

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL POR
CATÁLISIS HETEROGÉNEA. DISEÑO Y
APLICACIÓN DE CATALIZADORES,
ORIENTADOS A SU APLICACIÓN
INDUSTRIAL EN PLANTAS MODULARES**



Ing. Germán Pablo Benedictto

**Tesis presentada ante la
Universidad Tecnológica Nacional
para aspirar al grado de
Doctor en Ingeniería, Mención Materiales**

2019

Directora:

Dra. Elena I. Basaldella

Co-director:

Dr. Roberto M. Sotelo

Jurados:

Dra. Griselda A. Eimer

Dr. Jorge P. de Celis

Dr. Fernando J. Bengoa

Agradecimientos

Una tesis doctoral es siempre fruto de ideas, trabajo y esfuerzos colectivos. Es por eso que utilizo estas líneas para expresar mi agradecimiento a:

Mis padres, por su apoyo incondicional.

Mis directores de tesis, Dra. Elena I. Basaldella y Dr. Roberto M. Sotelo, por la dedicación y las enseñanzas recibidas durante estos años.

La Dra. María Soledad Legnoverde, por su constante colaboración en mi formación y trabajo.

La Dra. Andrea Pereyra, por asesoramiento y ayuda.

Mis compañeros: Dr. Maximiliano Gonzalez, Dr. Juan Tara, Dr. Lucas Mardones, Dr. Daniel Monzón, Ing. Martina Miranda, Sr. Tomás Alessandrello y Sr. Martín Duarte, por la colaboración brindada durante las diferentes etapas de estos estudios.

A la Mg. Ing. Cristina Speltini, quien me apoyo desde mis inicios en la investigación científica.

A las autoridades de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda, y del Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) por brindarme el ámbito para realizar esta Tesis.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), a la Universidad Tecnológica Nacional y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas recibidas.

Resumen

El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos que se obtienen generalmente a través de la transesterificación de aceites. La mayor parte los procesos industriales de síntesis de biodiesel utilizan catalizadores homogéneos. Aunque efectivos, éstos generan inconvenientes que dificultan la operación, aumentando los costos de producción. En consecuencia, la búsqueda de una solución tecnológica ha impulsado el estudio de catalizadores heterogéneos.

En los últimos años gran cantidad de sólidos porosos han sido estudiados como catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel o como soportes de otros catalizadores. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos actualmente descritos en la literatura requieren tiempos de reacción prolongados y condiciones de reacción exigentes (altas temperaturas y presiones) para alcanzar tasas de conversión altas. Adicionalmente, la reutilización del catalizador debe ser ampliamente estudiada.

En este marco, se estudió la síntesis de nuevos catalizadores heterogéneos porosos y su aplicación para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel, basados en tres tipos de materiales: sólidos microporosos de alta superficie (zeolitas A y F), catalizadores basados en estructuras inorgánicas de tipo laminar (hidrotalcitas Mg-Al sintetizadas en medio sódico y potásico) y materiales mesoporosos (SBA-15, compuesto SBA-15/hidrotalcita y productos derivados de carbonato de magnesio mesoporoso).

Se aplicaron diversos tratamientos post síntesis (calcinationes, rehidrataciones e impregnaciones con K_2CO_3 y KOH) con el fin de estudiar su influencia en las propiedades catalíticas de los sólidos sintetizados.

En total, se realizó la síntesis de 17 catalizadores. La estructura y propiedades fisicoquímicas de dichos catalizadores fueron analizadas mediante la aplicación de diversas técnicas de caracterización (DRX, SEM, EDAX, FTIR).

La evaluación catalítica se realizó en ensayos de síntesis de biodiesel, en condiciones suaves de temperatura y presión (65 °C y presión autogenerada). El análisis de los resultados obtenidos fue realizado aplicando técnicas cromatográficas.

Si bien algunos de los compuestos zeolíticos estudiados fueron activos para catalizar la transesterificación de aceite de girasol, en este grupo no se encontraron materiales con propiedades superiores a las presentadas en la bibliografía actual.

Por el contrario, dentro del grupo de catalizadores derivados de hidrotalcitas, se obtuvieron materiales altamente activos. Los mejores resultados fueron obtenidos con hidrotalcitas impregnadas con K_2CO_3 , con las que se obtuvieron conversiones de aceite en biodiesel del orden del 90 % en 4 h de reacción. Además, estos materiales pudieron ser reutilizados, manteniendo buenos niveles de conversión durante varios ciclos de reacción.

La sílice mesoporosa SBA-15 no presentó actividad catalítica. Ésta fue combinada con una hidrotalcita Mg-Al para obtener un compósito de alta superficie. Aunque su aplicación directa no dio buenos resultados para catalizar la reacción estudiada, la impregnación de la SBA-15 y el compósito con K_2CO_3 generó materiales altamente activos, con los que se alcanzaron conversiones del 80 % y 94 % respectivamente, luego de 4 h de reacción.

Finalmente, se estudió la síntesis de materiales derivados de $MgCO_3$ mesoporoso. A través de impregnaciones con KOH y tratamientos térmicos a temperatura controlada, se obtuvo un catalizador que logró conversiones del 98 % después de 30 min de reacción. Este resultado se encuentra entre los mejores reportados en la literatura para esta reacción usando catalizadores heterogéneos bajo condiciones de reacción moderadas.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	1
1. Introducción	2
1.1. Biocombustibles	2
1.2. Biodiesel	3
1.2.1. Situación del biodiesel en Argentina	6
1.3. Materias primas para la síntesis de biodiesel	8
1.3.1. Aceites	9
1.3.1.1. Aceite de girasol	10
1.3.2. Alcoholes	12
1.3.2.1. Metanol	12
1.4. Catalizadores para la síntesis de biodiesel	13
1.4.1. Catalizadores homogéneos	15
1.4.2. Catalizadores heterogéneos	19
1.4.2.1. Catalizadores heterogéneos ácidos	20
1.4.2.2. Catalizadores heterogéneos alcalinos	20
1.4.2.2.1. Sales y óxidos	22
1.5. Búsqueda de nuevos catalizadores heterogéneos	23
1.6. Objetivos de la Tesis	25
1.6.1. Objetivos específicos generales	25
1.6.2. Objetivos específicos	26
1.7. Referencias	27
Capítulo 2. Marco Teórico	30
2. Marco teórico	31
2.1. Aspectos generales de los sólidos porosos.	31
2.1.1. Zeolitas	33
2.1.1. Hidrotalcitas	36
2.1.2.1. Calcinación y efecto memoria de las hidrotalcitas.	39
2.1.3. SBA-15	41
2.1.4. Óxidos de magnesio	42
2.2. Técnicas analíticas	43
2.2.1. Difracción de Rayos X	44
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido	46
2.2.3. Energía de dispersión de rayos X	49
2.2.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	50

2.2.5.	Desorción de CO ₂ a temperatura programada	52
2.2.6.	Fisisorción de N ₂	53
2.3.	Técnicas de caracterización de aceite y biodiesel	59
2.3.1.	Cromatografía de capa delgada	59
2.3.2.	Cromatografía gaseosa	61
2.4.	Referencias	63
Capítulo 3. Materiales, técnicas y procedimientos		67
3.	Materiales, técnicas y procedimientos	68
3.1.	Materiales	68
3.1.1.	Listado de materiales utilizados	68
3.1.2.	Aceite de girasol	69
3.1.3.	Metanol	69
3.2.	Técnicas y procedimientos	70
3.2.1	Síntesis de zeolitas	70
3.2.1.1.	Síntesis de zeolitas A	70
3.2.1.2.	Recuperación de zeolitas A	73
3.2.1.3.	Síntesis de zeolitas F	73
3.2.2.	Síntesis de hidrotalcitas	75
3.2.2.1.	Síntesis de hidrotalcitas Mg-Al	75
3.2.2.2.	Calcinación de hidrotalcitas	78
3.2.2.3.	Rehidratación de hidrotalcitas	78
3.2.2.4.	Recuperación de las hidrotalcitas luego de ser utilizadas como catalizadores	79
3.2.2.5.	Impregnación de hidrotalcitas con K ₂ CO ₃ .	80
3.2.2.6.	Reutilización de hidrotalcitas impregnadas con K ₂ CO ₃ .	80
3.2.3.	Síntesis de materiales mesoporosos.	80
3.2.3.1.	Síntesis de SBA-15	81
3.2.3.2.	Síntesis del compuesto SBA-15/Hidrotalcita	83
3.2.3.3.	Impregnación de SBA-15 y SHC con K ₂ CO ₃	85
3.2.3.4.	Síntesis de carbonato de magnesio mesoporoso	85
3.2.3.5.	Impregnación con KOH	87
3.2.4.	Técnicas de caracterización	87
3.2.4.1.	Difracción de Rayos X	87
3.2.4.2.	Microscopía electrónica de barrido	87
3.2.4.3.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	88

3.2.4.4.	Desorción de CO ₂ a temperatura programada	88
3.2.4.5.	Fisisorción de N ₂	89
3.2.5.	Evaluación catalítica	89
3.2.5.1.	Técnica de síntesis de biodiesel por catálisis heterogénea	89
3.2.5.2.	Técnica de síntesis de biodiesel por catálisis homogénea	93
3.2.5.3.	Cromatografía de capa delgada	93
3.2.5.4.	Cromatografía gaseosa	93
3.3	Referencias	95
Capítulo 4. Caracterización de materiales		98
4.	Caracterización de materiales	99
4.1.	Zeolitas A	101
4.1.1.	Difracción de Rayos X	101
4.1.2.	Microscopía electrónica de barrido	102
4.1.3.	Composición química	105
4.2.	Zeolitas F	105
4.2.1.	Difracción de Rayos X	105
4.2.2.	Microscopía electrónica de barrido	106
4.2.3.	Composición química	108
4.3.	Hidrotalcitas	108
4.3.1.	Difracción de Rayos X	108
4.3.2.	Microscopía electrónica de barrido	112
4.3.3.	Composición química	119
4.3.4.	Espectroscopía infrarroja.	120
4.3.5.	Desorción de CO ₂ a temperatura programada	121
4.3.6.	Fisisorción de nitrógeno	123
4.4.	Hidrotalcitas impregnadas.	125
4.4.1.	Difracción de Rayos X	125
4.4.2.	Composición química	126
4.4.3.	Microscopía electrónica de barrido	126
4.4.4.	Espectroscopía infrarroja	128
4.5	SBA-15	129
4.5.1.	Difracción de Rayos X	129
4.5.2.	Microscopía electrónica de barrido	130
4.5.3.	Espectroscopía infrarroja	131

4.5.4.	Fisorción de nitrógeno	132
4.6.	SBA-15 impregnada con K_2CO_3	133
4.6.1.	Difracción de Rayos X	133
4.6.2.	Microscopía electrónica de barrido	134
4.6.3.	Espectroscopía infrarroja	136
4.7.	Compósito SBA-15/Hidrotalcita	137
4.7.1.	Difracción de Rayos X	137
4.7.2.	Microscopía electrónica de barrido	140
4.7.3.	Espectroscopía infrarroja	142
4.7.4.	Fisorción de nitrógeno	143
4.8.	Carbonato y óxidos de magnesio porosos	144
4.8.1.	Difracción de Rayos X	144
4.8.2.	Microscopía electrónica de barrido	145
4.8.3.	Composición química	149
4.8.4.	Espectroscopía infrarroja	149
4.8.5.	Fisorción de nitrógeno	150
4.9.	Referencias	152
Capítulo 5. Evaluación catalítica		157
5.	Evaluación catalítica	158
5.1.	Ensayos preliminares. Síntesis de biodiesel por catálisis homogénea	158
5.2.	Evaluación catalítica de sólidos porosos	159
5.3.	Zeolitas	159
5.3.1.	Reutilización de catalizadores zeolíticos	161
5.4.	Hidrotalcitas	162
5.4.1.	Reutilización de hidrotalcitas	166
5.5.	Materiales porosos	167
5.5.1.	SBA-15 y materiales derivados	167
5.5.1.1.	Reutilización de SBA-15 y materiales derivados	170
5.5.2.	Carbonato y óxidos de magnesio porosos	171
5.5.2.1.	Reutilización de óxidos de magnesio	173
5.6.	Resumen de los resultados obtenidos	173
5.7.	Referencias	175
Capítulo 6. Conclusiones		178
6.	Conclusiones	179

6.1.	Zeolitas	179
6.2.	Hidrotalcitas	180
6.3.	Materiales mosoporosos	181
Anexo		183

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción.

1.1. Biocombustibles.

Los biocombustibles son combustibles producidos a partir de biomasa. Se considera biomasa a la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico, procedentes de actividades agrarias e industriales [1].

Los primeros combustibles líquidos utilizados por el hombre fueron biocombustibles. Algunos ejemplos son los aceites vegetales, el aceite de ballena, el etanol y el metanol. Estos fueron utilizados para iluminación, cocina y calefacción antes que el petróleo y sus derivados [2].

Inicialmente el carbón, a fines del siglo XIII, y luego el gas natural y los combustibles derivados del petróleo sustituyeron a los biocombustibles dada su abundancia y bajo costo [3].

A través de los años, el desarrollo industrial y tecnológico ha sido acompañado por una demanda creciente de energía. En las últimas décadas, la disminución de las reservas de combustibles fósiles y la preocupación por los crecientes problemas ambientales renovaron el interés por el desarrollo de la industria de los biocombustibles [4, 5].

La Figura 1.1 presenta el consumo mundial de biocombustibles a partir del año 2010, con una estimación para los años 2018 y 2019. El consumo se mide en mega toneladas equivalente de petróleo (Mtep). Como puede observarse, se prevé que el éste continúe creciendo en los próximos años. Para el año 2019, se estima un incremento del 8,6% con respecto al 2017 [6].

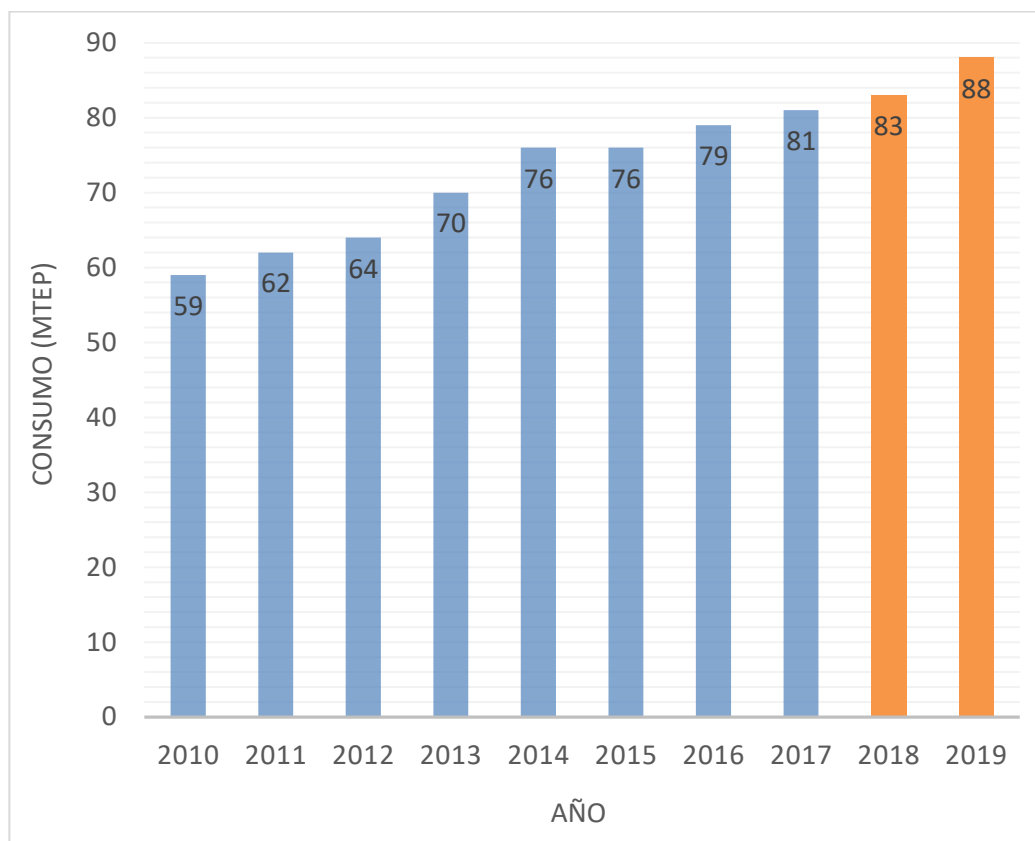


Figura 1.1. Consumo mundial de biocombustibles.

1.2. Biodiesel.

El hecho de que los motores diésel funcionasen con aceite vegetal se relacionó inmediatamente con la posibilidad de que los aceites fueran un combustible apto para ese fin. Los motores inventados por Rudolph C. K. Diesel funcionaron inicialmente con aceite vegetal, pero su alta viscosidad y baja volatilidad hicieron más práctico el uso de hidrocarburos. La obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos por transesterificación de triglicéridos con alcoholes se conoce desde el año 1937 [7]. Sin embargo, inicialmente no se emplearon como combustibles en los motores de Diesel dado que los derivados del petróleo se impusieron por su accesibilidad y costo. La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials, ASTM),

define al biodiesel como un combustible formado por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga (FAME), derivados de aceites vegetales y grasas animales (Standard D6751).

El biodiesel puede ser obtenido a partir de la transesterificación de los triglicéridos presentes en diversos tipos aceites vegetales y grasas animales con un alcohol primario. Los productos que se obtienen como resultado de esta reacción son una mezcla de ésteres de los ácidos grasos que contenían las grasas o aceites, y glicerina como subproducto [8-10].

El biodiesel presenta grandes ventajas ambientales frente al diésel de petróleo dado que:

- Es biodegradable.
- Produce menor cantidad de emisiones de dióxido de carbono.
- Tiene un alto índice de cetanos.
- Tiene un bajo nivel de azufre [11-13].

En la Tabla 1.1 se muestran las Norma ASTM para biodiesel D6751-09.

Tabla 1.1. Norma ASTM para biodiesel D6751-09.

PROPIEDAD	UNIDAD	LÍMITES		MÉTODO DE ENSAYO
		MÍNIMO	MÁXIMO	
Contenido en éster	% (m/m)	96,5	–	EN 14103
Densidad a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm ² /g	3,5	5	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	–	prEN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	–	10	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Residuo de carbón	% (m/m)	–	0,3	EN ISO 10370
Índice de cetano		51		EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	–	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre	Clasificación	Clase 1	–	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	Horas	6	–	EN 14112
Índice de ácido	mg KOH/g	–	0,5	EN 14104
Índice de yodo	g de yodo/100g		120	EN 14111
Éster de metilo de ácido linoléico	% (m/m)		12	EN 14103
Ésteres de metilo poli-insaturados	% (m/m)		1	
Contenido de metanol	% (m/m)		0,2	EN 14110
Contenido en monoglicéidos	% (m/m)		0,8	EN 14105
Contenido en diglicéidos	% (m/m)		0,2	EN 14105
Contenido en triglicéidos	% (m/m)		0,2	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg		5	EN 14108 EN 14109
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5	prEN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg		10	EN 14107

En la Figura 1.2 puede verse la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel. Ésta consiste en una serie de etapas consecutivas y reversibles a través de las cuales los triglicéridos son convertidos inicialmente en diglicéridos, luego en monoglicéridos y finalmente en glicerol.

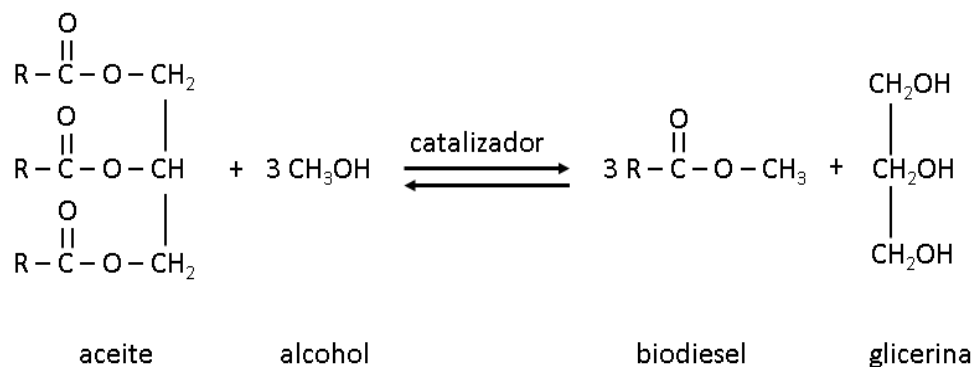


Figura 1.2. Reacción de síntesis de biodiesel.

1.2.1. Situación del biodiesel en Argentina.

La industria argentina de biodiesel se encuentra en desarrollo. Actualmente, la capacidad instalada de producción de biodiesel es de 4,6 millones de toneladas al año. En 2018, el consumo interno de biodiesel fue de 997.430 toneladas, y las exportaciones rondaron 1.300.000 toneladas [14]. Esto se traduce en un aprovechamiento de la capacidad de producción del país del orden del 50%. En la Figura 1.3 puede observarse la producción anual de biodiesel entre los años 2010 y 2018, desglosada en la fracción destinada a consumo interno y a exportaciones.



Figura 1.3. Producción argentina de biodiésel entre los años 2010 y 2018.

El precio del biodiésel en Argentina es fijado por el Ministerio de Economía del Gobierno Nacional. En la Figura 1.4 puede verse la evolución del precio del biodiésel durante el año 2018 expresado en pesos por tonelada [14].

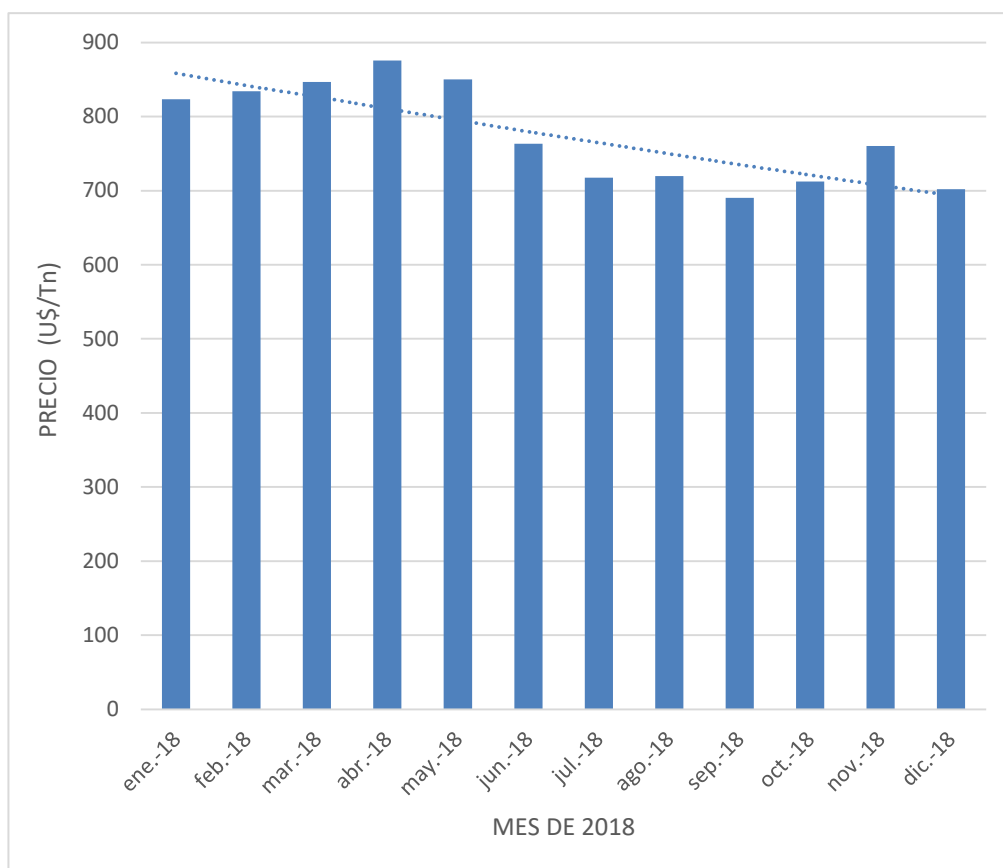


Figura 1.4. Evolución del precio del biodiesel en 2018.

1.3. Materias primas para la síntesis de biodiesel.

Los triglicéridos que se emplean para obtener los ésteres metílicos de ácidos grasos se encuentran en aceites y grasas. Si bien la reacción de transesterificación conduce a productos de la misma naturaleza química, su aptitud para ser empleados como combustibles de motores de combustión interna depende de la composición en ácidos grasos del aceite empleado. De las

grasas no se obtienen combustibles útiles. Los aceites más empleados son soja en América y colza en Europa.

De acuerdo a los aceites empleados el biodiesel se suele llamar de primera, segunda o tercera generación. Los de primera generación son los que se obtienen de aceites comestibles (soja, girasol). Los de segunda generación proviene de aceites no comestibles (Jatrophas, camelina) o aceites recuperados. Todos ellos solo cubren consumos locales y zonas donde se controla muy bien su uso alimentario. Los de tercera generación son los aceites obtenidos de algas o microalgas. En este caso todavía no se ha encontrado una solución rentable a la combinación producción-extracción [15].

1.3.1. Aceites.

En Argentina, los aceites más usados son el aceite de girasol y el de soja. El aceite de girasol común puede ser más barato que el de soja según la época. En la Figura 1.5 puede verse la evolución del precio de los aceites de soja y girasol entre los meses de enero y diciembre de 2018, expresados en dólares por tonelada [16].

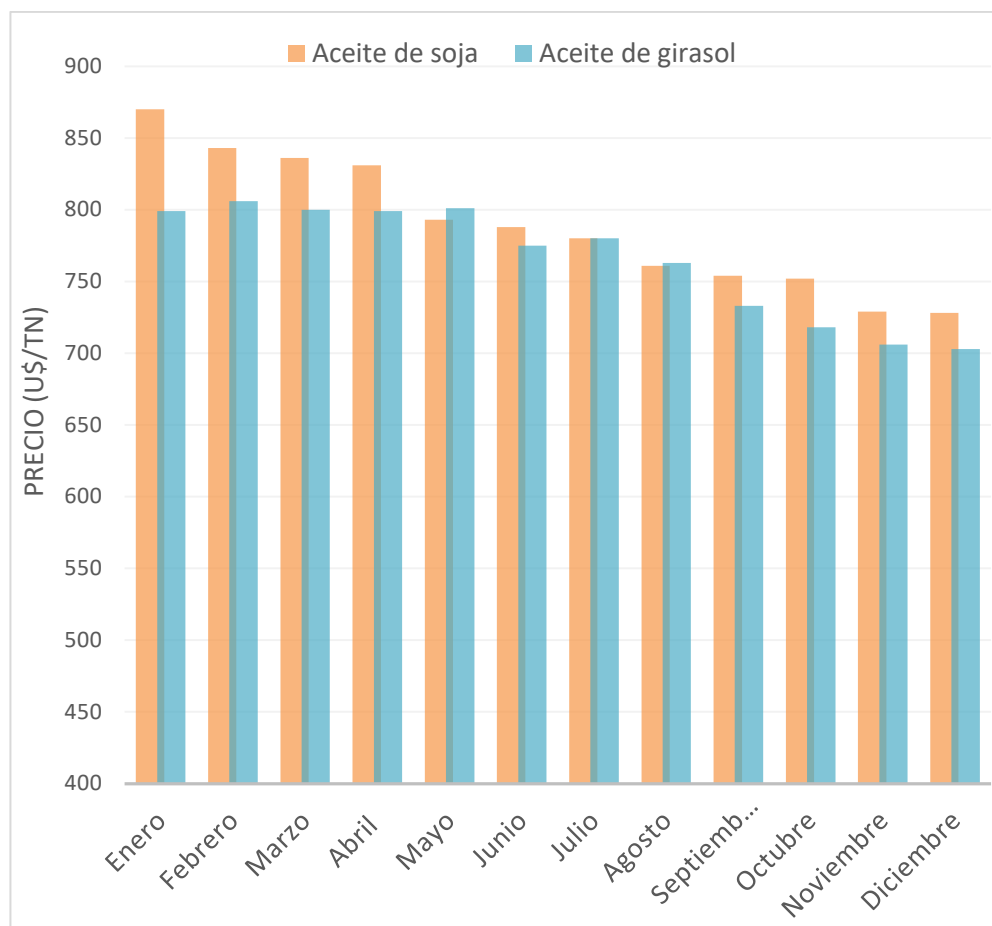


Figura 1.5. Evolución del precio del aceite de soja y girasol en 2018 (u\$/Tn).

1.3.1.1. Aceite de girasol.

El aceite de girasol se obtiene por prensado de semillas de la planta girasol (*Helianthus annuus*), que es originaria de América. Está compuesto principalmente por una mezcla de triglicéridos (principalmente insaturados) derivados de los ácidos grasos palmítico, esteárico, oleico y linoleico. En la Tabla 1.2 puede verse la composición del aceite de girasol [17]. Esta composición puede variar dependiendo de la genética de la planta y las condiciones de cultivo.

Tabla 1.2. Composición del aceite de girasol.

Ácido	Composición porcentual
Ácido linoleico	52,6
Ácido oleico	17,6
Ácido palmítico	6,3
Ácido esteárico	4,3
Ácido α -linolénico	0,4
Ácido mirístico	0,18
Ácido palmitoleico	0,15
Ácido araquidónico	0,05

En la Tabla 1.3 se resumen las principales propiedades fisicoquímicas del aceite de girasol [17].

Tabla 1.3. Propiedades del aceite de girasol.

Propiedad	Valor
Densidad	0,92 g/cm ³
Punto de inflamabilidad	274 °C
Viscosidad cinemática (40 °C)	32,6 cSt ^a
Acidez	0,15 mg KOH/g

1.3.2 Alcoholes.

Para la síntesis de biodiesel el aceite es combinado con un alcohol de cadena corta, generalmente metanol o etanol. Por cada molécula de aceite, se requieren tres de alcohol para completar la reacción. Dada la naturaleza reversible de la reacción, normalmente se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de biodiesel.

Actualmente, los procesos industriales utilizan metanol, dada su abundancia y precio. Si bien el etanol convertiría al biodiesel en un biocombustible totalmente renovable, hay importantes diferencias de precio y fiscalización con el metanol.

1.3.2.1. Metanol.

El metanol es un alcohol primario, polar a temperatura ambiente, insoluble en aceite. Sus propiedades se resumen en la Tabla 1.4.

Para los estudios presentados en esta Tesis Doctoral se seleccionó este alcohol, ya que es el mismo que se utiliza para los procesos industriales actuales de síntesis de biodiesel.

Tabla 1.4. Propiedades del metanol

Propiedad	Valor
Fórmula Química	CH ₃ OH
Densidad a 20 °C	0,7918 g/cm ³
Viscosidad a 20 °C	0,59 mPa.seg
Masa molar	32,04 g/mol
Punto de ebullición	64,7 °C
Presión de vapor a 20 °C	13,02 kPa

1.4. Catalizadores para la síntesis de biodiesel.

El uso de catalizadores en el proceso de producción de biodiesel es necesario para aumentar la velocidad y el rendimiento de reacción. Los catalizadores utilizados con este fin pueden clasificarse en catalizadores homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos se encuentran formando parte de la fase líquida de los reactivos. Por el contrario, los catalizadores heterogéneos son insolubles en los reactivos. A su vez, tanto los catalizadores homogéneos como heterogéneos pueden ser de naturaleza ácida o alcalina [8, 9].

A continuación en la Tabla 1.5 se presenta un listado de los principales catalizadores que son utilizados en la síntesis de biodiesel.

Tabla 1.5. Catalizadores usados en la síntesis de biodiesel.

Catalizadores homogéneos ácidos
HCl
BF ₃
H ₂ SO ₄
H ₃ PO ₄
Catalizadores homogéneos alcalinos
NaOH
KOH
CH ₃ ONa
CH ₃ OK
Catalizadores heterogéneos ácidos
Heteropoliácidos
Zeolitas ácidas
Resinas ácidas
Catalizadores heterogéneos alcalinos
Sales de Na y K
Óxidos metálicos
Zeolitas alcalinas
Hidrotalcitas

1.4.1. Catalizadores homogéneos.

La síntesis de biodiesel por catálisis homogénea ha sido estudiada en profundidad.

Los catalizadores homogéneos ácidos (ver Tabla 1.4) son adecuados para realizar la transesterificación de aceites usados, ya que éstos poseen una alta cantidad de ácidos grasos libres. Sin embargo, estos catalizadores son menos reactivos y más corrosivos que los alcalinos. Esto se debe a que la transesterificación catalizada por ácidos implica la formación de intermediarios susceptibles de ataque nucleofílico. En la Figura 1.6 puede verse el mecanismo de reacción para este tipo de catalizadores [18].

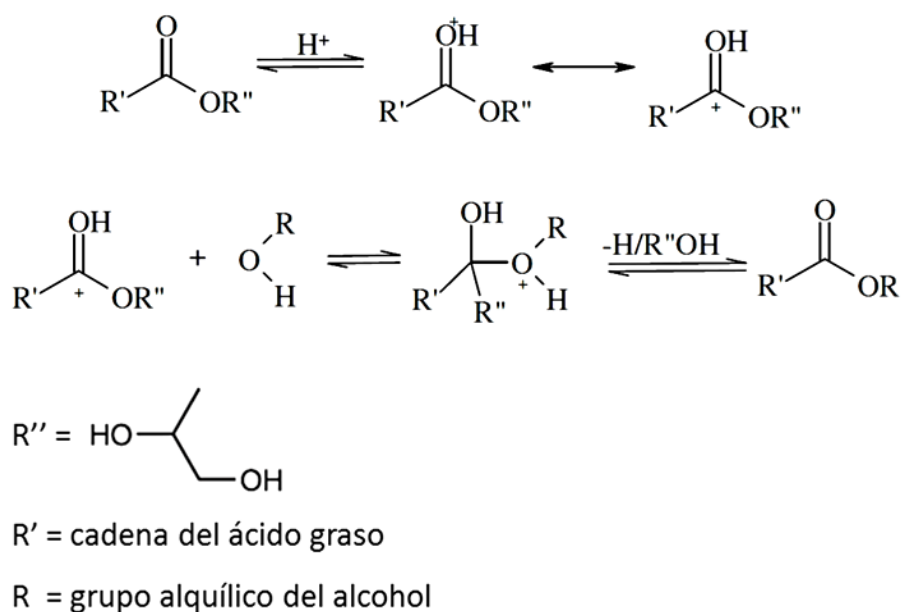


Figura 1.6. Mecanismo de reacción para la catálisis homogénea ácida [18].

En este caso, el proceso de transesterificación es catalizado por ácidos de Brønsted, como HCl, H₂SO₄ y BF₃. Estos ácidos permiten obtener conversiones elevadas, pero generalmente requieren altas temperaturas (por encima de 100 °C) y tiempos largos de reacción (superiores a 3 h), lo que dificulta su aplicación a escala industrial [19].

