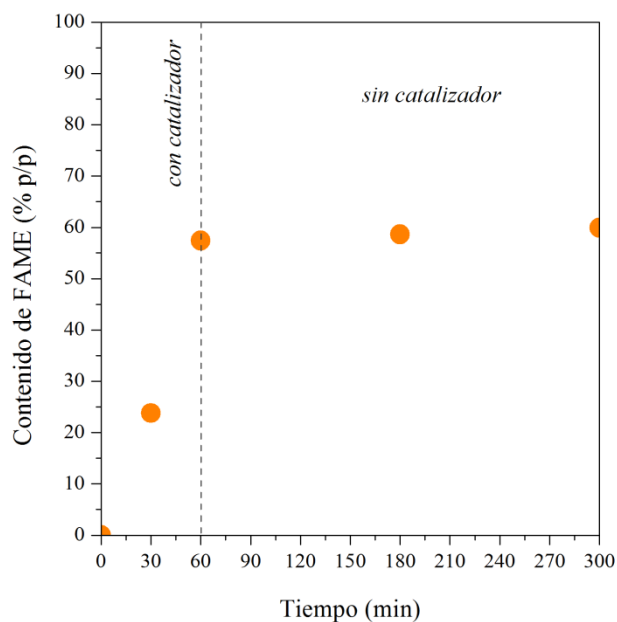


Figura 5.15. Prueba de filtración en caliente para el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15.

5. Caracterización del biodiesel producido

Una vez optimizadas las condiciones de reacción para lograr el contenido FAME especificado por la norma europea EN 14214 al emplear el catalizador sólido 5Na/20Ce/SBA-15, el siguiente paso fue evaluar los parámetros claves de calidad del biodiesel producido. Esta caracterización es relevante cuando existen posibilidades de corrosión, obstrucción del filtro, problemas de inyección del combustible y riesgo en su almacenamiento.^{10,35,36} Así, la Tabla 5.4 ilustra las principales propiedades de los ésteres metílicos de aceite de girasol producidos. Los ensayos se realizaron siguiendo la metodología descrita en la Sección 5 del Capítulo 2.

Tabla 5.4. Propiedades fisicoquímicas del biocombustible producido.

| Especificación | Unidad | Límites de la norma EN 14214:2012 | | Resultado |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------------------|--------|-----------|
| | | Mínimo | Máximo | |
| Contenido de FAME | % p/p | 96,5 | - | 98,9 |
| Densidad a 15 °C | g/cm ³ | 0,86 | 0,90 | 0,89 |
| Viscosidad cinemática a 40 °C | mm ² /s | 3,5 | 5 | 4,9 |
| Índice de acidez | mg _{KOH} /g | - | 0,5 | 0,39 |
| Contenido de humedad | % p/p | - | 0,05 | 0,05 |

De acuerdo con los valores obtenidos para los distintos parámetros evaluados, el biodiesel producido se encuentra dentro de las especificaciones establecidas por la norma; en consecuencia, podría ser apto para su comercialización.

6. Conclusiones parciales

Los catalizadores del tipo Na/Ce/SBA-15 fueron preparados con éxito por el método de impregnación húmeda. La caracterización fisicoquímica permitió demostrar que la mayor carga de sodio (10% en masa) produjo un marcado deterioro de la estructura ordenada del material junto con un bloqueo parcial de los poros, reduciendo la exposición de los sitios activos y, por ende, la basicidad total del material. Sin embargo, una carga de 5% en peso de sodio y 20% en peso de cerio resultó eficaz para conseguir un material con buena estructura, basicidad y fuerza básica (principalmente sitios medios por la formación preferente de especies de silicatos de sodio), características necesarias para llevar a cabo de

manera eficiente la reacción de transesterificación del aceite de girasol con metanol absoluto. Asimismo, a partir de un estudio preliminar de la actividad de los cuatro materiales en las condiciones de reacción derivadas del Capítulo 4, se seleccionó el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 por su destacada performance sobre los demás. Este material se empleó en el estudio del impacto de la relación molar metanol/aceite en el contenido de FAME obtenido con el objetivo de conseguir porcentajes en peso de biodiesel que satisficieran los requerimientos de la norma EN 14214:2012. Dicho objetivo se alcanzó aumentando la relación inicial de 14:1 a 40:1 que, a su vez, sirvió para reducir el tiempo de reacción de 5 a 3 h. Luego, se evaluó la reutilización del material en cuatro ciclos de reacción adicionales con etapas de reactivación (lavado con acetona y calcinación) entre cada uno. De estos resultados surgió la necesidad de aumentar la carga de catalizador de 8 a 10% en peso referida a la masa de aceite utilizada para que el contenido de FAME se mantuviera por encima del 90% p/p en cada corrida.

Entonces, empleando el catalizador sólido 5Na/20Ce/SBA-15 y bajo condiciones de reacción optimizadas (10% en peso de catalizador, relación molar 40:1 de metanol a aceite, 60 °C y 700 rpm) se logró un contenido de biodiesel de 98,9% p/p en 3 h. Luego, este material se reutilizó con éxito en cinco ciclos consecutivos sin mayor pérdida de actividad catalítica (contenido de FAME > 90% p/p).

El test de filtrado en caliente demostró el carácter heterogéneo de la reacción dado el cese de la producción de biodiesel al retirar el catalizador sólido del reactor y, por lo tanto, la estabilidad de las especies activas soportadas en el catalizador diseñado.

Por su parte, el biodiesel obtenido a través de esta ruta se caracterizó, verificando que cumple con los requisitos de las propiedades claves (densidad, viscosidad cinemática, índice de acidez y humedad) para su comercialización como combustible alternativo, de acuerdo con la norma EN 14214:2012.

Por lo tanto, el catalizador sólido 5Na/20Ce/SBA-15 sintetizado podría ser adecuado para la producción de biodiesel a gran escala. Además, su estado sólido permitiría

empacarlo en un reactor de lecho fijo (PBR por sus siglas en inglés: *packed bed reactor*) y, por lo tanto, utilizarlo en la producción continua de biodiesel. Este punto podría ser objeto de futuros trabajos de investigación.

Referencias del Capítulo 5

- 1 E. Santacesaria, G. M. Vicente, M. Di Serio and R. Tesser, *Catal. Today*, 2012, **195**, 2–13.
- 2 S. Yan, C. Dimaggio, S. Mohan, M. Kim, S. O. Salley and K. Y. S. Ng, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 721–736.
- 3 G. O. Ferrero, E. M. Sánchez Faba and G. A. Eimer, *Chem. Eng. J.*, 2018, **348**, 960–965.
- 4 W. Thitsartarn and S. Kawi, *Green Chem.*, 2011, **13**, 3423.
- 5 A. S. Badday, A. Z. Abdullah, K. T. Lee and M. S. Khayoon, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16**, 4574–4587.
- 6 R. Malhotra and A. Ali, *Renew. Energy*, 2018, **119**, 32–44.
- 7 L. C. Meher, C. P. Churamani, M. Arif, Z. Ahmed and S. N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, **26**, 397–407.
- 8 E. Leclercq, A. Finiels and C. Moreau, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78**, 1161–1165.
- 9 M. Zabeti, W. M. A. Wan Daud and M. K. Aroua, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 770–777.
- 10 I. Ambat, V. Srivastava, E. Haapaniemi and M. Sillanpää, *Sustain. Energy Fuels*, 2019, **3**, 2464–2474.
- 11 T. M. Albayati and A. M. Doyle, *J. Nanoparticle Res.*, 2015, **17**, 1–10.
- 12 H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou and X. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **390**, 26–34.
- 13 W. Thitsartarn, T. Maneerung and S. Kawi, *Energy*, 2015, **89**, 946–956.
- 14 K. V. Yatish, H. S. Lalithamba, R. Suresh and G. N. Dayananda, *Sustain. Energy Fuels*, 2018, **2**, 1299–1304.
- 15 E. M. Sánchez Faba, G. O. Ferrero, J. M. Dias and G. A. Eimer, *Mol. Catal.*, 2020, **481**, 110171.
- 16 E. M. Sánchez Faba, G. O. Ferrero, J. M. Dias and G. A. Eimer, *Catalysts*, 2019, **9**, 690.
- 17 V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli and G. Eimer, *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, **413–414**, 280–291.
- 18 X. Yu, Z. Wen, H. Li, S.-T. Tu and J. Yan, *Fuel*, 2011, **90**, 1868–1874.
- 19 W. K. Chen, H. H. Tseng, M. C. Wei, E. C. Su and I. C. Chiu, *Int. J. Hydrogen*

- Energy*, 2014, **39**, 19555–19562.
- 20 M. R. Anuar and A. Z. Abdullah, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **58**, 208–223.
- 21 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science (80-.)*, 1998, **279**, 548–552.
- 22 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
- 23 Z. Y. Wu, Q. Jiang, Y. M. Wang, H. J. Wang, L. B. Sun, L. Y. Shi, J. H. Xu, Y. Wang, Y. Chun and J. H. Zhu, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4600–4608.
- 24 L. B. Sun, J. H. Kou, Y. Chun, J. Yang, F. N. Gu, Y. Wang, J. H. Zhu and Z. G. Zou, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 4199–4208.
- 25 E.-B. Cho, S. Yim, D. Kim and M. Jaroniec, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 12595–12605.
- 26 N. I. Cuello, V. R. Elías, E. Winkler, G. Pozo-López, M. I. Oliva and G. A. Eimer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, **407**, 299–307.
- 27 N. Pal, E.-B. Cho, A. K. Patra and D. Kim, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 285–303.
- 28 Z. Wen, X. Yu, S.-T. Tu, J. Yan and E. Dahlquist, *Appl. Energy*, 2010, **87**, 743–748.
- 29 M. Ayoub and A. Z. Abdullah, *J. Appl. Sci.*, 2011, **11**, 3510–3514.
- 30 R. Malhotra and A. Ali, *Renew. Energy*, 2019, **133**, 606–619.
- 31 C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1979.
- 32 E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades and G. Flamant, *Surf. Interface Anal.*, 2008, **40**, 264–267.
- 33 N. Zhang, H. Xue and R. Hu, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 32922–32929.
- 34 N. Kaur and A. Ali, *Appl. Catal. A Gen.*, 2015, **489**, 193–202.
- 35 J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. F. Almeida, *Fuel*, 2008, **87**, 3572–3578.
- 36 G. Knothe, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83**, 823–833.
- 37 R. Verhé, C. Echim, W. De Greyt and C. Stevens, in *Handbook of Biofuels Production*, eds. R. Luque, J. Campelo and J. Clark, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, First ed., 2011, pp. 97–133.
- 38 H. Knözinger and E. Taglauer, in *Preparation of Solid Catalysts*, eds. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2008, pp. 501–526.

Capítulo 6: Catalizadores híbridos alternativos $L_{Pf}/Na/SBA-15$

Resumen

*En este capítulo se presenta el estudio de la esterificación/transesterificación de diferentes sustratos lipídicos (aceite comercial de girasol, aceite usado de cocina, aceite de *Jatropha hieronymi* y aceite ácido de las pastas de neutralización) para la producción de biodiesel, empleando un biocatalizador constituido por la enzima lipasa de *Pseudomonas fluorescens* inmovilizada sobre SBA-15 modificada con sodio. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo y utilizando etanol comercial como alcohol de cadena corta. En las condiciones de reacción elegidas, el biocatalizador sintetizado fue capaz de producir ésteres etílicos de ácidos grasos a partir de todos los aceites testeados, incluidos aquellos de bajo valor económico y con índices de acidez elevados, como el de *J. hieronymi* y el obtenido de las pastas de neutralización del aceite de soja. Los contenidos de ésteres resultantes variaron entre 70 y 95% p/p en función del aceite.*

1. Introducción

En los capítulos anteriores se discutió el uso de los materiales nanoestructurados, en particular SBA-15, como matrices para soportar diferentes especies metálicas, constituyendo catalizadores sólidos inorgánicos con numerosas ventajas para la producción de biodiesel. No obstante, este tipo de materiales también se puede utilizar para inmovilizar especies enzimáticas activas y obtener biocatalizadores sólidos.

Las enzimas que se emplean en las reacciones de transesterificación se denominan lipasas (triacilglicerol hidrolasas E.C. 3.1.1.3) y se obtienen principalmente de microorganismos, plantas y animales.¹ Este grupo de enzimas solubles en agua catalizan la hidrólisis de los enlaces éster en sustratos lipídicos (inmiscibles en agua), produciendo glicerol y ácidos grasos a partir de los triglicéridos.^{2,3} También están involucradas en reacciones de esterificación y transesterificación, presentando un potencial industrial considerable.^{4,5} Sin embargo, el uso de las enzimas libres en medios no acuosos tiene como desventaja el hecho de que éstas tienden a formar agregados que dificultan el flujo óptimo

del reactivo hacia el interior de los mismos. En consecuencia, el número de sitios activos efectivos disminuye ya que sólo las enzimas presentes en la superficie tienen la posibilidad de estar en contacto con los sustratos.^{6,7}

Por tal motivo, la inmovilización de enzimas sobre soportes inorgánicos surge como una tecnología prometedora para lograr una buena dispersión de los sitios activos e impedir la formación de agregados: no sólo aumenta la vida útil y la estabilidad de la enzima frente a diversos agentes como el pH, los oxidantes y la temperatura, sino que también facilita su separación del medio de reacción.¹ Asimismo, la fijación de las especies biológicamente activas sobre materiales inorgánicos combina la selectividad de las reacciones enzimáticas con las propiedades químicas y mecánicas del soporte. Más aún, si la matriz se encuentra modificada con especies metálicas, estas pueden actuar en forma sinérgica con la enzima, incrementando su actividad.^{8,9}

En comparación con la catálisis homogénea convencional, la transesterificación catalizada por enzimas soportadas presenta numerosas ventajas desde el punto de vista del proceso, puesto que:

- prescinde del pretratamiento de la materia prima lipídica, esto es, se pueden emplear aceites con contenidos de ácidos grasos libres elevados dado que la enzima tiene la capacidad de esterificarlos;
- el catalizador no debe neutralizarse para ser eliminado; y
- disminuye los requerimientos energéticos y los problemas de efluentes ya mencionados al no generarse jabones.