Los procesos de preparación de biodiesel a escala industrial emplean principalmente catalizadores homogéneos alcalinos. Sus principales ventajas son:

- (i) Se obtienen altas conversiones en tiempo cortos de reacción.
- (ii) Permiten trabajar a baja presión y temperatura.
- (iii) Minimizan las reacciones secundarias.
- (iv) Resultan ser menos corrosivos que los catalizadores homogéneos ácidos [8, 9, 20].

En la Figura 1.7 puede verse el mecanismo de reacción propuesto para estos catalizadores, que implica cuatro pasos. Inicialmente reacciona la base con el alcohol, para producir un alcóxido y el catalizador protonado. El segundo paso es el ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido, generando un intermedio tetraédrico. El tercer paso implica la formación del éster alquílico y el correspondiente anión del diglicérido. El último paso consiste en desprotonar al catalizador, que vuelve a ser una especie activa, y es capaz de reaccionar con otra molécula del alcohol, comenzando un nuevo ciclo catalítico. El mismo proceso se repite con los diglicéridos y los monoglicéridos [18, 19].

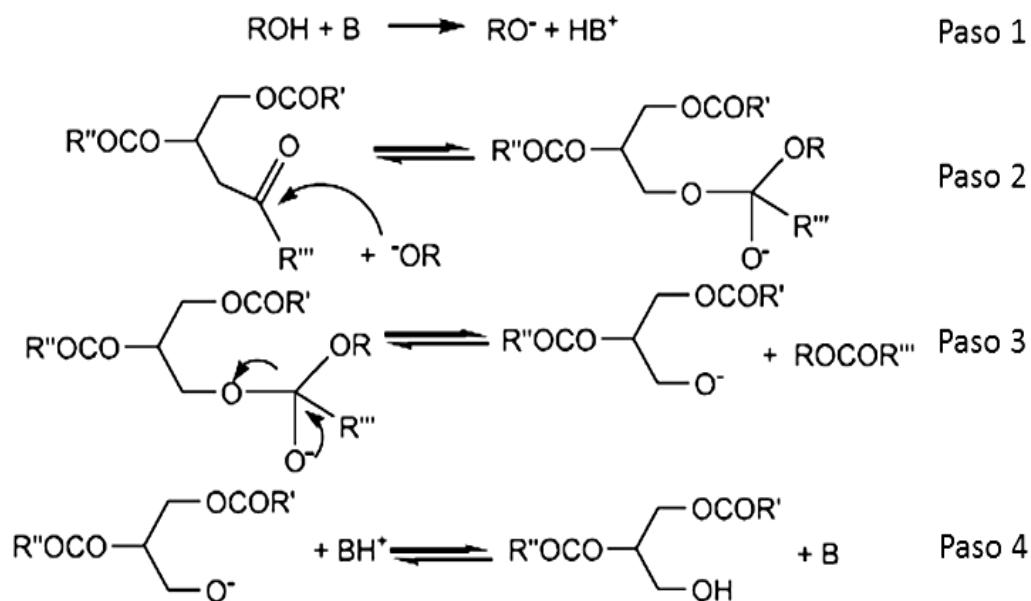


Figura 1.7. Mecanismo de reacción para la catálisis homogénea alcalina [18].

Los catalizadores homogéneos alcalinos más utilizados son: NaOH, KOH, CH₃ONa, CH₃OK (ver Tabla 1.4). Entre ellos, el CH₃ONa es el más reactivo, permitiendo obtener conversiones del orden de 98 % en 30 min de reacción [18, 19, 22]. Sin embargo, este tipo de catalizadores presentan una serie de desventajas operacionales y ambientales:

- (i) El catalizador no puede ser reutilizado.
- (ii) La formación o presencia de agua durante la reacción produce la hidrólisis de triglicéridos, y los ácidos grasos libres forman jabones (ver Figuras 1.8 y 1.9).
- (iii) Los jabones desactivan el catalizador.
- (iv) Se hacen necesarias etapas de neutralización y lavado del biodiesel y glicerina producidos.
- (v) Se producen grandes cantidades de efluentes, que deben ser tratados.

- (vi) Todo el proceso demanda gran cantidad de energía.
- (vii) En consecuencia los costos de producción aumentan [8, 9, 22].

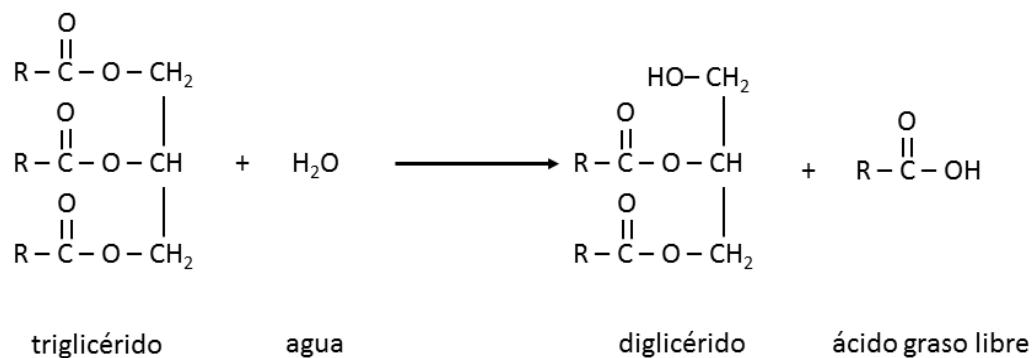


Figura 1.8. Hidrólisis de grasas y aceites.

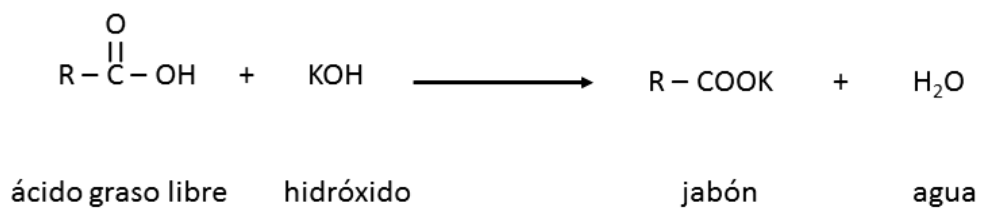


Figura 1.9. Formación de jabones en presencia de hidróxido de potasio.

De acuerdo a las investigaciones actuales, una vía promisoría para sustituir a este tipo de catalizadores es el empleo de la catálisis heterogénea. Esta metodología permitiría evitar las desventajas operacionales y ambientales mencionadas [8, 18, 22].

1.4.2. Catalizadores heterogéneos.

El desarrollo de los catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel ha sido más lento. Sin embargo, en las últimas décadas se han estudiado diversos tipos de sólidos con el objetivo de reemplazar a los catalizadores homogéneos [23-25].

En general, la característica más importante que diferencia a los catalizadores heterogéneos de los homogéneos, es la posibilidad de recuperarlos del medio de reacción y reutilizarlos. Además, en el caso del proceso de síntesis de biodiesel, la principal ventaja que presenta este tipo de catálisis es que no incorporan agua al sistema de reacción. De esta manera, se evitan muchos de los inconvenientes presentados anteriormente para el uso de catalizadores homogéneos.

Al evitarse la formación de agua y obtenerse productos más puros, no se emplean etapas de purificación, y esto facilita el reciclaje de los reactivos. En la reacción se emplea exceso de metanol, que se recupera por destilación.

Los catalizadores heterogéneos también permiten obtener glicerina de mejor calidad, con purezas superiores del 98 % [26].

En resumen, la catálisis heterogénea ofrece las siguientes ventajas:

- (i) Reutilización del catalizador.
- (ii) No se forma agua durante la reacción.
- (iii) Se evita la formación de jabones y se reducen los tiempos de decantación de los productos.
- (iv) No es necesaria una etapa de lavado.
- (v) Se reduce o elimina la generación de efluentes.
- (vi) Se disminuyen los tiempos operativos.

1.4.2.1. Catalizadores heterogéneos ácidos.

Al igual que en el caso de los catalizadores homogéneos ácidos, los catalizadores heterogéneos ácidos son apropiados para la transesterificación de aceites con gran cantidad de ácidos grasos libres, ya que no promueven la saponificación de los mismos. Sin embargo, este tipo de catalizadores son poco activos a bajas temperaturas. Para obtener conversiones altas debe trabajarse a temperaturas superiores a 100 °C [18, 27]. Entre los catalizadores heterogéneos más estudiados encontramos zeolitas ácidas, heteropoliácidos, y resinas ácidas.

1.4.2.2. Catalizadores heterogéneos alcalinos.

Entre los principales catalizadores heterogéneos alcalinos para la síntesis de biodiesel se encuentran las sales y óxidos de algunos metales, zeolitas, hidrotalcitas, y algunos materiales mesoporosos. Generalmente, este tipo de catalizadores presentan alta reactividad, lo cual los hace adecuados para su aplicación en aceites con bajo contenido de ácidos grasos libres.

Dossin et al. estudiaron el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la transesterificación de aceite en biodiesel [28]. En este modelo, los dos reactivos son adsorbidos sobre la superficie del catalizador. La Figura 1.10 muestra los 4 pasos propuestos para este mecanismo. La primera etapa, consiste en la adsorción de ambos reactivos en la superficie del catalizador. El segundo paso produce un intermedio tetraédrico a partir del grupo alcóxido y el grupo carbonilo protonado. En la tercera etapa se produce un éster alquílico de ácido graso, y finalmente, en la etapa 4 se genera el diglicérido. Este proceso se repite, generando primero un monoglicérido y luego glicerol.

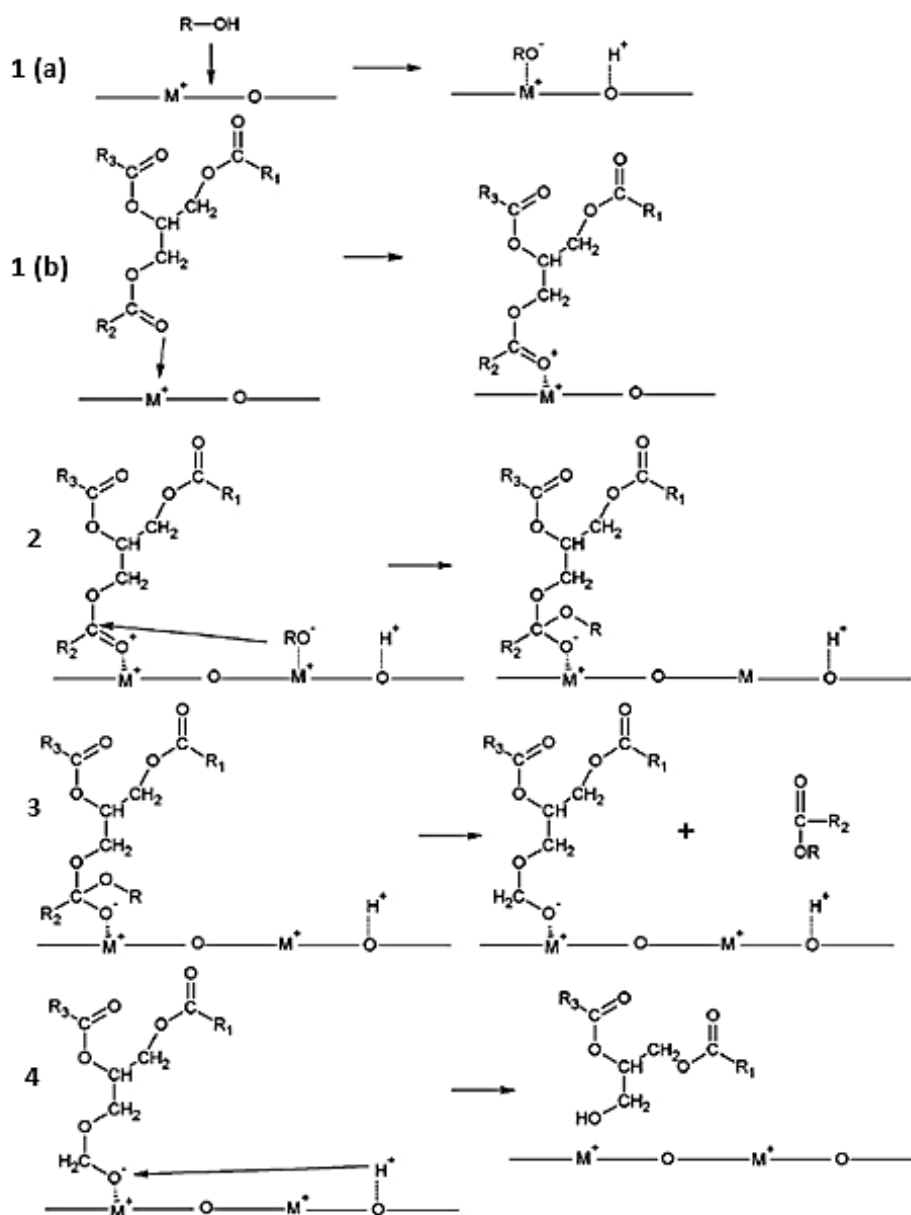


Figura 1.10. Mecanismo de reacción para la catálisis heterogénea alcalina [29].

Debe tenerse en cuenta que a pesar de las grandes ventajas que presenta este tipo de catalizadores, aún se encuentran algunas dificultades para su aplicación [8, 18, 19, 29]. Entre ellas se destacan:

- (i) Dificultades para recuperar el catalizador del medio de síntesis.
- (ii) Desactivación de los catalizadores después del primer ciclo de reacción.
- (iii) Necesidad de trabajar a altas presiones y temperaturas.
- (iv) Limitaciones en la transferencia de masa al trabajar con tres fases.

Las investigaciones actuales se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos alcalinos que puedan superar estos inconvenientes y sustituir a los catalizadores homogéneos que se utilizan actualmente a escala industrial. Es importante destacar que estas mejoras en el proceso de síntesis de biodiesel permitirían reducir los costos de producción, y hacer más competitivo al biodiesel frente a los combustibles fósiles.

1.4.2.2.1. Sales y óxidos.

Entre los materiales más estudiados como catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel se encuentran algunos óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos (principalmente calcio y magnesio), y el fosfato y carbonato de sodio y potasio. En la Tabla 1.6 se resumen los resultados de algunas de estas sales [8]. Estos catalizadores son económicos, y han demostrado ser aptos para la obtención de conversiones altas en tiempos de reacción superiores a los necesarios con catalizadores homogéneos. Su principal desventaja radica en que en algún momento del proceso se favorece la solubilidad de los mismos en el medio de reacción, y en consecuencia, se

dificulta su recuperación del medio de síntesis y se hace imposible reutilizarlos directamente [8, 9, 20].

Tabla 1.6. Actividad catalítica de sales. [8]

Catalizador	Resultado
K_2CO_3	90 % en 108 minutos
Na_2CO_3	90 % en 8 horas
Na_3PO_4	90 % en 8 horas

1.5. Búsqueda de nuevos catalizadores heterogéneos.

El desarrollo de la industria del biodiesel es de suma importancia para el país. Argentina ha llegado a ser uno de los exportadores más importantes de biodiesel en el mundo. No solo cuenta con materias primas como el aceite de soja y girasol, además, dispone de aceites poco explotados de producción local, como el aceite de algodón o de palmeras. Por otra parte, el crecimiento de la industria del biodiesel podría impulsar el desarrollo de productos de la oleoquímica derivados de biodiesel, de mayor importancia que el de un combustible.

Como ya se explicó anteriormente, la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel por catálisis homogénea, utilizada actualmente en la mayor parte de la industria, presenta algunas desventajas operacionales y ambientales. Una vía promisoría para mejorar este proceso es la aplicación de catalizadores heterogéneos. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos actualmente descritos en la literatura dejan un margen a su perfeccionamiento, especialmente en los puntos referidos al tiempo y condiciones de reacción, así como a la recuperación del catalizador.

En los últimos años gran cantidad de sólidos porosos han sido estudiados como catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel o como soportes

de otros catalizadores. Entre los materiales más destacados se encuentran las zeolitas, las hidrotalcitas, los materiales mesoporosos como SBA-15 modificada, y algunos óxidos porosos de aluminio y magnesio [18 ,21]. La estructura de este tipo de materiales permitiría reducir o evitar la pérdida del catalizador en el medio de reacción, y facilitaría su recuperación.

La comercialización de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel se encuentra aún en su etapa inicial. Algunas industrias ya han comenzado a utilizar catalizadores heterogéneos para la producción industrial de biodiesel. El proceso heterogéneo más utilizado actualmente en la industria es el Esterfip-h, patentado por el Instituto Francés del Petróleo y comercializado por la empresa Axens (Francia) [27, 29, 30]. Éste se basa en dos reactores continuos de lecho fijo, que contienen un catalizador compuesto por óxidos de zinc y aluminio.

En este contexto, es de interés el desarrollo de catalizadores heterogéneos más eficientes y reutilizables. Estos nuevos materiales permitirían diseñar plantas de producción de biodiesel de menor tamaño, dado que se evitarían las etapas de purificación y lavado. Este tipo de plantas no necesitaría grandes capacidades de producción, pero permitiría su acople en paralelo, por lo que la capacidad de producción podría ser aumentada sin grandes modificaciones estructurales (plantas modulares). También podría utilizarse este tipo de catalizadores para el diseño de reactores continuos de lecho fijo, que permitan obtener grandes volúmenes de producción [29].

En base a lo expuesto, en las páginas siguientes se detallan los objetivos de estudio propuestos para el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

1.6. Objetivos de la Tesis.

1.6.1. Objetivos generales.

El objetivo de esta tesis es el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel orientados a su aplicación industrial. La investigación se centra en la búsqueda de catalizadores más eficientes que los conocidos en la actualidad, que permita reducir la generación de efluentes del proceso catalítico y que puedan reutilizarse.

En esta búsqueda, se trabaja con tres tipos de materiales porosos: sólidos microporosos de alta superficie (zeolitas), catalizadores basados en estructuras inorgánicas de tipo laminar (hidrotalcitas y sus derivados) y materiales mesoporosos (SBA-15, compuesto SBA-15/hidrotalcita y productos derivados de carbonato de magnesio mesoporoso). El estudio comprende la determinación de la eficiencia catalítica de los materiales sintetizados en condiciones establecidas de reacción, su recuperación y la reutilización.

En síntesis, los materiales preparados se caracterizan por los métodos analíticos que proveen la información necesaria para decidir si sus estructuras corresponden a lo esperado, que pueden asimismo aportar indicios sobre su utilidad observando las diferencias entre los componentes de una misma serie y las pautas para la optimización mediante modificaciones estructurales o de composición química. A continuación, los materiales se prueban como catalizadores en la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos, con el objetivo de determinar dentro del grupo estudiado aquellos catalizadores que permitan realizar una contribución superadora a las tecnologías de producción de biodiesel vigentes, insertando los resultados obtenidos dentro del contexto académico actual.

1.6.2. Objetivos específicos.

a. Estudiar la síntesis de materiales nanoporosos basados en zeolitas, hidrotalcitas y materiales mesoporosos.

b. Sintetizar nuevos catalizadores que presenten propiedades adecuadas para la reacción de transesterificación de aceite, en base a los materiales previamente seleccionados.

c. Caracterizar la estructura, morfología y porosidad de los materiales sintetizados.

d. Evaluar la actividad catalítica de los sólidos obtenidos para reacciones de síntesis de biodiesel, trabajando en condiciones no exigentes de presión y temperatura.

e. Minimizar la pérdida de la actividad del catalizador, para su recuperación y reutilización.

f. Dirigir el estudio teniendo como meta la contribución académica y el logro de bases sólidas para continuar ese trabajo con miras a la transferencia de tecnología al sector industrial.

1.7. Referencias.

- [1] Diario Oficial de la Unión Europea, 2009. (<https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biofuels>)
- [2] Bailey D.M. (1975) A Catalogue of Lamps in the British Museum. British Museum. Londres. Reino Unido.
- [3] Singh B.P. (2013) Biofuels crops: production, physiology and genetics. Department of Crop Production Ecology. Swedish University of Agricultural Sciences. Suecia.
- [4] Mardhiah H.H., Ong H.C., Masjuki H.H., Lim S., Lee H.V. (2017) A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 67:1225-1236.
- [5] Mansir N., Taufiq-Yap Y. H., Rashid U., Lokman I.M. (2017) Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conver. Manag.* 141:171-182.
- [6] International Energy Agency (2018) Renewables 2018. Biofuels for transport.
- [7] Chavanne G. (1937) Procédé de transformation d'Huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants. Bélgica. Pat. 422877.
- [8] Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L.M. (2008) Alkaline and Alkaline earth metals metal compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. *Catal. Today.* 133-135:305-313.
- [9] Borges M.E., Díaz L. (2012) Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16:2839-2849.

- [10] Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Kim J., Fernando W.J. N. (2009) Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review. *Appl. Catal. A.* 363:1–10.
- [11] Gemma V., Martinez M., Aracil J. (2004) Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems. *Bioresour. Technol.* 92:297–305.
- [12] Antolin G., Tinaut F.V., Briceno Y., Castano V., Perez C., Ramirez A.I. (2002) Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresour. Technol.* 83:111-114.
- [13] Martini N., Schell J.S. (1998) Plant oils as fuels: present state of science and future developments: proceedings of the symposium held in Potsdam. Alemania. Springer.
- [14] Ministerio de Hacienda de la Nación Argentina. Sector Energías. (2019). <https://www.argentina.gob.ar/energia/hidrocarburos/biocombustibles>.
- [15] Lee R.A., Lavoie J.M. (2013). From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Animal Frontiers* 3(2):6–11.
- [16] Bolsa de Cereales de Rosario (diciembre 2018) www.bcr.com.ar.
- [17] Abitogun A., Omosheyin A., Oloye D., Alademehin O. (2008) Extraction and characterization of sunflower crude oil. *Int. J. Nut. Well.* 8:2.
- [18] Ullah F., Dong L. (2016) Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production, *J. Energy Inst.* 89:282-292.
- [19] Ejikeme P.M, Anyaogu I.D., Ejikeme C.L., Nwafor N.P., Egbouonu A.C., Ukogu K., Ibemesi J.A. (2010) Catalysis in biodiesel production by transesterification processes, An insight. *E-Journal of Chemistry.* 7(4):1120-1132.

- [20] Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul A.R. (2011) Biodiesel separation and purification: A review. *Renew. Energ.* 36:437-443.
- [21] Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul A.R., Sulaiman N.M.N. (2013) The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 19:14-26.
- [22] Schuchardt U., Serchelia R., Vargas R.M. (1998) Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.* 9:199-210.
- [23] Semwal S., Arora A.K., Badoni R. P., Tuli D.K. (2011) Biodiesel Production using heterogeneous catalysts. *biores. Technol.* 102:2151-2161.
- [24] Liang X., Gao S., Wu H., Yang J. (2009) Highly Efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. *Fuel Process. Technol.* 90:701-704.
- [25] Wu Y., Wang H., Zhong T., Zhao W. W., Zhai Y. (2011) Preparation of hydrotalcite supported carbonate catalyst by microwave for removing acids from crude oil esterification. *J.Fuel. Chem.Technol.* 39(11):831-837.
- [26] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge, J.A. (2005). New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catal. Today.* 106(1-4):190–192.
- [27] Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E. (2008) Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels.* 22:207-17.
- [28] Dossin T., Reyniers M., Marin G. (2006) Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Appl. Catal. B.* 62(1-2):35–45.
- [29] Endalew A.K., Kiros Y., Zanzi R. (2011) Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenerg.* 35:3787-3809.
- [30] Øien M. (2013) Biodiesel production by the Esterip-H process. Tesis de maestría. NTNU Trondheim. Noruega.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2. Marco teórico.

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos necesario para el estudio y síntesis de los materiales porosos seleccionados para ser utilizados como catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel, así como los métodos para caracterizarlos y realizar el seguimiento de las reacciones de transesterificación.

2.1. Aspectos generales de los sólidos porosos.

Los materiales porosos encuentran gran variedad de aplicaciones, tanto en la vida cotidiana del hombre como en la industria. Algunas de las aplicaciones más antiguas de estos materiales son la construcción y la filtración.

Los materiales porosos han sido ampliamente estudiados debido a su versatilidad para ser empleados en diversos procesos tecnológicos tales como la separación de componentes de mezclas y la catálisis heterogénea, tanto en fase líquida como gaseosa [1,2].

Un sólido poroso se define como un material caracterizado por la presencia de una matriz sólida continua y una fase vacía. La composición y estructura de los sólidos porosos puede ser muy variada, sin embargo, todos tienen en común la presencia de espacios vacíos en el interior de su estructura.

De las diferentes dimensiones que caracterizan a un determinado poro, es de especial interés su dimensión transversal, es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre las placas en el caso de poros formados por planos paralelos [3].

Para algunas aplicaciones tecnológicas, la presencia en un material poroso de una distribución estrecha de tamaño de poros es crítica. Además, debe considerarse importante que posea alta estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, elevada área superficial, gran volumen de poros, sumado a un tamaño de partícula y morfología apropiados.

Generalmente se considera materiales nanoporosos a los sólidos con poros de 100 nm o menos. Además, de acuerdo a IUPAC, los sólidos porosos pueden clasificarse en tres grupos: sólidos microporosos, mesoporosos y macroporosos (Ver Tabla 2.1) [4].

Tabla 2.1. Clasificación de materiales porosos según IUPAC.

Materia	Tamaño de poros
Microporosos	< 2 nm
Mesoporosos	entre 2 y 50 nm
Macroporosos	> 50 nm

Aunque existen diversas clasificaciones de los materiales porosos, esta clasificación que se basa en las dimensiones de los poros es muy utilizada, y se asocia en algunas familias de materiales con las propiedades que presentan los materiales porosos en procesos adsorptivos y que se manifiestan en las isotermas de adsorción, como será explicado más adelante. Sin embargo, debe recordarse que las propiedades que presentan en el proceso de adsorción son también dependientes de la geometría de los poros, del volumen poroso, de las características de la molécula que se adsorbe y de las propiedades fisicoquímicas de las superficies porosas.

2.1.1. Zeolitas.

Las zeolitas son un grupo de aluminosilicatos cristalinos, microporosos e hidratados, que pueden ser de origen natural o sintético.

El término zeolitas (piedras que hierven) fue utilizado por primera vez por el mineralogista Axel Fredrik Crönsted en el año 1756. La palabra zeolita deriva de las palabras griegas: zein (hirviendo) y lithos (piedra), con lo que describía el desprendimiento de agua producido cuando se calentaba una zeolita natural [5].

Las zeolitas tienen una estructura tridimensional que surge de enlaces tetraédricos de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$. El centro de cada tetraedro está ocupado por iones Si^{+4} y Al^{+3} , y de su carga depende la carga resultante de la red cristalina. Por lo tanto, la carga electrónica de la red será más negativa a medida que haya más Al^{+3} en su estructura. Estas cargas negativas son compensadas por protones (sitios ácidos de Brønsted) u otros cationes (sitios ácidos de Lewis) que se sitúan en el interior de los poros.

En la Figura 2.1 puede verse como ejemplo el esquema de formación de las estructuras asociadas a las zeolitas conocidas como zeolita A (estructura LTA), sodalita (estructura SOD), y la de las zeolitas tipo X y tipo Y (ambas presentan estructura FAU) a partir de los monómeros de sílice y alúmina tetraédricos.

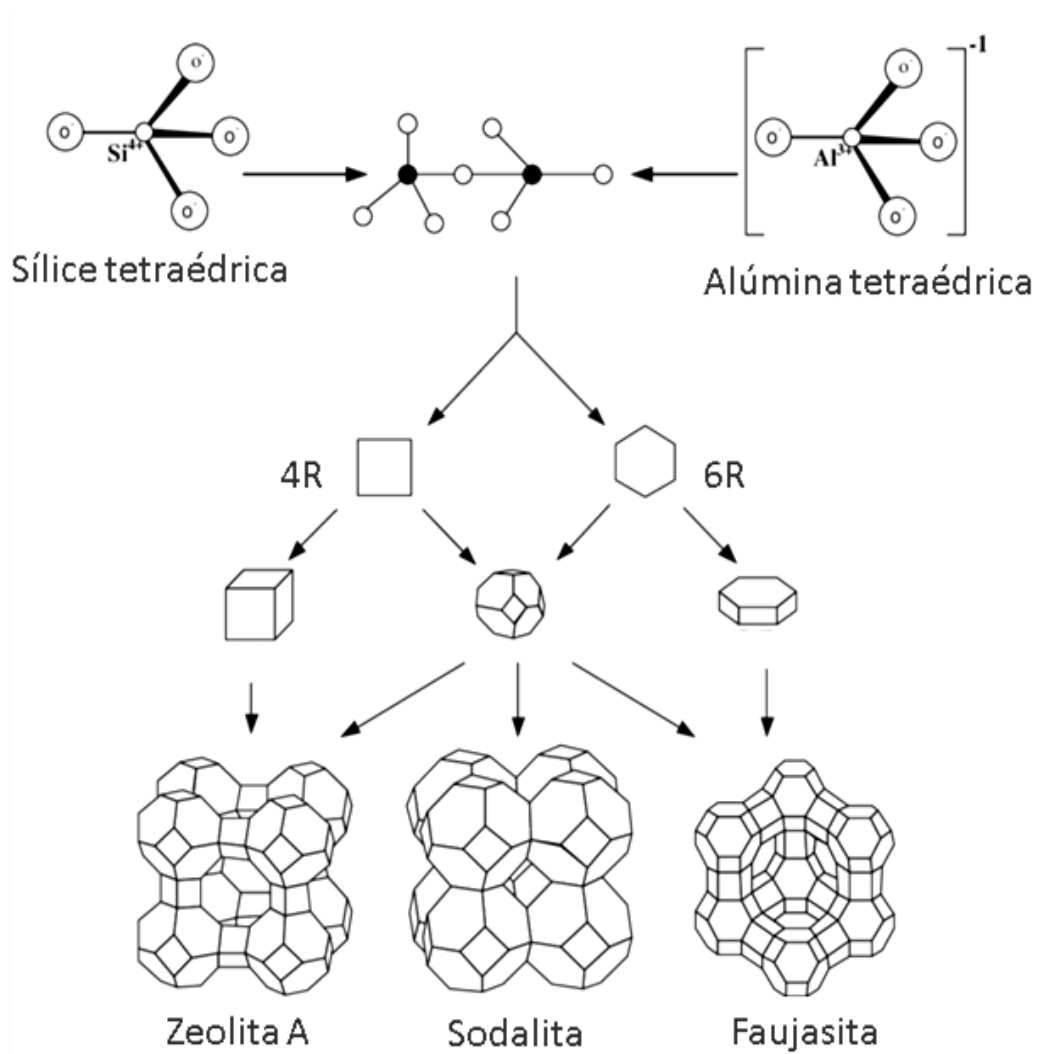


Figura 2.1. Estructura característica de las zeolitas más conocidas [6].

Las zeolitas se caracterizan por poseer una distribución de tamaño de poro uniforme, alta cristalinidad y alta superficie específica, propiedades que las hacen muy apropiadas para su utilización en procesos de intercambio catiónico, adsorción y catálisis.

Al existir una gran cantidad de estructuras que difieren solamente en su composición química, se asignó un código de tres letras mayúsculas que representan un conjunto de especies naturales o sintéticas que poseen la misma distribución espacial de los sitios tetraédricos. Puede ocurrir que posean la misma distribución tridimensional atómica pero difieran en la composición química, como en el caso de las zeolitas tipo MFI. Entre los varios tipos de zeolitas existentes en el mercado, las zeolitas A, X e Y son las de mayor volumen comercializado. Las zeolitas X e Y son del tipo FAU, debido a que su estructura es similar a la faujasita natural. En cambio la zeolita A es del tipo LTA [7-10]. En la Figura 2.2 pueden verse ejemplos de este tipo de clasificación de zeolitas.

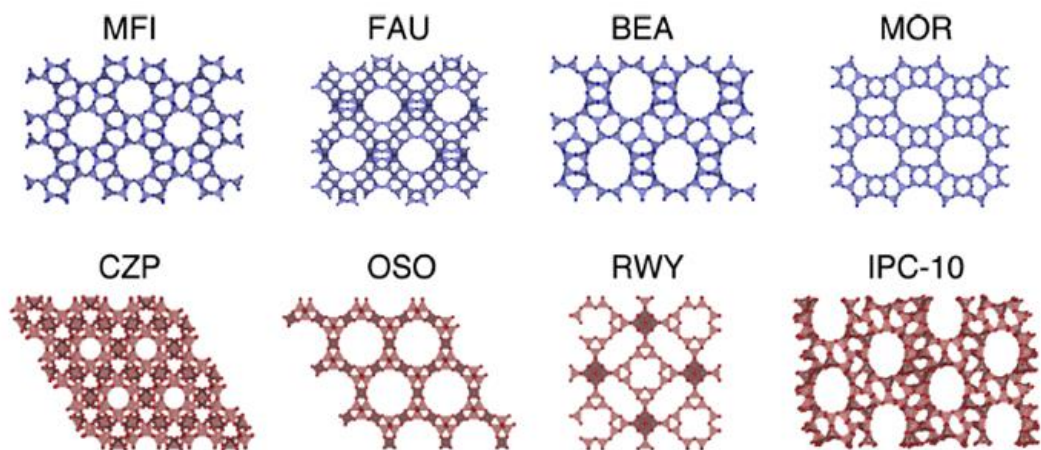


Figura 2.2. Clasificación de zeolitas según su estructura [11].

2.1.2. Hidrotalcitas.

El mineral hidrotalcita es una arcilla aniónica natural constituida principalmente por magnesio y aluminio. Fue descubierta en 1842 en Suecia, y se presenta en la naturaleza en placas foliadas y retorcidas o masas fibrosas [12].

La estructura de la hidrotalcita deriva de la brucita. En la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, los átomos de Mg divalentes están octaédricamente coordinados por grupo OH^- . Estos octaedros se unen para formar láminas continuas. Estas láminas se acomodan unas sobre otras y se mantienen unidas por enlaces hidrógeno [12].

En la hidrotalcita, como puede verse en la Figura 2.3, los iones divalentes de Mg^{2+} presentes en la brucita son parcialmente sustituidos por Al^{3+} .

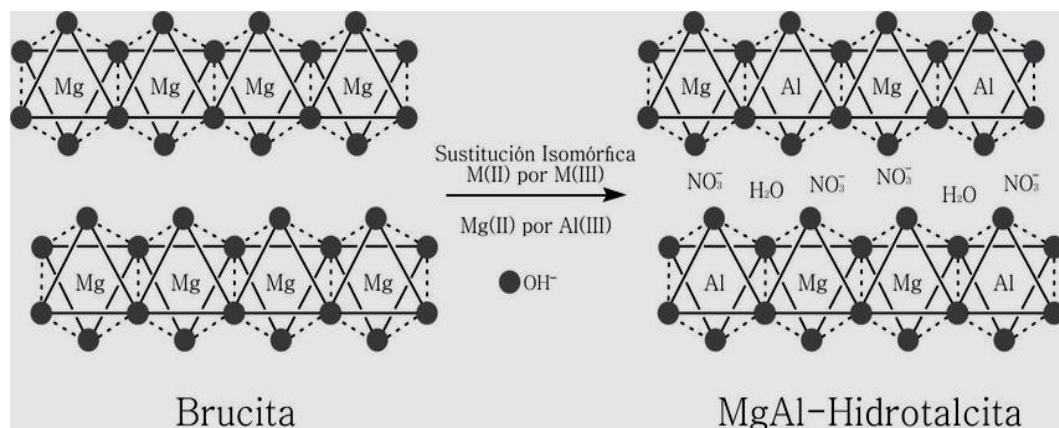


Figura 2.3. Sustitución isomórfica Brucita-Hidrotalcita [13].

Estas sustituciones isomórficas generan cargas positivas en las capas de magnesio, que son compensadas por aniones (usualmente carbonato) que se ubican entre estas capas. En la región interlaminar donde se ubican los aniones carbonato, también se incorpora agua de cristalización. Los aniones y el agua de cristalización pueden moverse libremente en las intercapas, rompiendo uniones y formando nuevas. La fórmula química de la hidrotalcita es $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [12, 14, 15].

En la Figura 2.4 puede verse un esquema de la hidrotalcita. El espacio basal, de 23,1 Å, es la longitud que corresponde a una lámina de hidróxido laminar más el espacio entre dos láminas.

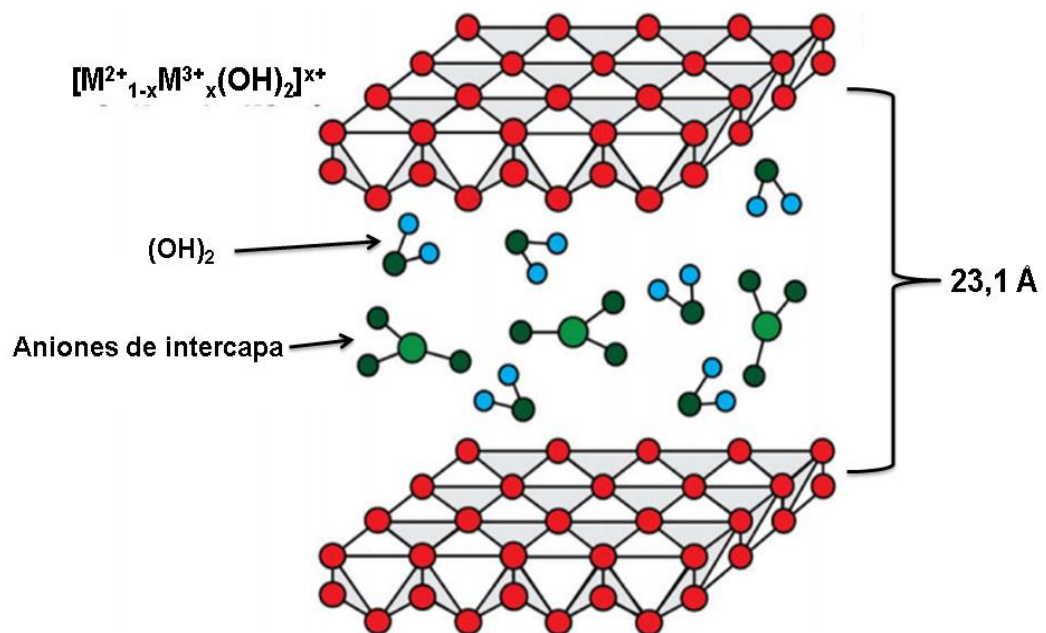


Figura 2.4. Estructura de la hidrotalcita [16].

Las propiedades de los hidróxidos laminares están determinadas por la naturaleza de los cationes que la conforman, por la relación molar de cationes divalentes/cationes trivalentes, y por la posición de los aniones y el agua en la intercapa.

Entre las principales características de las hidrotalcitas se encuentran [12, 15]:

- I. Propiedades básicas.
- II. Propiedades de intercambio aniónico.
- III. Buena estabilidad térmica.
- IV. Efecto memoria.

Existen además otros minerales isoestructurales a la hidrotalcita, que fueron descubiertos o sintetizados posteriormente y que poseen propiedades similares. Estos materiales suelen denominarse hidróxidos dobles laminares (HDL) o compuestos tipo hidrotalcita.

Su fórmula general es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-x/n}]^{x-} \cdot mH_2O$

Donde:

M^{2+} es un metal divalente (Mg, Ni, Zn, Cu).

M^{3+} es un metal trivalente (Al, Fe, Cr).

A es un anión (CO_3^{2-} , Cl^- , OH^-).

X es la relación entre el número de átomos del metal divalente y el total de átomos de metales ($n \cdot M^{3+} / (n \cdot M^{2+} + n \cdot M^{3+})$). Para minerales naturales, el valor de x es generalmente de 0,25 y los aniones más comunes son los CO_3^{2-} . Para el caso de materiales sintéticos, el valor de x fluctúa usualmente entre 0,2 y 0,33, aunque pueden sintetizarse minerales con valores de x entre 1,0 y 0,5 [12].

Dentro de la estructura de la hidrotalcita, los átomos del metal trivalente se mantienen separados debido a la repulsión generada por las cargas positivas. Para valores de x menores a 0,33 ninguno de los octaedros de Al^{3+} están en contacto con otros octaedros de Al^{3+} .

La sustitución de cationes en la estructura de la hidrotalcita produce modificaciones en sus propiedades básicas, así como cambios en la distancia entre cationes dentro de su estructura y en el espacio basal entre sus capas. El cambio de cationes está limitado por su tamaño iónico. Por ejemplo, el Be^{2+} es demasiado pequeño (0,3 Å) para sustituir al magnesio en coordinación octaédrica [12]. En la Tabla 2.2 se detallan los radios de algunos cationes.

Tabla 2.2. Radios atómicos.

M(II)	Be 0,30	Mg 0,65	Cu 0,69	Ni 0,72	Co 0,74	Zn 0,74
M(III)	Al 0,5	Ga 0,62	Ni 0,62	Co 0,63	Fe 0,64	Mn 0,66

2.1.2.1. Calcinación y efecto memoria de las hidrotalcitas.

Al ser tratadas térmicamente a temperaturas inferiores a 200 °C, las hidrotalcitas pierden el agua superficial y el agua de hidratación interlaminar, sin modificar su estructura. A temperaturas superiores sufren un proceso de deshidroxilación de las láminas. Al ser sometidas a temperaturas superiores a 450 °C, su estructura se modifica completamente, formándose óxidos mixtos de Mg y Al [12, 14].

A partir de estos óxidos mixtos de Mg y Al puede recomponerse la estructura de la hidrotalcita mediante rehidratación o la adsorción de distintos aniones. A esta propiedad se la conoce como efecto memoria. Un esquema de este proceso puede observarse en la Figura 2.5. En este caso, la rehidratación de los óxidos mixtos de Mg y Al en agua, y en ausencia de otros aniones, produce la sustitución de los aniones CO_3^{2-} originales por grupos OH^- .

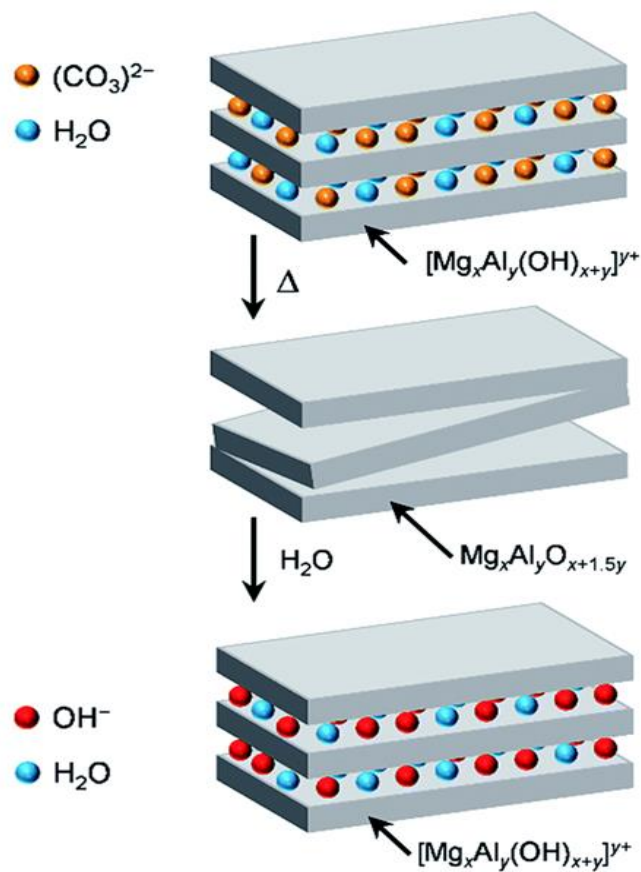


Figura 2.5. Estructura de la hidrotalcita [15].

2.1.3. SBA-15.

La SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15) es un silicato mesoporoso que fue sintetizado por primera vez en 1998 en la Universidad de Santa Bárbara en California, por los profesores D. Zhao y G. Stucky [17, 18].

La SBA-15 presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional. Esta estructura está compuesta por mesoporos cilíndricos rectos, de tamaño uniforme, que se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos. Las dimensiones y características de estos poros dependen en gran medida de las condiciones de síntesis. En la Figura 2.6 puede verse un esquema de la sílice SBA-15.

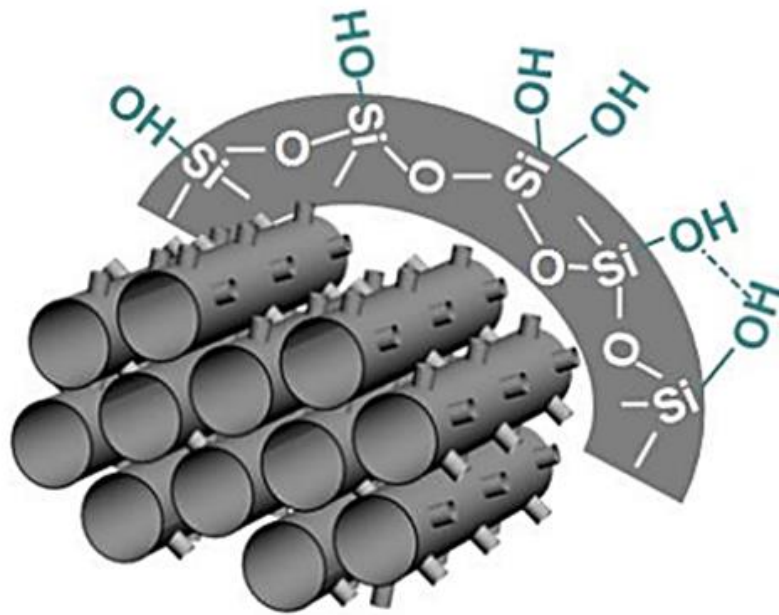


Figura 2.6. Esquema del sistema poroso en la SBA-15 [19].

Al igual que otras sílices mesoporosas, está formada por tetraedros de silicio y oxígeno, que se conectan entre sí a través de los átomos de oxígeno presentes en sus vértices. Estos tetraedros no poseen un ordenamiento espacial definido, por lo que no poseen estructura cristalina. Sobre la superficie de los mesoporos se ubican grupos silanoles. Estos grupos están estrechamente ligados a sus propiedades, y consecuentemente a sus aplicaciones.

Este material posee una pared inorgánica de espesor mayor que otras sílices mesoporosas similares sintetizadas previamente, lo que le confiere mayor estabilidad térmica e hidrotérmica. El ordenamiento de sus poros es hexagonal variando el diámetro de los mismos entre 4.5 y 30 nm dependiendo de las condiciones de síntesis [20]. Además poseen una estrecha distribución de tamaño de poro en la región mesoporosa, y elevada superficie específica (500-1000 m²/g).

Las características más importantes de este material son [21-23]:

- I. Alta estabilidad química, térmica y mecánica.
- II. Elevada superficie específica.
- III. Gran volumen de poros y tamaño de poro uniforme.

2.1.4. Óxidos de magnesio.

Los óxidos de magnesio se destacan por su alta actividad catalítica, baja temperatura de regeneración y potencial para ajustar sus propiedades básicas [24]. Sin embargo, usados como catalizadores heterogéneos presentan algunos inconvenientes, ya que necesitan condiciones de reacción severas (alta temperatura y presión) y/o presentan largos tiempos de reacción para alcanzar porcentajes de conversión aceptables [16]. Como se encuentra descrita en la literatura reciente, se ha desarrollado un carbonato de magnesio mesoporoso [26, 27] a partir del cual es posible obtener un óxido de magnesio con una distribución de tamaño de poros estrecha en el orden de los mesoporos.

También hemos usado los óxidos de magnesio de diferente porosidad como catalizadores para este trabajo de tesis.

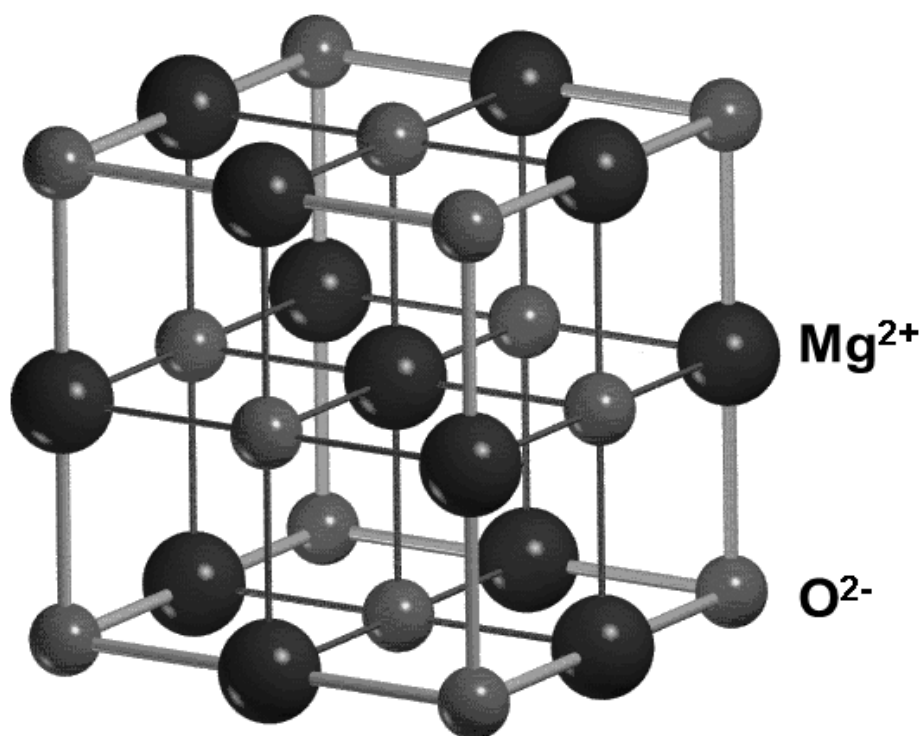


Figura 2.7. Esquema de la estructura del Mg [28].

2.2. Técnicas analíticas.

Los distintos materiales porosos preparados durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral requirieron de la aplicación de diferentes técnicas analíticas para estudiar su estructura y propiedades. También fue necesario el empleo de técnicas cromatográficas y espectroscópicas para el análisis del biodiesel y la glicerina obtenidos luego de las reacciones de transesterificación de aceite.

2.2.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) brinda información sobre la estructura cristalina de los compuestos, basándose en que cada fase cristalina, presente en la superficie de un material, ya sea un compuesto puro o una mezcla, produce un patrón de difracción característico. Esta técnica permite identificar compuestos cristalinos, determinar parámetros de red y el tamaño cristalino. Además permite realizar análisis cuantitativos sobre la composición del material en estudio [29]. Esta técnica fue una de las más utilizadas en esta Tesis Doctoral para constatar o determinar la estructura cristalina de los diferentes catalizadores estudiados.

Fundamentos.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta, por lo tanto de elevada energía. En la DRX se utiliza el rango 0,5-2,5 Å. En el equipo se consigue mediante un tubo de rayos X.

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

a. Algunos fotones del haz inciden sobre la superficie del material y son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).

b. Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un material. En este caso, su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersos que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por lo tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones. En algunos casos, cuando la diferencia de camino es un número entero de longitudes de onda (λ), los rayos reflejados

por dos planos contiguos de un cristal sufren interferencia constructiva. La Figura 2.7 presenta un esquema de dicha interferencia constructiva.

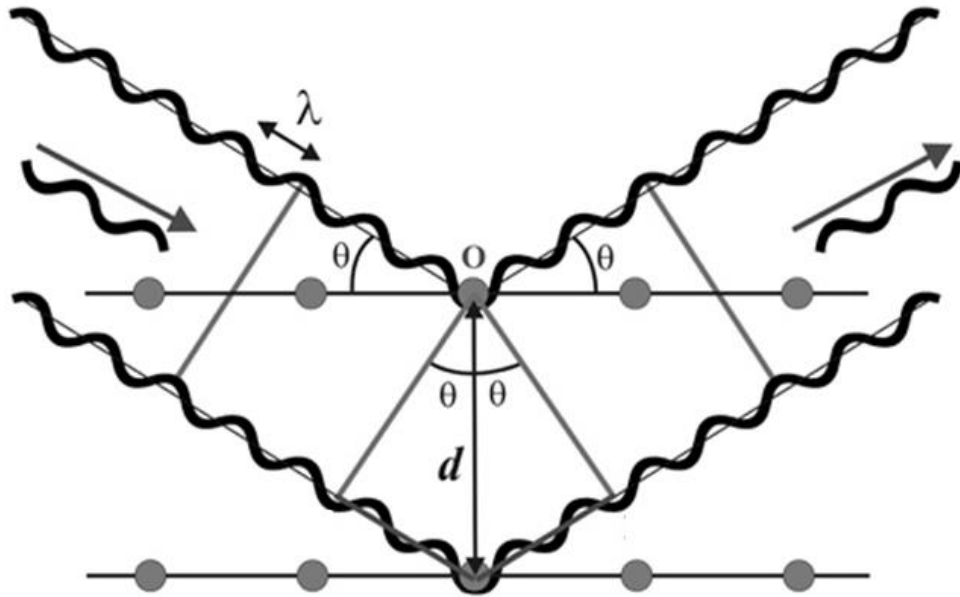


Figura 2.7. Difracción de rayos X

La ley de Bragg establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Donde:

d es la distancia entre dos planos cristalinos.

$\text{sen}\theta$ es el seno del ángulo formado entre un plano cristalino y el haz incidente, y es menor o igual que 1.

Al representarse la intensidad de radiación dispersada (que llega a un detector en un equipo de DRX) frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg. A dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma.

Dentro de una muestra sólida, los rayos X son dispersados primariamente por los electrones. Los efectos de difracción se correlacionan con la disposición de los átomos, ya que la densidad electrónica está íntimamente relacionada con las posiciones de los mismos. Sin embargo, puede haber variaciones en la densidad electrónica a una escala mucho más amplia. Si estas variaciones son periódicas, pueden dar lugar a máximos de difracción del mismo modo a como se dan en redes periódicas de átomos. Generalmente la periodicidad no es tan regular como la de una red cristalina y los efectos de difracción son menos precisos y más difíciles de interpretar cuantitativamente. Estos efectos se estudian con la técnica de difracción de rayos X a ángulo bajo [29].

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es un instrumento utilizado para observar, analizar y obtener micrografías de muestras sólidas, orgánicas o inorgánicas, con resoluciones y magnificaciones variables. Comúnmente se pueden apreciar tamaños de 1 nm y aumentos cercanos a los 300.000x. Su gran profundidad de campo permite generar un efecto de profundidad en la imagen de superficies relativamente grandes del material estudiado. El análisis de estas imágenes permite obtener información cristalográfica, morfológica y topográfica de la superficie de un sólido [30, 31]. Esta técnica fue especialmente útil para estudiar los materiales usados

como catalizadores en esta Tesis, permitiendo analizar la forma y tamaño de los cristales de cada sólido y/o constatar la presencia de fases y partículas de materiales amorfos.

Fundamentos.

En SEM, el área o microvolumen a analizar se irradia con un haz de electrones de alta energía finamente enfocado, que puede barrer la superficie de la muestra para formar imágenes o puede ser estático para obtener información sobre una posición. La interacción del haz de electrones con la muestra genera diferentes fenómenos que incluyen la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos y otros fotones de diversas energías. Estas señales dependen de la naturaleza de la muestra y pueden usarse para examinar sus características.

Las señales de imagen de mayor interés son las de los electrones secundarios y los electrones retrodispersados porque estos varían principalmente como resultado de las diferencias en la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios de baja energía (<50 eV), limitada a un volumen muy pequeño cerca del área de impacto del haz, permite obtener imágenes con una resolución aproximada al tamaño del haz de electrones enfocado.

En el caso del análisis de muestras no conductoras, como polímeros, vidrios o muestras orgánicas, se metaliza la muestra con una pequeña capa de un metal conductor, como el oro, para evitar cargas eléctricas y daños al equipo de SEM por radiación, y para facilitar la emisión de electrones [30, 31].

En la Figura 2.8 puede observarse un diagrama del equipo de microscopía SEM.

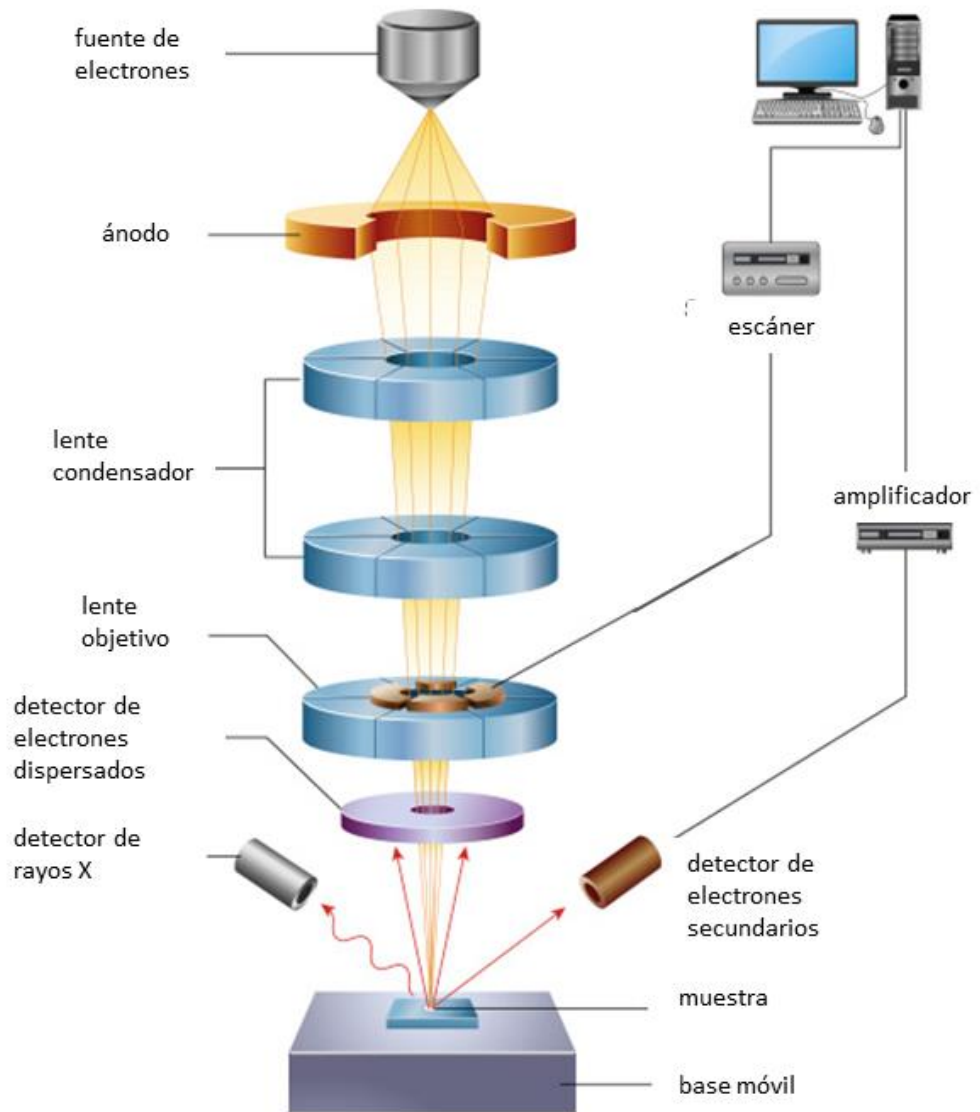


Figura 2.7. Equipo para microscopía SEM [32].

2.2.3. Energía de dispersión de rayos X (EDAX).

La técnica de microanálisis de dispersión de rayos X (EDX o EDAX, Energy Dispersive Analysis X-Ray), combina la fuente de un equipo SEM y un detector de energía difusa de rayos X. Esta asociación permite obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química de una muestra. Los datos generados por el análisis de EDX consisten en espectros de rayos X que muestran los picos correspondientes a los elementos que constituyen la composición química de la muestra que se está analizando [30, 31]

Fundamentos.

Esta técnica utiliza el espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado. Esta identificación de elementos puede realizarse ya que los fotones de rayos X que emergen de la muestra tienen energías específicas para cada uno de los elementos que la componen. Pueden identificarse todos los elementos de número atómico 4 (Be) a 92 (U). El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas en el espectro de rayos X. El análisis cuantitativo (determinación de las concentraciones de los elementos presentes) implica medir las intensidades de línea para cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en los estándares de calibración de composición conocida [30, 31].

2.2.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared) permite analizar los movimientos vibracionales de las uniones en una molécula, a través de su energía asociada. Su estudio cuidadoso provee información de la forma están unidos los átomos o grupos atómicos en el material, pudiéndose identificar su estructura [29].

Fundamentos.

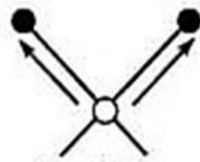
Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan constantemente, pudiendo presentar movimientos de tipo traslacional, rotacional y vibracional.

La espectroscopía infrarroja se basa en que la radiación emitida por el equipo es absorbida por la molécula y convertida en energía vibracional. Para ello, se hace incidir un haz de radiación infrarroja sobre una muestra. La energía absorbida a cada longitud de onda, o la transmitancia correspondiente, puede medirse con detectores adecuados (vibraciones activas). Para que se produzca la absorción debe producirse un cambio en el momento dipolar de la molécula, por ejemplo un estiramiento simétrico puede no ser detectado (vibración inactiva).

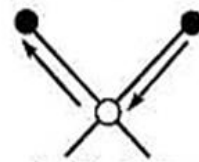
Respecto a los movimientos vibracionales, pueden distinguirse dos categorías básicas: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los átomos, produciendo estiramientos simétricos o asimétricos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre los dos enlaces.

En la Figura 2.9 puede verse un diagrama de las cuatro formas de vibraciones de flexión: flexiones simétricas y asimétricas en el plano (tijereteo y balanceo), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (aleteo y torsión) [29].

Vibraciones de tensión

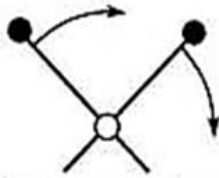


simétricas

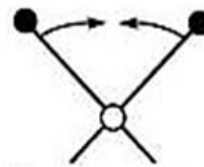


asimétricas

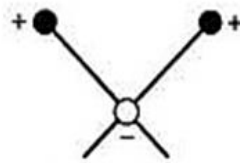
Vibraciones de flexión



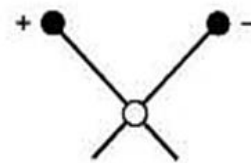
balanceo



tijereteo



aleteo



torsión

Figura 2.9. Tipos de vibraciones moleculares.

Las radiaciones infrarrojas abarcan el espectro de números de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a $1000\ \mu\text{m}$. El espectro infrarrojo puede subdividirse en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Regiones del espectro infrarrojo.

Región	Intervalo de longitud de onda (μm)	Intervalo de número de onda (cm^{-1})	Intervalo de frecuencias (Hz)
IR Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
IR Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a 6×10^{12}
IR Lejano	50 a 1000	200 a 10	6×10^{12} a 3×10^{11}

Esta técnica es sensible a la presencia grupos funcionales o unidades estructurales dentro de una molécula. En consecuencia, permite determinar la estructura de compuestos desconocidos a partir de la identificación de dichos grupos funcionales.

El IR medio es el más usado por razones prácticas. La muestra puede prepararse en KBr, permeable a la radiación IR, y donde pueden detectarse gran parte de las vibraciones de las moléculas orgánicas. El FTIR, al hacer más sencilla la técnica de reflexión, permite obtener datos más rápidamente y ampliar el rango utilizable de longitudes de onda.

2.2.5. Desorción de CO_2 a temperatura programada.

La técnica de desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2 Temperature-Programmed Desorption) es una de las más utilizadas para determinar la cantidad y fuerza de los centros básicos (activos) de un material [33].

Fundamentos.

La técnica de TPD-CO₂ está basada en la quimisorción de CO₂ sobre un sólido, previa desgasificación, y su posterior desorción mediante un aumento progresivo de temperatura. La cantidad de CO₂ desorbido se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, como el TCD (detector de conductividad térmica) o el espectrómetro de masas, más conocidos por su uso en cromatografía gaseosa. La fuerza y la cantidad de los sitios básicos se reflejan en la temperatura de desorción y el área del pico, respectivamente, en un gráfico de TPD. La temperatura correspondiente al nivel máximo de la señal de desorción es representativa de la fuerza del enlace entre el adsorbato y la superficie. La aparición de varios máximos se puede interpretar como la existencia de heterogeneidad de la superficie, que en este caso contendría sitios de adsorción de diferentes fuerzas [33].

Con esta técnica puede resultar difícil expresar la basicidad en una escala definida y contar cuantitativamente el número de sitios básicos. La fuerza y el número relativo de sitios en los diferentes catalizadores se pueden estimar llevando a cabo los experimentos de TPD en las mismas condiciones para cada uno de ellos [33].

2.2.6. Fisorción de Nitrógeno.

Las técnicas de fisorción de nitrógeno son utilizadas para estudiar las propiedades texturales de los sólidos porosos. El modelo desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller (BET) es el más utilizado para la determinación del área superficial de materiales mesoporosos y finamente divididos. Este método se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato (N₂) adsorbidas en la monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa de átomos de N₂ [34].

Fundamentos.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión y la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede traducir en isothermas de adsorción. Estas isothermas representan el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro, y su distribución.

Existe una clasificación de las isothermas de acuerdo a la forma que presentan. Pueden considerarse divididas en seis tipos diferentes, estando todas ellas directamente relacionadas a las características texturales específicas de distintos sólidos [35].

Clasificación de los tipos de isothermas

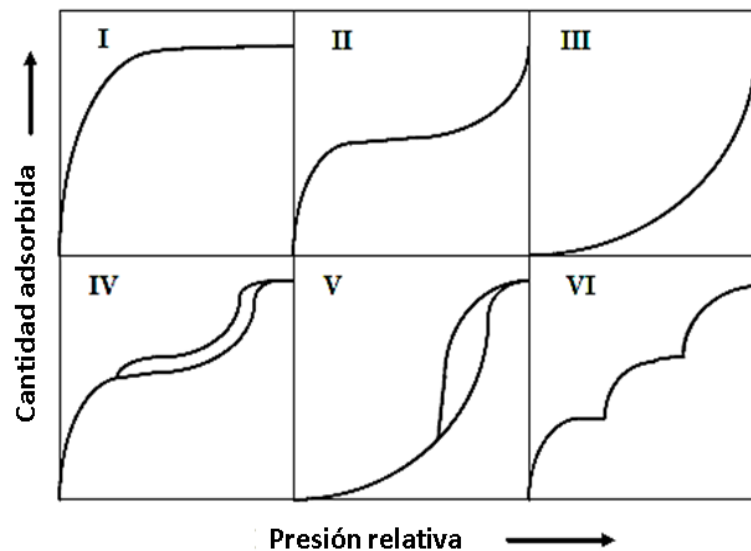


Figura 2.10. Tipos de isothermas de Fisorción [35].

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un meseta de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo VI: es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La geometría de los poros y el efecto de bloqueo de poros durante la evaporación capilar tienen influencia en la forma en que se lleva a cabo el proceso de adsorción-desorción. La condensación capilar puede producirse a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción. Además, otros factores menos frecuentes que también pueden provocar la histéresis, como la aparición de estados metaestables en la fase líquida, cambio en el ángulo de contacto de las interfases sólido-líquido-vapor, efecto de la tensión del líquido, rugosidad, deformación del sólido, etc.

Los ciclos de histéresis pueden clasificarse en cuatro grupos, que se presentan en la Figura 2.11. El lazo de histéresis H1 es obtenido con adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales SBA-15 (poros cilíndricos) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos producen el tipo H2, siendo éste el que se obtiene con mayor frecuencia. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas, como lo son las arcillas pilareadas. El tipo H4 también es característico de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.

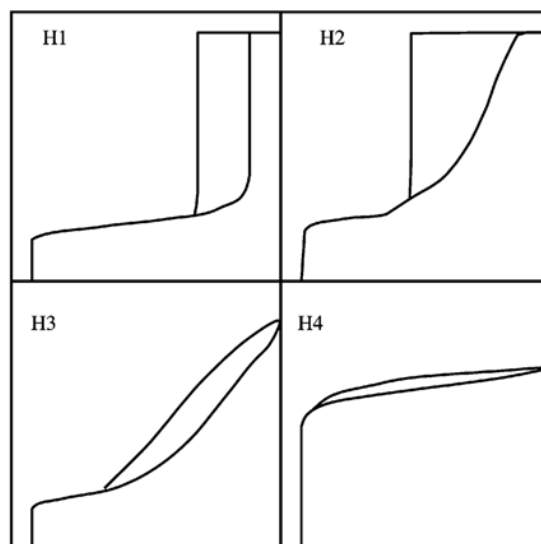


Figura 2.11. Tipos de lazos de histéresis [35].

En base a esta información el modelo de BET [34] asume que:

- a. El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme a la adsorción).
- b. Las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son despreciables.
- c. Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse por sí solo.
- d. La idea central del método es que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.
- e. La estimación de la cantidad de gas adsorbido, necesario para la formación de la monocapa (n_m), se lleva a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{N (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m} \times \frac{P}{P_0}$$

Donde:

n es el volumen de gas adsorbido.

n_m es el volumen de la monocapa.

C es una constante a una temperatura dada.

P_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de experimento.

P es la presión de equilibrio de adsorción.