Desde el punto de vista del producto, se previene su contaminación con el catalizador en solución, y el glicerol recuperado tiene un grado de pureza superior al obtenido por el proceso alcalino.¹⁰⁻¹²

Sin embargo, el alto costo de la lipasa sigue siendo un desafío para su aplicación a gran escala. Por lo tanto, permitir la reusabilidad de la enzima mediante su inmovilización en soportes inorgánicos o híbridos se considera una estrategia eficaz desde el punto de vista del costo de producción.¹⁰

Las lipasas se pueden inmovilizar sobre varios materiales de gran superficie específica, como las sílices mesoporosas, para mejorar la estabilidad enzimática y permitir su reutilización, obteniendo biocatalizadores con alta selectividad y eficiencia, que produzcan altos contenidos de ésteres alquílicos en condiciones de reacción suaves, y que sean aplicables tanto en procesos discontinuos como en lecho fijo.¹³

Existen diferentes mecanismos para inmovilizar una enzima sobre un material inorgánico, como la adsorción, el atrapamiento, el encapsulamiento o la unión covalente. Cada uno de ellos presenta ventajas e inconvenientes relacionados en principio con la lixiviación de la enzima y su actividad post-inmovilización.^{14,15}

En virtud de que el rango de tamaños de poro de los materiales mesoporosos ordenados es comparable con el tamaño de la mayoría de las proteínas, estos sólidos han recibido mucha atención como soportes viables para la inmovilización de enzimas vía atrapamiento, es decir, la retención física de la enzima en las cavidades interiores de una matriz sólida porosa.⁷ El hecho de que el tamaño de los poros del material base sea similar al tamaño de la enzima resulta eficaz para evitar la lixiviación de la enzima al medio de reacción, además de permitir la preservación de la actividad enzimática y la especificidad.^{16,17}

En trabajos anteriores llevados a cabo en el Centro de Investigación y Tecnología Química, se estudió la transesterificación de aceite de girasol refinado con etanol absoluto y catalizada por la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* libre e inmovilizada sobre SBA-15 ($L_{Ppf}/SBA-15$) y Na/SBA-15 ($L_{Ppf}/Na/SBA-15$ (2,5)), bajo condiciones de reacción optimizadas: relación molar alcohol/aceite de 4:1, 4% de agua referida a la masa de aceite, 175 mg_{catalizador}/g_{aceite}, 400 mg_{enzima}/g_{soporte}, 37 °C y 180 oscilaciones/min. Cabe aclarar que el agua es necesaria para la actividad de la lipasa dado que su arquitectura cambia en presencia de una interfaz hidrófoba aceite/agua y adopta una conformación de apertura que permite el acceso de los sustratos a los sitios activos; de lo contrario, el sitio activo se encuentra cubierto mediante un bucle peptídico anfifílico (similar a una tapa) que lo hace inaccesible. Cuando se empleó la lipasa libre como catalizador bajo las condiciones mencionadas, esta formó agregados a las dos horas de reacción, que redujeron el número de sitios activos expuestos y, por lo tanto, su actividad. El contenido de ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE por sus siglas en inglés, *fatty acid etil esters*) producido fue de 30,17% p/p. Por su parte, cuando se empleó el catalizador $L_{Ppf}/SBA-15$, el porcentaje en peso de FAEE obtenido fue un ~5% mayor que con la enzima libre (35,5% p/p), presumiblemente por la mejor dispersión de la proteína en el soporte, que evitó la formación de agregados y mantuvo el número de sitios activos disponibles. No obstante, la enzima inmovilizada sobre Na/SBA-15 ($L_{Ppf}/Na/SBA-15$ (2,5)) dio lugar al mayor contenido de biodiesel (42,16% p/p) a las 2 h, demostrando la existencia de un efecto sinérgico entre la enzima y las especies de sodio depositadas sobre la superficie de la matriz mesoporosa.¹¹ Sin embargo, y como puede apreciarse, es necesario ensayar mayores tiempos de reacción para intentar alcanzar concentraciones de biodiesel aceptables.

En este capítulo se resume el diseño, la caracterización y la evaluación de la actividad de un catalizador sólido híbrido a base de lipasa de *Pseudomonas fluorescens* (la que mejor actividad presenta según la literatura, dado el amplio rango de pH y de temperatura en los que es estable) inmovilizada sobre SBA-15 modificada con sodio al 2,5% p/p ($L_{Pf}/Na/SBA-15$ (2,5)). Dicho catalizador se testeó en la transesterificación de aceite comercial de girasol, aceite usado de cocina, aceite de *Jatropha hieronymi* y el aceite ácido de las pastas de neutralización (soja), con bioetanol para producir FAEE.

2. Síntesis del biocatalizador $L_{Pf}/Na/SBA-15$

El proceso de impregnación para obtener el sólido inorgánico Na/SBA-15 (2,5) fue similar al detallado en la Sección 2.1 del Capítulo 2. Se utilizó cloruro de sodio grado analítico (NaCl, Cicarelli) como fuente del metal. La carga teórica de sodio fue del 2,5% en peso, en relación a la masa final del catalizador. El sólido resultante se calcinó a 500 °C con rampa de 8 °C/min.

Por su parte, la inmovilización de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* se llevó a cabo según el procedimiento descrito en la Sección 2.3 del Capítulo 2. La concentración teórica de enzima fisisorbida fue de 400 mg_{enzima}/g_{soporte}.¹¹ El material híbrido obtenido tras la inmovilización se denominó $L_{Pf}/Na/SBA-15$ (2,5).

3. Caracterización de los materiales sintetizados

La caracterización estructural y textural del material mesoporoso modificado con sodio se realizó mediante dispersión de rayos X a bajo ángulo, microscopía de transmisión electrónica y difracción de rayos X a alto ángulo.

El patrón de SAXS de la Na/SBA-15 (2,5) muestra la presencia de picos bien definidos que se pueden indexar a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), correspondientes a la disposición hexagonal de poros de la SBA-15 (Figura 6.1).^{18,19}

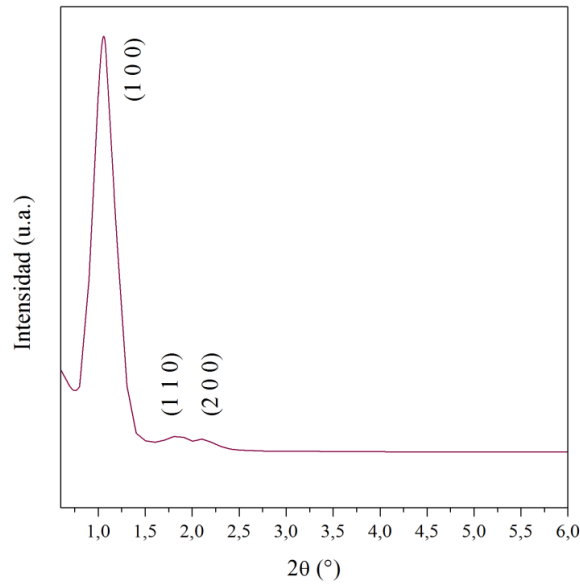


Figura 6.1. Patrón de dispersión de rayos X a bajo ángulo del sólido mesoporoso Na/SBA-15 (2,5).

La Figura 6.2 muestra la imagen TEM del material, donde se pueden observar poros nanotubulares paralelos bien ordenados y la disposición hexagonal regular de canales uniformes en los que cada mesoporo está rodeado por seis vecinos, ratificando la buena estructura del sólido obtenido. Como se indicó en capítulos anteriores, estos resultados demuestran una vez más que la estructura ordenada de la sílice mesoestructurada SBA-15 de base se conserva luego de modificar químicamente su superficie con sodio.

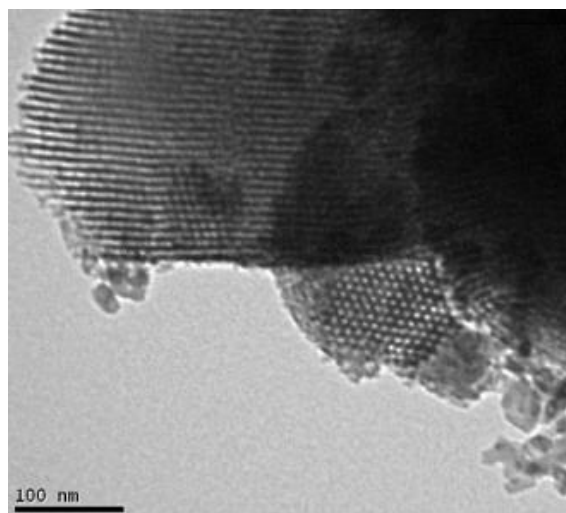


Figura 6.2. Imagen de TEM del sólido mesoporoso Na/SBA-15 (2,5).

El contenido de sodio real impregnado en la matriz se determinó mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente. El resultado de ICP-AES fue de 2,20% p/p de Na, apenas unas décimas por debajo del contenido teórico.

Mediante difracción de rayos X a alto ángulo se observaron especies de óxido de sodio sobre la SBA-15 (Figura 6.3). Más allá del pico característico de la sílice amorfa ($\sim 22^\circ$), el patrón muestra picos de baja intensidad atribuidos a las especies Na_2O_2 y $Na_2O \cdot 39SiO_2$, las cuales podrían estar en forma de pequeñas fases cristalinas y, por consiguiente, bloqueando algunos mesoporos.²⁰⁻²² Los picos correspondientes a otras especies, como Na_2O , no fueron detectados, lo que indica que de existir, son *clusters* amorfos o nanopartículas demasiado pequeñas para ser detectadas por esta técnica.²³ Según el análisis DRX, la mayoría de las diferentes especies de óxidos de Na podrían estar finamente dispersas sobre el soporte de sílice.²⁰ Luego, la menor superficie específica del sólido Na/SBA-15 (2,5) ($357 \text{ m}^2/\text{g}$) comparada con el área de la SBA-15 pura ($794 \text{ m}^2/\text{g}$) concuerda con la posible existencia de fases cristalinas de los óxidos y silicatos de sodio detectados, y el bloqueo parcial de algunos poros.

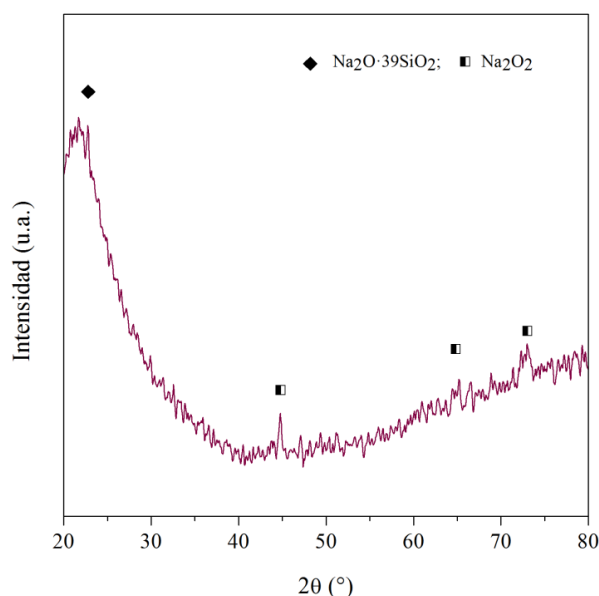


Figura 6.3. Patrón de difracción de rayos X a alto ángulo del sólido mesoporoso Na/SBA-15 (2,5).

Los espectros de XPS del soporte puro y la Na/SBA-15 (2,5) se muestran en la Figura 6.4; en tanto, las energías de ligadura y la composición superficial correspondientes se resumen en las Tablas 6.1 y 6.2. La señal del C 1s se ajustó a 284,8 eV. La señal de O 1s se

puede asignar principalmente a la contribución del soporte silíceo (Si–O del SiO_2). El desplazamiento de esta señal hacia menores energías de ligadura (531,3 eV) para la Na/SBA-15 (2,5) en comparación con el soporte puro (533 eV) puede deberse a la formación de enlaces Si–O–Na después de la impregnación de sodio y la calcinación del catalizador. Como se mencionó en la Sección 3 del Capítulo 3, estos enlaces podrían estabilizar los óxidos y silicatos metálicos en la superficie.²⁴ El desplazamiento hacia menores energías de ligadura también se puede detectar en la región del Si 2p: de 103,5 eV para la SBA-15 a 102,0 eV para la Na/SBA-15 (2,5). Estos desplazamientos sugieren la existencia de una interacción entre el soporte de silíceo y las especies metálicas.²⁵ Finalmente, la señal a 1070,4 eV evidencia la presencia de Na, señal que está ausente en el espectro de soporte.

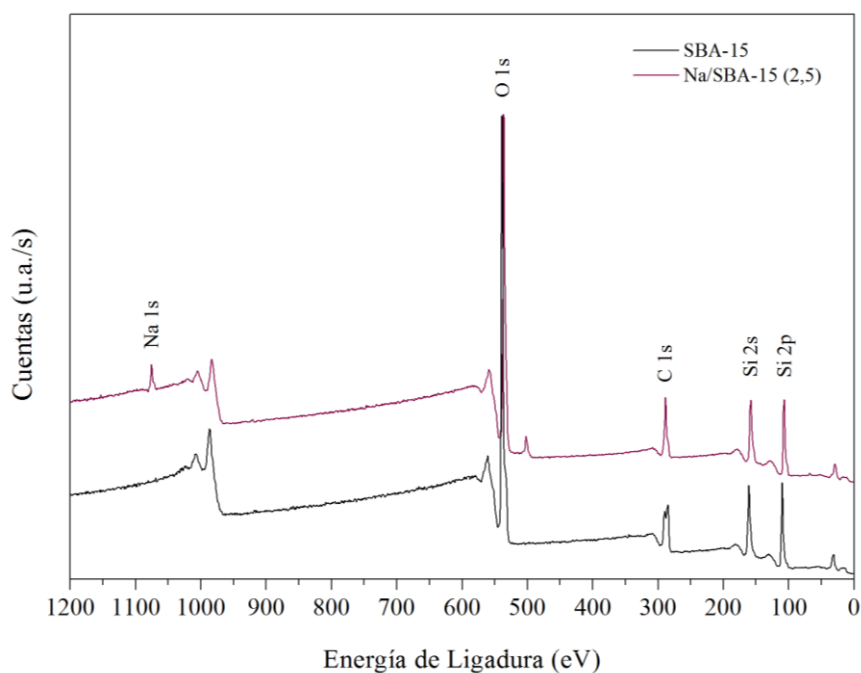


Figura 6.4. Espectros de XPS del soporte SBA-15 y el material mesoporoso Na/SBA-15 (2,5).