El método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) es utilizado para la determinación del volumen y de la distribución del tamaño de los poros, en el rango de los mesoporos. [36] En este método se imagina el vaciado paso a paso desde el interior de los mesoporos del adsorbato condensado, conforme se reduce la presión relativa. Debido a que la curvatura del menisco del condensado dentro de los poros depende del tamaño y forma de los mismos, ocurre primero el vaciado de los poros más anchos. La isoterma es seguida desde la presión relativa más alta ($P/P_0 \sim 0,95$) hacia la más baja. La cantidad de adsorbato perdido en cada etapa representa el volumen “central” de los poros vaciados en cada etapa [34, 36, 37].

La forma de la curva de distribución depende de la rama de histéresis que es utilizada para computar el tamaño de poro, sin embargo no es posible proveer recomendaciones inequívocas. A este respecto, la IUPAC indica que “la decisión sobre qué rama de histéresis usar es arbitraria, pero la rama de desorción es la más utilizada por la mayoría de los investigadores” [35].

El radio verdadero de poro r_v es calculado por medio de la siguiente ecuación, que corresponde a la suposición de que los poros son aproximadamente cilíndricos:

$$r_v = t_e + r = t_e + \frac{2 \gamma M}{R T \rho \ln(P_0/P)} \cos \alpha$$

Donde:

$R = 8,3144 \times 10^7 \text{ erg.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ es la constante universal de los gases.

T es la temperatura absoluta ($T = 77 \text{ K}$, cuando se utiliza N_2 como adsorbato).

P_0 es la presión de vapor de equilibrio del líquido (nitrógeno) sobre el menisco.

P es la presión de vapor del líquido en la superficie curva.

M es el peso molecular

ρ es la densidad del líquido a la temperatura del experimento ($\rho = 0,8087$ g/cm³, a 77 K para el N₂ líquido).

α es el ángulo de contacto del menisco con la pared del tubo capilar (para fines prácticos se le asigna el valor de cero), y la tensión superficial del líquido ($\gamma = 8,72$ erg/cm², para el N₂ líquido).

2.3. Técnicas de caracterización de aceite y biodiesel.

Las especificaciones del biodiesel se encuentran en las Normas IRAM-6515, ASTM 6751, y EN14214. Para los fines del trabajo se usan fundamentalmente la cromatografía de capa delgada, la cromatografía gaseosa y la espectroscopía de emisión de llama. Estas técnicas permiten estimar la velocidad de reacción, el grado de conversión la presencia de compuestos intermedios, y si los hubiese productos secundarios de la reacción del aceite en biodiesel.

2.3.1. Cromatografía de capa delgada.

La cromatografía consiste en la separación de los componentes presentes en una fase móvil a través de la distinta afinidad de dichos componentes con una fase fija. La cromatografía es uno de los principales métodos para la separación de especies químicas estrechamente relacionadas entre sí. Puede usarse tanto para la identificación cualitativa, como para la determinación cuantitativa de las especies separadas [29].

La cromatografía de capa delgada (CCD), también llamada TLC (Thin Layer Chromatography), es una técnica analítica que tiene como objetivo el análisis de los componentes de una mezcla. Debido a su simplicidad y velocidad, la facilidad de distinguir la ausencia o presencia de materias primas,

intermediarios de reacción, productos finales y secundarios, la CCD resulta útil para controlar avance de reacciones.

Fundamentos.

Para realizar una cromatografía de capa delgada, la muestra a analizar, en solución o pura si es líquida, es depositada sobre la superficie, cerca de un extremo, de una lámina de plástico o aluminio que previamente ha sido recubierta de una fina capa de adsorbente (fase estacionaria). El adsorbente suele ser sílice, celulosa o alúmina, y los soportes más usados son plásticos, vidrio o aluminio. A continuación se coloca la lámina dentro de una cubeta cerrada que contiene un eluyente (fase móvil), compuesto por uno o varios disolventes. La fase móvil se mueve por capilaridad sobre la fase estacionaria, provocado el desplazamiento de los diferentes componentes de la muestra a analizar. El desplazamiento de cada componente estará relacionado a su polaridad, y a la de la fase fija y la fase móvil [29].

Una vez finalizada la cromatografía, se procede a determinar las posiciones de los componentes de la muestra analizada. Algunos compuestos coloreados pueden ser observados a simple vista. De no ser así, puede utilizarse métodos para su visualización. Los reveladores generales más usados son el yodo y el ácido sulfúrico. También se puede utilizar un revelador físico, como la luz ultravioleta, que no dañe la sustancia. En este caso se impregna la placa con un colorante fluorescente bajo la luz ultravioleta, como el F_{254} , y las sustancias se visualizan como manchas oscuras.

En la Figura 2.12 puede verse un diagrama de una placa cromatográfica antes y después del desarrollo de la cromatografía.

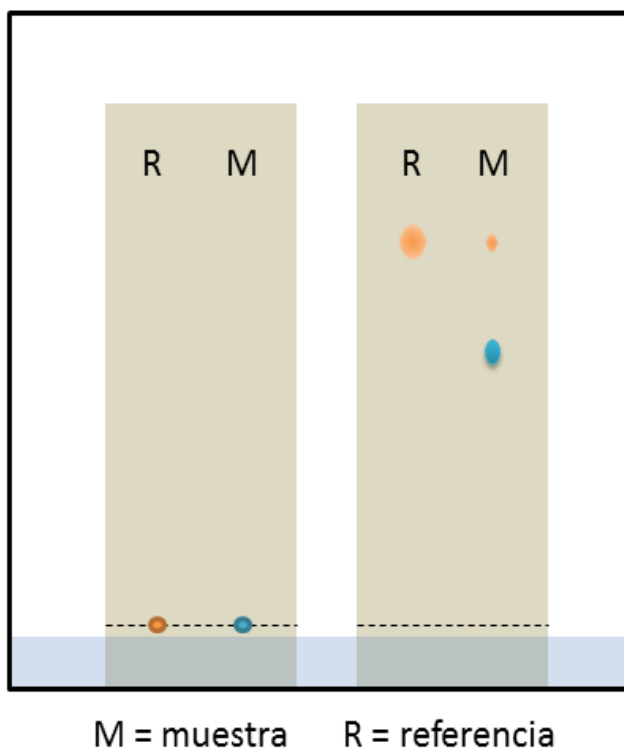


Figura 2.12. Esquema de cromatografía de capa delgada.

2.3.2. Cromatografía gaseosa.

La cromatografía gaseosa (CG, o GC gas chromatography) es una de las técnicas cromatográficas más utilizadas, ya que posee una alta capacidad de separación y sensibilidad para el análisis de compuestos volátiles. Los límites de su utilidad están determinados por estabilidad térmica de los componentes del analito, ya que estos son separados en fase gaseosa [29]. En nuestro trabajo este método provee los datos precisos de conversión, pureza del producto final y porcentaje de productos intermedios.

Fundamentos.

En este tipo de cromatografía, los componentes de una muestra vaporizada se separan como consecuencia de su afinidad por una fase estacionaria contenida en una columna.

El analito es inyectado al equipo de cromatografía, dentro de una cámara de vaporización instantánea. La elución de la muestra vaporizada es producida por una corriente de la fase (gas inerte denominado gas portador o carrier). A diferencia de otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito. Su función es únicamente transportar al analito a través de la columna. A continuación, la fase móvil atraviesa una columna cromatográfica, que separa los componentes por un mecanismo de partición (cromatografía gas-líquido) o de adsorción (cromatografía gas-sólido). Una vez separados, los componentes salen de la columna a intervalos de tiempo discretos y llegan a algún sistema de detección que genera una señal proporcional a la cantidad de cada sustancia detectada. Estos resultados son traducidos a un cromatograma [29]. En la Figura 2.13 se presenta un diagrama de un equipo de CG.

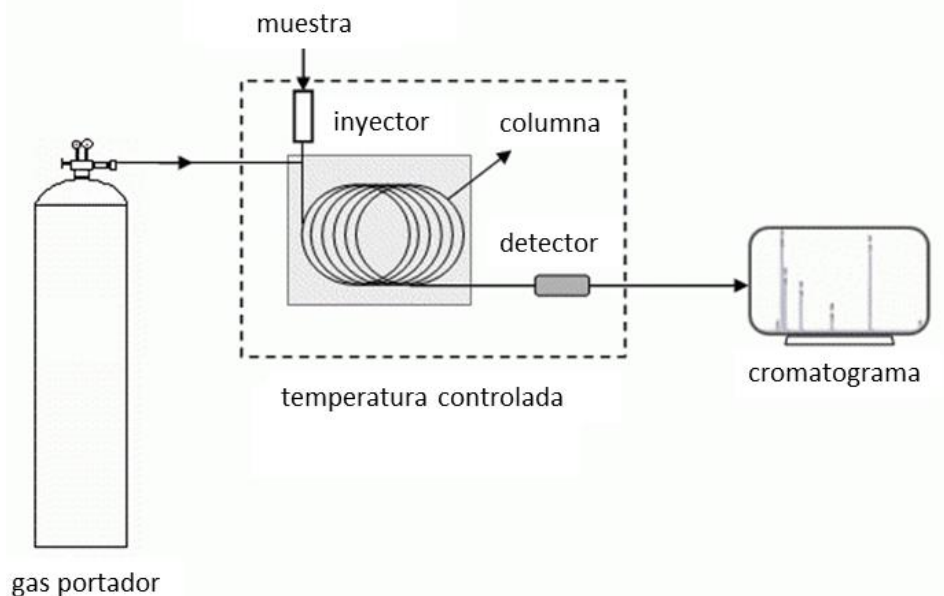


Figura 2.13. Esquema de cromatografía gaseosa.

2.4. Referencias.

- [1] Zhdanov S.P. (1971) Molecular sieves zeolites I, Advances in chemistry series 101. American Chemical Society. 20.
- [2] Barrer R.M. (1982) Hydrothermal Chemistry of zeolites. Academic Press. Londres.
- [3] Liu P.S., Chen G.F. (2014) Porous materials: processing and applications. Butterworth-Heinemann.
- [4] Kacirek H., Lechert H. (1976) Growth of the zeolite type NaY. J.Phys.Chem. 80:1291.
- [5] Rollinson C.L. (1956) Chemistry of the coordination compounds In: J.C. Bailar. Jr. Busch D.H. (Eds.). Reinhold, Nueva York.
- [6] Masoudian S.K., Sadighi S., Abbasi A. (2013) Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 8(1).
- [7] Caullet P., Guth J. L., Hurtrez G., Wey R. (1981) Contribution à l'étude du mécanisme de formation des zéolithes. V. Cristallisation de zéolithes à partir de solutions d'aluminosilicates caractérisées par un rapport Si/Al égal à 1. Bull. Soc. Chim. Fr. 1:253.
- [8] Kerr G.T. (1966) Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A. J.Phys.Chem. 70, 1047.
- [9] Kerr G.T. (1968) Chemistry of crystalline aluminosilicates: IV. Factors affecting the formation of zeolites X and B. J.Phys.Chem. 72:1385.
- [10] Ciric J. (1968) Synthetic zeolites: growth of larger single crystals J. Colloid. Interf. Sc. 2:28.

- [11] Zimmermann N.E.R., Haranczyk M. (2016) History and utility of zeolite framework-type discovery from a data-science perspective. *Crys. Growth Des.* 16:3043-3048.
- [12] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991) Hyrotalcite-type anionic clays, preparation, properties and applications. *Catal. Today.* 11:173-301.
- [13] Thangaraj B., Jayaraj C., Ayyamperumal S. (2015) Progress on layered hydrotalcite (HT) materials potential as support and catalytic materials. *RSC Adv.* 5:98853-98875.
- [14] Goh K.H., Lim T.T., Dong Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Res.* 42(6-7):1343–1368.
- [15] Lari G. M., de Moura A.B.L., Weimann L., Mitchell S., Mondelli C., Pérez-Ramírez J. (2017). Design of a technical Mg–Al mixed oxide catalyst for the continuous manufacture of glycerol carbonate. *J. Mater. Chem. A.* 5(31):16200–16211.
- [16] Yang Z., Polden R., Mol J.C.M., Andrade C. (2017) The effect of two modified Mg-Al hydrotalcites on reinforcement corrosion in cement mortar. *Cement Concrete Res.* 100:186-202.
- [17] Zhao D.Y., Huo Q.S., Feng J.L., Chmelka B.F., Stucky G.D. (1998) Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem Soc.* 120:6024-6036.
- [18] Sayari A., Hamoudi S. (2001) Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.* 13:3151-3168.
- [19] Zienkiewicz-Strzałka M. (2015) Noble metal nanoparticles in mesoporous ordered silica systems. Presentación en Maria Curie-Skłodowska Universidad de Lublin. Polonia.

- [20] Hruby S.L., Shanks B.H. (2009) Acid-base cooperativity in condensation reactions with functionalized mesoporous silica catalysts *Journal of Catalysis*. 263:181-188.
- [21] Ozin G.A., Arsenault A.C., Cademartini L., *Nanochemistry* (2009) A chemical approach to Nanomaterials. Segunda edición. RCS Publishing. Reino Unido.
- [22] Lei J., Fan J., Yu C., Zhang L., Jiang S., Tu B., Zhao D. (2004) Immobilization of enzymes in mesoporous materials: controlling the entrance to nanospace *Micropor. Mesopor. Mater.* 73:121-128.
- [23] Kruk M., Jaroniec M., Antochshuk V., Sayari A. (2002) Mesoporous silicate surfactant composites with hydrophobic surfaces and tailored pore sizes. *Phys J., Chem. B.* 106:10096-10101.
- [24] Hiremath V, Shavi R, Seo JG (2017) Mesoporous magnesium oxide nanoparticles derived via complexation-combustion for enhanced performance in carbon dioxide capture. *J. Colloid. Interface. Sci.* 498:55-63.
- [25] Liang X., Gao S., Wu H., Yang J. (2009) Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. *Fuel Process. Technol.* 90:701-704.
- [26] Forsgren J, Frykstrand S, Grandfiel K, Mihranyan A (2013) Strømme M, A template-free, ultra-adsorbing, high surface area carbonate nanostructure. *PLoS ONE* 8:7.
- [27] Frykstrand S, Forsgren J, Mihranyan A, Strømme M (2014) On the pore forming mechanism of Upsalite, a micro- and mesoporous magnesium carbonate, *Micropor. Mesopor. Mater.* 190:99-104.
- [28] Raj A.M.E., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. (2010). Fabrication techniques and material properties of dielectric MgO thin films, A status review. *CIRP J. Manufac. Sci. Technol.* 2(2):92–113.

- [29] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman S.R. (2001) Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Mc Graw and Hill. España.
- [30] Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. (2003) Scanning Electron microscopy and X-Ray microanalysis. Springer. Nueva York.
- [31] Reimer I (1985) Scanning Electron Microscopy, Physics of image formation and microanalysis. Springer, Nueva York.
- [32] Inkson B.J. (2016) Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. 17-43.
- [33] Hattori H. (1995) Heterogeneous Basic Catalysis. Chem. Rev. 95(3):537-558.
- [34] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60:309–319.
- [35] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem. 57:603-619.
- [36] Gregg S.J., Sing K.S.W. (1982) Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. Londres.
- [37] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. (1953) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J. Am. Chem. Soc., 73:373-380.

CAPÍTULO III
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

3. Metodología experimental.

En este capítulo se describen los materiales, los equipos y las técnicas utilizadas para la síntesis de cada uno de los catalizadores utilizados, así como para los ensayos de síntesis de biodiesel.

3.1. Materiales.

3.1.1. Listado de materiales utilizados.

A continuación se detallan los materiales utilizados durante el desarrollo de las diferentes etapas experimentales que comprende de esta tesis.

Para la síntesis de catalizadores se empleó: nitrato de aluminio.9.H₂O (Biopack, p.a.), nitrato de magnesio.6.H₂O (Biopack, p.a.), hidróxido de sodio (Anedra p.a.), hidróxido de potasio (Anedra, p.a.), carbonato de sodio (Cicarelli, p.a.), carbonato de potasio (Cicarelli, p.a.), óxido de magnesio (Haën, p.a.), dióxido de carbono (Biogas), caolín (Sigma Aldrich), copolímero tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (Pluronic P123, MW: 5800, Aldrich), tetraetil ortosilicato (TEOS, 98 %, Aldrich), ácido clorhídrico (Anedra p.a.), ceniza volante (provenientes de la Central Térmica de San Nicolás), metóxido de sodio (Evonik), tetrahidrofurano (Merk, p.a.).

Para la síntesis de biodiesel se utilizó: Metanol p.a. (Biopack), aceite de girasol (Cañuelas).

Para las cromatografías de capa delgada se usó: cromatofolios plásticos TLC Silicagel 60 F₂₅₄ (Merck), cloroformo (Anedra, p.a.), n-heptano (Dorwil, p.a.), éter etílico (Dorwil, p.a.) y ácido acético (Cicarelli p.a.).

Cabe aclarar que además de los sólidos cuyas síntesis se describen en este capítulo, se realizaron ensayos con algunos materiales que fueron preparados por el grupo de la Dra. E. Basaldella previos al desarrollo de esta Tesis Doctoral. Para estos catalizadores, no se presenta en esta Tesis la metodología de síntesis y caracterización, pero los resultados de su evaluación

catalítica aparecen en el Capítulo 5. Los materiales incluidos en este grupo son: Zeolita X (Na-K), Zeolita X impregnadas con carbonato de potasio, Zeolita LSX [1-4].

3.1.2. Aceite de girasol.

Como se describe en el Capítulo 1, en Argentina, los aceites más utilizados en la industria del biodiesel son los de girasol y soja, ambos son de provisión segura y el costo es similar, alternándose en el costo más bajo en la venta a granel. En este trabajo se contempla el uso de girasol, por motivos estratégicos. Utilizar aceite refinado, usual en la gran industria de obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos, permite obtener datos más precisos, que serán más fáciles de ajustar en casos de variar la calidad de esta materia prima. También se facilita la optimización del proceso cuando se emplean aceites provenientes de otras especies, lo cual permite conocer mejor el comportamiento de materiales, y disponer de materiales que puedan transferirse directamente a la industria.

3.1.3. Metanol.

Todos los ensayos de síntesis de biodiesel fueron realizados con metanol. Este alcohol primario es utilizado actualmente en la industria del biodiesel. Al igual que en el caso del aceite, se trabajó con este alcohol para optimizar las propiedades de los catalizadores con miras a realizar una transferencia a la industria.

3.2. Técnicas y procedimientos.

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se trabajó con diferentes matrices porosas para la síntesis de nuevos catalizadores para la transesterificación de aceite en biodiesel.

Se trabajó con la síntesis de catalizadores correspondientes a tres grupos de materiales: zeolitas, hidrotalcitas y materiales mesoporosos. Estos materiales fueron sometidos a diversos tratamientos post síntesis con el fin de mejorar su actividad catalítica.

Cada uno de los materiales preparados fue ideado con el fin de obtener un catalizador heterogéneo alcalino, con propiedades adecuadas para sustituir a los catalizadores homogéneos que se utilizan actualmente escala industrial.

Todos los materiales sintetizados fueron probados como catalizadores para la reacción de transesterificación de aceite de girasol en biodiesel.

3.2.1. Síntesis de zeolitas.

3.2.1.1. Síntesis de zeolitas A.

Se sintetizaron zeolitas de tipo A a partir de una muestra de caolín, proveniente de la Provincia de La Rioja. Como puede verse en la Tabla 3.1, el caolín utilizado contiene pequeñas cantidades de potasio, hierro, magnesio, calcio, titanio y fósforo. Este caolín se sometió a un tratamiento alcalino en medio de NaOH. La mezcla de cristalización se formuló de forma de favorecer la cristalización de zeolita de tipo A como componente mayoritario [1-3].

Tabla 3.1. Composición promedio del Caolín comercial utilizado determinada por EDAX.

Mineral	Composición porcentual
SiO₂	57,63
Al₂O₃	37,76
Fe₂O₃	0,86
MgO	0,59
CaO	<0,50
K₂O	1,80
TiO₂	<0,50
P₂O₅	<0,50

El procedimiento utilizado fue el siguiente:

En un cristalizador de porcelana tarado se pesaron 20 g de caolín, y se calcinaron en mufla a 750 °C durante 6 horas. Se dejó enfriar y se añadieron 80 ml de solución de hidróxido de sodio 3 M. La mezcla se colocó en un recipiente cerrado y se calentó en estufa a 90 °C durante cuatro horas. Se dejó enfriar y se separó el sólido por filtración. Se lavó sobre el filtro con 250 ml de agua destilada y se dejó secar sobre el filtro. El material obtenido se calentó en estufa a 120 °C hasta peso constante. El producto se denominó Z_A. La Figura 3.1 presenta el diagrama de flujo de esta síntesis.

En otro ensayo, se evitó la etapa de filtrado y lavado del material. El material se retiró del reactor, se separó el líquido del sólido, y se secó el sólido a peso constante, obteniéndose una zeolita impregnada con los restos de las aguas madres de síntesis (solución alcalina rica en NaOH). La muestra fue denominada muestra Z_{AI}.

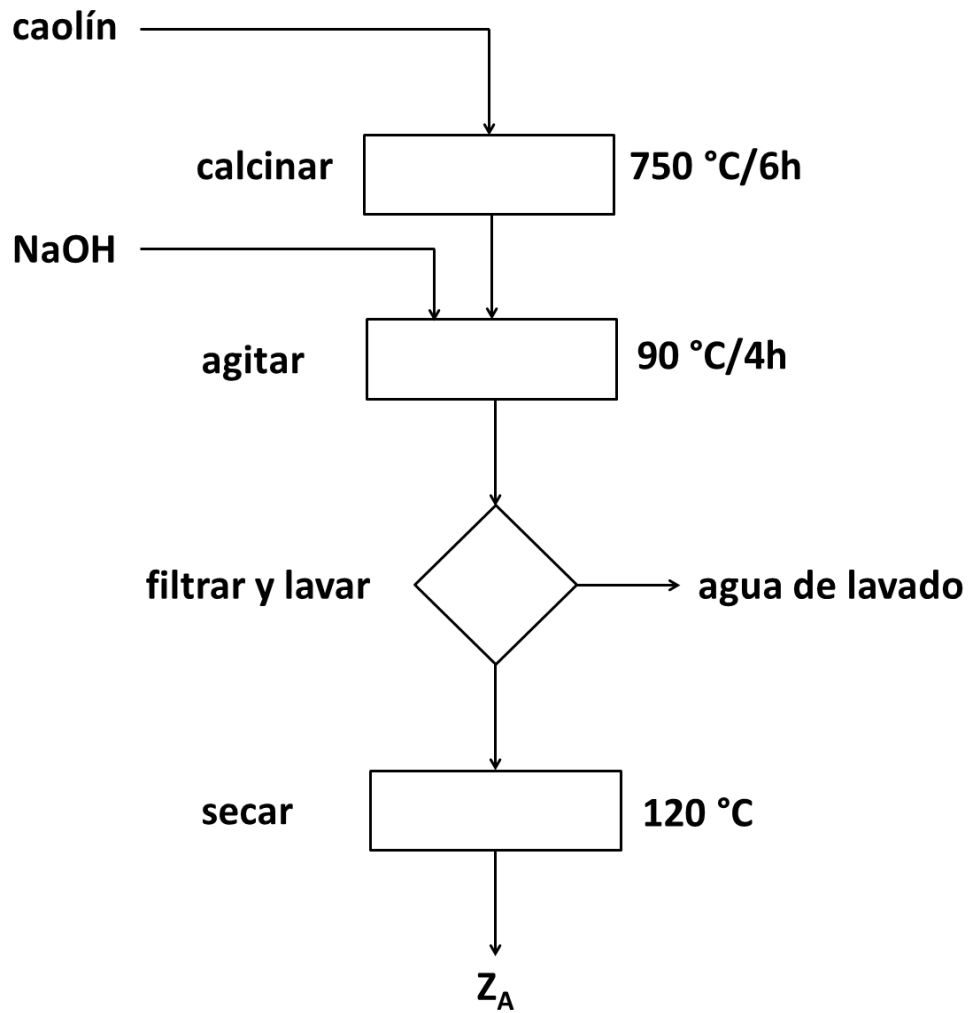


Figura 3.1. Síntesis de zeolitas A. Diagrama de flujo.

3.2.1.2. Recuperación de zeolitas A.

Para este material se evaluó el método de recuperación directa del sistema de reacción, compuesto por los productos biodiesel y glicerina. Para ello, se centrifugó el sistema durante 30 min a 2000 r.p.m., para luego retirar las fases líquidas (biodiesel y glicerina). El material recuperado, sin lavar, quedó embebido con glicerina. Consecuentemente, la cantidad de catalizador recuperada no pudo ser determinada con exactitud. Para su reutilización se estimó una recuperación de catalizador del 80 %.

3.2.1.3. Síntesis de Zeolitas F.

Se sintetizaron zeolitas F a partir de una ceniza volante provenientes de la Central Térmica de San Nicolás, Provincia de Buenos Aires, Argentina. La composición de las cenizas, obtenida por EDAX, se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composición porcentual de las cenizas volantes obtenido por EDAX.

Mineral	Composición porcentual
Na₂O	0,77
MgO	1,57
Al₂O₃	27,41
SiO₂	62,83
K₂O	0,67
CaO	1,80
TiO₂	1,38
Fe₂O₃	3,50

El procedimiento utilizado se basó en la síntesis propuesta por Robson [5]. La metodología empleada se describe a continuación:

Se molieron 2 g de hidróxido de potasio junto a 2 g de cenizas volantes. Se calcinó la mezcla a 800 °C durante 2 h y se dejó enfriar en un desecador. Se preparó una mezcla de reacción conteniendo 1 g del producto y 28 ml de solución de hidróxido de potasio 6 M. Se mezcló y se colocó en un reactor cerrado a 95 °C durante 135 h. Se lavó el precipitado obtenido con agua desionizada hasta pH 10. Finalmente, el producto se llevó a estufa a 120 °C y se secó a peso constante. El material se denominó Z_F. La Figura 3.2 presenta el diagrama de flujo de esta síntesis.

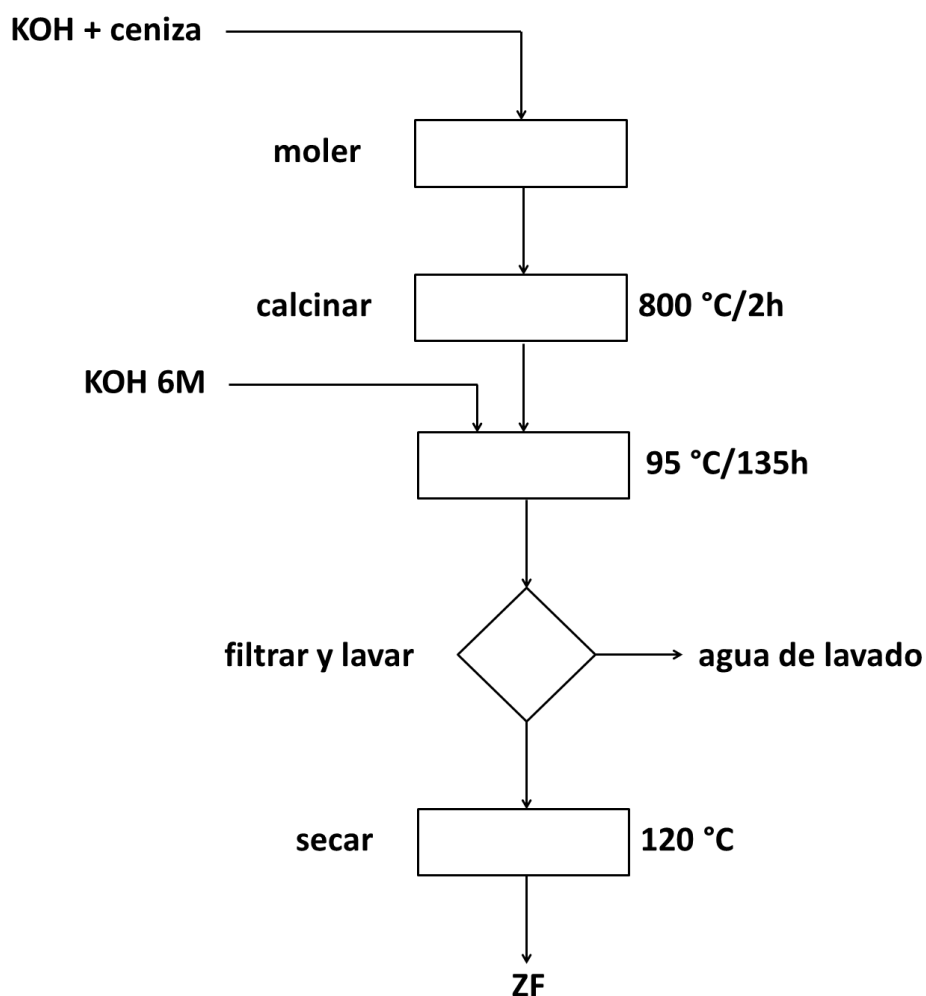


Figura 3.2. Síntesis de zeolitas F. Diagrama de flujo.

3.2.2. Síntesis de hidrotalcitas.

3.2.2.1. Síntesis de hidrotalcitas Mg-Al.

Según se describe en el Capítulo 2, las propiedades de los compuestos tipo hidrotalcitas puede alterarse al modificar sus condiciones de síntesis. En este caso, y en base a la información disponible en bibliografía [6-11], se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcitas Mg-Al con una relación Mg:Al de 5:1 en presencia de aniones carbonatos y nitratos.

Se prepararon dos compuestos similares a hidrotalcita de Mg-Al por el método de coprecipitación [7, 8, 11].

Con este propósito se preparó una solución acuosa 0,35 M en nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y 1,75 M en nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente de Mg y Al. También se prepararon dos soluciones alcalinas de las siguientes composiciones: (1) 2,34 M de NaOH y 0,6 M de Na_2CO_3 , y (2) 2,34 M de KOH y 0,6 M de K_2CO_3 , usando agua desionizada como disolvente. La solución que contenía Al y Mg se trató de forma independiente con una de las dos soluciones alcalinas, dando lugar al correspondiente material de tipo hidrotalcita.

El proceso se llevó a cabo de la siguiente manera: se colocaron 50 ml de solución de Al-Mg y 50 ml de la solución alcalina seleccionada, en sendas ampollas de vidrio. Se dejaron gotear lenta y simultáneamente con agitación vigorosa en un vaso de precipitados durante 1 h (Figura 3.3). La temperatura se mantuvo alrededor de 25 °C, y el pH se controló durante la adición. La mezcla resultante se maduró en un horno a 65 °C durante 24 h. Después de enfriar, los sólidos se recuperaron por filtración, se lavaron con agua destilada y se secaron durante la noche en un horno a 120 °C. Los materiales obtenidos usando las soluciones numeradas (1) y (2) se denominaron HT_{Na} y HT_{K} respectivamente. La Figura 3.4 presenta el diagrama de flujo de esta síntesis.

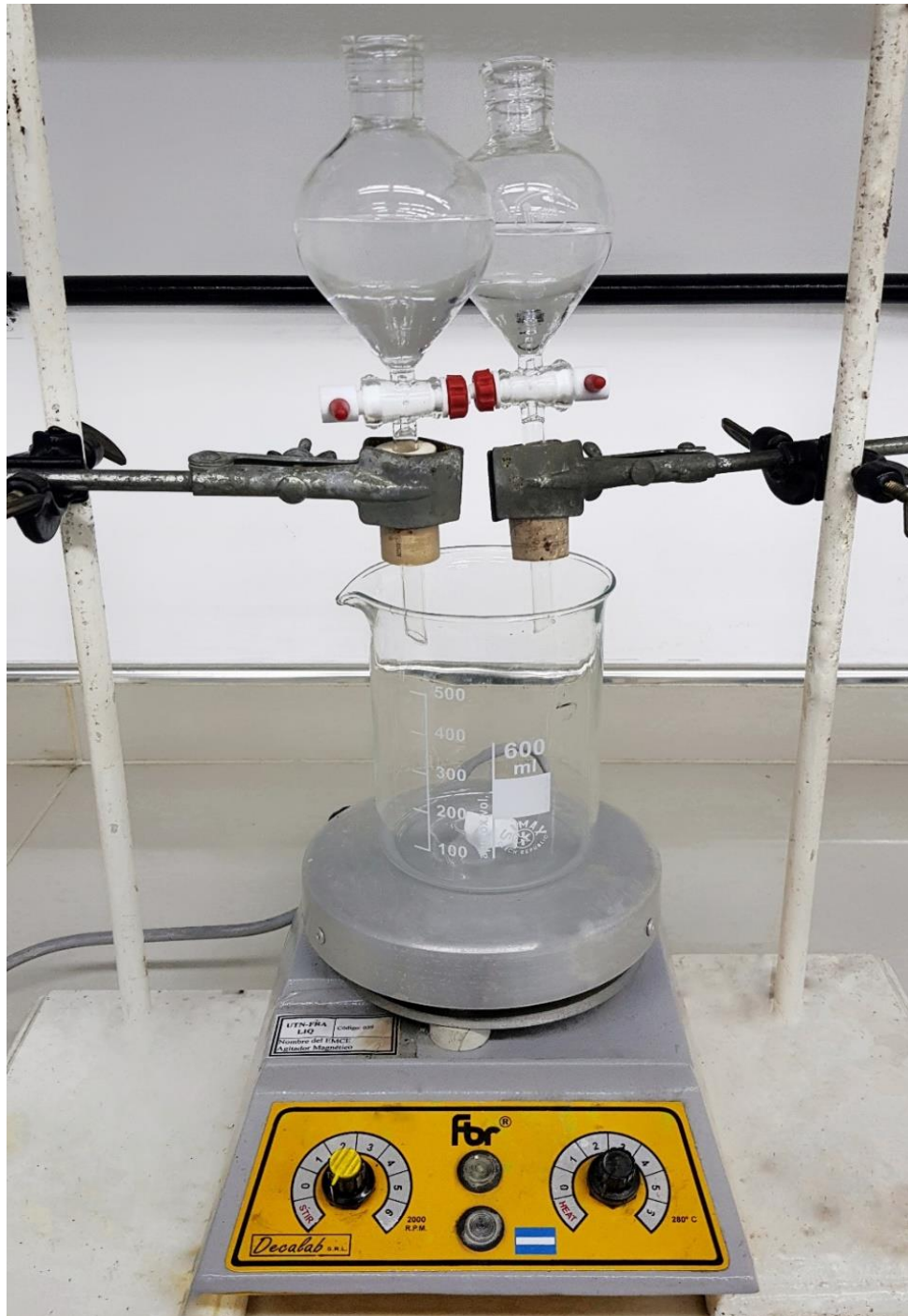


Figura 3.3. Síntesis de hidrotalcitas. Equipo.

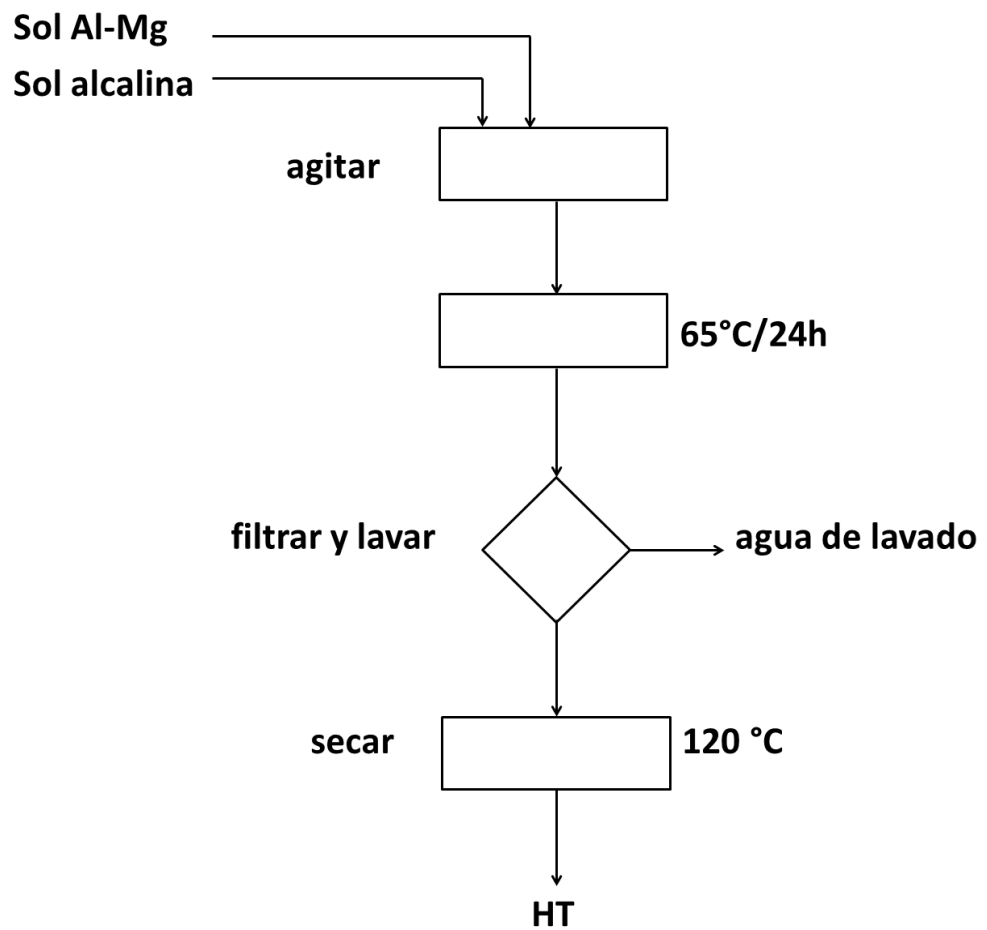


Figura 3.4. Síntesis de hidrotalcitas. Diagrama de flujo.

3.2.2.2. Calcinación de hidrotalcitas.

Las muestras HT_{Na} y HT_K fueron calcinadas con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas. Como se describe en el Capítulo 2, el proceso de calcinación destruye la estructura de las hidrotalcitas, liberando el agua de hidratación y dando lugar a una mezcla de óxidos mixtos de magnesio y aluminio.

La calcinación de las muestras fue llevada a cabo en una mufla, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar 500 °C, y luego a temperatura constante por un período de 6 h. Los sólidos obtenidos fueron nombrados HTC_{Na} y HTC_K.

3.2.2.3. Rehidratación de hidrotalcitas.

La rehidratación de los óxidos mixtos de magnesio y aluminio, obtenidos por calcinación de hidrotalcitas, regenera la estructura laminar. El proceso repone el agua de hidratación perdida durante la calcinación, y reincorpora aniones de compensación en la intercapa. La naturaleza de estos aniones depende de los aniones presentes en la fase acuosa que se utiliza para rehidratar el material.

En este caso, el objetivo de la rehidratación es sustituir los aniones carbonato/nitrato, presentes en las estructuras originales, por aniones oxhidrilo para modificar la alcalinidad del material.

En todos los casos la rehidratación se realizó dispersando la muestra (peso variable según el ensayo, aproximadamente 5 g) en 100 ml de agua desionizada hirviendo durante 30 min. A continuación se dejó evaporar el agua hasta obtener una pasta húmeda. Posteriormente se procedió al secado. Se ensayaron dos técnicas de secado de los materiales:

-Secado de los sólidos en una estufa a 105 °C. El análisis de rayos X de las muestras secas permitió comprobar que el agua de rehidratación se había perdido y las muestras continuaban siendo óxidos mixtos de magnesio y

aluminio. En este caso, al no lograrse reconstituir la estructura de la hidrotalcita, no se estudió la actividad catalítica de estos materiales.

-Secado del sólido en un horno de vacío (25 mm de Hg) a 65 °C hasta peso constante. En este caso, pudo comprobarse la reconstitución de la estructura de la hidrotalcita. Los sólidos obtenidos median este procedimiento fueron nombrados $HTCR_{Na}$ y $HTCR_K$.

3.2.2.4. Recuperación de las hidrotalcitas luego de ser utilizadas como catalizadores.

En este caso se evaluaron dos métodos de recuperación diferentes:

1) Recuperación directa del sistema de reacción, compuesto por los productos biodiesel y glicerina. Al igual que para la recuperación de las zeolitas A (Sección 3.2.1.2.), se centrifugó el sistema durante 30 min a 2000 r.p.m., para luego retirar las fases líquidas (biodiesel y glicerina). El material recuperado, sin lavar, quedó embebido con glicerina. Consecuentemente, la cantidad de catalizador recuperada no pudo ser determinada con exactitud. Para su reutilización se estimó una recuperación de catalizador del 80%. El sólido fue denominado $HTCR_{KR1}$.

2) Lavado, calcinación y regeneración de la estructura inicial. Para ello se separó el catalizador del medio de reacción de igual forma que en el procedimiento anterior. Luego, se lavó el catalizador con tetrahidrofurano y se recuperó por centrifugación. Este procedimiento se repitió cuatro veces. Finalmente, el material recuperado se secó en un horno de vacío (25 mm de Hg) a 65 °C hasta peso constante. El sólido fue denominado $HTCR_{KR2}$.

3.2.2.5. Impregnación de hidrotalcitas con K_2CO_3 .

Con la intención de mejorar la actividad catalítica de estos materiales, y en base a los resultados obtenidos para las zeolitas, se combinó una hidrotalcita (HTC_K) con K_2CO_3 mediante tratamiento térmico. Este proceso de impregnación fue realizado por inmersión del material HTC_{R_K} en una solución de K_2CO_3 . Para ello se disolvió K_2CO_3 en agua destilada y posteriormente se adicionó el material en una relación de 1 g por cada 0,50 g de K_2CO_3 en 5 ml de H_2O . La suspensión se secó a 110 °C hasta peso constante, luego se calcinó con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar 445 °C, y luego se mantuvo a temperatura constante por un período de 5 h [12-14]. El sólido obtenido fue nombrado HTC_I .

3.2.2.6. Reutilización de hidrotalcitas impregnadas con K_2CO_3 .

En este caso, y al igual que para otros materiales, se eligió estudiar la recuperación y reutilización directa del catalizador HTC_I . Para ello, se centrifugó el sistema (compuesto por el catalizador, y los productos de reacción) durante 30 min a 2000 r.p.m., para luego retirar las fases líquidas. El material recuperado, sin lavar, quedó embebido con glicerina. Consecuentemente, la cantidad de catalizador recuperada no pudo ser determinada con exactitud. Para su reutilización se estimó una recuperación de catalizador del 80 %. El catalizador recuperado se llamó HTC_{IR} .

3.2.3. Síntesis de materiales mesoporosos.

Con el objetivo de obtener catalizadores con mayor superficie y accesibilidad a los sitios activos, se decidió trabajar con materiales mesoporosos. Para ello se seleccionaron dos grupos diferentes de materiales. El primero integrado por la sílice mesoporosa SBA-15, a partir de la cual se diseñó

un compósito nanoestructurado que combina a la SBA-15 con una hidrotalcita. El segundo grupo utiliza un carbonato de magnesio mesoporoso como matriz base para la síntesis de óxidos de magnesio de alta superficie específica.

3.2.3.1. Síntesis de SBA-15.

La sílice mesoporosa SBA-15 se preparó siguiendo la metodología descrita por Zhao [15]. Se utilizó TEOS como fuente de sílice y Pluronic P123 como agente director de estructura. La relación molar utilizada para el gel inicial fue la siguiente: 1TEOS:4,88HCl:0,0172Pluronic:158,33H₂O.

La metodología consistió en disolver el copolímero en agua destilada a temperatura ambiente. A continuación se agregó HCl 2 M bajo agitación, manteniendo una temperatura de 35 °C con un baño termostático. Se agregó TEOS a la solución, provocando la formación de un gel. El mismo se dejó envejecer por 20 h a 35 °C, con agitación a 400 r.p.m. Posteriormente se realizó la cristalización en régimen estático durante 24 h a 80 °C. El sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 80 °C durante 24 h. Finalmente, la calcinación de las muestras fue llevada a cabo en una mufla, con una rampa de calentamiento de 2 °/min hasta alcanzar 540 °C, y luego a temperatura constante por un período de 6 h. El material obtenido fue denominado SBA-15. La Figura 3.5 presenta el diagrama de flujo de esta síntesis.

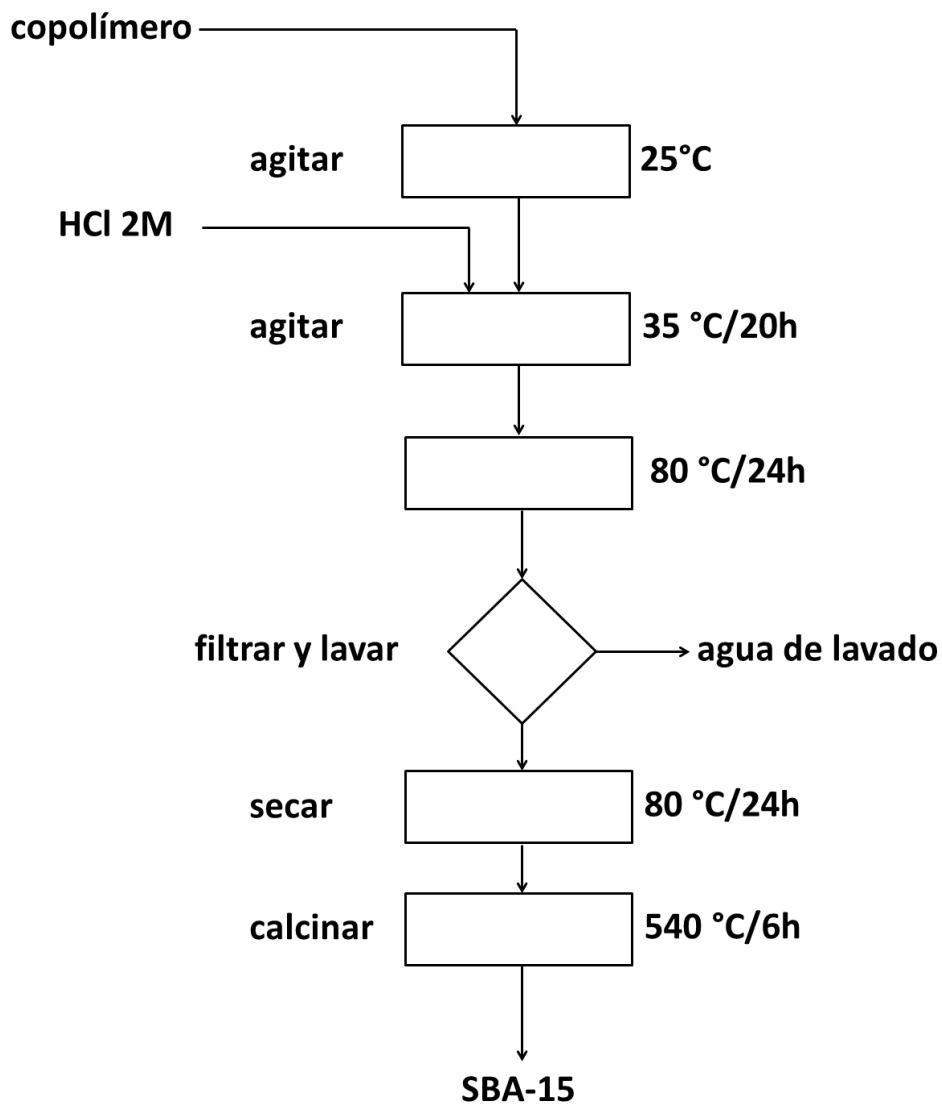


Figura 3.5. Síntesis de SBA-15. Diagrama de flujo.

3.2.3.2. Síntesis del compuesto SBA-15/Hidrotalcita.

El compuesto de SBA-15/hidrotalcita fue sintetizado a partir de una dispersión acuosa de SBA-15 con el objetivo de obtener una relación SBA-15/hidrotalcita de 7:3.

El método de síntesis utilizado fue el siguiente:

Se dispersó SBA-15 en de agua destilada dentro de un vaso de precipitados con agitación magnética durante 30 min. A continuación se realizó el procedimiento de síntesis mediante coprecipitación de hidrotalcitas descrito en la Sección 3.2.2, pero haciendo gotear las soluciones dentro del vaso que contiene la dispersión de SBA-15 [16]. Al final del procedimiento, la mezcla se colocó en un baño de ultrasonido (SONICOR, SC-120, 220 V, 0,5 Hz) durante 30 min, con el fin de lograr la formación de la hidrotalcita sobre la superficie de la SBA-15. Esta técnica permitió reducir el tiempo de exposición de la SBA-15 al medio altamente alcalino, que deteriora su estructura pero es necesario para la síntesis de la hidrotalcita. Posterior a la sonicación, la solución se colocó en un recipiente con tapa de 2 l y se agregó agua destilada hasta completar el volumen del recipiente. La suspensión se agitó durante 10 min y se dejó precipitar durante 24 h a 65 °C con el recipiente cerrado. Finalmente, se descartó la solución y se filtró utilizando de una bomba de vacío. El sólido recuperado se seca a 60 °C durante 24 h en una estufa. El material obtenido fue denominado SHC. La Figura 3.5 presenta el diagrama de flujo de esta síntesis.

Una vez obtenido el material, se realizaron los mismos tratamientos de calcinación y rehidratación utilizados para las hidrotalcitas (Secciones 3.2.2.2 y 3.2.2.3).

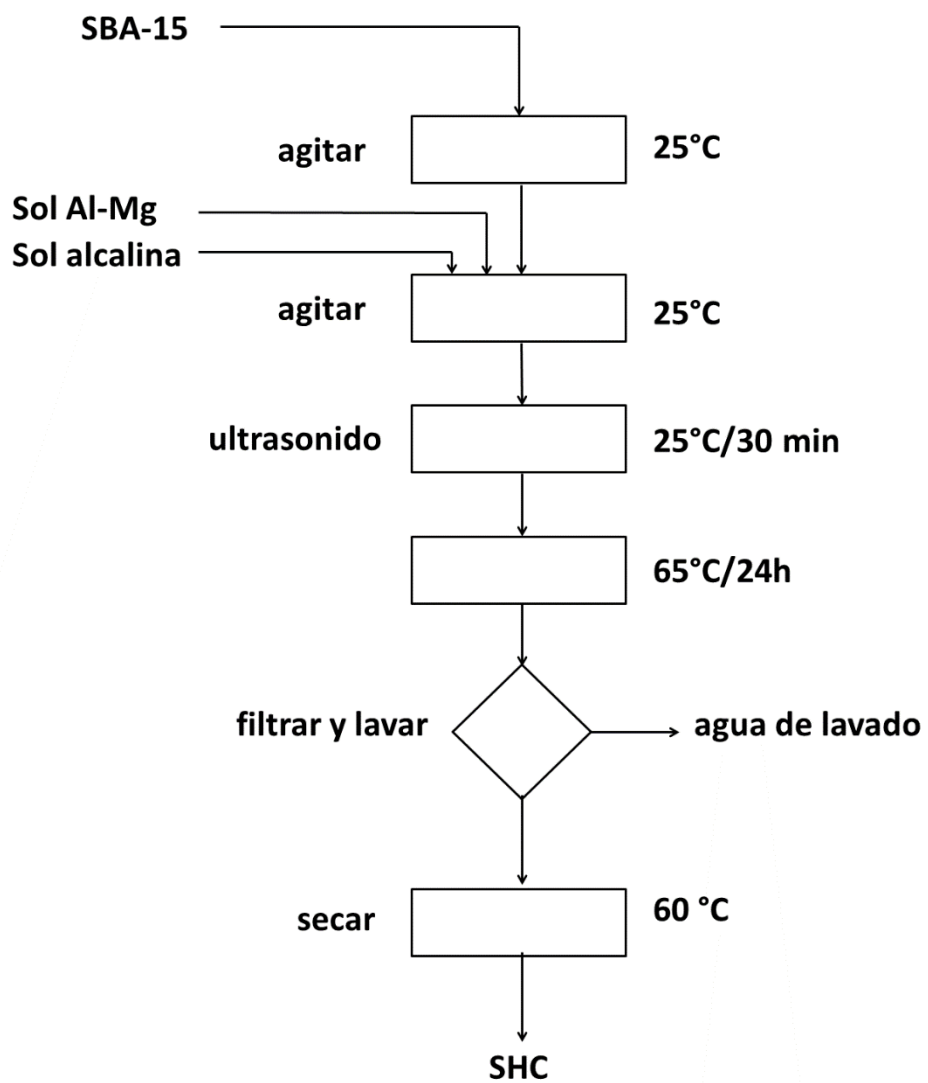


Figura 3.5. Síntesis de SHC. Diagrama de flujo.

3.2.3.3. Impregnación de SBA-15 y SHC con K_2CO_3 .

Las muestras SBA-15 y el compuesto SHC fueron impregnadas con K_2CO_3 . Se utilizó la misma técnica descrita para las hidrotalcitas (HTC_i).

Los materiales impregnados se denominaron SBA-15_i y SHC_i.

3.2.3.4. Síntesis de carbonato de magnesio mesoporoso.

El carbonato de magnesio poroso se sintetizó de forma similar a la metodología descrita por Forsgren [17]. Se mezclaron 8g de óxido de magnesio con 120ml de metanol a 3 bar de presión de dióxido de carbono y 50 °C en un reactor de acero inoxidable (PARR modelo 4842). Luego de 3 h de reacción se disminuyó la presión a un bar y la temperatura a 25 °C. Después de 21 días de reacción, el producto se secó a 70 °C en un horno de vacío durante tres días. La muestra se llamó CM.

El sólido obtenido se calcinó a 700 °C durante 6 h. El producto se denominó CMC.

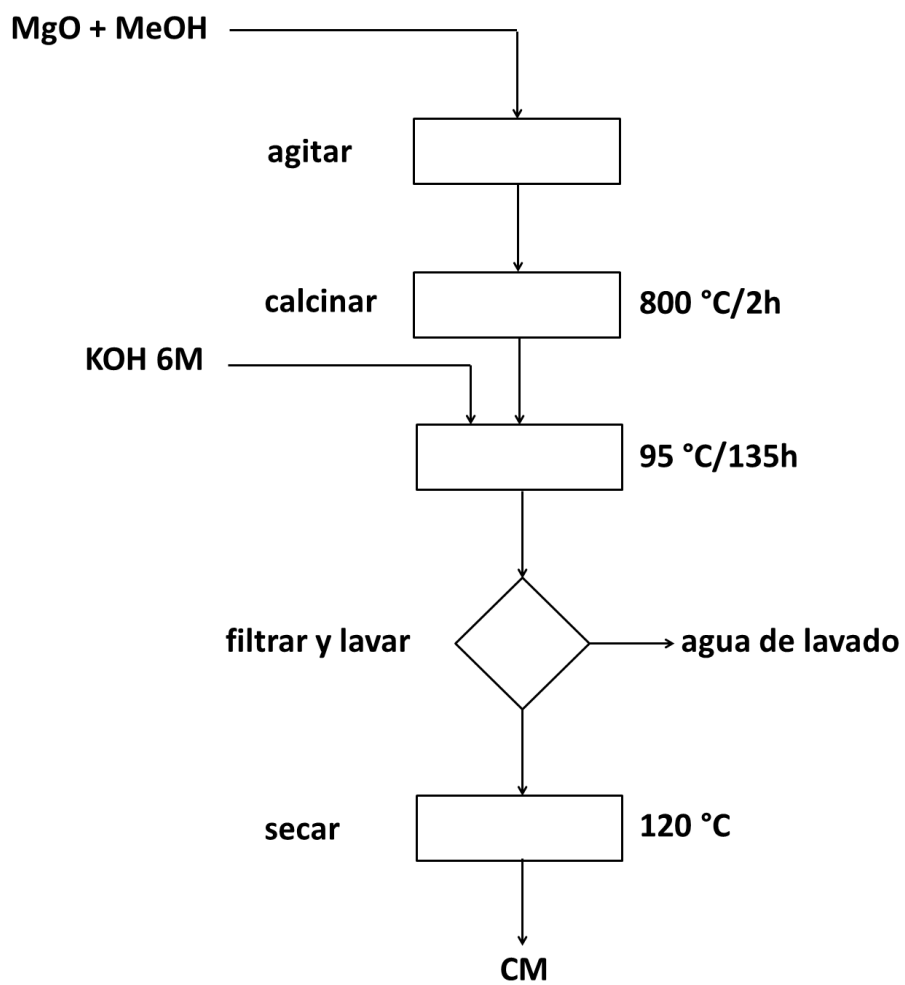


Figura 3.6. Síntesis de CM. Diagrama de flujo.

3.2.3.5. Impregnación con KOH.

El carbonato de magnesio se impregnó con hidróxido de potasio. Para este fin, se mezclaron CM e hidróxido de potasio anhidro en un mortero, protegido de la humedad, para obtener una relación de MgO:K de 4:1 (en peso). La mezcla se humedeció con 0,5 ml de agua desionizada por gramo de sólido seco, se secó a 110 °C durante 12 h y se calcinó a 700 °C durante 3 h. El sólido se denominó CMI.

3.2.4. Técnicas de caracterización.

3.2.4.1. Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina de los sólidos sintetizados fue estudiada por difracción de Rayos X, por medio de un equipo Philips 3020. Se utilizó el método de muestras en polvo, con radiación Cu K α = 1,5406 Å, en la región de 1° a 70° en escala 2 θ . Se utilizó una potencia de 20 mA y 40 kV, y una velocidad de barrido de 2 °/min.

Para los materiales SBA-15, SHC y SHCI se realizaron mediciones a bajos ángulos. Para ello se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima IV, con radiación CuK α , en la región de 0,5° a 10° en escala 2 θ . Se utilizó una potencia de 44 mA y 40 kV y una velocidad de 0,2 °/min.

3.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes SEM de todos los catalizadores sintetizados se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido Philips 505. Se utilizó el método de sputtering para recubrir las muestras con oro en un metalizador Balzers SCD 030. El espesor de la capa de oro depositada osciló entre 150 y 200 Å.

La composición química se obtuvo mediante microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDAX) utilizando una microsonda electrónica acoplada al microscopio de barrido electrónico.

3.2.4.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Los espectros infrarrojos de los materiales estudiados se obtuvieron por espectroscopía FTIR. Se utilizó un equipo Shimadzu IRAffinity-1. Se realizaron mediciones en un rango entre 400 y 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico al 1 % en peso. La mezcla fue sometida a compresión en un portamuestras con la finalidad de formar una pastilla fina. Se realizaron 48 escaneos para cada muestra.

3.2.4.4. Desorción de CO_2 a temperatura programa.

La alcalinidad de los catalizadores se evaluó mediante desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2 por sus siglas en inglés). Para ello se cargaron 10 mg de catalizador en un portamuestras de cuarzo. La adsorción de CO_2 se realizó a temperatura ambiente sobre el material durante 1 h. Luego, se hizo fluir nitrógeno puro y se aumentó la temperatura hasta 100 °C, manteniendo esta temperatura hasta que no se detectó CO_2 físicamente adsorbido. El ensayo de TPD se llevó a cabo calentando a 12 °C/min en un flujo de nitrógeno de 100 °C a 750 °C. El CO_2 que salió de la celda de muestra pasó a través de un reactor de metanización. A este reactor también se le alimentó una corriente de H_2 , convirtiendo cuantitativamente el CO_2 en CH_4 , utilizando un catalizador de Ni. El CH_4 fue medido continuamente por un detector de FID. El equipo fue calibrado enviando pulsos de CO_2 diluidos en He. También se realizó un experimento en blanco (sin adsorción de CO_2). En este caso, la muestra fresca se calentó en flujo de N_2 , realizando el TPD en las mismas condiciones.

3.2.4.5. Fisisorción de nitrógeno.

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados fueron estudiadas por fisisorción de nitrógeno. Para ello, se determinaron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para cada sólido obtenido. El equipo utilizado fue un sortómetro ASAP 2020 (Micromeritics). Se trabajó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) usando un intervalo de presión relativa de 0,01-0,99. Antes de la adsorción, las muestras se desgasificaron manteniéndolas durante 12 h a temperatura ambiente bajo vacío, a una presión inferior a $3 \cdot 10^{-2}$ mmHg. El área superficial fue calculada utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). [18] Las distribuciones de tamaño de poro (PSD) de las sílices SBA-15 fueron obtenidas mediante el método BJH, desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda [19].

3.2.5. Evaluación catalítica.

3.2.5.1. Técnica de síntesis de biodiesel por catálisis heterogénea.

Equipo.

Todos los ensayos de síntesis de biodiesel se realizaron utilizando el mismo equipo.

Un frasco de vidrio de 100 ml color caramelo fue utilizado como reactor (Fig. 3.1.). El mismo está provisto de una tapa de baquelita roscada. En la tapa se instaló un septum de caucho-butilo que fue utilizado para la toma de muestras para el seguimiento de la reacción.

La agitación se realizó con un agitador magnético con forma de turbina y con una velocidad de rotación de 1300 r.p.m.

La temperatura de reacción se controló sumergiendo el reactor en un baño de agua termostatzado.

La toma de muestra se realizó utilizando una jeringa plástica.



Figura 3.7. Síntesis de biodiesel. Reactor.

Condiciones de reacción.

Como se describe en los objetivos de esta Tesis, el principal fin es desarrollar catalizadores heterogéneos que puedan sustituir a los catalizadores homogéneos que se utilizan actualmente para la producción de biodiesel a nivel industrial. Por tal motivo, se buscó trabajar con condiciones de reacción suaves: 65 °C (temperatura de ebullición de metanol) y presión autógena (presión levemente superior a la atmosférica, generada por la presión de vapor de los reactivos dentro del reactor cerrado).

Síntesis de biodiesel.

Los ensayos de síntesis de biodiesel se realizaron mediante reacciones de transesterificación de aceite en sus ésteres metílicos en las condiciones más suaves posibles. Como parámetros base, se trabajó con una relación de masa de aceite: metanol de 10:3 y una concentración de catalizador de 3 % p/p referida a la masa de aceite.

La secuencia de pasos para realizar los ensayos de síntesis de biodiesel fueron los siguientes:

Se pesó el aceite en el reactor tarado, se cerró y se fijó dentro de un baño termostático. Se precalentó el aceite a la temperatura deseada (65 °C). Se pesó metanol en un frasco de vidrio tarado, y se cerró el recipiente. Se pesó la cantidad de catalizador a utilizar sobre un vidrio de reloj tarado. El catalizador pesado se incorporó al recipiente que contenía el metanol y se suspendió mediante un agitador magnético. Se agregó la mezcla metanol-catalizador al reactor que contiene el aceite precalentado, se accionó la agitación y se continuó la reacción por el tiempo deseado. Una vez finalizada la reacción, se sacó el reactor del baño y se enfrió rápidamente. El contenido del reactor se trasvasó a una ampolla de decantación, y se dejó reposar para separar las fases de biodiesel y glicerina. Una vez separadas, cada fase se almacenó en recipientes cerrados rotulados. El biodiesel obtenido se calentó a 120 °C para purificarlo, y recuperar el metanol retenido.

El progreso de la reacción se controló mediante cromatografía en capa delgada (TLC). Las muestras se tomaron con una jeringa a través de un septum a diferentes tiempos de reacción.

La conversión final se determinó por cromatografía de gases, utilizando la técnica descrita anteriormente.



Figura 3.8. Síntesis de biodiesel. Equipo.

3.2.5.2. Técnica de síntesis de biodiesel por catálisis homogénea.

En el reactor se colocan 30 g de aceite de girasol, se calienta a 60 °C en un baño de agua, y se agrega rápidamente 0,6 g de metóxido de sodio diluido en 5,2 g de metanol. Se agita enérgicamente con agitador magnético y se calienta hasta 65 C°. La reacción se desarrolla durante 60 minutos. Se sacan muestras de reacción a los 5, 10, 15, 30, 45 y 60 min de reacción. Se deja separar la fase de biodiesel y se controla el avance de la reacción por cromatografía en capa delgada. Se deja enfriar a 35-40 °C, se transfiere a una ampolla de decantación y se separan las capas de biodiesel y glicerina.

El producto de reacción se lava con agua (3 x 15 ml). Agitar suavemente para disminuir la formación de emulsiones. Reservar las fases acuosas para recuperación de metanol y glicerina. La fase de biodiesel se calienta en un sistema de destilación hasta 120 °C para eliminar agua y metanol. El producto terminado se controla por cromatografía gaseosa.

3.2.5.3. Cromatografía de capa delgada.

La cromatografía de capa delgada fue utilizada para determinar el avance de todas las reacciones de transesterificación estudiadas. Los fundamentos de la técnica se describen en el Capítulo 2.

3.2.5.4. Cromatografía gaseosa.

El grado de conversión de ácidos grasos a ésteres metílicos se analizó mediante cromatografía gaseosa.

Como se describe anteriormente, las muestras de biodiesel fueron separadas de la glicerina y el catalizador una vez finalizada la reacción. En caso

de ser necesario, se acondicionó la muestra eliminando partículas sólidas en suspensión realizando una centrifugación o realizando una filtración.

Para la toma de muestra se utilizó una jeringa de 10 μ l, previamente lavada con n-hexano, para asegurar la ausencia de contaminantes.

El cromatógrafo gaseoso utilizado fue un Clarus 580 de Perkin Elmer con una columna capilar de 30 m, d.i. 0,32 mm, composición de 5 fenil-polimetilsiloxano y un detector de ionización de llama.

Las condiciones operativas fueron las siguientes:

Inyección de 1 μ l de muestra. Temperatura de inyector 250 °C.

Split 50 ml/min.

Temperatura de detector FID: 280 °C, flujo de H₂ 45 ml/min, flujo de aire 450 ml/min. Atenuación: -5. Rango: 1

Temperatura de horno: 120 °C, 5 °C/min hasta 280 °C.

Gas portador N₂. Flujo de gas: 1 ml/min.

La conversión se obtuvo comparando las áreas de los ésteres metílicos (C14-C24) y de los correspondientes monoglicéridos de la muestra con un biodiesel de referencia.

3.3. Referencias.

- [1] Pereyra A.M., Gonzalez M.R., Rosato V.G., Basaldella E.I. (2014) A-type zeolite containing $\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$ as inorganic antifungal for waterborne coating formulations. *Prog. Org. Coat.* 77:2013-218.
- [2] Basaldella E.I., Bonetto R., Tara J.C. (1993) Synthesis of NaY zeolite on preformed kaolinite spheres. Evolution of zeolite content and textural properties with the reaction time. *Ind. Eng. Chem. Research* 32:75.
- [3] Basaldella E.I., Torres Sánchez R.M., Perez S., Caputo D., Colella C. (1999) Zeolite synthesis from clays: effect of impact grinding on kaolinite structure and reactivity. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference Mat. Res. Soc.* 3:1663.
- [4] Basaldella E.I., Tara J.C. (1995) Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system. Influence of the Na/K ratio. *Zeolites.* 11:243.
- [5] Robson H., Lillerud K.P. (2001) *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier.
- [6] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991) Hyrotalcite-type anionic clays, preparation, properties and applications. *Catal. Today.* 11:173-301.
- [7] Reyero N., Valasco I., Sanz O., Montes M., Arzamendi G., Gamdía L.M. (2013) Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. *Catal. Today.* 216:211-219.
- [8] Navajas A., Campo I., Moral A., Echave J., Sanz O., Montes M., Arzamendi G., Gandía L.M. (2018) Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel. *Fuel.* 211:173–181.

- [9] Zeng H., Xu S., Liao M., Zhang Z., Zhao C. (2014) Activation of reconstructed Mg-Al Hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil, *App. Clay Sci.* 91-21:16-24.
- [10] Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K. (2015) Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl. Catal. A.* 287:183-190.
- [11] Gomes J., Puna J., Gonçalves L., Bordado J. (2011) Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy.* 36:6770-6778.
- [12] Sun G., Li Y., Cai Z., Teng Y., Wang Y., Reaney M.J.T. (2017). K₂CO₃-loaded hydrotalcite: A promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils. *Appl. Catal. B.* 209:118–127.
- [13] Sun C., Qiu F., Yang D., Ye B. (2014) Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by AlCa hydrotalcite loaded with K₂CO₃ as heterogeneous solid base catalyst. *Fuel Process. Technol.* 126:383-391.
- [14] Tang Z., Gao L., Xiao G., Lv J. (2010) Biodiesel preparation from jatropha curcas oil catalyzed by hydrotalcite loaded with K₂CO₃. *Appl. Biochem Biotechnol.* 162:1725-1736.
- [15] Zhao D., Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky (1998) Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science.* 279:548–552.
- [16] Perez Verdejo A., Sampieri A., Pfeiffer H., Ruiz Reyes M., Santamaría J., Fetter G. (2014) Nanoporous composites prepared by a combination of sba-15 with mg-al mixed oxides. *J. Nanotechnol.* 2014. 5:226-1234.

[17] Forsgren J., Frykstrand S., Grandfiel K., Mihranya A., Strømme M. (2013) A template-free, ultra-adsorbing, high surface area carbonate nanostructure. PLoS ONE. 8:(7).

[18] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60:309–319.

[19] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. (1953) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J. Am. Chem. Soc., 1953, 73:373-380.

CAPÍTULO IV
CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES

4. Caracterización de materiales.

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los tres grupos de materiales sintetizados: zeolitas, hidrotalcitas y materiales mesoporosos.

Sólo se presentan aquí las caracterizaciones de los materiales que fueron sintetizados durante este trabajo de tesis. Como se describe en el Capítulo 3, durante estos estudios doctorales también fueron estudiados como catalizadores otros materiales, preparados en estudios previos por el grupo de trabajo de la Dra. Basaldella en el CINDECA [1-4].