Tabla 6.1. Energías de ligadura del soporte SBA-15 y el material mesoporoso Na/SBA-15 (2,5) determinadas por XPS.

| Material | Si 2p (eV) | O 1s (eV) | Na 1s (eV) | C 1s* (eV) |
|-----------------|------------|-----------|------------|------------|
| SBA-15 | 103,5 | 533,0 | - | 284,6 |
| Na/SBA-15 (2,5) | 102,0 | 531,3 | 1070,4 | 284,6 |

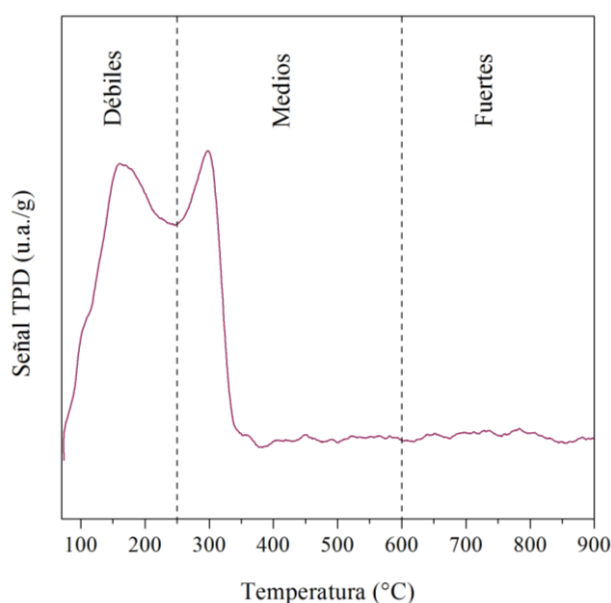
*La señal del C 1s se ajustó a 284,6 eV.

Tabla 6.2. Composición superficial del soporte SBA-15 y el material mesoporoso Na/SBA-15 (2,5) determinada por XPS.

| Material | Si 2p (% p/p) | O 1s (% p/p) | Na 1s (% p/p) | Na <i>Bulk</i> * (% p/p) |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------------------|
| SBA-15 | 45,85 | 54,16 | - | - |
| Na/SBA-15 (2,5) | 33,91 | 35,48 | 2,36 | 2,20 |

*Contenido *bulk* de sodio medido por ICP-AES.

Como se demostró en los Capítulos 3 y 5, modificar el soporte SBA-15 con sodio le otorga propiedades básicas. Esta basicidad puede favorecer la actividad de la lipasa dando lugar a un efecto sinérgico con el soporte modificado.¹¹ Con el objetivo de estudiar la fuerza básica del sólido modificado con sodio, se realizó un análisis de desorción de CO₂ a temperatura programada. La Figura 6.5 muestra el perfil obtenido. Una vez más, en el gráfico se pueden definir las tres regiones correspondientes a sitios débiles (~70-250 °C), medios (~250-600 °C) y fuertes (~600-900 °C), correspondientes al soporte, a especies de silicatos y óxidos, respectivamente.²⁶ Como se observa, Na/SBA-15 (2,5) presenta dos bandas características de sitios de fuerza básica débil y media.

**Figura 6.5.** Patrón de desorción de CO₂ a temperatura programada del sólido mesoporoso Na/SBA-15 (2,5).

Ferrero y col. han demostrado que, si bien inmovilizar la lipasa de *P. f.* sobre SBA-15 modificada con sodio al 2,5% p/p resulta en un incremento de la actividad de la enzima respecto a aquella de la enzima inmovilizada en la matriz pura, una carga de metal en

exceso puede provocar una reducción de esta actividad.¹¹ Este efecto contraproducente podría deberse a la presencia de especies básicas fuertes, como los óxidos de sodio observados a partir de una carga del 5% p/p de Na en los gráficos de CO_2 -TPD presentados en la Sección 3 del Capítulo 3. El carácter súper básico de estas especies podría crear un entorno alcalino que provoque la desnaturalización de la enzima. Se sabe que las interacciones iónicas pueden afectar la estabilidad del estado nativo de la enzima, disminuyendo su actividad. Por lo tanto, una carga teórica del 2,5% en peso de Na permite asegurar la presencia de sitios de fuerza básica débil y media en la superficie de la SBA-15 (que proveen los centros activos para la reacción), y descartar aquellas especies posiblemente nocivas para la actividad enzimática. Bajo estas condiciones es posible prever una adecuada performance de la enzima inmovilizada.

La inmovilización de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* en el soporte modificado con sodio se confirmó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Figura 6.6).

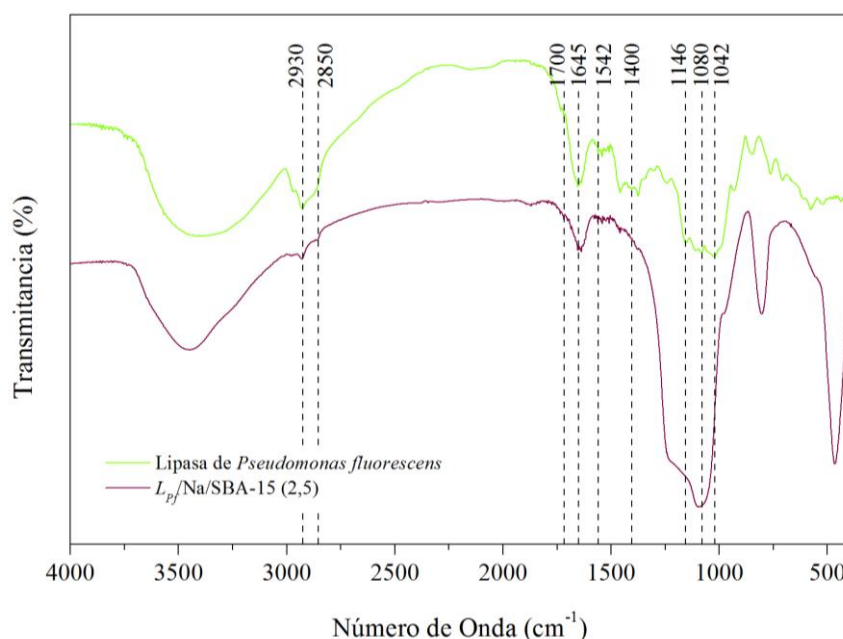


Figura 6.6. Espectros FT-IR de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* libre y del catalizador híbrido $L_{Pf}/Na/SBA-15$ (2,5).

El espectro de la enzima libre (verde) presenta bandas a 2930 y 2850 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H (CH_2 y CH_3 , respectivamente), a 1645 y 1542 cm^{-1} para los grupos amida I y II, a 1400 cm^{-1} para las vibraciones de flexión del grupo -OH, y a 1146, 1080 y 1042 cm^{-1} para las vibraciones de

estiramiento de los enlaces C–O–C.^{27,28} En el espectro del catalizador *L_{pf}/Na/SBA-15* (2,5) (granate) se pueden observar las bandas típicas de la matriz silícea modificada ya mencionadas en la Sección 3 del Capítulo 3, como la vibración del enlace ≡Si–O a 1070 cm⁻¹, la flexión ≡Si–OH a 960 cm⁻¹, el estiramiento y la flexión simétricos ≡Si–O–Si≡ a 800 y 460 cm⁻¹, respectivamente.^{30,31} Luego, la permanencia de bandas características vistas en el espectro de la enzima pura junto con la disminución de las intensidades y números de onda de las bandas de amida I y II indicarían la exitosa inmovilización de la lipasa dentro de los canales del soporte.²⁹

Finalmente, la cantidad de enzima que se detectó por el método de Bradford en el primer sobrenadante de los lavados hechos al catalizador tras la inmovilización fue muy baja. Por lo tanto, se consideró que toda la lipasa *P.f.* fue fisisorbida con éxito en el soporte modificado con sodio.

4. Actividad catalítica del catalizador híbrido sintetizado

4.1. Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción en las que se realizaron los ensayos surgieron de investigaciones previas sobre biocatalizadores sólidos desarrolladas en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN). Tales condiciones fueron:

- 37 °C de temperatura;
- 175 mg de catalizador por gramo de aceite;
- relación molar etanol/aceite de 4:1;
- agitación orbital (~180 rpm).

Como materias primas se utilizaron aceite de girasol refinado, aceite usado de cocina, aceite de *Jatropha hieronymi* y aceite ácido de las pastas de neutralización (soja), y bioetanol.

4.2. Procedimiento de la reacción

Las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio de 5 ml colocados en un agitador orbital con ajuste de oscilación y temperatura.

Al comienzo, el alcohol y el aceite (en la relación molar adecuada) se mezclaron vigorosamente hasta formar una emulsión. Enseguida, se añadió el biocatalizador al vial, tomando ese instante como tiempo cero de los experimentos.

Con el fin de monitorear el avance de las reacciones, se tomaron muestras de 20 µl en diferentes tiempos (2, 4, 6, 8, 24 y 48 h). Dichas muestras fueron analizadas posteriormente por cromatografía líquida de alta performance (HPLC), siguiendo el método descrito en la Sección 4.3 del Capítulo 2.

Todas las reacciones se realizaron al menos por duplicado y los resultados se expresaron como valores medios con diferencias porcentuales relativas entre ellos siempre inferiores al 5% de la media.

4.3. Resultados de la actividad catalítica del sólido *L_{pf}/Na/SBA-15* con materias primas alternativas

La lipasa de *Pseudomonas fluorescens* inmovilizada sobre Na/SBA-15 (2,5) se empleó como catalizador híbrido en la transesterificación de aceite de girasol comercial, usado de cocina (girasol), *Jatropha hieronymi* y aceite ácido de las pastas de neutralización (soja) con bioetanol (96% v/v). La elección de este alcohol radicó en que ya posee el porcentaje de agua requerido para activar la enzima gracias a la composición azeotrópica con la que emerge del proceso de destilación.

Como se mostró en la Figura 1.16 (Capítulo 1, Sección 3.4), el biodiesel y la glicerina serían los productos esperados si la reacción tuviera un rendimiento del 100%. Sin embargo, si la reacción no se completa, se obtienen mono y diglicéridos como intermediarios. Asimismo, el esquema debe incluir la esterificación de los ácidos grasos libres presentada en la Figura 4.5 (Capítulo 4, Sección 3.4) como pretratamiento en caso de que la materia prima tenga un elevado índice de acidez. Tal es el caso de los aceites de *J. hieronymi* y el obtenido a partir de las pastas de neutralización, materias primas que también poseen un elevado contenido de agua como ya se discutió en el Capítulo 4.

Teniendo en cuenta que la lipasa *P.f.* resulta activa tanto en reacciones de esterificación como de transesterificación (incluso en medios con alto contenido de agua), la producción de biodiesel a partir de estos últimos aceites podría realizarse en una sola etapa si se emplea el biocatalizador sintetizado.^{7,11}

La Figura 6.7 ilustra los contenidos de FAEE producidos en función del tiempo de reacción, utilizando el catalizador híbrido $L_{Pff}/Na/SBA-15$ (2,5). Como se observa, a las 48 h, el biocatalizador produjo contenidos de biodiesel elevados a partir de los cuatro aceites testeados.

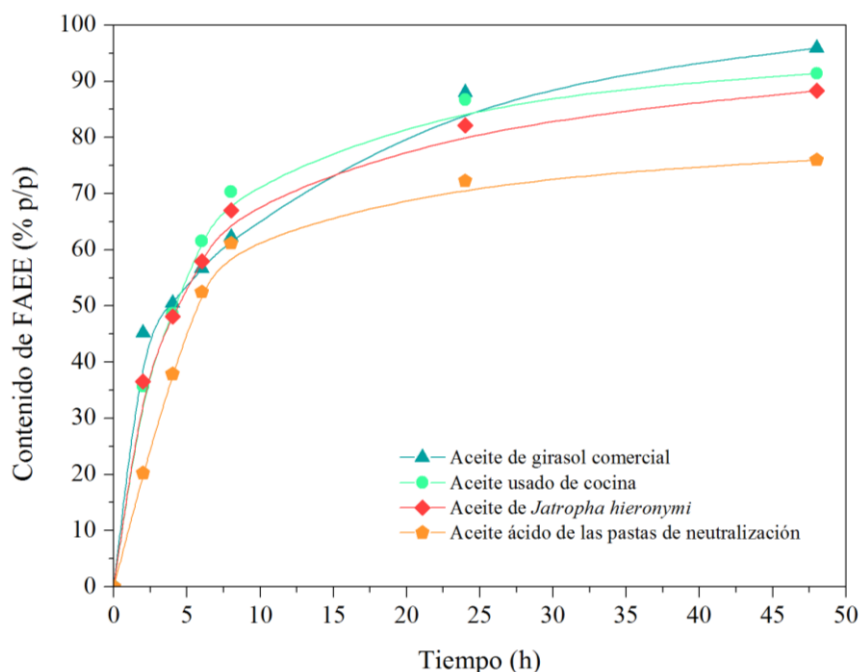


Figura 6.7. Contenido de ésteres etílicos en función del tiempo de reacción al emplear $L_{Pff}/Na/SBA-15$ (2,5) como biocatalizador y diferentes sustratos lipídicos.

Si se comparan las curvas correspondientes al aceite de girasol comercial y al aceite usado de cocina, se observa que el biocatalizador tuvo un comportamiento bastante similar frente a estas materias primas, con contenidos de 96,5% p/p y 91,4% p/p a las 48 h, respectivamente. Por lo tanto, se podría sustituir el aceite de girasol (considerado un alimento) por el aceite usado de cocina sin inconveniente alguno. Sin embargo, los tiempos en los que se alcanzaron los mejores contenidos con este catalizador híbrido son mucho mayores que al utilizar los catalizadores inorgánicos descritos en los capítulos anteriores ($Na/SBA-15$ (10) R8 y $5Na/20Ce/SBA-15$). En consecuencia, cuando se emplean estas materias primas es más conveniente el uso de los catalizadores inorgánicos. El aprovechamiento de los aceites usados no sólo daría valor agregado a un desecho, sino que también mitigaría los problemas de bloqueos en los desagües o contaminación de los cursos de agua como se mencionó anteriormente en el Capítulo 4.

Por su parte, el contenido de ésteres etílicos producido a partir del aceite de *Jatropha hieronymi* (sin un pretratamiento para reducir su índice de acidez) fue de 89,7% p/p a las 48 h, es decir, no difirió mucho del obtenido con el aceite usado de cocina. Esto demuestra que los aceites no comestibles evaluados también poseen potencial para reemplazar a los aceites comestibles en la industria del biodiesel. El biocatalizador incluso mostró una muy buena actividad de esterificación/transesterificación en el caso del aceite ácido de las pastas de neutralización, arrojando un contenido final de 76,0% p/p de FAEE. La composición de esta materia prima (en su mayoría ácidos grasos libres) hace imposible tratarla por los medios convencionales como la catálisis alcalina, ya sea homogénea o heterogénea. En el Capítulo 4 se determinó que el catalizador inorgánico Na/SBA-15 (10) R8 no resultó activo frente al aceite de *Jatropha* y al aceite ácido de las pastas de neutralización cuyos índices de acidez son 8,14 y 153,72 mg_{KOH}/g_{aceite}, respectivamente. De esta manera, la tecnología enzimática emerge como una alternativa interesante cuando los sustratos lipídicos presentan acidez y contenidos de agua elevados.

No obstante, la disminución en los contenidos de biodiesel producido cuando se utilizaron los aceites de *J. hieronymi* y de las pastas de neutralización respecto al aceite de girasol comercial y al usado de cocina podría deberse a sus altos contenidos de agua (1185 y 5221 ppm, respectivamente), ya que, como fue mencionado por otros autores, la actividad de la lipasa disminuye cuando el contenido de agua supera su punto óptimo.^{8,11}

Finalmente, cabe aclarar que, si bien la aplicación de la tecnología enzimática resulta una alternativa atractiva para el empleo de materias primas como el aceite de *J. hieronymi* y el aceite ácido de las pastas de neutralización a pesar de los elevados tiempos requeridos para lograr contenidos de ésteres aceptables, la estabilidad del catalizador a lo largo de sucesivos ciclos todavía debe ser analizada.

5. Conclusiones parciales

En este capítulo se detalló la síntesis, la caracterización y el empleo del biocatalizador sólido $L_{pf}/Na/SBA-15$ (2,5) desarrollado para producir biodiesel.

Inicialmente, una lipasa de *Pseudomonas fluorescens* se inmovilizó mediante fisorción sobre SBA-15 modificada con sodio para obtener un catalizador híbrido inorgánico-enzimático, activo para la reacción de transesterificación de aceites vegetales.

Tras la evaluación catalítica, se confirmó el potencial de este material para transesterificar y esterificar las materias primas lipídicas de partida con bioetanol (96% v/v) como alcohol de cadena corta y en condiciones de reacción suaves. La presencia de especies de sodio en forma de silicatos (promotores de sitios básicos medios) incrementó la actividad de la enzima inmovilizada, generando un efecto sinérgico (soporte-proteína), sin provocar su desnaturalización.

Se obtuvieron contenidos de ésteres etílicos altos (entre el 76 y el 96% p/p) a las 48 h de reacción con los cuatro aceites evaluados y sin la necesidad de llevar a cabo un pretratamiento para reducir la cantidad de contaminantes, es decir, los ácidos grasos libres y la humedad presentes. Este hecho resulta destacable puesto que promueve el empleo de sustratos alternativos, de valor bajo o nulo.

Asimismo, el uso de etanol comercial como reactivo favorecería el desarrollo sostenible de Argentina, dado que se produce por procesos fermentativos y a partir de materia prima derivada de la actividad agropecuaria (motor económico del país). El porcentaje de agua que contiene este alcohol es necesario para la actividad de la enzima, por lo que no tuvo un impacto negativo en las reacciones.

Por otro lado, si bien los contenidos de FAEE obtenidos se encuentran por debajo del mínimo exigido por los estándares internacionales, dicho mínimo podría superarse ajustando algunas variables de reacción como la carga de catalizador y la relación molar etanol/aceite. Esto junto con el estudio de la estabilidad del catalizador híbrido, serán objeto de futuras investigaciones.

En conclusión, aunque los tiempos de reacción requeridos son prolongados, la aplicación de este catalizador sólido híbrido sería recomendable para el tratamiento de materias primas con índices de acidez y contenidos de humedad elevados. Así se fomentaría el aprovechamiento de los aceites de bajo valor económico y la proliferación del cultivo de especies vegetales oleaginosas nativas de los ecosistemas áridos y semiáridos de nuestro país, cuyo potencial como materia prima para la producción de biodiesel de segunda generación no se aprovecha en la actualidad. Sin embargo, todavía queda un largo camino por recorrer para que esta tecnología resulte competitiva, incluyendo la realización de estudios de estabilidad y la optimización de las variables de reacción.

Referencias del Capítulo 6

- 1 F. Jamil, L. Al-Haj, A. H. Al-Muhtaseb, M. A. Al-Hinai, M. Baawain, U. Rashid and M. N. M. Ahmad, *Rev. Chem. Eng.*, 2018, **34**, 267–297.
- 2 S. P. Singh, J. T. Thumar, S. D. Gohel, B. Kikani, R. Shukla, A. Sharma and K. Dangar, in *Marine Enzymes for Biocatalysis*, Elsevier, 2013, pp. 191–214.
- 3 H. L. Brockman, in *Encyclopedia of Biological Chemistry*, Elsevier, 2013, pp. 729–732.
- 4 C. T. Hou and Y. Shimada, in *Encyclopedia of Microbiology*, Elsevier, 2009, pp. 385–392.
- 5 P. T. Vasudevan and M. Briggs, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, **35**, 421.
- 6 R. J. Lawson, D. Leys, M. J. Sutcliffe, C. A. Kemp, M. R. Cheesman, S. J. Smith, J. Clarkson, W. E. Smith, I. Haq, J. B. Perkins and A. W. Munro, *Biochemistry*, 2004, **43**, 12410–12426.
- 7 A. Salis, M. F. Casula, M. S. Bhattacharyya, M. Pinna, V. Solinas and M. Monduzzi, *ChemCatChem*, 2010, **2**, 322–329.
- 8 A. Salis, M. S. Bhattacharyya, M. Monduzzi and V. Solinas, *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 2009, **57**, 262–269.
- 9 A. Salis, M. Pinna, M. Monduzzi and V. Solinas, *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 2008, **54**, 19–26.
- 10 W. Jiang, X. Wang, J. Yang, H. Han, Q. Li and J. Tang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **514**, 102–107.
- 11 G. O. Ferrero, H. J. Rojas, C. E. Argaraña and G. A. Eimer, *J. Clean. Prod.*, 2016, **139**, 495–503.
- 12 S. Yan, C. Dimaggio, S. Mohan, M. Kim, S. O. Salley and K. Y. S. Ng, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 721–736.
- 13 R. Selvaraj, R. Praveenkumar and I. G. Moorthy, *Biofuels*, 2016, **7269**, 1–9.
- 14 D. N. Tran and K. J. Balkus, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 956–968.
- 15 R. A. Sheldon and J. M. Woodley, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 801–838.
- 16 K. KATO, R. IRIMESCU, T. SAITO, Y. YOKOGAWA and H. TAKAHASHI, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2003, **67**, 203–206.
- 17 S. Gao, Y. Wang, X. Diao, G. Luo and Y. Dai, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 3830–3837.

- 18 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science* (80-.), 1998, **279**, 548–552.
- 19 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
- 20 J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-Empikul and K. Faungnawakij, *Catal. Commun.*, 2011, **16**, 25–29.
- 21 S. Kumar, B. Kishore and N. Munichandraiah, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 63477–63479.
- 22 J. Mao, Q. Gu and D. H. Gregory, *Materials (Basel)*, 2015, **8**, 2191–2203.
- 23 N. I. Cuello, V. R. Elías, E. Winkler, G. Pozo-López, M. I. Oliva and G. A. Eimer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, **407**, 299–307.
- 24 E. M. Sánchez Faba, G. O. Ferrero, J. M. Dias and G. A. Eimer, *Mol. Catal.*, 2020, **481**, 110171.
- 25 W. Xie and L. Zhao, *Energy Convers. Manag.*, 2014, **79**, 34–42.
- 26 H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou and X. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **390**, 26–34.
- 27 J. Zdarta, L. Klapiszewski, A. Jedrzak, M. Nowicki, D. Moszynski and T. Jesionowski, *Catalysts*, 2016, **7**, 14.
- 28 F. Dousseau and M. Pézolet, *Biochemistry*, 1990, **29**, 8771–8779.
- 29 B. P. Dwivedee, J. Bhaumik, S. K. Rai, J. K. Laha and U. C. Banerjee, *Bioresour. Technol.*, 2017, **239**, 464–471.
- 30 T. M. Albayati and A. M. Doyle, *J. Nanoparticle Res.*, 2015, **17**, 1–10.
- 31 B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2002, 1186–1187.

Capítulo 7: Conclusiones Generales y Perspectivas

En la presente tesis doctoral se sintetizaron materiales mesoporosos ordenados de sílice modificados con sodio y cerio para su empleo como catalizadores sólidos en la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea alcalina.

En primera instancia, la matriz silícea SBA-15 se sintetizó mediante un proceso hidrotérmico basado en el método sol-gel. A continuación, se modificó por impregnación húmeda con sodio en distintos porcentajes en peso (3 a 15% p/p), obteniéndose los materiales de la serie Na/SBA-15. Además de la carga del metal en el soporte, se estudió el impacto de la rampa de calentamiento en la calcinación (2 a 15 °C/min) como otra variable de síntesis.

La carga del metal alcalino tuvo un efecto clave en la regularidad estructural de los sólidos sintetizados, así como en la basicidad de los mismos, es decir, la cantidad de sitios básicos presentes. Por un lado, el aumento del contenido de sodio impregnado produjo un marcado descenso en la superficie específica de los materiales respecto al soporte puro. Esto fue atribuido al llenado o bloqueo de algunos mesoporos, a la formación de fases cristalinas en la superficie del soporte y a un colapso estructural parcial provocado durante el tratamiento a altas temperaturas por algunas especies alcalinas. No obstante, el incremento en la carga de Na favoreció la formación de sitios básicos fuertes (óxidos finamente dispersos) que fueron identificados como los principales promotores de la actividad catalítica.

Por su parte, la rampa de calcinación tuvo un impacto marcado en la dispersión y la cristalinidad de las especies de sodio soportadas, y por ende, en la fuerza básica de los materiales. Para un mismo contenido de sodio, las rampas más altas favorecieron la dispersión de las especies dando lugar a la formación de sitios básicos fuertes, mientras que las rampas bajas llevaron a la aparición de fases cristalinas que redujeron la superficie específica de los sólidos. De este modo, la formación de especies altamente dispersas o fases cristalinas durante la síntesis de los catalizadores soportados se rige por los mecanismos de nucleación y crecimiento, ya sea que el proceso esté controlado por la difusión o la coalescencia de las especies de sodio. Cuando la velocidad de calentamiento es baja (2 °C/min), la difusión de estas especies es lenta, dando tiempo a que se establezcan

fuerzas de interacción o aglomeración entre ellas. En estas condiciones, se favorece la sinterización y, por lo tanto, la formación de fases cristalinas (proceso controlado por la difusión). Por el contrario, cuando la rampa de calentamiento es lo suficientemente alta (8 °C/min), la coalescencia entre las especies es lenta en comparación con el tiempo de difusión (proceso controlado por coalescencia), por lo que se obtiene una mayor dispersión.

Los resultados de la actividad catalítica para la transesterificación de aceite de girasol refinado con metanol absoluto mostraron una buena actividad para todos los sólidos. Sin embargo, los mayores contenidos de ésteres metílicos de ácidos grasos (>90% p/p) fueron obtenidos con los materiales impregnados con 10 y 15% en peso de sodio y calcinados con rampas de 8 y 15 °C/min, sin una diferencia sustancial en los resultados. Considerando las propiedades fisicoquímicas y texturales de dichos catalizadores, un 10% en peso de Na y una rampa de 8 °C/min aparecen como las mejores condiciones para obtener un sólido con buena regularidad estructural, basicidad y fuerza básica, y que produzca un contenido de biodiesel satisfactorio: el contenido de Na elevado se tradujo en una mayor basicidad, en tanto, una mayor rampa favoreció la dispersión de las especies y la formación de sitios básicos medios y fuertes (generados por silicatos y óxidos, respectivamente). Es oportuno recordar que un contenido metálico superior en combinación con la mayor rampa evaluada llevaron a la formación de fases cristalinas con mayor tamaño de partícula y, por ende, al colapso de la estructura original del soporte.

Para evaluar los alcances de la eficacia del catalizador Na/SBA-15 (10) R8, se decidió abordar la transesterificación de materias primas lipídicas alternativas (aceite comercial de soja, aceite de cocina usado, aceite ácido de las pastas de neutralización, y aceite de *Jatropha hieronymi*). Como punto de partida, se realizó un estudio intensivo de la composición y de las propiedades fisicoquímicas de los aceites, para luego correlacionarlas con los resultados de las reacciones.