La tabla 4.1 presenta la lista de los catalizadores que fueron sintetizados y caracterizados durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Tabla 4.1. Listado de materiales sintetizados.

	MATERIAL	MUESTRA
1	Zeolitas	
1.1	Zeolitas A (sódica)	Z _A
1.2	Zeolitas A impregnada con NaOH	Z _{Al}
1.3	Zeolitas F	Z _F
2	Hidrotalcitas	
2.1	Hidrotalcita Mg-Al (Na)	HT _{Na}
2.2	Hidrotalcita Mg-Al (Na) calcinada	HTC _{Na}
2.3	Hidrotalcita Mg-Al (Na) rehidratada	HTCR _{Na}
2.4	Hidrotalcita Mg-Al (K)	HT _K
2.5	Hidrotalcita Mg-Al (K) calcinada	HTC _K
2.6	Hidrotalcita Mg-Al (K) rehidratada	HTCR _K
2.7	Hidrotalcita HTC _{RK} impregnada con K ₂ CO ₃	HTC _I
3	Materiales mesoporosos	
3.1	SBA-15	SBA-15
3.2	SBA-15 impregnada con K ₂ CO ₃	SBA-15 _I
3.3	Compósito SBA-15/Hidrotalcita	SHC
3.4	Compósito impregnado con K ₂ CO ₃	SHCI
3.5	Carbonato de Mg mesoporoso	CM
3.6	Carbonato de Mg mesoporoso calcinado	CMC
3.7	CM impregnado con KOH	CMI

4.1. Zeolitas A.

4.1.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de los materiales Z_A y Z_{Al} , que corresponden al producto obtenido en la síntesis hidrotérmica partiendo del caolín, siendo la muestra Z_A el sólido que se separa de las aguas madres de cristalización y la muestra Z_{Al} a este sólido lavado.

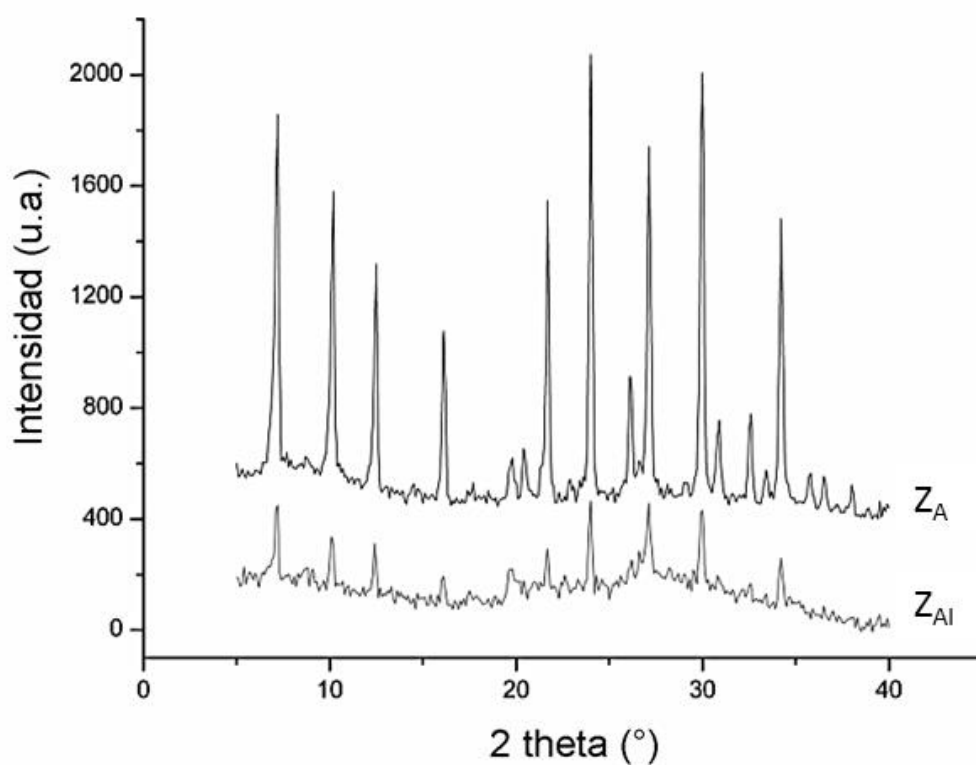


Figura 4.1. Difractogramas de Rayos X. Muestras Z_A y Z_{Al} .

Se observa que el difractograma de la muestra de caolín zeolitizado no parece modificar su estructura por el tratamiento de lavado. Para el material Z_{Al} , la presencia en el sólido sin lavar de restos de los componentes constitutivos del líquido madre produce una disminución de la altura de todos los máximos de difracción. Como puede verse, ambas muestras Z_A y Z_{Al} presentan los picos característicos de la zeolita A, cuyas reflexiones principales se encuentran a $2\theta = 7,2^\circ, 10,15^\circ, 23,96^\circ$ y $29,91^\circ$, correspondientes a los planos (100), (110), (311) y (410) respectivamente [5].

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las Figuras 4.2 y 4.3 corresponden a las imágenes obtenidas por SEM de zeolitas Z_A y Z_{Al} .

En la Figura 4.2 pueden observarse los típicos cristales cúbicos correspondientes a la zeolita tipo A. La distribución de tamaño de partícula es uniforme, con cristales de tamaño cercano a 2-3 μm .

En la Figura 4.3 se observan partículas con características similares, recubiertas por materiales de tamaño irregular, correspondiente a los restos de materiales de las aguas madres de síntesis.

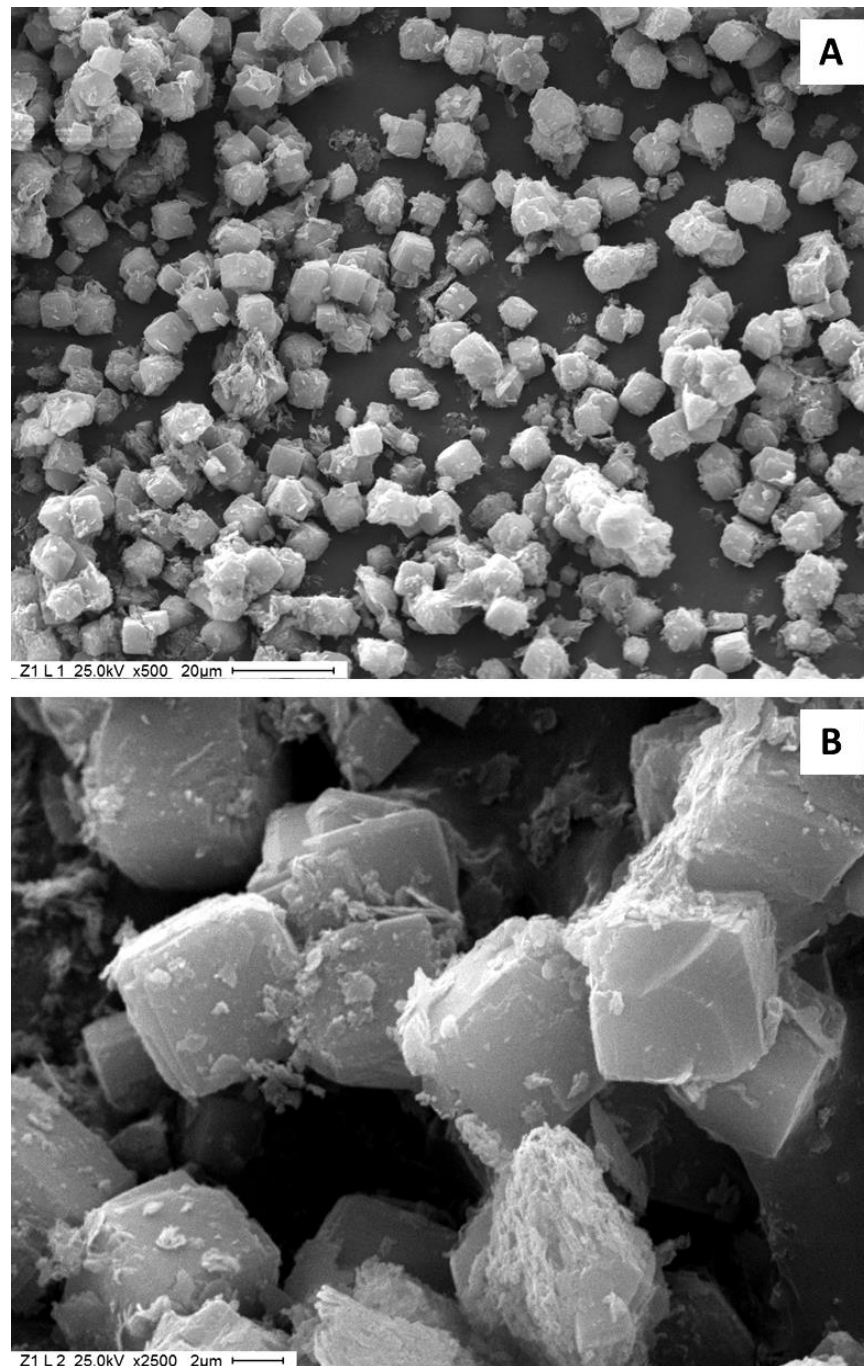


Figura 4.2. Micrografía SEM. Muestra Z_A.

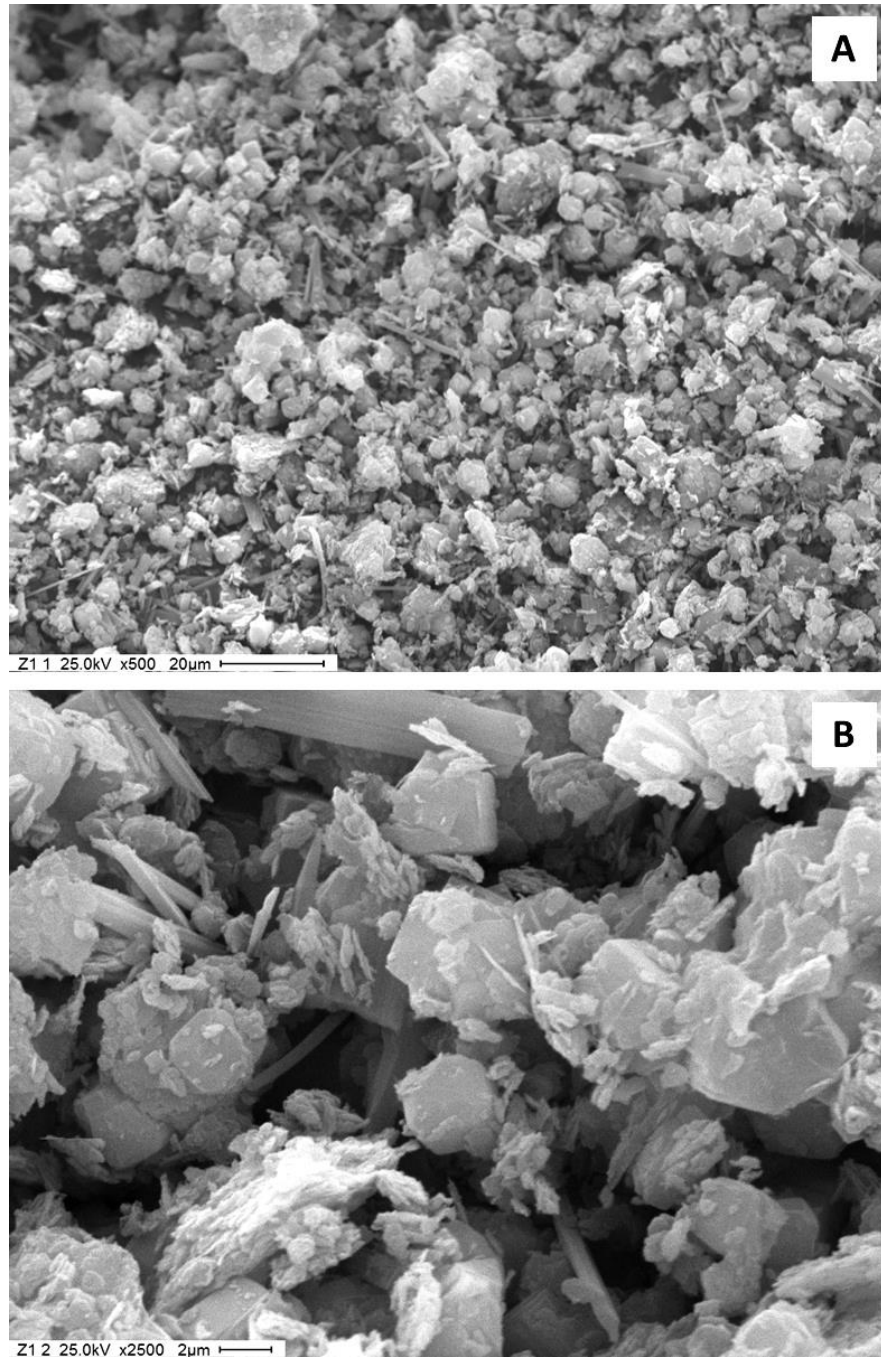


Figura 4.3. Micrografía SEM. Muestra Z_{Al}.

4.1.3. Composición química.

En la Tabla 4.2 se detalla la composición química de las muestras Z_A y Z_{Al} obtenidas por EDAX. Como podía esperarse, la composición de ambas muestras es similar, siendo Si, Al y Na los elementos presentes en mayor proporción. La presencia de Mg y Fe presentes en la muestra concuerdan con la composición de caolín utilizado como materia prima.

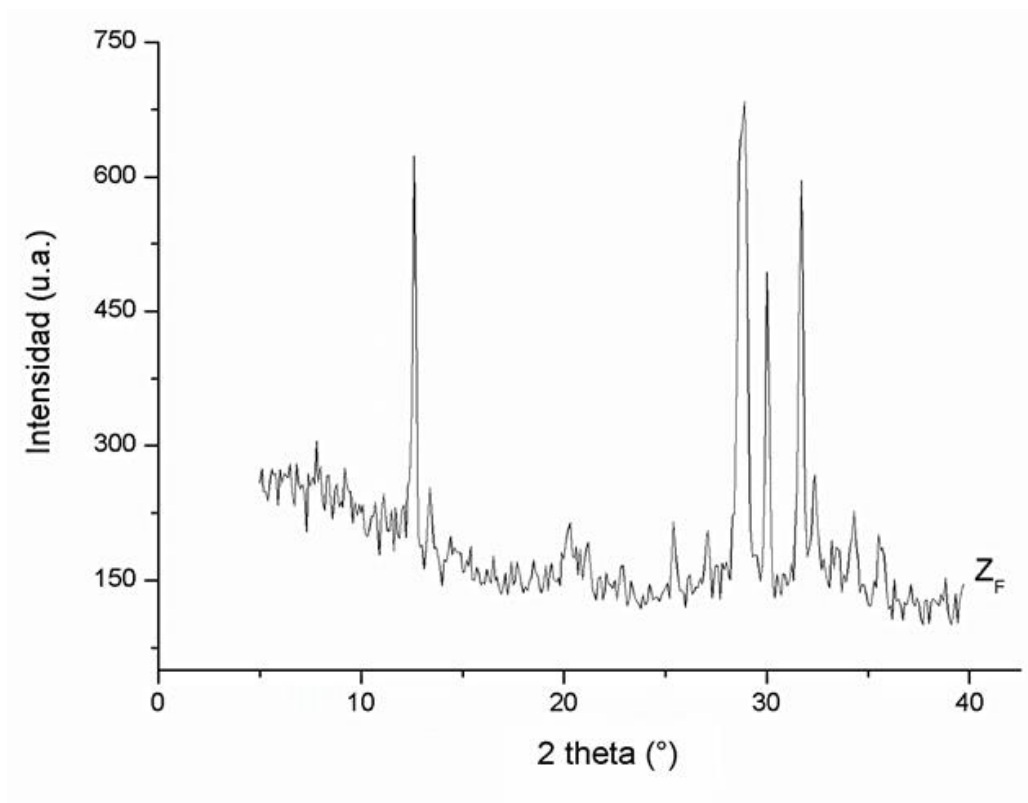
Tabla 4.2. Análisis químico obtenido por EDAX. Muestras Z_A y Z_{Al} (%p/p).

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Z_{Al}	18,1	0,2	33,5	47,2	1,0
Z_A	18,6	0,7	33,3	46,1	1,3

4.2. Zeolitas F.

4.2.1. Difracción de rayos X.

En el difractograma de la Figura 4.4 (muestra Z_F) pueden verse los picos ubicados a $2\theta = 12,6, 28,9, 30,17$ y $31,7$, que coinciden con la estructura de una zeolita de tipo F. [5] El pico en $2\theta = 30,17$ corresponde al plano (114) y está relacionado a la estructura tetragonal de la zeolita F [6].



4.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 4.5 corresponde a la imagen SEM de la zeolita F (Z_F). Pueden observarse cristales irregulares, con una distribución de tamaños amplia que comprende partículas de entre 0,2 y 3 μm .

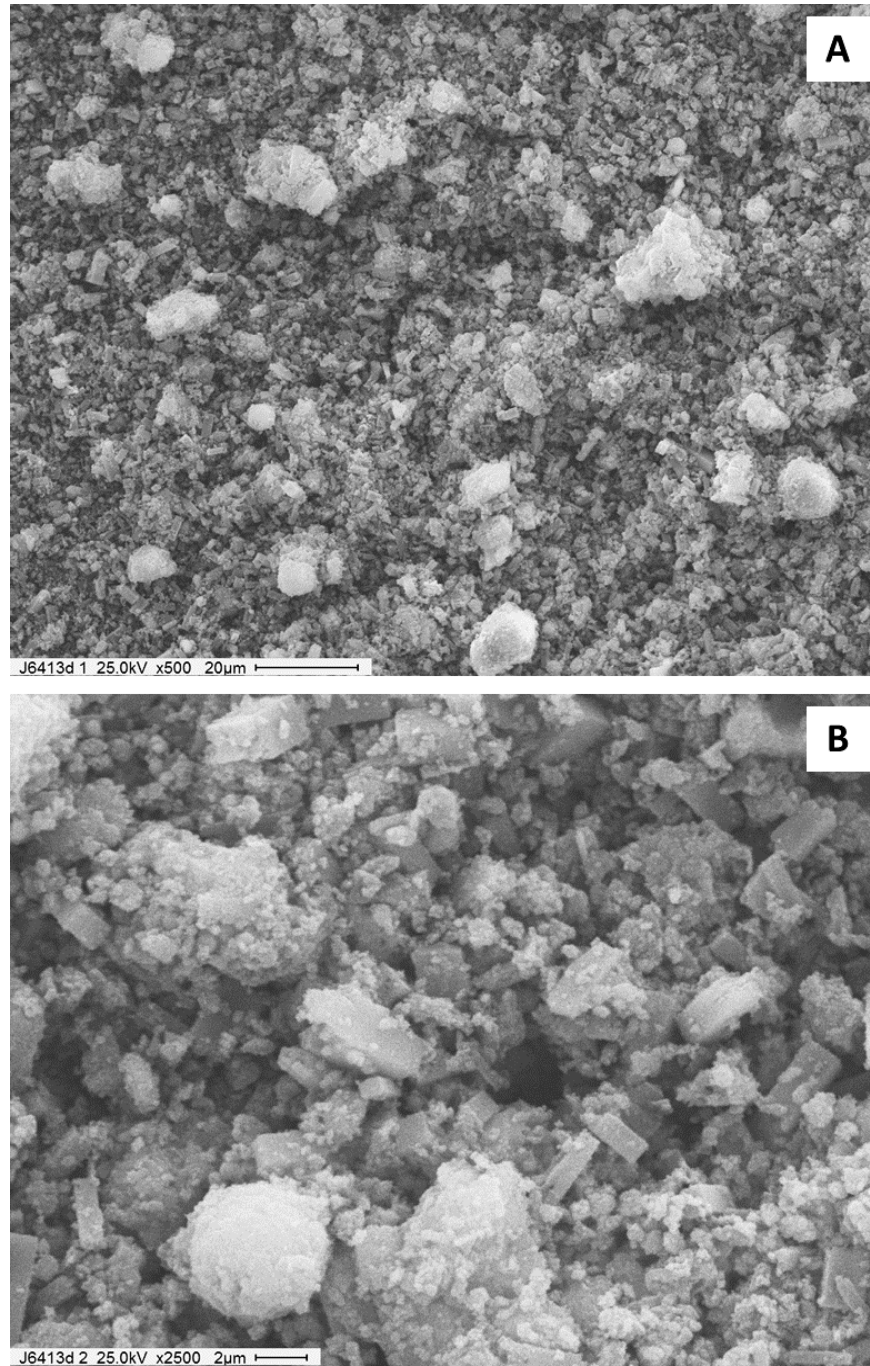


Figura 4.5. Micrografía SEM. Muestras Z_F.

4.2.3. Composición química.

En la Tabla 4.3 se detalla la composición química de la muestra Z_F obtenida por EDAX. Al igual que en la zeolitas A, los componentes mayoritarios son Si y Al, y en este caso K, presente como catión de compensación en la estructura del material. La presencia de Fe y Mg presentes en la muestra concuerdan con la composición de caolín utilizado como materia prima (ver Capítulo 3).

Tabla 4.3. Análisis químico obtenido por EDAX. Muestras Z_F (% p/p).

Muestra	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Z_F	16,62	1,15	28,3	45,93	4,08

4.3. Hidrotalcitas.

4.3.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 4.6 se comparan los difractogramas de los sólidos originales y sus productos de calcinación. En la Figura 4.6-A pueden observarse los patrones de DRX correspondientes a las muestras HT_{Na} y HTC_{Na} y en la Figura 4.6-B los correspondientes a las muestras HT_K y HTC_K . Los materiales HT_{Na} y HT_K presentan picos característicos correspondientes a los planos cristalográficos (003), (006), (009), (012), (110) y (113), atribuidos a la hidrotalcita Mg-Al carbonatada (H) (tarjeta JCPDS 14- 0191). También se observa la cristalización de un pequeño porcentaje de $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (M) (tarjeta JCPDS 08-0179). Estos picos desaparecen en el patrón de difracción de las muestras calcinadas (HTC_{Na} y HTC_K) que exhiben los picos característicos de los óxidos mixtos de Al y Mg, producto de la destrucción de la estructura de los

hidróxidos laminares. En este caso, las reflexiones principales se presentan a $2\Theta = 42,9^\circ$ y $62,5^\circ$.

La Figura 4.7 muestra los patrones de difracción de los materiales $HTCR_{Na}$ y $HTCR_K$. Puede observarse la regeneración de las estructuras originales después de la rehidratación. Las dos muestras exhiben los picos característicos correspondientes a los planos cristalográficos (003), (006), (009), (012), (110) y (113), que estaban presentes en las muestras sintetizadas y se perdieron después de la calcinación. Estos picos corresponden, al igual que en las muestras HT_{Na} y HT_K , a la hidrotalcita Mg-Al carbonatada, denominada fase H en la figura 4.6-A y 4.6-B. La muestra $HTCR_{Na}$ presenta picos de reflexión con intensidades mayores que las presentes en $HTCR_K$, lo que indica una cristalinidad en el orden $HTCR_{Na} > HTCR_K$. En $HTCR_{Na}$, los picos de difracción se atribuyen a una fase H de hidrotalcita pura, bien cristalizada. En $HTCR_K$, la fase principal también es la fase H, se evidencia la presencia de fracciones menores de brucita (B) y un tipo de espinela de MgO (E). La alteración de la simetría del pico H situado a $2\Theta = 23^\circ$ puede atribuirse a restos de quintinita $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$, no mostrados en la Figura 4.7.

Para estimar los parámetros estructurales de las hidrotalcitas, los picos de difracción se indexaron a una red hexagonal con una simetría 3R romboédrica. Se sabe que el parámetro a ($a = 2 \times d_{110}$) varía según la distancia metal-metal dentro de las capas, y el parámetro c ($c = 3 \times d_{003}$) depende de la naturaleza del catión metálico, el contenido de agua y el tamaño de los aniones compensadores de carga presentes en la región de la capa intermedia [7]. Para las muestras sintetizadas, el valor del parámetro reticular a es casi constante, $a \approx 3,06 \text{ \AA}$, revelando que los espacios intermetálicos promedio de las matrices estratificadas obtenidas son idénticos. Además, el parámetro c, relacionado con la distancia entre capas, es $\approx 7.7 \text{ \AA}$, lo que indica que los iones OH^- están presentes en el espacio de la capa intermedia. [8] La rehidratación después de la calcinación da como resultado la formación de meixnerita, una hidrotalcita en la que los hidróxidos son los aniones compensadores presentes en el espacio intercapas [9]. Además, en los patrones de difracción de las muestras reconstruidas no se observan picos para los compuestos de sodio o potasio, lo que indica que estos compuestos están presentes en forma de partículas muy pequeñas no detectadas por esta técnica. Se puede considerar entonces que las reconstrucciones de hidrotalcita de óxidos mixtos en medio acuoso promueven la

reacción de los óxidos con agua para formar, por un lado, la hidrotalcita tipo meixnerita y, por otro lado, las nanopartículas de NaOH y KOH, que se depositan en las superficies de cristal de hidrotalcita.

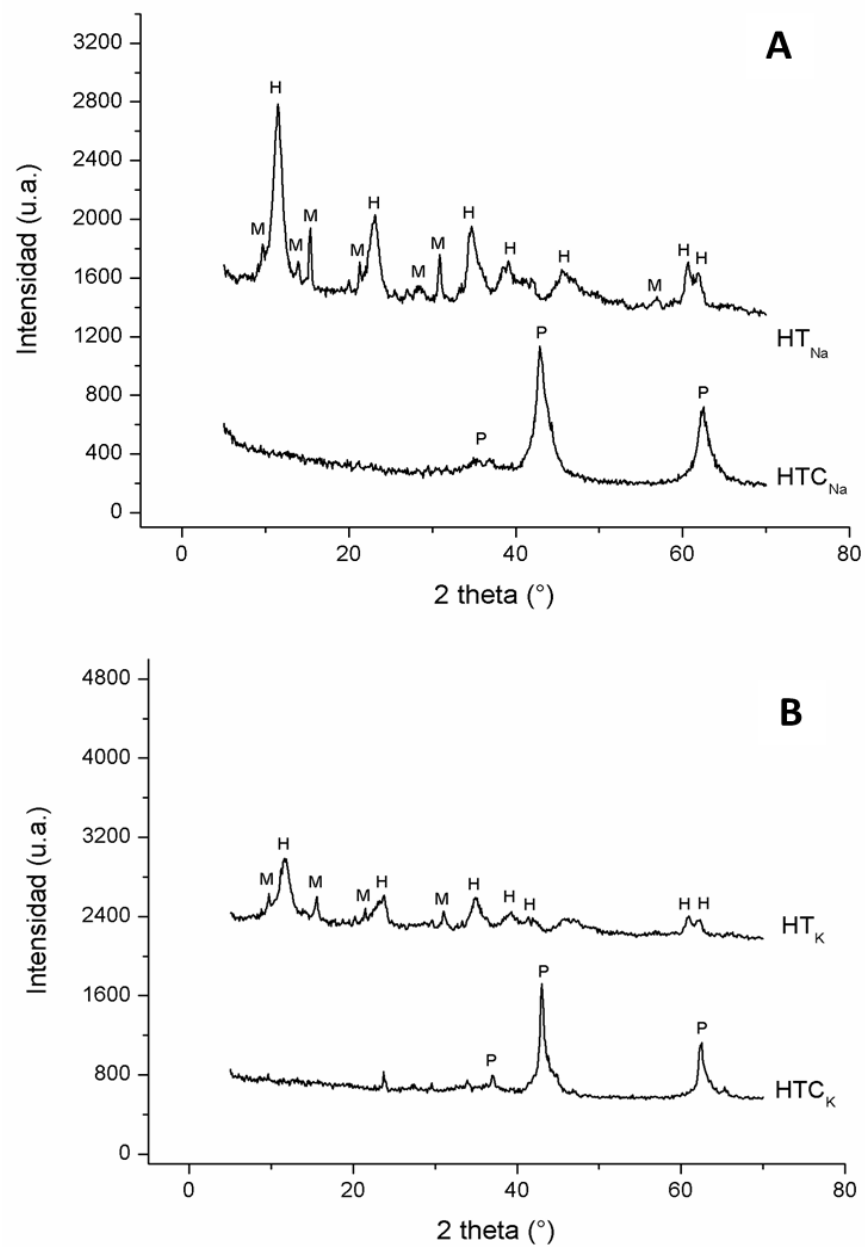


Figura 4.6. Difractogramas de Rayos X. Muestras. HTC_{Na} -A y HTC_K -B.

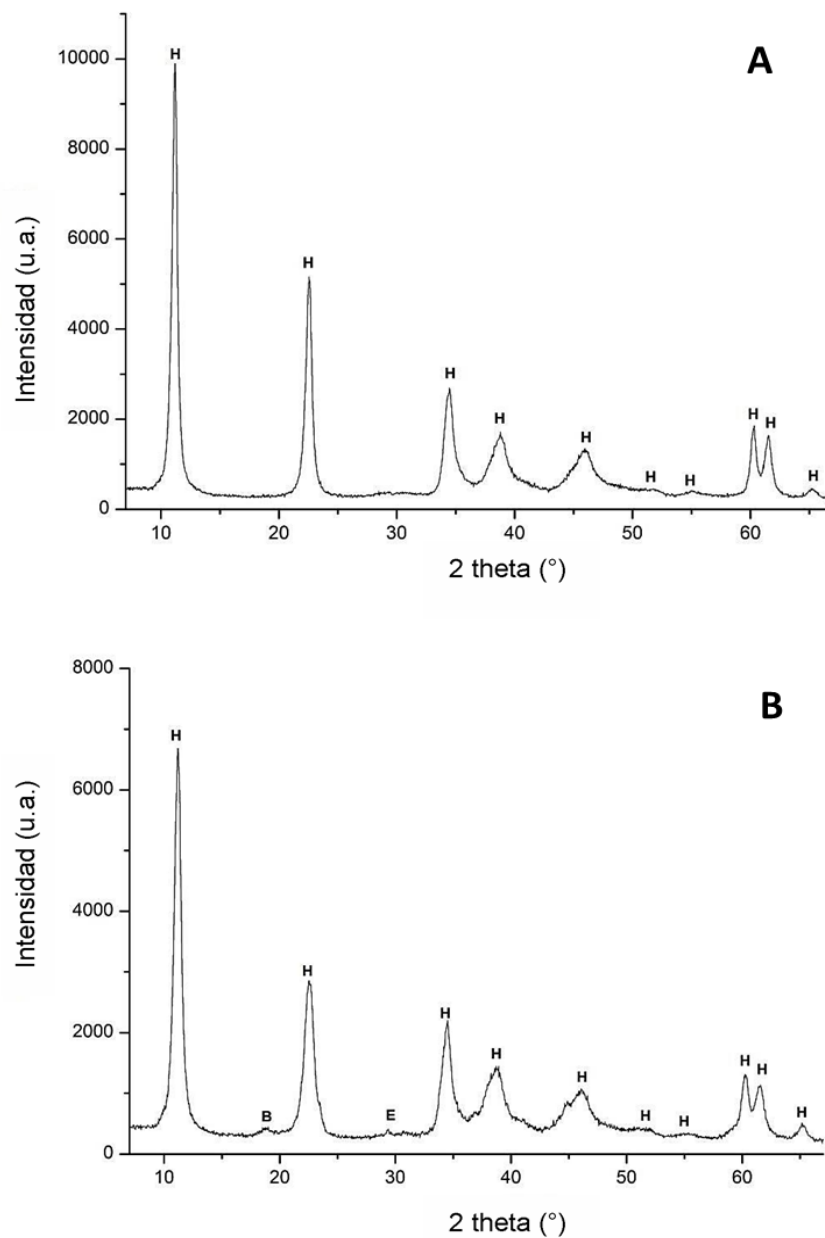


Figura 4.7. Difractogramas de Rayos X. Muestras HTCR_{Na}-A y HTCR_K-B.

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías de SEM en la Figura 4.8 y 4.9 corresponden a los materiales de tipo hidrotalcita (muestras HT_{Na} y HT_K). Estos catalizadores presentan cristales con planos típicos de los materiales tipo hidrotalcita y su estructura laminar. La distribución de tamaños de partícula es amplia, con dimensiones entre 1 y 30 μm [10, 11].

Las Figuras 4.10 y 4.11 corresponden a las micrografías de las muestras HTC_{Na} y HTC_K. En todas ellas se observan partículas de dimensiones variables, entre 2 y 20 μm , en forma de hojuelas irregulares y apiladas, típica de estos materiales [12].

En las Figuras 4.12 y 4.13 pueden observarse las imágenes SEM de las muestras HTCR_{Na} y HTCR_K. En ambas muestras, se observan partículas con una distribución de tamaño irregular, entre 2 y 30 μm . Claramente la rehidratación produce un reacomodamiento de las láminas detectadas en las muestras originalmente sintetizadas. Las láminas tienden a aglomerarse, formando agregados cristalinos particulados en forma de copos. Este cambio de morfología se asocia a los cambios registrados en las propiedades texturales ocasionados por el tratamiento de rehidratación. Sin embargo, aún se pueden observar algunas estructuras laminares.