Dado que los parámetros de calidad de los aceites comerciales de girasol y de soja están normalizados para su venta como alimentos, presentaron los mayores porcentajes de triglicéridos, seguidos por el aceite usado de cocina, cuyo menor contenido se atribuyó a la hidrólisis parcial de estas macromoléculas durante el proceso de freído. Como resultado, exhibió contenidos de humedad y de ácidos grasos libres superiores, al igual que otros productos de oxidación típicos que elevaron su viscosidad cinemática. Por su parte, el aceite ácido de las pastas de neutralización, compuesto principalmente por ácidos grasos libres poliinsaturados, tuvo el mayor índice de acidez y contenido de humedad de todos los

sustratos considerados, junto con la menor viscosidad cinemática originada por las moléculas de menor volumen. Finalmente, las condiciones agroclimáticas y de extracción del aceite de *Jatropha hieronymi* le confirieron un contenido de humedad e índice de acidez superiores a los de los aceites refinados y usados, pero mucho menores a los del aceite ácido; en tanto, el elevado contenido de ácidos grasos poliinsaturados pudo ser la causa de su menor viscosidad cinemática.

Los primeros ensayos de la actividad catalítica del material Na/SBA-15 (10) R8 frente a estas materias primas demostraron que las altas concentraciones de ácidos grasos libres y de agua desactivaron el sólido. Los FFA, al interactuar con los centros activos del catalizador y formar jabones, tienden a depositarse como una masa semisólida que bloquea dichos sitios. Por lo tanto, la producción de biodiesel a partir del aceite ácido de las pastas de neutralización y del aceite de *Jatropha hieronymi* fue nula. Los aceites comerciales generaron los contenidos de ésteres metílicos más altos. La diferencia entre el resultado producido con el aceite de soja en comparación con el de girasol (79 y 90% p/p, respectivamente) se atribuyó a la mayor presencia de ácidos grasos libres en el primero. Luego, el contenido de FAME obtenido con el aceite usado de cocina fue menor respecto al rendimiento de los aceites refinados (52% p/p). Este comportamiento se atribuyó a su índice de acidez superior y a la presencia de los productos de oxidación que aumentaron la viscosidad del aceite y, en consecuencia, afectaron el proceso de transferencia de masa.

Para verificar el envenenamiento del catalizador debido a los ácidos grasos libres se utilizaron dos estrategias. En primer lugar, se hizo reaccionar aceite de girasol mezclado con ácido palmítico y metanol absoluto en presencia del sólido. En estas condiciones, la producción de biodiesel fue nula. En segundo lugar, se llevó a cabo la esterificación ácida homogénea del aceite de *Jatropha hieronymi* con el objetivo de reducir su índice de acidez a valores aceptables para ser empleado en el proceso heterogéneo alcalino. A continuación, el aceite esterificado se sometió a la transesterificación con el catalizador sólido, obteniéndose 90% p/p de ésteres metílicos. Estos resultados avalan la hipótesis planteada acerca del efecto de envenenamiento que los ácidos grasos libres producen en los sitios activos básicos. No obstante, el catalizador demostró tener cierta resistencia a la humedad cuando el primer ensayo se repitió con agua en lugar de ácido palmítico.

El siguiente paso fue estudiar la influencia de la carga de catalizador para obtener contenidos de FAME que superaran el mínimo establecido por el estándar europeo EN 14214:2012. Para lograrlo, la carga de catalizador inicial tuvo que ser llevada de 2 a 4% en

peso para el aceite de girasol refinado, y a 8% en peso en el caso del aceite de soja comercial y el usado de cocina.

Finalmente, se evaluó la posibilidad de reutilizar el catalizador a lo largo de varios ciclos de reacción consecutivos. Este análisis evidenció la existencia de un problema de lixiviado de las especies activas al medio de reacción, inconveniente que redujo la vida útil del sólido, haciendo descender en forma progresiva los contenidos de ésteres metílicos producidos tanto con el aceite de girasol comercial como con el usado de cocina.

Estos resultados instaron a desarrollar un método más efectivo para estabilizar las especies activas soportadas en la matriz mesoporosa. Consecuentemente, se decidió co-impregnar un segundo metal sobre la SBA-15 que pudiera interactuar con el sodio y ejercer un efecto “protector” sobre este, constituyendo un catalizador bimetálico. El segundo elemento elegido fue el cerio puesto que la literatura reportada hasta el momento avala su uso para tal fin.

Se sintetizaron catalizadores con distintas cargas de sodio, manteniendo el contenido teórico de cerio constante, y un control impregnado sólo con cerio. La caracterización fisicoquímica de los materiales demostró que un 5% en peso de Na y 20% en peso de Ce fueron las concentraciones más adecuadas para que el sólido resultante mantuviese la regularidad estructural propia del soporte, junto con una basicidad y una dispersión de las especies activas óptimas. Al igual que con el catalizador Na/SBA-15 (10) R8, una carga de sodio superior llevó al colapso de la estructura porosa ordenada, arrojando el menor valor de superficie específica. Si bien el control 20Ce/SBA-15 mostró un detrimento de la superficie específica del soporte a causa de la formación de fases cristalinas de óxido de cerio (IV), las mayores reducciones en los valores de área fueron producidas por la incorporación de las altas cargas de sodio.

La escasa presencia de sitios básicos en el soporte y en el catalizador impregnado sólo con Ce se tradujo en contenidos de biodiesel despreciables cuando se hizo reaccionar metanol absoluto con aceite de girasol en su presencia. Por su parte, ambos materiales modificados con Na demostraron ser activos en las condiciones de reacción planteadas. No obstante, el sólido con la mayor concentración de sodio (10% en peso) produjo un contenido de ésteres metílicos inferior al modificado con 5% en peso de Na. Esta diferencia se atribuyó al colapso de la estructura del primero, que produjo una deficiente exposición de los sitios activos a pesar de presentar la mayor fuerza básica de los sólidos sintetizados.

Al estudiar la influencia de la relación molar metanol/aceite en el contenido de FAME, empleando el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15, se demostró que una relación 40:1 conducía a superar ampliamente el 96,5% p/p exigido por la norma EN 14214, e incluso reduciría el tiempo de reacción inicial de 5 a 3 h.

Una vez alcanzada la meta del contenido de FAME, fue el momento de evaluar la reutilización del catalizador seleccionado y verificar si el cerio cumplía con su objetivo de reducir el lixiviado de las especies de sodio. Se llevaron a cabo cuatro ciclos de transesterificación adicionales, sometiendo el catalizador a un lavado y calcinación entre cada uno para regenerarlo, y obteniendo contenidos de FAME por sobre el 82% p/p en cada uno. Estos resultados llevaron a la necesidad de elevar la carga de catalizador inicial de 8 a 10% en peso. De esta manera, el contenido de biodiesel obtenido en cada uno de los ensayos se mantuvo por encima del 90% p/p, cumpliendo con la norma hasta el cuarto ciclo.

La mayor estabilidad de las especies de Na al encontrarse en presencia del óxido de cerio (IV) se atribuyó a dos efectos. Por un lado, el "efecto protector" que el cerio produciría sobre el sodio al coimpregnar ambos metales sobre la superficie del catalizador podría evitar la lixiviación de las especies activas durante la reacción. Asimismo, el anclarlos en simultáneo evitaría que un metal tape al otro y favorecería la exposición de las especies. En segundo lugar, se mencionó la posible existencia de una interacción entre el sodio y el cerio debido a la generación de algunas vacancias en la fase ceria durante la calcinación por la sustitución de iones Ce por iones Na. Estas interacciones sumadas a la transferencia de electrones entre los componentes del catalizador vista por XPS podrían ser las responsables de la menor lixiviación de los iones metálicos alcalinos.

La heterogeneidad de la reacción se comprobó mediante la prueba de filtración en caliente: tras retirar el catalizador del medio de reacción, la producción de ésteres metílicos cesó, demostrando que de haber una contribución homogénea por algunas especies lixiviadas, esta es despreciable.

La determinación de los parámetros de calidad claves del biodiesel elaborado con el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 (densidad, viscosidad cinemática, índice de acidez y contenido de humedad) demostró que el producto se encuentra dentro de los intervalos especificados por el estándar internacional EN 14214:2012.

Para concluir, dado que los catalizadores alcalinos desarrollados no pudieron utilizarse en la transesterificación de materias primas lipídicas con índices de acidez elevados, se decidió evaluar un catalizador híbrido inorgánico-enzimático. La lipasa de *Pseudomonas*

fluorescens fisisorbida sobre un catalizador tipo Na/SBA-15 demostró ser activa tanto en la transesterificación de los triglicéridos como en la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en el aceite de *Jatropha hieronymi* y el aceite ácido de las pastas de neutralización. Asimismo, la necesidad de cierto contenido de agua en el medio para estimular la actividad de la enzima hizo posible el uso de bioetanol como reactivo en lugar de metanol absoluto. Los contenidos de FAEE producidos tras 48 h variaron entre el 96,5% p/p para el aceite de girasol comercial y 76% p/p para el aceite ácido.

Al comparar los resultados expuestos en esta tesis, se puede afirmar que el catalizador sólido alcalino 5Na/20Ce/SBA-15 resulta el más efectivo para la producción de biodiesel en condiciones de reacción moderadas a partir de aceites con bajos contenidos de ácidos grasos libres y de humedad, como los aceites refinados y probablemente los usados de cocina. La posibilidad de recuperar y reutilizar este material, manteniendo su actividad a lo largo de varios ciclos, resulta de interés para su aplicación a mayor escala en un futuro, una vez superadas las pruebas a escala piloto, puesto que los parámetros de calidad claves del biodiesel producido se encontraron dentro de las especificaciones de las normas. Ahora bien, cuando se trata de materias primas con elevados contenido de ácidos grasos libres, la opción más adecuada parece ser el empleo de biocatalizadores como la $L_{Pf}/Na/SBA-15$ (2,5), cuya actividad no se vio perturbada por estos contaminantes, aun cuando los tiempos de reacción fueron considerablemente superiores para alcanzar contenidos de ésteres elevados. No obstante, todavía se precisa hacer numerosos estudios a este catalizador para evaluar la viabilidad de su aplicación a mayor escala, incluyendo su estabilidad y la optimización de los tiempos de reacción para que sean competitivos.

Como perspectivas a futuro, se prevé estudiar el desempeño del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 frente a los sustratos lipídicos alternativos ya mencionados, además de la posibilidad de aplicarlo en otros sistemas de reacción, ya sea empacándolo en un reactor de lecho fijo o sustituyendo la agitación mecánica por una fuente de ultrasonido, tecnología que se encuentra en auge en estos momentos y en estudio en nuestro Centro de Investigación. En ambos casos será necesario optimizar las condiciones de reacción para maximizar los contenidos de biodiesel en tiempos que resulten competitivos, y reevaluar la estabilidad del catalizador.

Apéndice I: Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización de los materiales

I.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Si un haz de rayos X casi paralelo y monocromático incide en un material no homogéneo a una escala nanométrica, una pequeña fracción de la radiación se dispersa hacia adelante alrededor del haz directo transmitido (Figura I.1). Los ángulos de dispersión son típicamente inferiores a unos 5° .^{1,2}

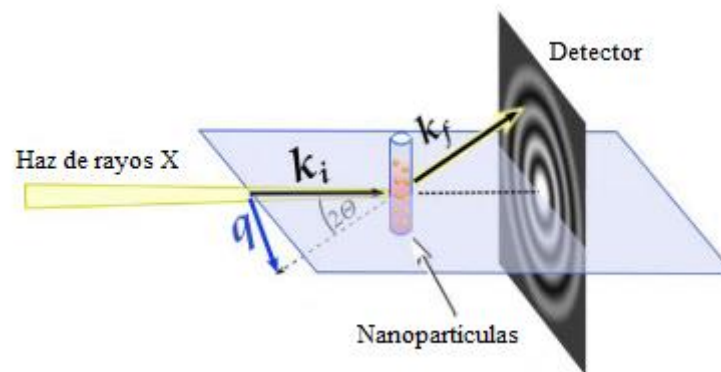


Figura I.1. Principio de la medición SAXS en nanopartículas.

Para partículas distribuidas al azar, el patrón de dispersión es independiente del ángulo azimutal (ángulo de orientación sobre la superficie de una esfera); así, la imagen de dispersión puede integrarse circularmente para obtener la intensidad dispersada en función del ángulo de dispersión. Como la dispersión depende también de la longitud de onda λ (o energía de fotón E_{ph}) del haz de rayos X, la intensidad de la dispersión se analiza en función de la transferencia de impulso, mediante el vector de dispersión q :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{4\pi \sin \theta}{(h c) E_{ph}} \quad (\text{Ec. I.1})$$

donde θ es la mitad del ángulo de dispersión, h la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

Las mediciones de SAXS requieren rayos X monocromáticos intensos y de baja divergencia. Los tubos de rayos X con ánodos de cobre o molibdeno proporcionan rayos X característicos con energías de fotones de 8,0 keV y 17,5 keV, respectivamente, como líneas dominantes, mientras que las fuentes de chorro de metal líquido se operan con aleaciones de galio o indio galio, lo que resulta en líneas características a 9,2 keV y alrededor de 24,2 keV.

Uno de los componentes más importantes del equipo de SAXS es el detector de gran área para registrar el patrón de dispersión. Los nuevos detectores están fabricados con semiconductores (CCD, a menudo en combinación con un cono de fibra óptica para aumentar el tamaño de los píxeles) o son detectores de píxeles híbridos. La distancia a la muestra puede ser inferior a 1 m en instrumentos de laboratorio o hasta 30 m en líneas de haz de radiación sincrotrón.

Como el patrón de dispersión obtenido suele ser centrosimétrico para partículas distribuidas al azar, se puede integrar en forma azimutal para convertirlo a la intensidad dispersa en función de q y por consiguiente, a valores de 2θ .¹

Debido a la construcción de los equipos de SAXS, la técnica posee una mayor resolución para producir los picos de dispersión, convirtiéndola en un método excelente a la hora de caracterizar materiales mesoporosos como la SBA-15, puesto que el arreglo de poros ordenados produce dispersiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos.³ Si en los patrones resultantes se observan varios máximos de interferencia bien definidos ("picos de Bragg"), los datos se evalúan en términos de conceptos básicos de la cristalografía clásica, es decir, la asignación del grupo espacial correspondiente.⁴

I.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X utilizados en difracción son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda (λ) entre 0,05 y 0,25 nm. Dado que algunas de estas longitudes de onda son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable que pueden producirse cuando el haz choca con un sólido cristalino.

Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide en un conjunto de planos cristalinicos con índices de Miller (hkl) y con un ángulo determinado θ , una fracción es reflejada por la capa de átomos de la superficie; mientras, la porción no reflejada penetra hasta la segunda capa de átomos, donde sólo una parte es reflejada nuevamente (Figura I.2), siempre suponiendo que los rayos del haz son paralelos.

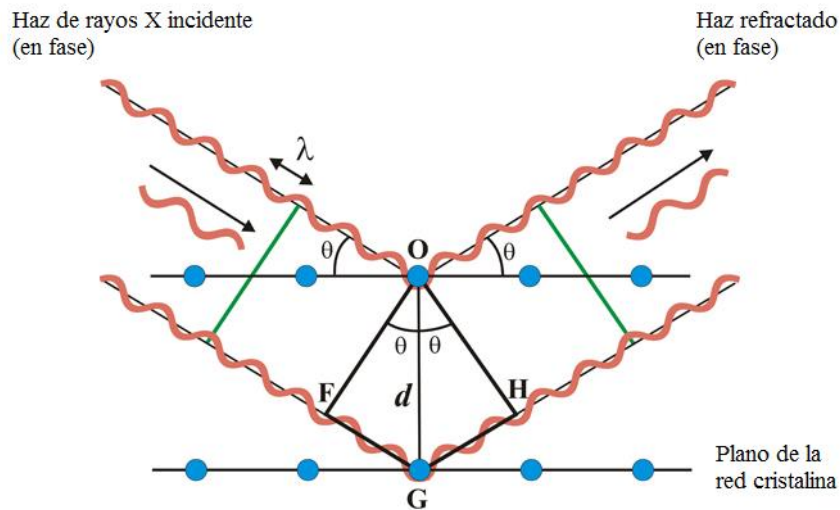


Figura I.2. Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal.

Si el ángulo es tal que las trayectorias de las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, ocurre una interferencia destructiva y no se produce reforzamiento del haz. Por el contrario, si las trayectorias de las ondas reflejadas por los distintos planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz y se da una interferencia constructiva. Para que las ondas estén en fase, la distancia adicional recorrida por el rayo ($FG + GH$) debe ser igual a un número entero de longitudes de onda n (orden de difracción):

$$n \lambda = FG + GH \quad (\text{Ec. I.2})$$

Entonces, la condición para una interferencia constructiva es:

$$\overline{FGH} = n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ec. I.3})$$

donde d_{hkl} es el espaciado interplanar y θ es el ángulo de incidencia del haz o ángulo de Bragg. A esta ecuación se la conoce como ley de Bragg y relaciona las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda λ de los

rayos X incidentes y de la distancia entre los planos del cristal. Estas distancias entre los diferentes planos que definen la red determinan el valor del ángulo de Bragg. Así se obtiene un máximo de difracción, cuya posición permite identificar al del sólido ordenado.

En las muestras en polvo, dada su distribución al azar, cada cristal presentará una determinada orientación respecto al haz incidente. Por lo tanto, si un grupo de estos cristales está orientado de manera tal que produce un ángulo θ que cumple las condiciones de difracción de la ley de Bragg, el número de cuentas en el detector aumentará dando lugar a la formación de un “pico” en el difractograma.

En el equipo, la radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Luego, un registro se encarga de graficar en forma automática la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por el goniómetro circular que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores de 2θ . Así, los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados en simultáneo.⁵

Esta técnica es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre la estructura de cristales y la posición de los átomos en la red de sólidos cristalinos.

I.3. Microscopía de transmisión electrónica acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (TEM/EDX)

El microscopio de transmisión electrónica consta de una columna al vacío en cuya parte superior se genera un haz de electrones por medio de un filamento de tungsteno calentado (Figura I.3). Este haz se acelera hacia la parte inferior con alto voltaje (de 100 a 300 kV), se condensa empleando serpentines electromagnéticos, y se hace pasar a través de la muestra. A medida que los electrones traspasan el material, algunos se absorben y otros se dispersan cambiando su dirección de acuerdo a las diferencias en los arreglos atómicos cristalinos. El haz resultante se enfoca con el serpentín del objetivo (lente magnética); luego, se magnifica y se proyecta sobre una pantalla fluorescente.

Dos tipos de imágenes pueden formarse, ya sea reuniendo los electrones directos o los dispersos. Si se selecciona el haz directo, la imagen obtenida se denomina de campo brillante. En ella, un espécimen metálico que tiende a dispersar los electrones en mayor

medida aparecerá oscuro en la pantalla. Cuando se seleccionan los electrones dispersos, se produce una imagen de campo oscuro.



Figura I.3. Esquema de la disposición de lentes en un microscopio de transmisión electrónica.

Por lo general, las muestras deben tener caras planas paralelas y un espesor de varios cientos de nanómetros o menos, dependiendo del voltaje de operación del instrumento.

El equipo de TEM se puede operar en modo de imagen y un modo de difracción. Mientras que la transmisión/dispersión de los electrones se utiliza para generar imágenes, la difracción de los electrones sirve para obtener información acerca de la estructura cristalina.^{6,7}

Por otro lado, la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) aprovecha la emisión de rayos X característicos producidos al bombardear el material con el haz de electrones, para determinar la composición elemental de una muestra.

Cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con un electrón unido a un átomo, el electrón interno podría ser expulsado. Por ejemplo, una vez que se expulsa un electrón de nivel "K", queda un nivel de energía vacante. Posteriormente, la vacante se llena por un electrón de un nivel de energía más alto (como "L", "M" y "N") con la emisión de un fotón de rayos X característico. El fotón tiene una energía que corresponde exactamente a la diferencia de energía entre los dos niveles de energía asociados con la

transferencia de electrones. Por lo tanto, el EDX puede lograr el análisis de la composición recolectando los fotones de rayos X característicos.

La medida puede realizarse en una zona pequeña del material (análisis puntual) o en una región de la muestra con dimensiones variables (análisis promedio). El tamaño de la región que se estudia depende del diámetro del haz de electrones incidente.³

I.4. Determinación de superficie específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Cuando un gas entra en contacto con un sólido en un espacio confinado a una determinada presión y temperatura, éste comienza a adsorber el gas en su superficie. Las moléculas del gas se acumulan en la interface como consecuencia de las fuerzas de atracción que se establecen entre ellas y la superficie del sólido, produciéndose una disminución en la presión del gas. Después de un cierto tiempo, la presión se hace constante al alcanzar el equilibrio termodinámico de adsorción. Esta adsorción se produce por las fuerzas que actúan entre el sólido y las moléculas del gas, que pueden ser físicas (fisisorción) o químicas (quimisorción). Las fuerzas físicas (de van der Waals y de dispersión de London) son las que llevan a la condensación de un vapor al estado líquido.

Aprovechando este fenómeno, la superficie específica de un sólido poroso se puede determinar indirectamente al medir la cantidad de un gas inerte (normalmente nitrógeno, N₂) requerida para formar una capa de espesor monomolecular sobre la superficie del material y a temperaturas criogénicas (77 K). De esta manera, al medir el volumen de nitrógeno fisisorbido (volumen de la monocapa) y conociendo el área que ocupa una molécula del gas, es posible calcular la superficie de una muestra por unidad de masa.

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es uno de los más empleados para hacer esta determinación. Este método está basado en la teoría desarrollada por Langmuir e incorpora el concepto de multicapa, donde las fuerzas de atracción en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa. Por medio de la ecuación Ec. II.4 se calcula el volumen de la monocapa (V_m) del gas adsorbido, válido para un rango de presiones relativas p/p₀ entre 0,05 y 0,35:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Ec. I.4})$$

donde p es la presión del gas, p_0 es la presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo, V corresponde al volumen de gas fisisorbido a la presión de trabajo p , V_m es el volumen del gas en la monocapa y C es una constante que depende del calor de adsorción y del material. Esta ecuación define una recta de ordenada al origen $(1/V_m C)$ y pendiente $(C-1)/(V_m C)$ y permite obtener los valores de V_m y C . Luego, la superficie específica (S_{BET}) se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{m V_0} \quad (\text{Ec. I.5})$$

donde N_a es el número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol), m es la masa de la muestra, V_0 es el volumen molar del gas en condiciones estándares de presión y temperatura (22,4 L/mol), y a_m es el área transversal de la molécula adsorbida ($16,2 \cdot 10^{-20}$ m² para el nitrógeno molecular).^{3,8}

I.5. Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente se fundamenta en la medición de la radiación de la línea espectral emitida por átomos excitados en un plasma de argón (Ar), el cual es generado sometiendo al gas a la acción de un campo magnético inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En la antorcha, el plasma alcanza temperaturas de hasta 10.000 °C aproximadamente. Los átomos del plasma de Ar son acelerados por el componente de alta frecuencia del campo, hasta que alcanzan la energía suficiente para excitar (por colisión) a los átomos de los elementos a analizar, los cuales se hallan como átomos libres en estado gaseoso gracias a las altas temperaturas. Posteriormente, cuando los átomos excitados se relajan, emiten un fotón cuya energía responde a niveles cuantizados de energía característicos de cada elemento (Figura I.4). De esta manera la longitud de onda de los fotones emitidos es empleada para identificar los elementos que constituyen el analito. El número total de fotones es directamente proporcional a la concentración del elemento originario de la muestra.

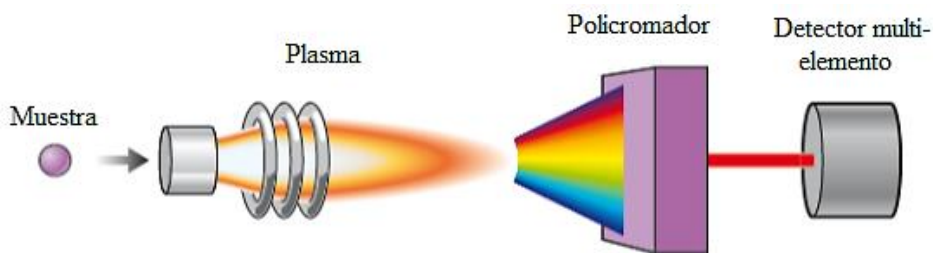


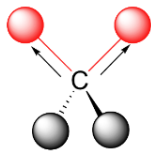
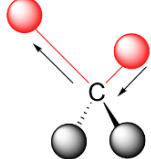
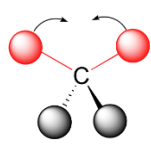
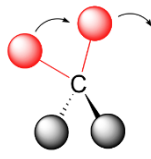
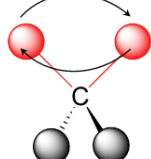
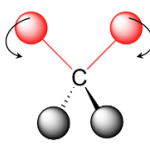
Figura I.4. Esquema simplificado de la técnica de espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente.

Los componentes primordiales de un ICP-AES son la antorcha de plasma, el nebulizador para introducir la muestra y el policromador. La antorcha está conformada por tres tubos concéntricos de cuarzo rodeados por una bobina de inducción (bobina de Tesla) enfriada por agua y conectada a un generador de alta frecuencia. La solución de la muestra es introducida vía nebulizador dentro de la antorcha utilizando argón como gas portador.^{9,10}

I.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo trabaja con la región infrarroja del espectro electromagnético (IR). La porción IR del espectro se divide en tres regiones: el infrarrojo cercano ($400-10\text{ cm}^{-1}$), medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) y lejano ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$). Los espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en la zona del infrarrojo medio. Esta energía es suficiente para excitar las transiciones vibracionales y rotacionales en las moléculas (Tabla I.1), pero no para causar transiciones electrónicas.

Tabla I.1. Posibles vibraciones de una molécula.

| ESTIRAMIENTO (<i>STRETCHING</i>) | | FLEXIÓN (<i>BENDING</i>) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Simétrico | Asimétrico | En el plano | | Fuera del plano | |
| | | <i>Scissoring</i> | <i>Rocking</i> | <i>Twisting</i> | <i>Wagging</i> |
|  |  |  |  |  |  |

En una molécula, cada átomo tiene una masa diferente y los enlaces simples, dobles y triples poseen distinta rigidez. Entonces, cada combinación de átomos y enlaces posee una frecuencia harmónica característica. Ahora, si la molécula se irradia con luz infrarroja, absorbe aquellas frecuencias que sean iguales a las frecuencias de los distintos “osciladores harmónicos” que la constituyen. Los pequeños osciladores continúan vibrando a la misma frecuencia pero tienen una amplitud de vibración más grande debido a la energía absorbida, pasando de su estado vibratorio más bajo o basal, a uno mayor. Por su parte, la luz que no fue absorbida por la molécula llega hasta un detector y una computadora analiza dicha señal para determinar las frecuencias absorbidas (Figura I.5).

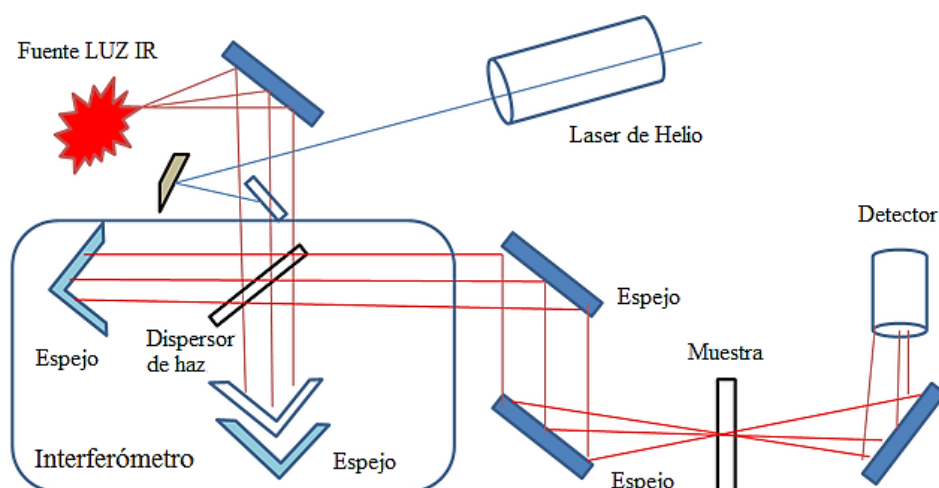


Figura I.5. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier.