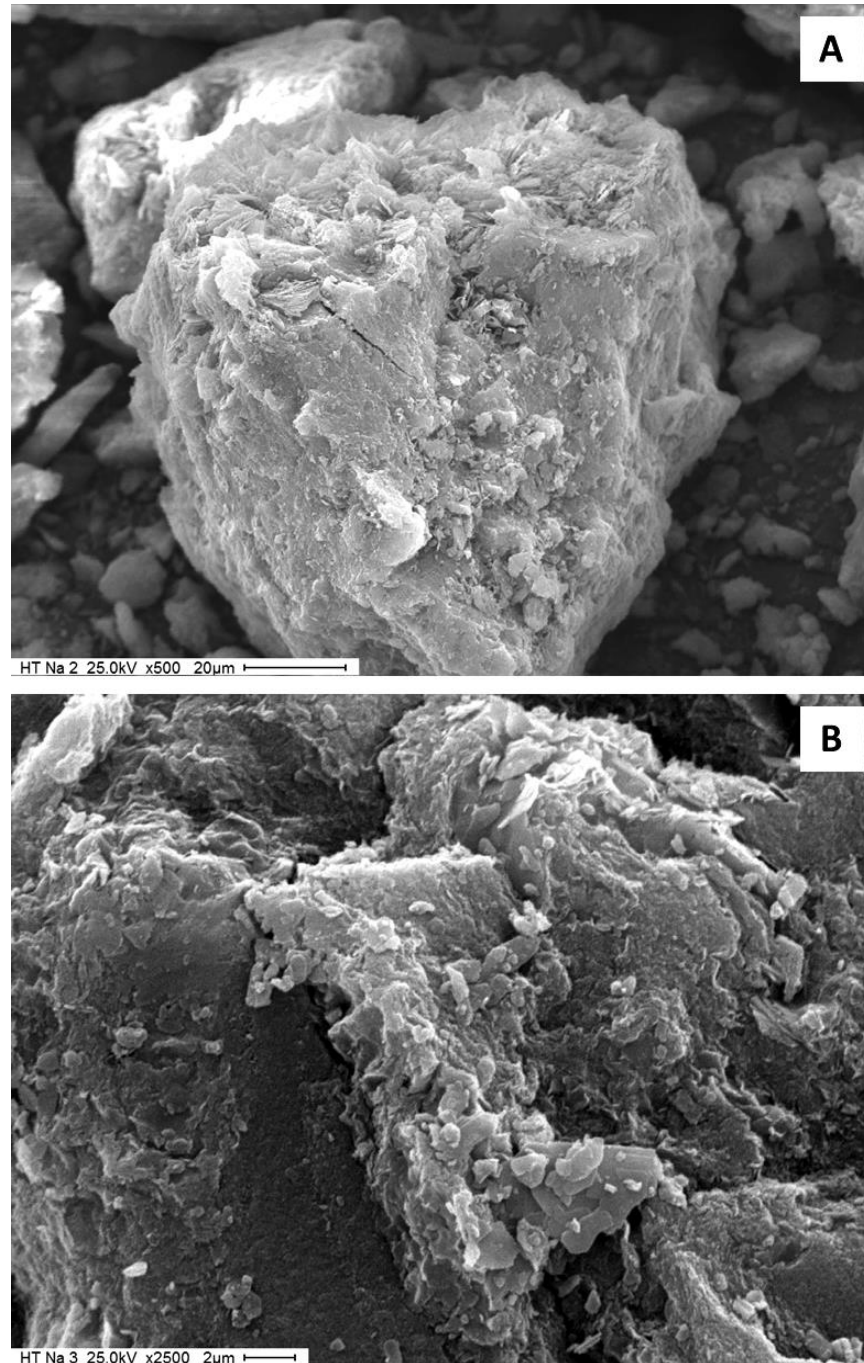


Figura 4.8. Micrografías SEM. Muestra HT_{Na}.

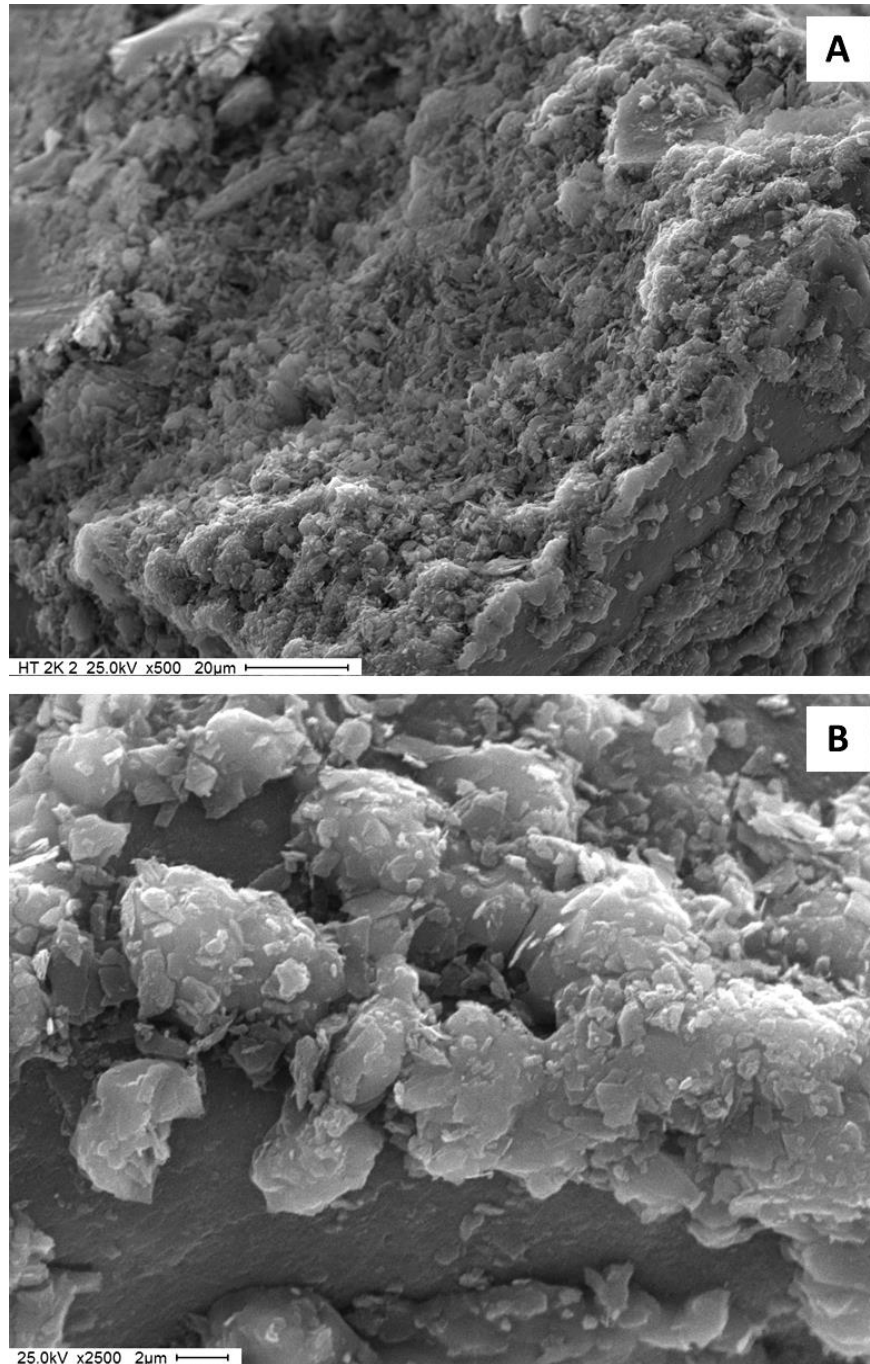


Figura 4.9. Micrografías SEM. Muestra HT_K.

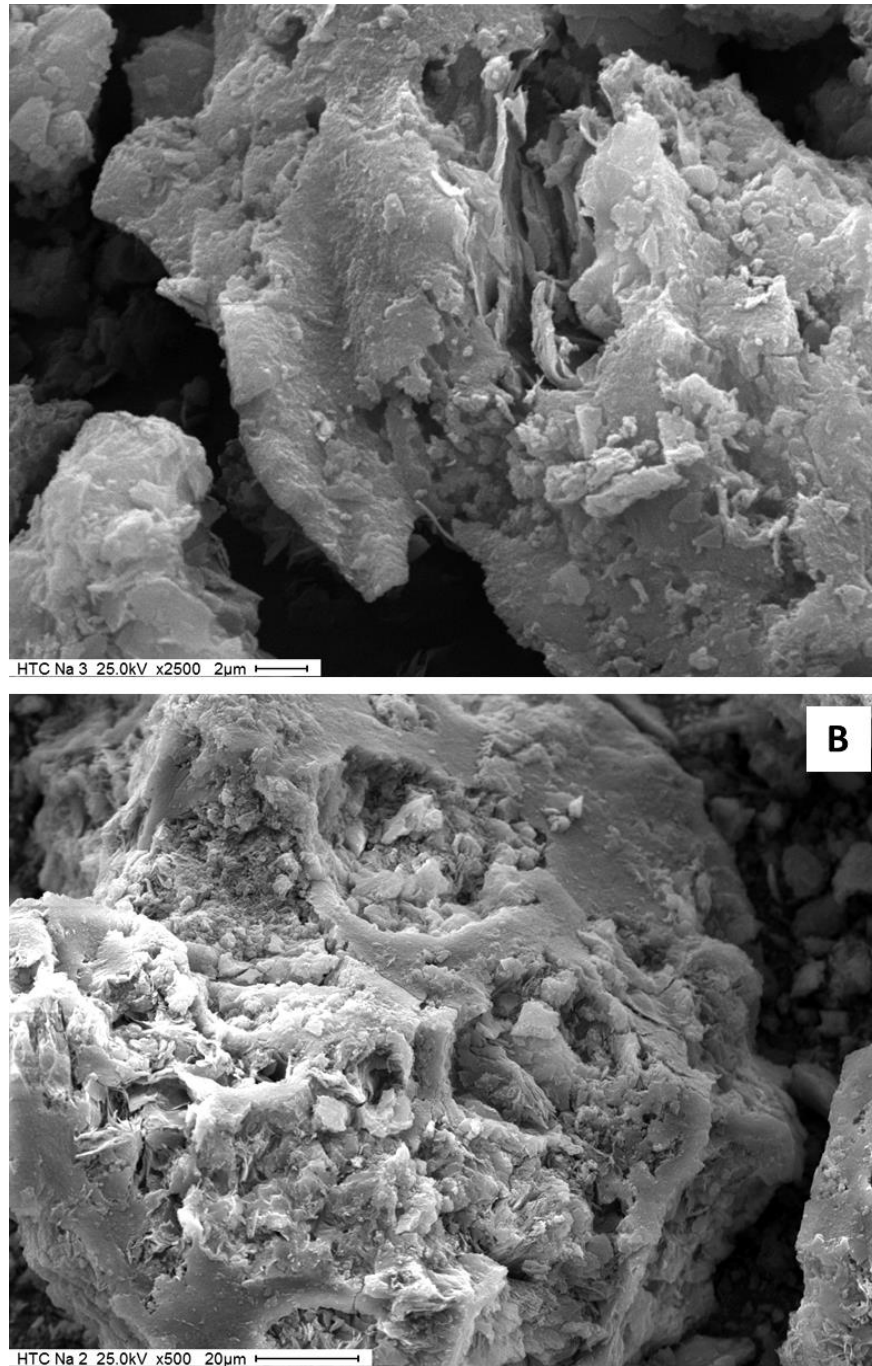


Figura 4.10. Micrografías SEM. Muestra HTC_{Na}.

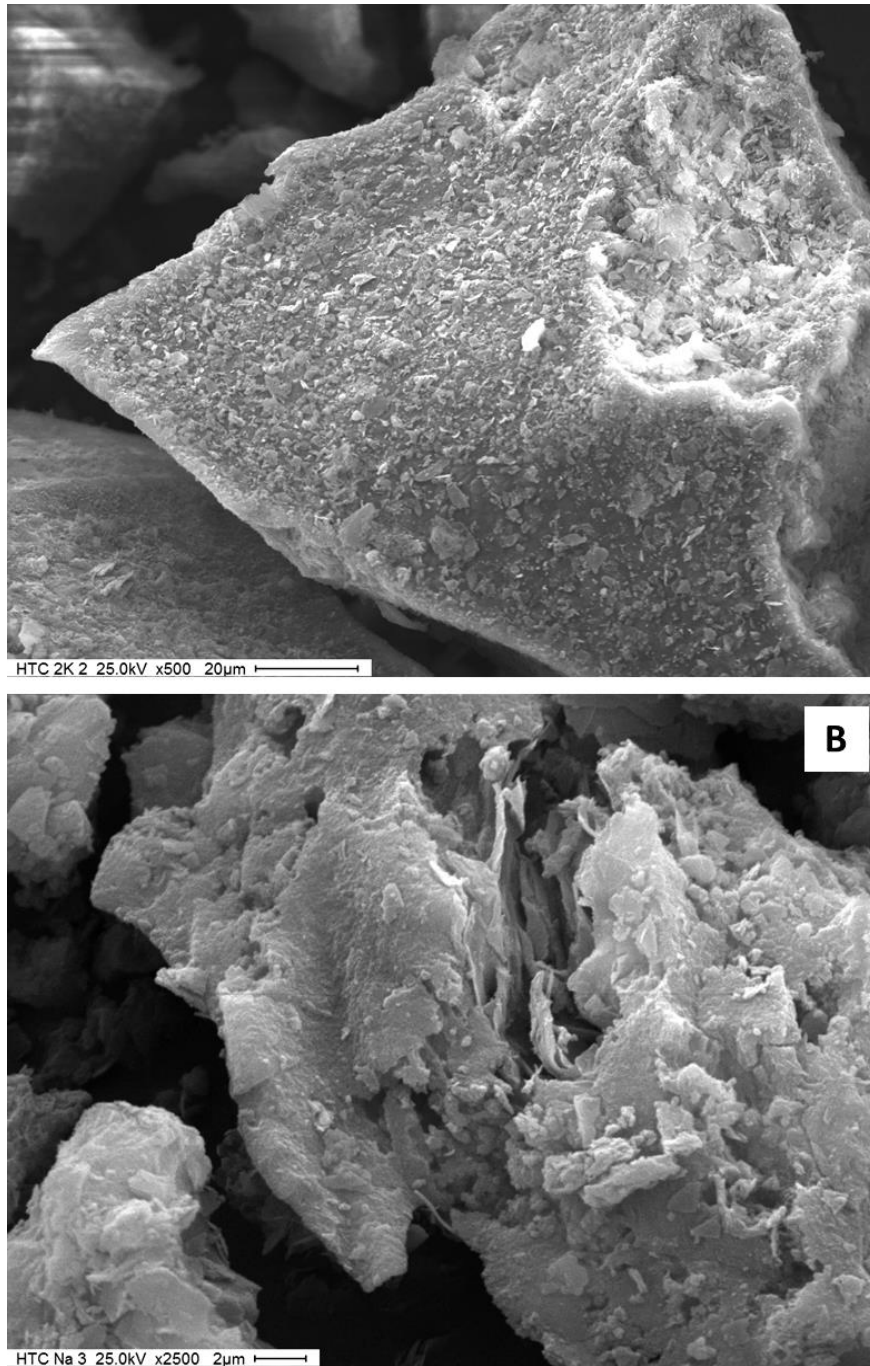


Figura 4.11. Micrografías SEM. Muestra HTC_K.

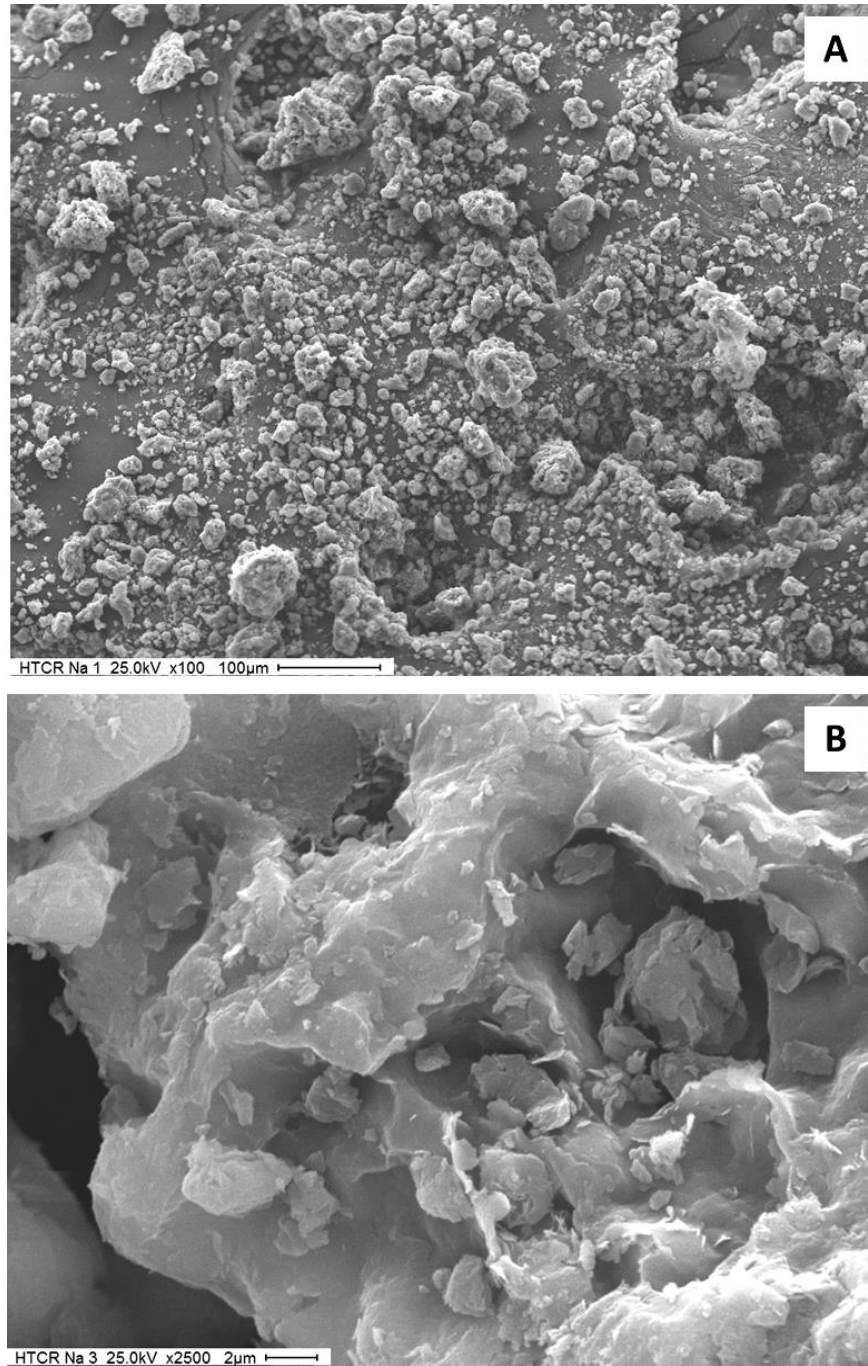


Figura 4.12. Micrografías SEM. Muestra HTCR_{Na}.

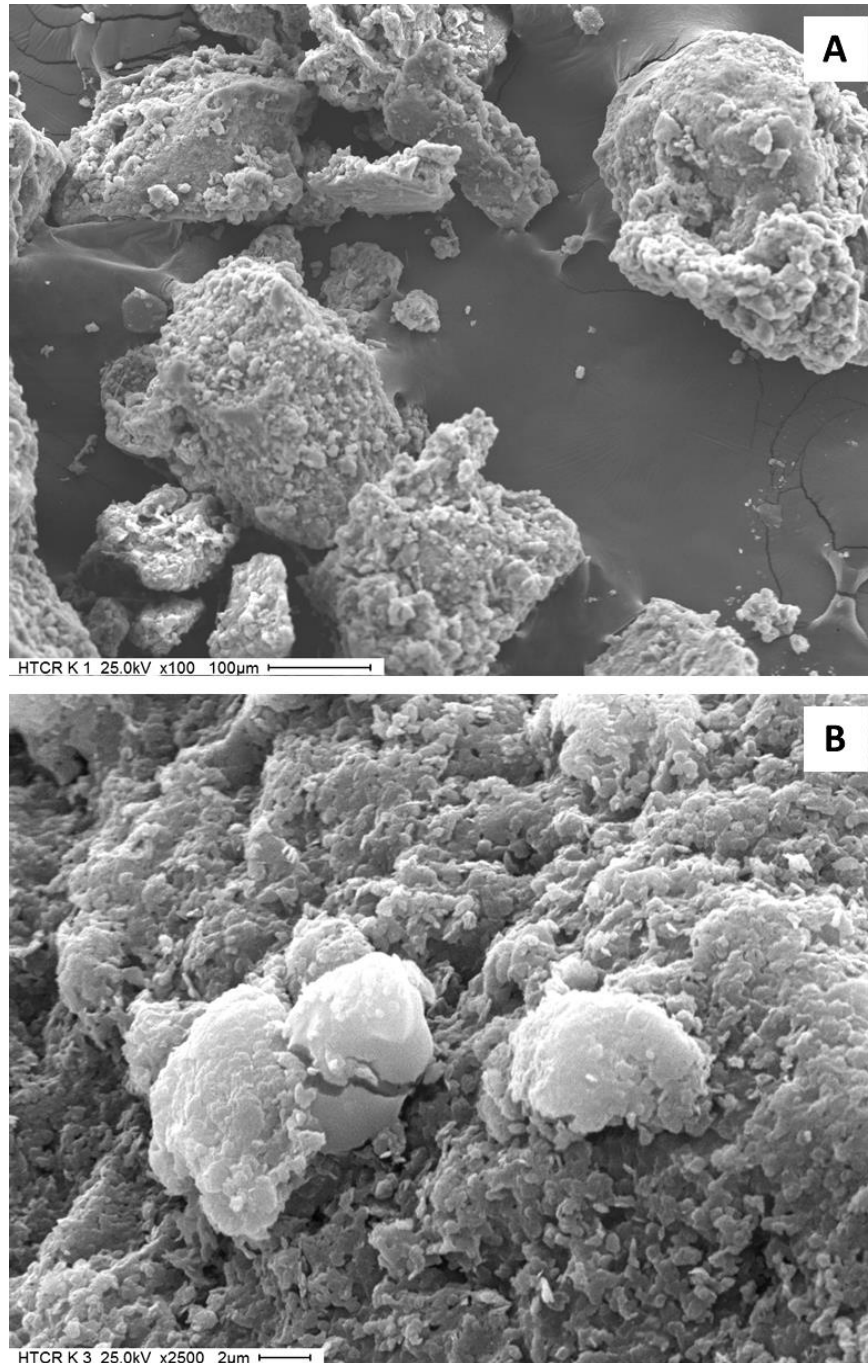


Figura 4.13. Micrografías SEM. Muestra HTCR κ .

4.3.3. Composición química.

La Tabla 4.4 muestra la composición química superficial de las muestras obtenidas por EDAX.

Para las muestras iniciales de hidrotalcitas, la relación Mg:Al de los sólidos no parece alterarse significativamente por la inclusión de K^+ . Con respecto a la concentración de Mg, debe considerarse que en las muestras que contienen potasio, este valor total comprende el Mg^{2+} que participa en la estructura de hidrotalcita y también en las otras fases cristalinas detectadas por DRX (Figuras 4.6 B y 4.7 B). El alto nivel de potasio en HT_K , HTC_K y $HTCR_K$ podría estar relacionado con la presencia de fases amorfas insolubles que contienen este catión y/o también con iones K^+ situados dentro de las capas, cerca de la región de la capa intermedia. Esta última hipótesis se fundamenta en el trabajo de Usupov et al. [13], donde el autor sugiere que el potasio podría incluirse en los huecos octaédricos de hidrotalcitas, generando una falta de cristalinidad por deformación de las capas ordenadas.

Tabla 4.4. Análisis químico obtenido por EDX (% p/p). Muestras HT_{Na} , HT_K , HTC_{Na} , HTC_K , $HTCR_{Na}$ y $HTCR_K$.

Muestra	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	MgO/Al ₂ O ₃
HT_{Na}	0,92	0	61,78	37,3	1,66
HTC_{Na}	0,78	0	66,2	33,02	2,00
$HTCR_{Na}$	0,97	0	62,61	36,42	1,72
HT_K	0	17,27	51,81	29,77	1,74
HTC_K	0	15,46	53,68	30,86	1,74
$HTCR_K$	0	15,77	53,27	30,96	1,72

4.3.4. Espectroscopía infrarroja.

La Figura 4.14 presenta los espectros FTIR de los materiales rehidratados HTCR_{Na} y HTCR_{K} . Los espectros FTIR de las dos hidrotalcitas rehidratadas son similares. Las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo OH^- están presentes a 3500 cm^{-1} , atribuyéndose principalmente a los grupos hidroxilo de las capas de hidrotalcita, moléculas de agua interlaminares y al estiramiento OH^- . Las bandas de 1650 cm^{-1} se asignan al agua confinada entre capas de hidrotalcita. [14] Las vibraciones ubicadas a 1380 cm^{-1} , asociadas con carbonatos intercalados (CO_3^{2-}), aparecen claramente en HTCR_{Na} y HTCR_{K} . El análisis FTIR indica la presencia de OH^- y CO_3^{2-} en la zona de la capa intermedia como especies cargadas que compensan. Las bandas que aparecen entre 400 y 900 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de cationes M^{2+} y M^{3+} [7, 14,15].

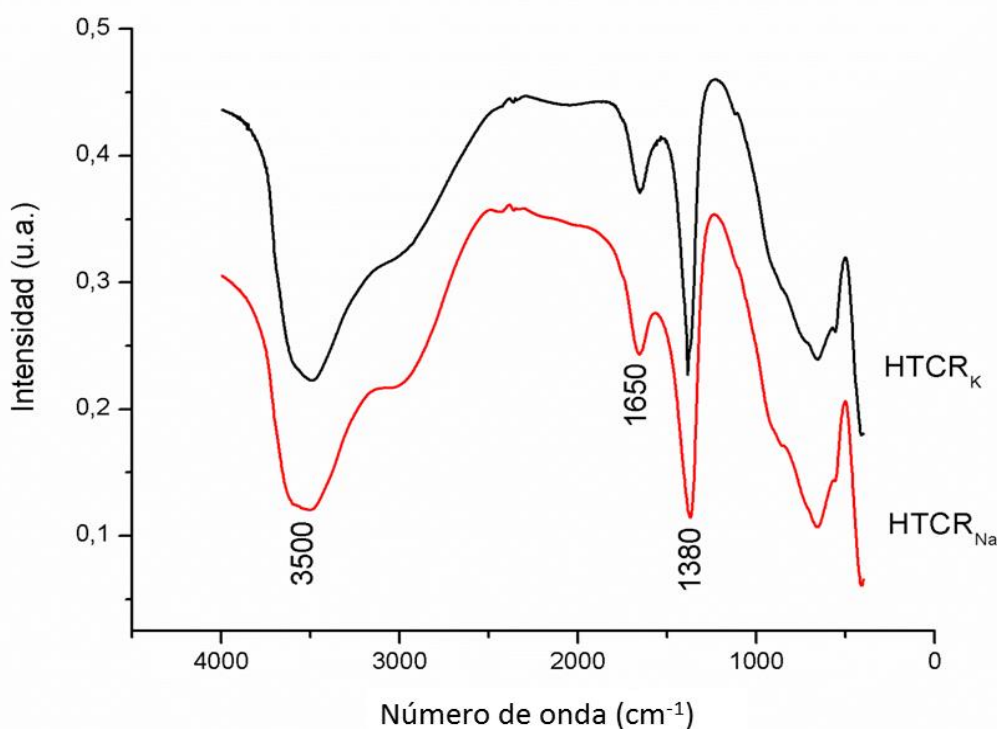


Figura 4.14. Espectros FTIR. Muestras HTCR_{Na} y HTCR_{K} .

4.3.5. Desorción de CO₂ a temperatura programa (TPD-CO₂).

Como se muestra en la Figura 4.15, los perfiles de TPD-CO₂ de los materiales obtenidos muestran un solo pico de desorción amplio entre 350 y 500 °C. Éste representa sitios de alta retención de CO₂, dado que la fuerza de basicidad es proporcional a la temperatura de desorción de las moléculas de CO₂. La posición de los máximos de desorción en los patrones TPD-CO₂ aumenta ligeramente en el orden HTCR_K > HTCR_{Na} y la retención de CO₂, calculada a partir del patrón TPD, aumenta en el orden HTCR_K < HTCR_{Na}. Sin embargo, estos resultados parecen no estar de acuerdo con la actividad catalítica que se registró para estos materiales que se describen en el Capítulo 5. En los materiales similares a la hidrotalcita, los cationes pequeños como el Mg²⁺ pueden ubicarse en los vacíos octaédricos de las capas de hidrotalcita, las moléculas de agua y los aniones que se encuentran entre las capas. Esta localización de pequeños cationes da lugar a un efecto de tamiz molecular que podría modificar la accesibilidad del sitio catalítico. Además, como describe el trabajo de Isopour et al. [13], la inclusión eventual de cationes más grandes, como Na⁺ y K⁺, podría producir una distorsión de la estructura estratificada. Recientemente, otros autores han analizado esta tendencia opuesta en términos de accesibilidad limitada de CO₂ [16].

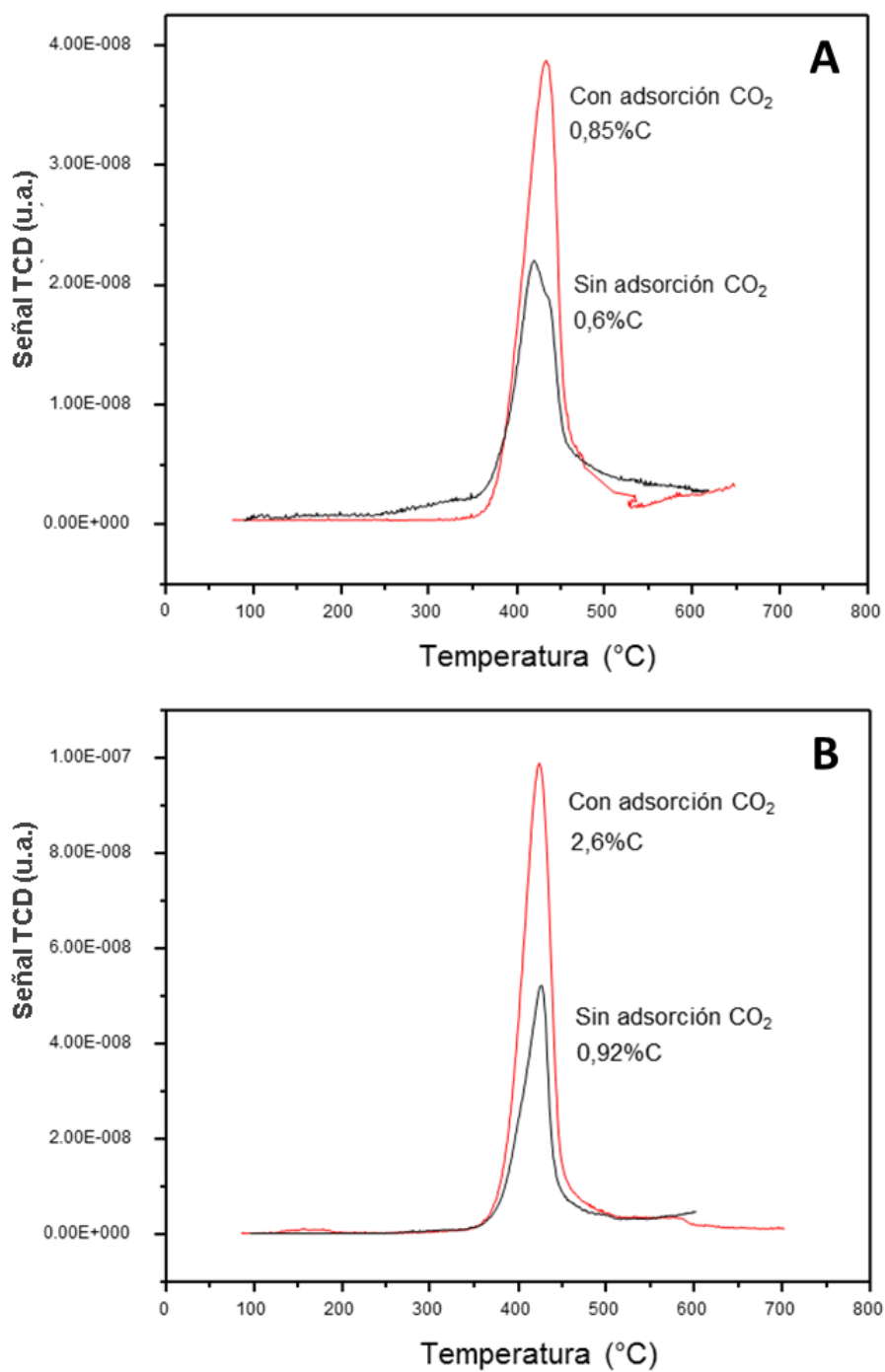


Figura 4.15. TPD CO₂. Muestras HTCR_K (A) y HTCR_{Na} (B).

4.3.6. Fisisorción de nitrógeno.

En la Tabla 4.5 se presenta la superficie BET, el volumen y el tamaño de poro de cada una de las muestras analizadas. En ambos casos las muestras presentan baja superficie BET y lazos de histéresis. La sustitución de los aniones CO_3^{2-} por grupos OH^- durante los procesos de calcinación y rehidratación de las hidrotalcitas lleva a una reorganización de su estructura, generando materiales compactos [16].

Tabla 4.5 Propiedades texturales. Muestras HTCR_{Na} y HTCR_{K}

Muestra	S BET (m²/g)	Vol. poro (cm³/g)	Tamaño de poro (nm)
HTCR_{Na}	5,8	0,032	22,24
HTCR_{K}	6,71	0,019	14,75

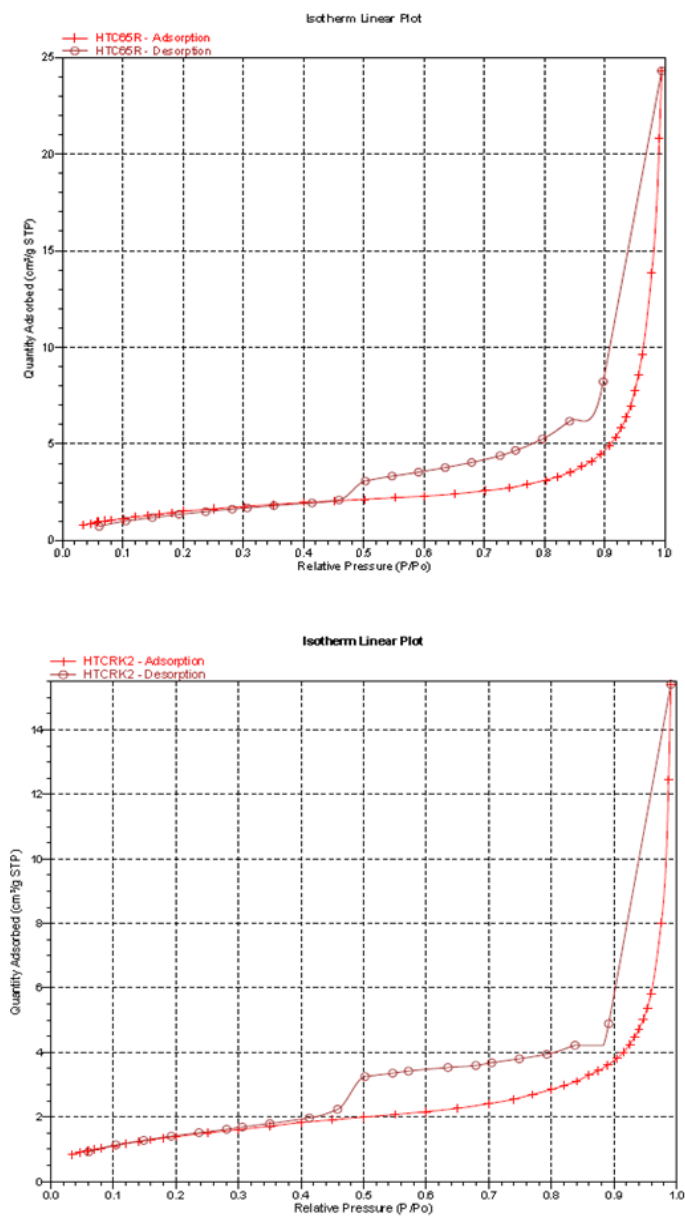


Figura 4.16. Isothermas de adsorción/desorción. Muestras HTC_RK (A) y HTC_RNa (B).