Como cada molécula es única, absorbe determinadas frecuencias características y su espectro de infrarrojo es único (como una huella digital). Las frecuencias resonantes están relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así es posible asociar las frecuencias de las vibraciones con un tipo particular de enlace. Es por esto que la técnica de FT-IR hace posible identificar compuestos e investigar la composición de una muestra. Al aplicar el algoritmo de la transformada de Fourier, se puede irradiar la muestra con todas las frecuencias de la luz IR y medir todas las longitudes de onda a la vez y obtener un espectro nítido en pocos segundos.¹¹⁻¹³

I.7. Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO₂-TPD)

La desorción a temperatura programada (temperature-programmed desorption, TPD) es una técnica cualitativa y cuantitativa muy reconocida y usada a la hora de estudiar las propiedades ácidas y básicas superficiales de un catalizador.

En el caso de un catalizador básico, la molécula sonda ideal (adsorbato) que se adsorbe en el sólido debe ser específica para sitios básicos; esto es, no debe tener un comportamiento anfótero y no debe dar lugar a reacciones químicas con los sitios en cuestión. El adsorbato por excelencia para determinar sitios básicos es el dióxido de carbono debido a su acidez de Lewis (es un aceptor de un par de electrones). Asimismo, el gas portador suele ser helio (He) y como detector se emplea una celda de conductividad térmica (*thermal conductivity detector*, TCD) o un espectrómetro de masa.

Por lo general, un experimento de TPD consta de los siguientes pasos:

1. pretratamiento (desgasado) de la muestra para eliminar cualquier contaminante adsorbido;
2. preadsorción del adsorbato o molécula sonda (CO₂). Se hace con un exceso de gas para asegurar que todos los sitios estén cubiertos;
3. evacuación del adsorbato fisisorbido (moléculas débilmente adsorbidas) con el gas portador;
4. desorción programada del adsorbato quimisorbido con temperatura y una corriente de un gas portador;
5. detección de la molécula sonda desorbido.

Durante la desorción propiamente dicha, a medida que la muestra se calienta, la molécula sonda previamente adsorbida se libera progresivamente. Con el aumento de la temperatura, la tasa de desorción se incrementa, pudiendo pasar por varios máximos antes de volver a cero a medida que la superficie se agota de adsorbato. Aquí es donde la heterogeneidad de la superficie juega un papel importante: el patrón TPD resultante contendrá múltiples picos, uno para cada tipo de sitio de adsorción. Mientras que las temperaturas de los máximos de los picos se toman como una medida cualitativa de la fuerza de la interacción sitio-adsorbato, es decir, están correlacionadas con la distribución de la fuerza básica de los sitios en la superficie del material (débiles, medios y fuertes), las

áreas debajo de los picos son una medida de la cantidad de sitios (basicidad) de una fuerza básica determinada.¹⁴

Una ventaja de esta técnica es que las condiciones experimentales pueden acercarse a aquellas en las que se usa el catalizador en la práctica. Sin embargo, la influencia de las variables experimentales (la masa de la muestra, el tamaño de partícula, la velocidad de calentamiento) en el número de picos y temperaturas máximas debe examinarse cuidadosamente para obtener resultados reproducibles y confiables.^{14,15}

I.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El principio de XPS se basa en el fenómeno fotoeléctrico. En un inicio, la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X de energía $h\nu$. Cuando el fotón se encuentra con un átomo se pueden dar tres situaciones:

1. lo atraviesa sin interacción alguna;
2. es dispersado por un electrón de un orbital atómico y ocurre una pérdida de energía;
3. el fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón de un orbital atómico de energía de ligadura E_B , transfiriéndole su energía al electrón y con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética E_{kin} (Figura I.6).

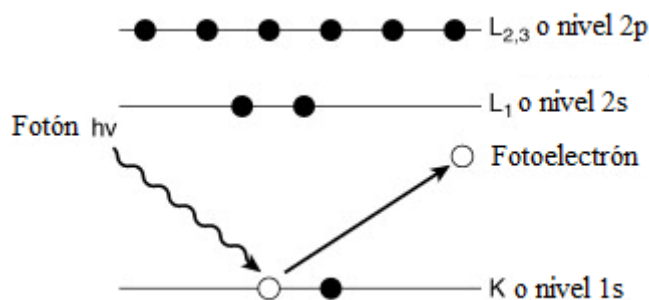


Figura I.6. Diagrama esquemático del proceso de fotoemisión utilizado para XPS. Los rayos X excitan y eliminan un electrón de un nivel interno.

Entonces, la energía cinética del electrón emitido es igual a la energía del fotón menos la energía de ligadura del electrón y la función de trabajo del espectrómetro (φ):

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \varphi \quad \text{(Ec. I.6)}$$

Obviamente, $h\nu$ debe ser mayor que E_B para que se produzca la “ionización”.

La energía cinética (E_{kin}) del electrón es la cantidad experimental medida por el detector, pero esto depende de la energía fotónica de los rayos X empleados y, por lo tanto, no es una propiedad intrínseca del material. La energía de ligadura o de enlace del electrón es el parámetro que identifica al electrón específicamente, tanto en términos del elemento como del nivel de energía atómica.¹⁶

El electrón emitido puede proceder de un nivel interno o de una parte ocupada de la banda de valencia. Sin embargo, en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Además, la ecuación (Ec. II.6) indica que cualquier cambio en las energías de ligadura (E_B) se reflejará en las energías cinéticas (E_{kin}). Esto significa que los cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse al estudiar los cambios de las energías fotoelectrónicas: la energía de ligadura del electrón en un determinado orbital varía ligeramente según el entorno de dicho átomo gracias a la interacción electrostática entre ese electrón y los demás electrones y núcleos vecinos. La diferencia de energía observada entre un elemento en su estado libre y el mismo elemento formando un compuesto proporciona información sobre el estado de oxidación del elemento y del número de ligandos que posee. Este efecto origina un desplazamiento del pico correspondiente al fotoelectrón involucrado, conocido como desplazamiento químico. La magnitud de este desplazamiento (desde fracciones a unas pocas unidades de eV) depende del tipo y número de enlaces, de las diferencias de electronegatividad y valencia, entre otros.

La energía de los fotoelectrones emitidos es analizada por un espectrómetro de electrones que trabaja a ultra-alto vacío para no modificar su velocidad. Los datos se presentan como un gráfico de intensidad (generalmente expresado como cuentas o cuentas/s) versus energía de los electrones. El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión, ya que todos los electrones con una energía de unión menor que la energía del fotón aparecerán en el espectro.

Debido a que en un material un mismo elemento se puede encontrar en distintos estados de oxidación y de coordinación, el espectro de dicho elemento puede estar formado por más de una componente. Por tal motivo, para poder distinguir entre las distintas contribuciones, los espectros tienen que ser deconvolucionados. Mientras que el máximo del pico correspondiente a cada contribución dará una idea del estado químico del

elemento, el área bajo la curva sirve para cuantificar la concentración del elemento en la superficie.^{16,17}

Referencias del Apéndice I

- 1 M. Krumrey, in *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 173–183.
- 2 M. Zienkiewicz-Strzałka, M. Skibińska and S. Pikus, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 2017, **411**, 72–77.
- 3 D. Zhao, Y. Wan and W. Zhou, in *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 117–151.
- 4 B. Smarsly, M. Groenewolt and M. Antonietti, in *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, vol. 130, pp. 105–113.
- 5 W. F. Smith and J. Hashemi, in *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill, México D.F., Fourth edi., 2006, pp. 72–123.
- 6 J. Haber, J. H. Block and B. Delmon, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 1257–1306.
- 7 W. F. Smith and J. Hashemi, in *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill, México D.F., Fourth edi., 2006, pp. 124–171.
- 8 R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, 1957, **9**, 143–154.
- 9 O. D. Neikov and N. A. Yefimov, in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, Elsevier, 2019, pp. 3–62.
- 10 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 851–886.
- 11 F. A. Carey, in *Química Orgánica*, McGraw-Hill, Sixth edit., 2006, pp. 528–587.
- 12 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 795–835.
- 13 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 753–793.
- 14 L. Damjanović and A. Auroux, in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, eds. A. W. Chester and E. G. Derouane, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, pp. 107–167.

- 15 F. C. Jentoft, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, 2013, vol. 7, pp. 205–230.
- 16 J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2003.
- 17 J. F. Watts, *Vacuum*, 1994, **45**, 653–671.

Apéndice II: Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización de las materias primas y de los productos de reacción

II.1. Cromatografía líquida de alta performance (HPLC)

En este método físico de separación, los componentes de una muestra (analitos) son distribuidos en dos fases. Una de las fases permanece inmóvil en el interior de la columna (fase estacionaria) mientras que la otra se mueve en una dirección definida (fase móvil). Cada componente de la muestra a separar tiene propiedades específicas que le hacen interaccionar de forma diferente con ambas fases (puede tener mayor afinidad por una que por la otra). Así, cada analito se retrasa en forma particular al atravesar la columna. Si las características de las fases estacionaria y móvil, el caudal del eluyente y la longitud de la columna son los adecuados, se logra la separación completa de todos los componentes, los cuales eluirán de la columna a distintos tiempos (tiempo de retención). Un detector se encarga de determinar estas señales que luego son representadas como picos en un gráfico de intensidad de señal en función del tiempo denominado cromatograma (Figura II.1). En un dado sistema, los tiempos de retención son característicos de cada compuesto lo que permitirá identificarlo, mientras que el área debajo del pico es proporcional a su concentración en la muestra.

Dado que en HPLC se utiliza una fase móvil líquida y una fase estacionaria sólida finamente dividida, para lograr velocidades de flujo satisfactorias, el o los eluyentes deben someterse a presiones de trabajo de cientos de libras fuerza por pulgada cuadrada (hasta 6.000 psi). Asimismo, es común que se trabaje en “fase reversa”, es decir, la fase estacionaria tiene características apolares mientras que la fase móvil es polar. Esto tiene como principales ventajas la débil fuerza de interacción soluto-fase estacionaria (previene el envenenamiento de la columna) y que el orden de elución de los analitos resulta predecible.^{1,2}

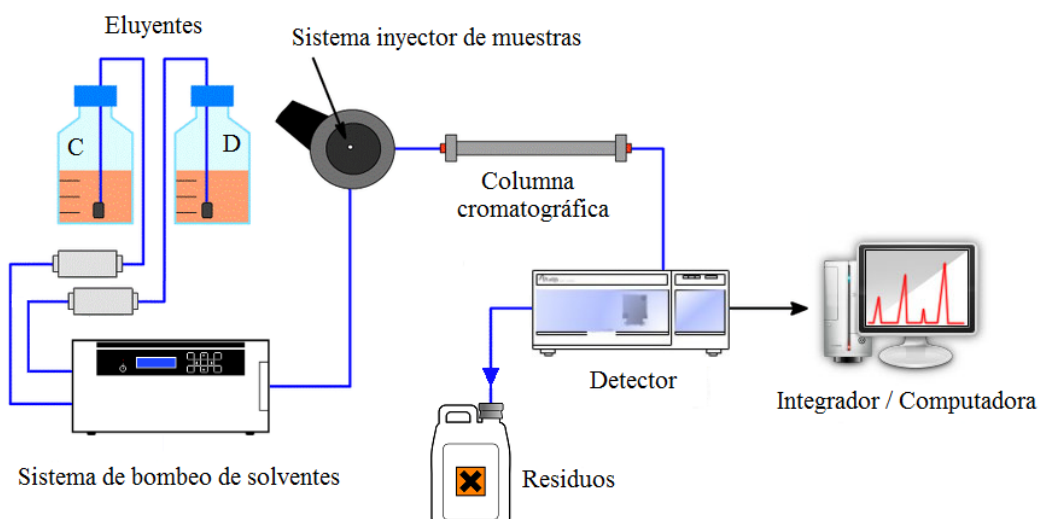


Figura II.1. Esquema de un cromatógrafo líquido de alta performance con gradiente de elución.

II.2. Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FT-IR-ATR)

La ciencia detrás de la espectroscopia FT-IR es muy madura, y las bibliotecas de bandas IR están disponibles para el análisis y la identificación de componentes. Cabe señalar que a la hora de cuantificar, no se requiere el uso de estándares internos para la cuantificación como en el caso de la cromatografía gaseosa (CG), y no es tan costoso y lento como la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Además, la precisión de la calibración se puede mejorar aumentando el número de patrones de calibración y de validación.

El accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra (Figura II.2). Un haz IR se dirige a un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia la muestra mantenida en contacto con el cristal. En regiones del espectro IR donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenuará. El haz atenuado regresa al cristal, luego sale del extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro IR. El detector registra el haz IR atenuado como una señal de interferograma, que luego puede usarse para generar un espectro IR.³

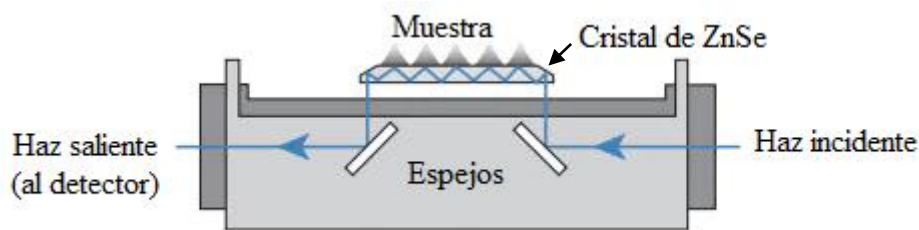


Figura II.2. Esquema del funcionamiento del accesorio Smart ARK™ (ATR).

II.3. Determinación del contenido de humedad por titulación de Karl Fischer

La titulación coulométrica Karl Fischer es una variante del método clásico de determinación del agua según Karl Fischer. El método tradicional trabaja con una solución metanólica de yodo, dióxido de azufre y una base como sustancia tampón. Cuando se titula una muestra con contenido de agua, se producen varias reacciones que se pueden resumir con la siguiente ecuación:



Según la ecuación anterior, el yodo (I_2) reacciona cuantitativamente con el H_2O . Esta ecuación química constituye la base para la determinación del agua.

En la titulación coulométrica Karl Fischer se genera el yodo necesario directamente por vía electroquímica en el electrolito yodado ("bureta electrónica"). Entre la cantidad de carga eléctrica y la cantidad de yodo generado existe una relación cuantitativa estricta que se utiliza para la dosificación altamente precisa del yodo. Dado que el método coulométrico de Karl Fischer es una determinación absoluta, no se debe determinar ningún título. Sólo hay que asegurarse de que la reacción que genera el yodo discurre con un 100% de rendimiento de corriente (esto lo garantizan todos los reactivos disponibles actualmente). La indicación del punto final se realiza voltamétricamente aplicando una corriente alterna de intensidad constante a un electrodo de platino doble. Esto ocasiona una diferencia de potencial entre los cables de Pt, la que se reduce drásticamente en el momento en que existen pequeñas cantidades de yodo libre. Esta circunstancia se utiliza para determinar el punto final de la titulación.⁴

Referencias del Apéndice II

- 1 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 917–957.
- 2 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, in *Fundamentos de Química Analítica*, CENGAGE Learning, México D.F., Eighth edi., 2005, pp. 985–1007.
- 3 FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR), <https://www.thermofisher.com/ar/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-tec>, (accessed 25 June 2020).
- 4 *Manual - 899 Coulometer Metrohm*, Metrohm AG, Herisau, 8.899.8001., 2020.

Apéndice III: Breve reseña del proceso de refinado de los aceites vegetales

De acuerdo al grado de pureza, se puede distinguir entre tres tipos de aceites vegetales: crudo, crudo desgomado y refinado. El aceite crudo es el extraído de las semillas con hexanos mixtos y debe refinarse para que sean aptos para el consumo. El aceite crudo desgomado se define como el aceite puro producido a partir del aceite crudo de calidad regular a media, al cual se le han eliminado la mayoría de las gomas naturales (fosfolípidos) por hidratación y se han separado mecánicamente. Por su parte, el aceite refinado se define como el aceite puro en el que todos los ácidos grasos libres y otros materiales no oleosos se han eliminado por medios químicos y separación física o mecánica.¹

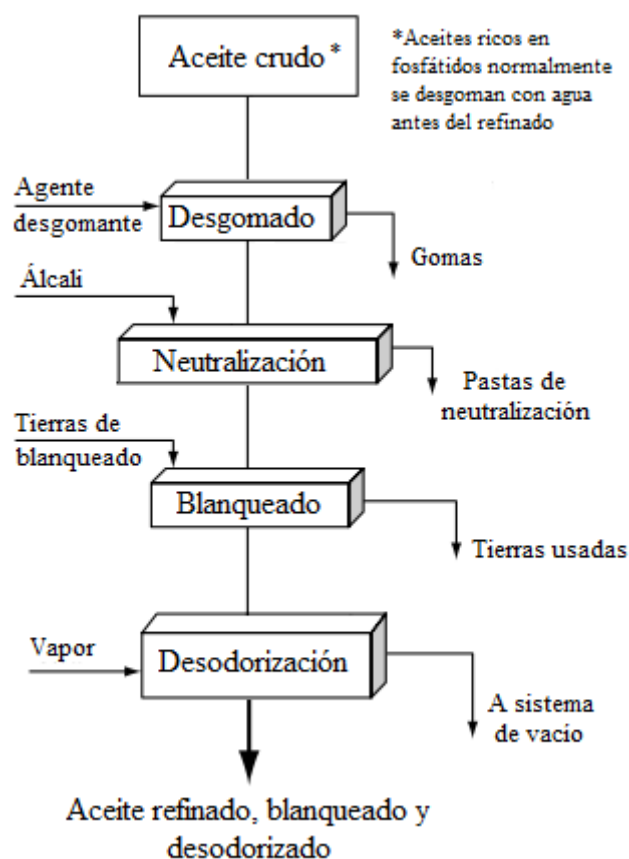
Los objetivos más importantes de los procesos de refinación en uso en la actualidad son:

- producir un aceite claro y estable libre de componentes menores indeseables;
- asegurar que el aceite refinado tenga una buena capacidad de conservación y retenga, en la medida de lo posible, aquellos componentes menores que se consideran deseables, por ejemplo, tocoferoles;
- evitar daños estructurales al aceite, por ejemplo, por la formación de ácidos grasos *trans* y compuestos polares (diglicéridos, polímeros);
- minimizar las pérdidas directas y de degradación intrínsecas al proceso;
- minimizar el costo de procesamiento.

El Esquema III.1 resume las principales etapas del proceso de refinado químico utilizado en la industria que se describen a continuación.

III.1. Desgomado

Una característica importante de los aceites vegetales crudos es su contenido de fosfolípidos, también llamados gomas. La eliminación de estos compuestos facilita las etapas posteriores de refinación, ya que reduce la tendencia a formar emulsiones durante la neutralización de los ácidos grasos libres y también permite la operación a altas temperaturas (> 200 °C) sin ningún riesgo de decoloración.



Esquema III.1. Proceso de refinado químico de los aceites vegetales.

A menudo los fosfolípidos se dividen en dos categorías: aquellos fácilmente hidratables por el agua, y el resto que solo puede hidratarse (y volverse insoluble en el aceite) mediante el agregado de ácidos. Los fosfolípidos hidratables en agua, con frecuencia se eliminan inmediatamente después de la extracción. Por su parte, la eliminación de fosfolípidos no hidratables a veces se combina con la eliminación química de los ácidos grasos libres en la etapa de neutralización.

III.2. Neutralización

Todos los aceites vegetales crudos contienen ácidos grasos libres que deben eliminarse en pos de la calidad del aceite refinado dado que pueden contribuir a su futura degradación. El contenido de ácidos grasos libres del aceite neutralizado debe ser inferior al 0,1% p/p.

El proceso de neutralización se lleva a cabo a 80-90 °C y utiliza una solución alcalina, siendo el hidróxido de sodio el más difundido. Los jabones formados durante esta etapa, conocidos como pastas de neutralización (*soapstock*), son insolubles en el aceite y se

separan por centrifugación. Es necesario seguir la separación del jabón por una etapa de lavado, en la que se usa agua blanda para reducir el contenido de jabón del aceite a menos de 30 p.p.m.

III.3. Blanqueamiento

En la etapa de blanqueamiento se utilizan tierras blanqueadoras activadas por ácido para eliminar los restos de metales como el cobre y el hierro del aceite, además de los pigmentos y el jabón residual, lo cual es importante desde el punto de vista de la estabilidad del aceite.

Previo a este proceso, el aceite neutralizado a blanquear se seca a una presión de aproximadamente 50 mbar hasta un contenido de humedad de no más de 0,1% p/p. De igual manera, el aceite que sale del blanqueador se filtra para separar las tierras de blanqueo gastadas. Éstas suelen retener altos niveles de aceite, por lo que se puede soplar vapor o nitrógeno a través de la prensa para recuperar una fracción adicional.

En los últimos años, se han desarrollado una serie de alternativas a las tierras blanqueadoras activadas por ácido para su uso en la refinación de aceites comestibles. Se ha demostrado que el uso de sílice como adsorbente y coadyuvante de filtración mezclado con tierra de blanqueo es factible, aunque el costo es más alto que el de las tierras de blanqueo tradicionales.

III.4. Desodorización

Es la etapa final del procesamiento del aceite y tiene la función de eliminar los componentes volátiles indeseables que quedan en el aceite después de las etapas de refinación anteriores, así como los compuestos volátiles formados durante la propia desodorización.

La eliminación de componentes volátiles se logra mediante el paso de vapor a través del aceite a temperaturas de 200-220 °C y a una presión de 4-10 mbar. Para garantizar la estabilidad del aceite procesado, su índice de peróxido debe ser inferior a 1,0 (preferiblemente inferior a 0,5 meq de O₂ por kilogramo de aceite), lo que requiere un enfriamiento rápido del aceite después de finalizar la desodorización.

El vapor de extracción también elimina, al menos parcialmente, componentes valiosos tales como tocoferoles y esteroides.²

Referencias del Apéndice III

- 1 E. G. Perkins, *Composition of Soybeans and Soybean Products*, AOCS Press, 1995, vol. I.
- 2 W. Hamm, in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Elsevier, Second Edi., 2003, pp. 5904–5916.

Apéndice IV: Publicaciones y Presentaciones

En esta apartado se presentan las publicaciones en revistas internacionales y actas de congresos nacionales e internacionales, simposios, reuniones y talleres que se realizaron durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

IV.1. Artículos publicados en revistas científicas internacionales

- Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer. “*Na-Ce-modified-SBA-15 as an effective and reusable bimetallic mesoporous catalyst for the sustainable production of biodiesel*”. *Applied Catalysis A: General* 604 (2020) 117769. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117769.
- Gabriel O. Ferrero, Edgar M. Sánchez Faba, Adriana A. Rickert, Griselda A. Eimer. “*Alternatives to rethink tomorrow: Biodiesel production from residual and non-edible oils using biocatalyst technology*”. *Renewable Energy* 150 (2020) 128–135. DOI: 10.1016/j.renene.2019.12.114.
- Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer. “*Alternative Raw Materials to Produce Biodiesel through Alkaline Heterogeneous Catalysis*”. *Catalysts* 9 (2019) 690. DOI: 10.3390/catal9080690.
- Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer. “*Thermo-chemically tuning of active basic sites on nanoarchitected silica for biodiesel production*”. *Molecular Catalysis* 481 (2020) 110171. DOI: 10.1016/j.mcat.2018.08.013.
- Gabriel O. Ferrero, Edgar M. Sánchez Faba, Griselda A. Eimer. “*Two products one catalyst: Emulsifiers and biodiesel production combining enzymology, nanostructured materials engineering and simulation models*”. *Chemical Engineering Journal* 348 (2018) 960–965. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.048.

IV.2. Presentaciones a Congresos, Reuniones Científicas, Jornadas y Talleres nacionales e internacionales

- XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis. 26 al 28 de octubre de 2020. Modalidad Virtual. “*Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos bimetálicos para la producción de biodiesel mediante procesos heterogéneos*”. Edgar M. Sánchez Faba, Eliana G. Vaschetto, Pablo A. Ochoa Rodriguez, Paola M. Carraro, Gabriel O. Ferrero, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer.
- IV Jornada de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigaciones de los Doctorandos en Ingeniería. 22 de noviembre de 2019, Córdoba, Argentina. “*Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos ácido-alcalinos para la producción de biodiesel*”. Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer.
- XXI CAC y X MercoCac 2019 - Congreso Argentino de Catálisis y X Congreso de Catálisis del Mercosur. 18 al 20 de septiembre de 2019. Santa Fe, Argentina. “*Evaluación de distintas materias primas para la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea alcalina*”. Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Eliana G. Vaschetto, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer.
- CAIQ 2019 - X CONGRESO ARGENTINO DE INGENIERÍA QUÍMICA. 4 al 7 de agosto de 2019. Santa Fe, Argentina. “*Obtención de biodiesel utilizando nanocatalizadores modificados con sodio y cerio*”. Edgar M. Sánchez Faba, Paola M. Carraro, Tamara B. Benzaquén, Gabriel O. Ferrero, Daniel A. Stobbia, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer.
- XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálise. 9 al 14 de septiembre de 2018. Coímbra, Portugal. “*Generación de sitios activos mediante control térmico, para la producción de biodiesel*”. Edgar M. Sánchez Faba, Eliana G. Vaschetto, Joana M. Dias, Gabriel O. Ferrero, Griselda A. Eimer.
- XX CAC 2017 Congreso Argentino de Catálisis. 1 al 3 de noviembre de 2017. Córdoba, Argentina. “*Hacia un proceso sustentable: Producción de biodiesel a partir de aceite de girasol empleando SBA-15 modificada con sodio como catalizador heterogéneo*”. Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Joana M. Dias, Griselda A. Eimer.

- XX CAC 2017 Congreso Argentino de Catálisis. 1 al 3 de noviembre de 2017. Córdoba, Argentina. “*Diseño de un biocatalizador para la producción continua de mono y diglicéridos*”. Gabriel O. Ferrero, Edgar M. Sánchez Faba, Agustín Lucini Mas, Griselda A. Eimer.
- AA2017 - III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. 31 de julio al 3 de agosto. Santa Fe, Argentina. “*Obtención de biodiesel utilizando Na/SBA-15 como catalizador sólido*”. Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Griselda A. Eimer.
- IV NanoCórdoba 2017. 19 y 20 de mayo. Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina. “*Producción de biodiesel empleando catalizadores sólidos nanoestructurados modificados con sodio*”. Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Eliana G. Vaschetto, Griselda A. Eimer.
- SAM-CONAMET 2016. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. 22 al 25 de noviembre. Córdoba, Argentina. “*Producción de biodiesel utilizando biocatalizadores*”. Gabriel O. Ferrero, Agustín Lucini, Edgar Sánchez Faba, Silvia N. Mendieta, Carlos E. Argaraña, Griselda A. Eimer.
- XII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía 2016. 9 al 11 de noviembre. San Luis, Argentina. “*Síntesis y modificación de la matriz mesoporosa SBA-15 para su aplicación en la transesterificación de aceites vegetales*”. Edgar Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Griselda A. Eimer.
- 4° Reunión Materiales Tecnológicos en Argentina Matte@r 2016 - 4° Taller de Doctorandos en Ingeniería de Materiales. Del 12 al 14 de octubre de 2016, Córdoba, Argentina. “*Obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales empleando catalizadores sólidos nanoestructurados*”. Edgar M. Sánchez Faba, Gabriel O. Ferrero, Griselda A. Eimer.