4.4. Hidrotalcitas impregnadas.

4.4.1. Difracción de rayos X.

La Figura 4.17 muestra los difractogramas de los productos de calcinación de los hidróxidos laminares (HTC_K) y el resultado de la impregnación de estas muestras con K_2CO_3 (HTC_I). Para la muestra HTC_I , pueden observarse los picos correspondientes al carbonato de potasio a $2\theta = 12^\circ$, 25° , 32° , 38° y 41° . También se identifican fases segregadas de MgCO_3 [17], KNO_3 y parte de la estructura original de la hidrotalcita, debido a que el proceso de calcinación no destruye por completo su estructura.

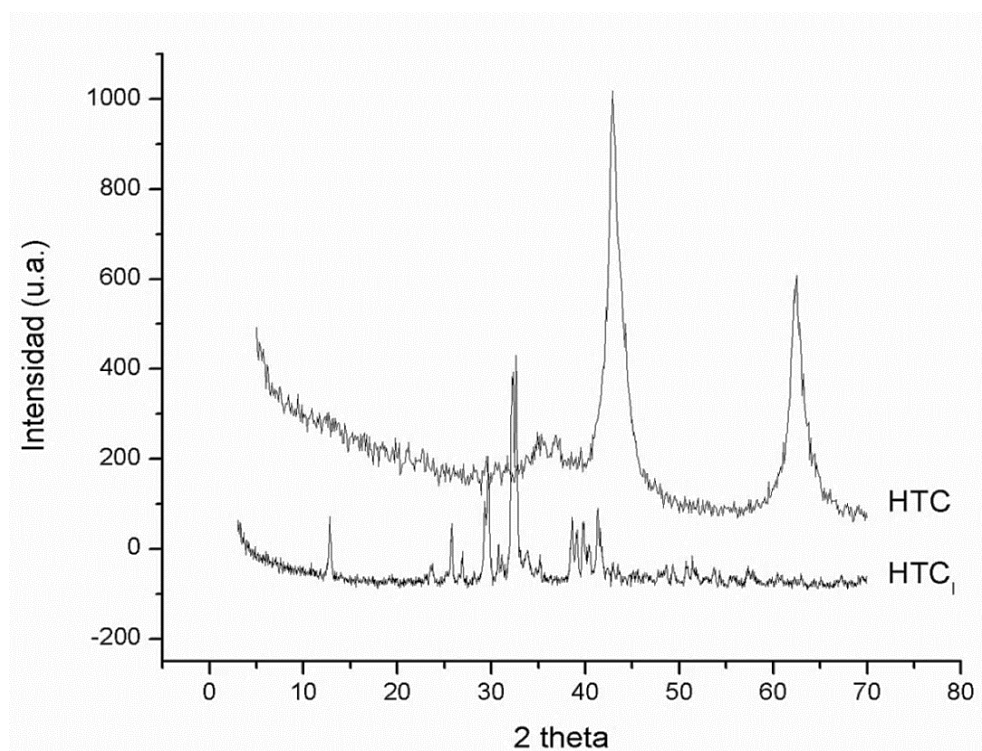


Figura 4.17. Difractogramas de Rayos X. Muestras HTC_K (A) y HTC_I (B).

4.4.2. Composición química.

En la Tabla 4.6 se detalla la composición química de la muestra HTC₁ obtenida por EDAX. En este caso es clara la alta cantidad de potasio presente en la superficie del material causada por la impregnación de K₂CO₃.

Tabla 4.6 Análisis químico obtenido por EDAX. Muestra HTC₁ (%p/p).

Muestra	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃
HTC ₁	11,25	79,31	6,91	2,53

4.4.3. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 4.18 corresponde al material HTC_K luego del proceso de impregnación con K₂CO₃ (muestra HTC₁). A diferencia de la muestra HTC_K (Figura 4.11) en este caso no pueden observarse claramente la dimensión y forma de las partículas obtenidas debido al recubrimiento formado por la sal de potasio y sus productos de calcinación.

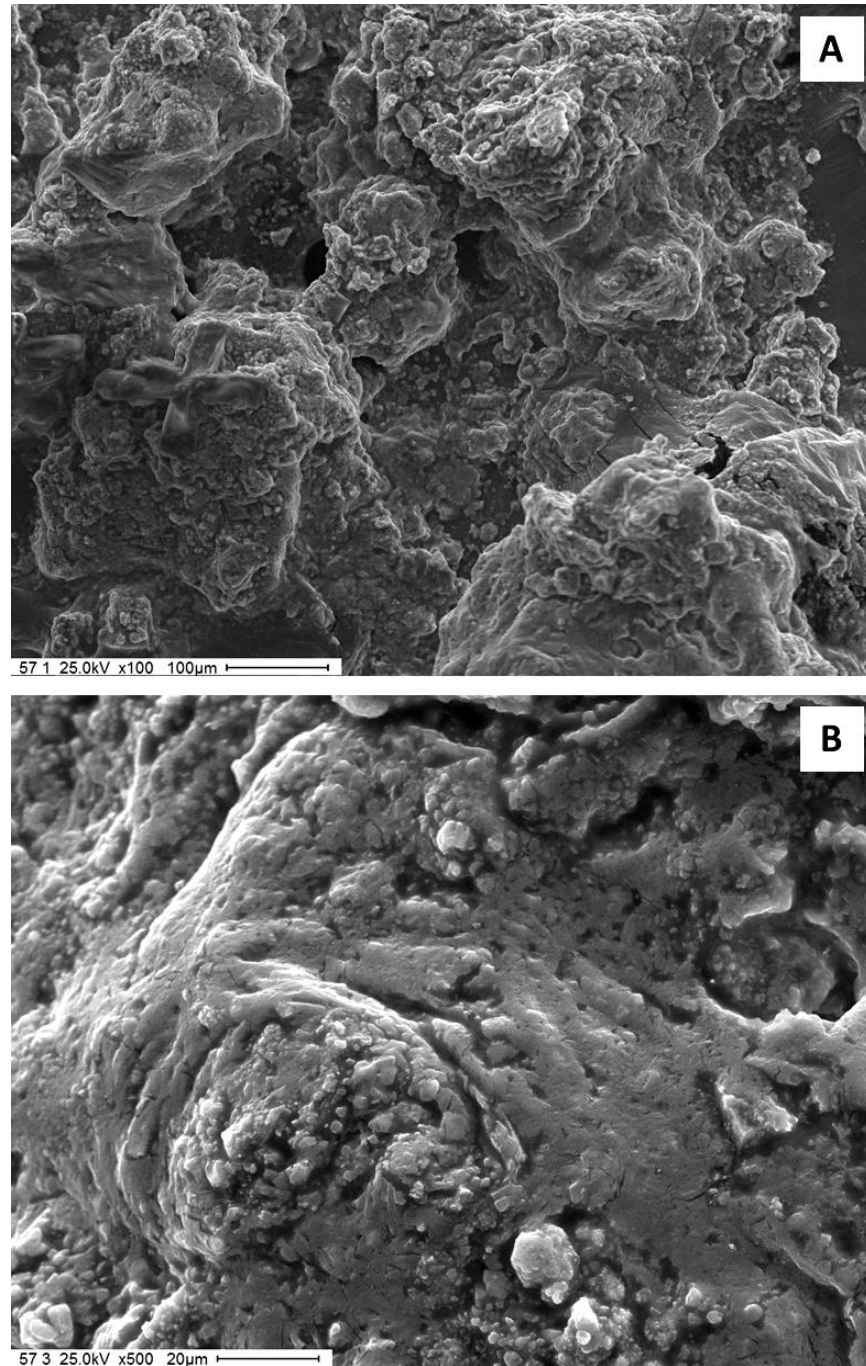


Figura 4.18. Micrografías SEM. Muestra HTC.

4.4.4. Espectroscopía infrarroja.

El espectro FTIR de la muestra HTC_1 (Figura 4.19) presenta similitudes con el espectro de las hidrotalcitas de la Figura 4.14. Se observan vibraciones a 3420 cm^{-1} atribuidas a las moléculas de agua, y la vibración a 1450 y 1380 cm^{-1} se atribuye al estiramiento simétrico y asimétrico del CO_3^{2-} . A 870 y 670 cm^{-1} se obtienen vibraciones que se pueden atribuir a los sitios activos de Al-O [18]. Debido a que el K_2CO_3 presenta propiedades hidrofílicas, propicia la absorción de agua dentro del material, incrementando la intensidad de las vibraciones observadas a 1650 cm^{-1} [19].

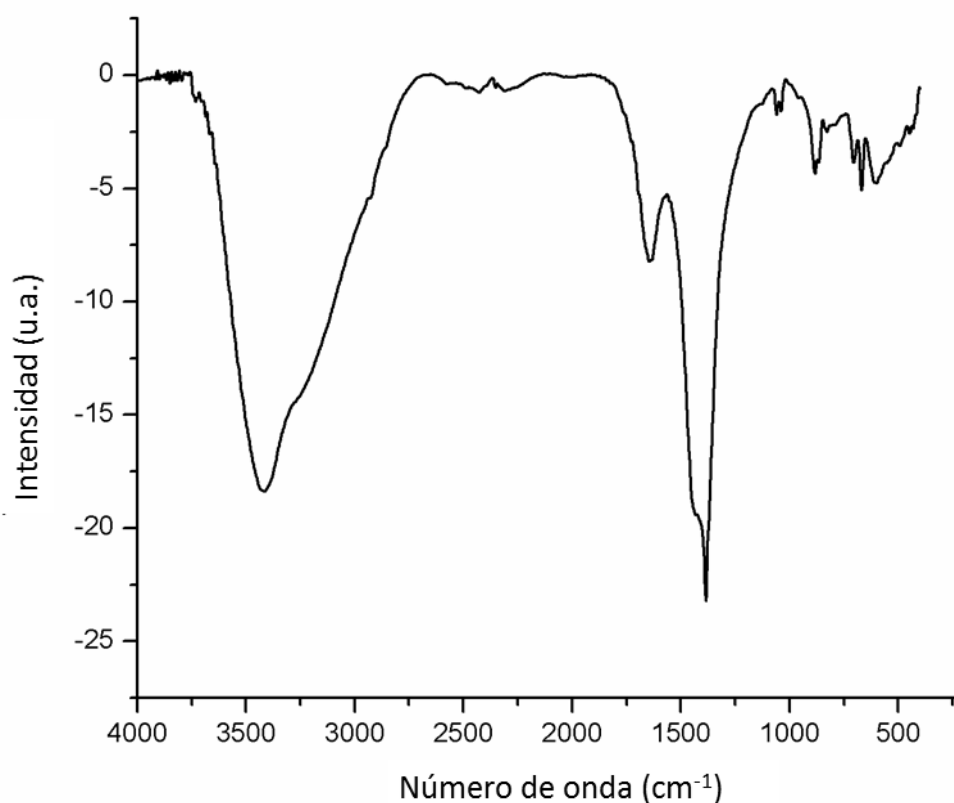


Figura 4.19. Espectro FTIR. Muestra HTC_1 .

4.5. SBA-15.

4.5.1. Difracción de rayos X.

La Figura 4.20 muestra el difractograma del material SBA-15. La Figura 4.20-A corresponde a la región de ángulos grandes. En ella se observa un único pico ancho, correspondiente a la sílice amorfa (SiO_2). [20] En la Figura 4.20-B se observan picos a $2\theta = 1, 1,6$ y $1,9$, asociados a los planos (100), (110) y (200). Estos tres picos corresponden a la estructura hexagonal del material, cuyos parámetros de red son $d = 8,9$ nm para el plano (100), y $5,25$ nm para el plano (110) y $4,5$ nm para el plano (200) [20-22].

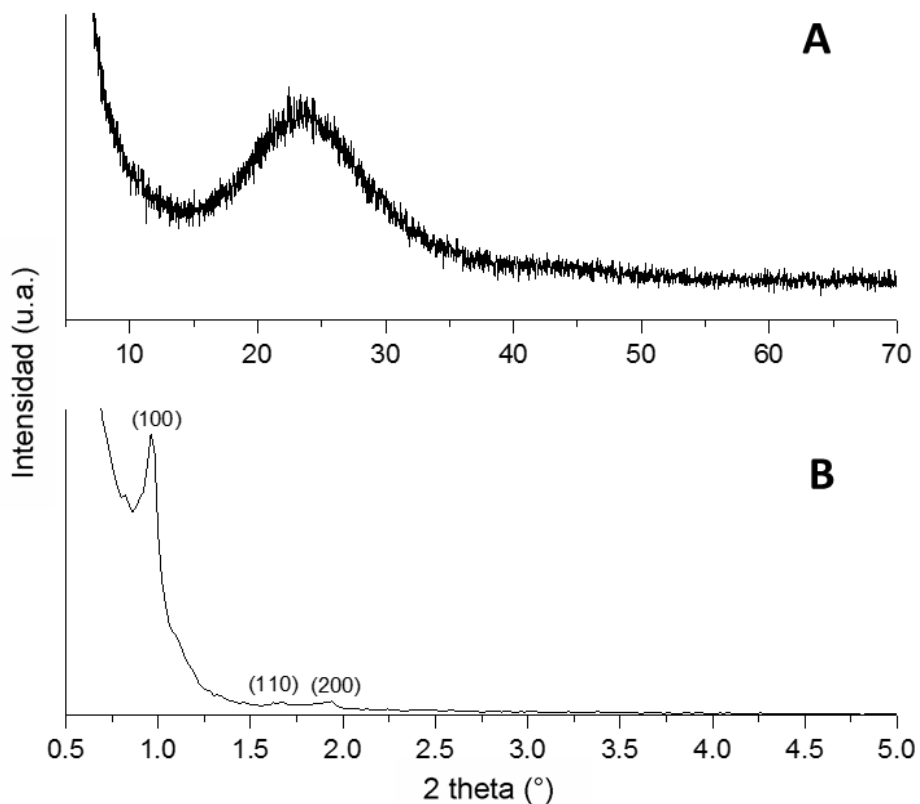


Figura 4.20. Difractograma de Rayos X para ángulos grandes (A) y ángulos pequeños (B). Muestra SBA-15.

4.5.2. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 4.21 muestra las imágenes SEM del material SBA-15. En concordancia con la literatura [23], pueden observarse partículas cilíndricas en cadena, que se agrupan en forma de espigas. Sus dimensiones son relativamente uniformes, con diámetros de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ y longitudes entre $16\text{--}18\ \mu\text{m}$.

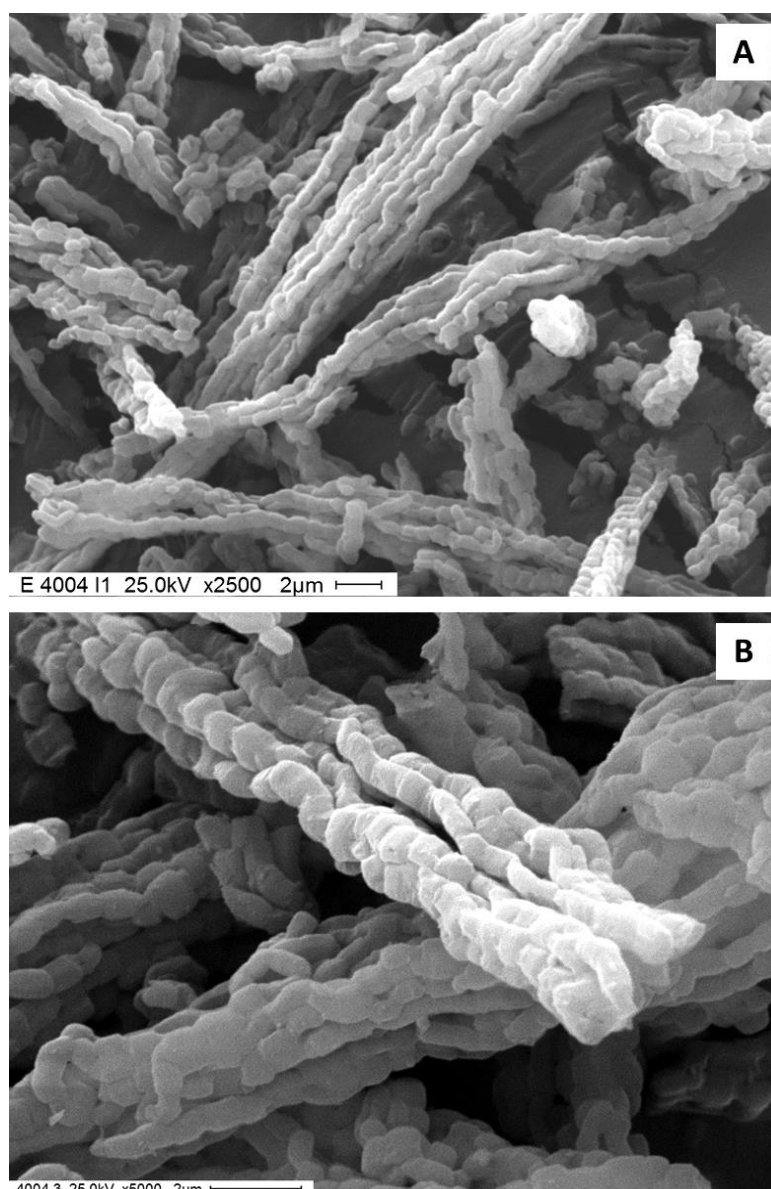


Figura 4.21. Micrografía SEM. Muestra SBA-15.

4.5.3. Espectroscopía infrarroja.

La Figura 4.22 corresponde al espectro FTIR de la muestra SBA-15. Todas las bandas presentes concuerdan con la estructura de una sílice mesoporosa SBA-15. Las vibraciones observadas a 3450 cm^{-1} corresponden a los OH^- alojados en la superficie del material. La banda a 1640 cm^{-1} es determinada por las vibraciones del agua absorbida en el material [24]. Se observan vibraciones a 1100 cm^{-1} y 470 cm^{-1} que se asocian a los enlaces O-Si-O y Si-O. [25] La banda a 970 cm^{-1} corresponde a los grupos silanoles no condensados Si-O-H [26].

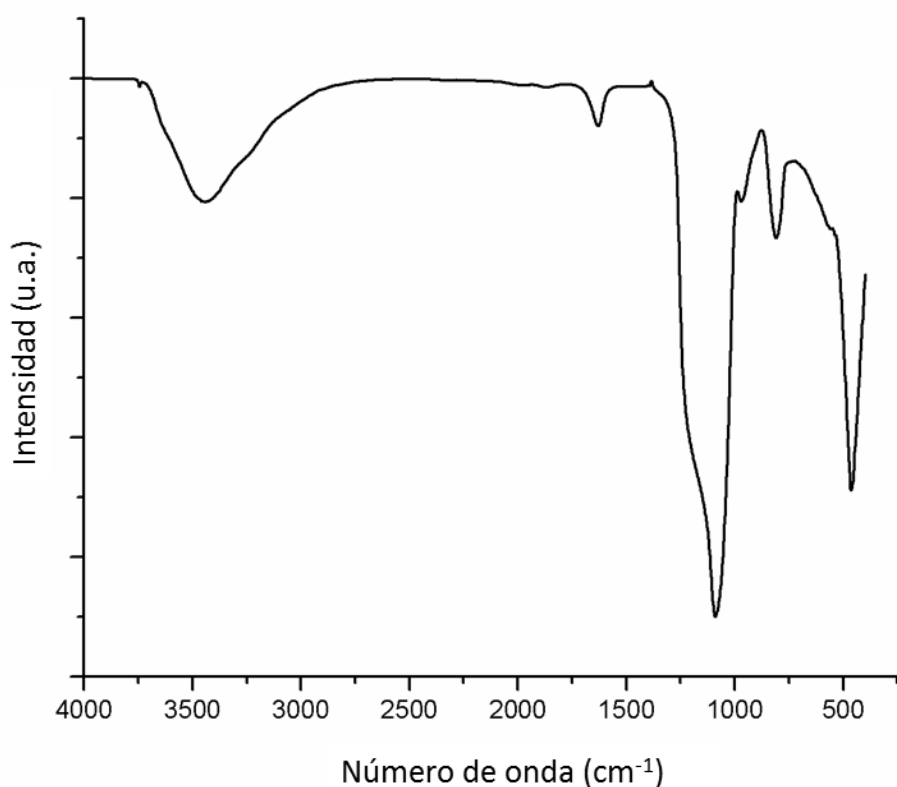


Figura 4.22. Espectro FTIR. Muestra SBA-15.

4.5.4. Fisisorción de nitrógeno.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del diámetro de poro del material SBA-15 se muestran en la Tabla 4.7 y la Figura 4.23.

El material presenta una alta superficie específica ($692 \text{ m}^2/\text{g}$) y una isoterma de adsorción Tipo IV de acuerdo a IUPAC, que se caracteriza por la presencia de un lazo de histéresis H1 [27]. Este comportamiento se asocia a la condensación capilar que ocurre en los canales de poro cilíndrico bien definido del material mesoporosos SBA-15 [20].

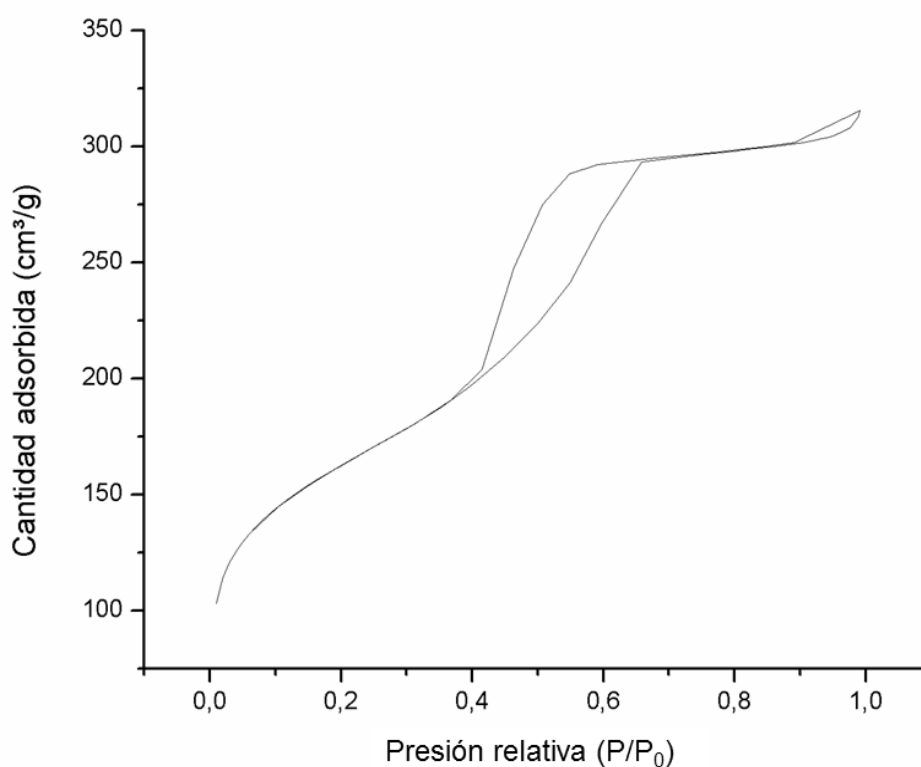


Figura 4.23. Isotherma de adsorción/desorción. Muestra SBA-15.

Tabla 4.7. Propiedades texturales. Muestra SBA-15.

Muestra	S BET (m ² /g)	Vol. poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
SBA-15	692	0,96	5,3

4.6. SBA-15 impregnada con K₂CO₃.

4.6.1. Difracción de rayos X.

La Figura 4.24 presenta los difractogramas de la sílice SBA-15 impregnada con K₂CO₃ (muestra SBA-15_i), para ángulos grandes 4.24-A y pequeños 4.24-B. A diferencia de los resultados obtenidos para el material SBA-15, no se logra observar los picos asociados a los planos (100), (110) y (200). Esto se debe a dos razones, a que la basicidad del K₂CO₃ destruye parcialmente las paredes de la SBA-15 y al K₂CO₃ que se deposita en el interior de los poros de la SBA-15 [28]. Para ángulos grandes (4.24-A) se observa un pico muy ancho que corresponde a la sílice amorfa [20]. Asimismo, se observan los picos correspondientes al K₂CO₃, lo que comprueba que éste se depositó dentro de los poros de la SBA-15 y también se encuentra disperso en la superficie.

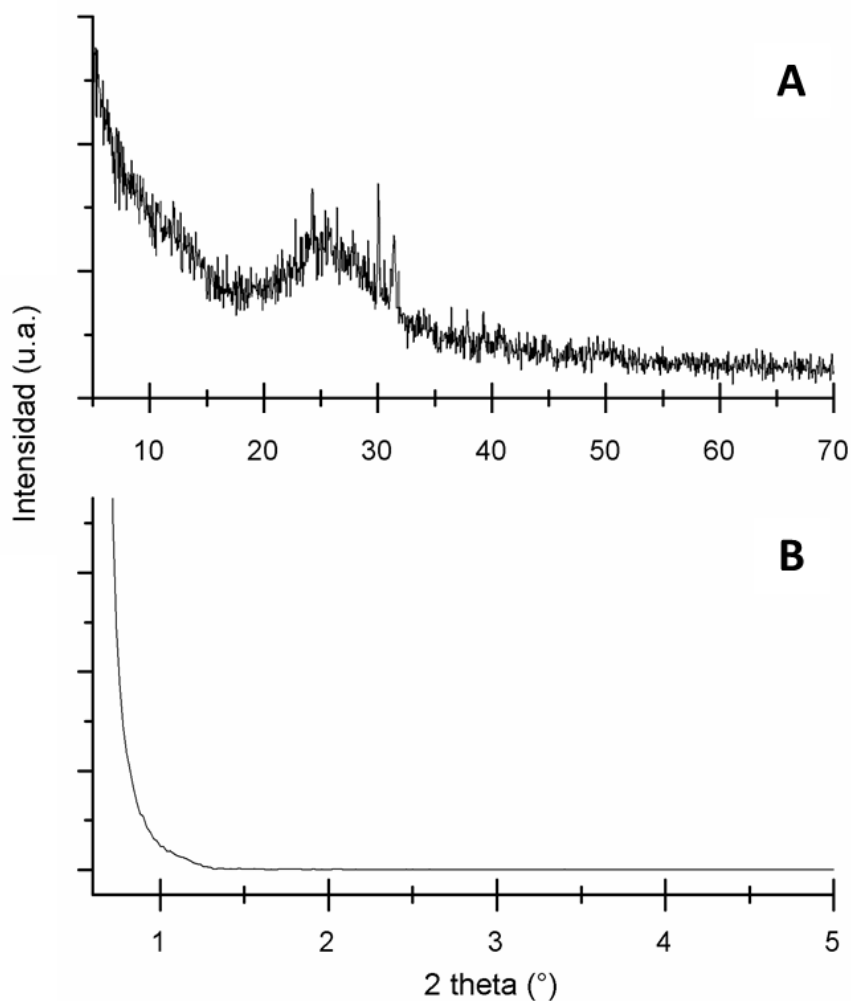


Figura 4.24. Difractogramas de Rayos X. Muestra SBA-15.

4.6.2. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 4.25 muestra las imágenes SEM del material SBA-15. Puede observarse un material con características similares a la muestra SBA-15, aunque logra distinguirse que la superficie está recubierta por un material amorfo (K_2CO_3).

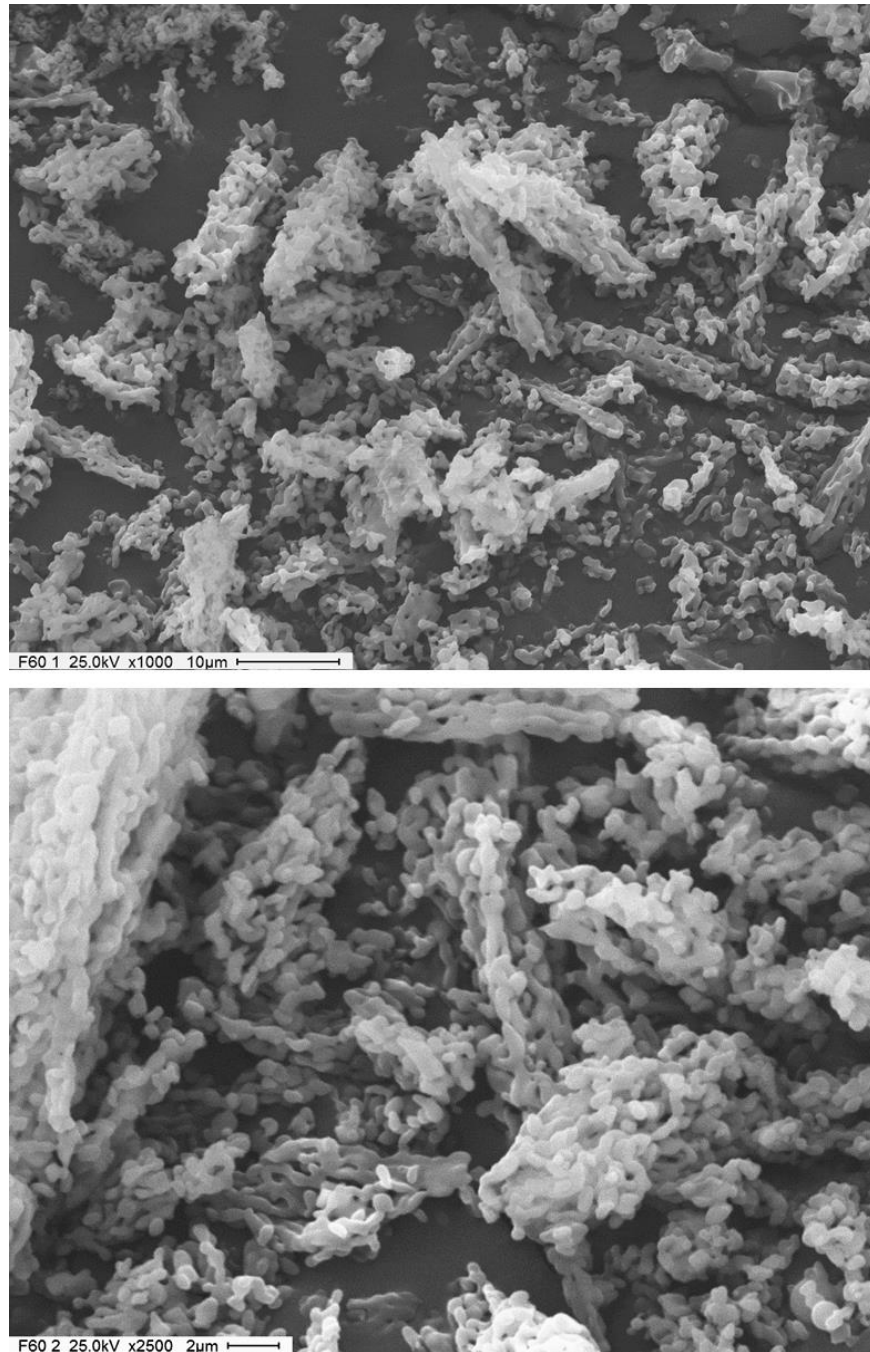


Figura 4.25. Micrografías SEM. Muestra SBA-15_j.

4.6.3. Espectroscopia infrarroja.

En el espectro FTIR del material SBA-15₁ (Figura 4.26) se observan vibraciones a 1100 cm⁻¹ y 470 cm⁻¹ que se asocia a los enlaces O-Si-O y Si-O [25]. Al igual que para la SBA-15 pura, las vibraciones observadas a 3450 cm⁻¹ corresponden a los OH⁻ alojados en la superficie del material, y la banda a 1640 cm⁻¹ es producida por las vibraciones del agua absorbida en el material [24]. La pérdida de la vibración a 970 cm⁻¹ (presente en la muestra SBA-15) está asociada a la adición de K₂CO₃.

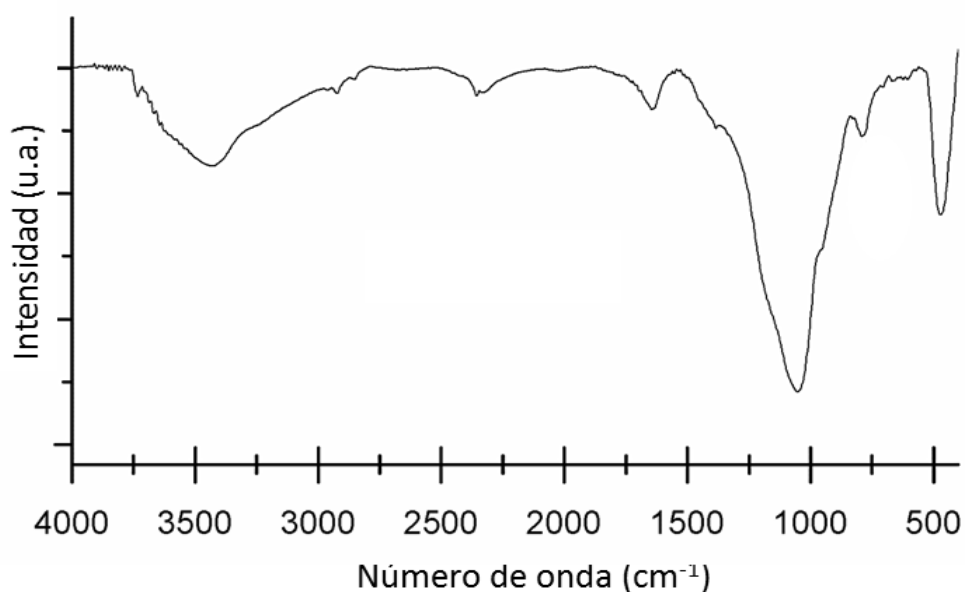


Figura 4.26. Espectro FTIR. Muestras SBA-15₁.

4.7. Compósito SBA-15/Hidrotalcita.

4.7.1. Difracción de rayos X.

La Figura 4.27 presenta los difractogramas de los compósitos basados en SBA-15 e hidrotalcitas (SHC), para ángulos grandes 4.27-A y pequeños 4.27-B. En la Figura 4.27-B se observa el pico de difracción característico de la SBA-15, asociado al plano (100), demostrando que el proceso de síntesis de la hidrotalcita sobre la SBA-15 no modifica la estructura inicial del material mesoporoso. Para ángulos grandes solo se presenta un pico ancho entre 15 y 30 de 2θ , análogo al observado para el material SBA-15 puro (Figura 4.20). Esto puede deberse a que la hidrotalcita se encuentre dispersa en la superficie de la SBA-15 [20].

En la Figura 4.28 se presentan los difractogramas del compósito luego de la impregnación con K_2CO_3 (SHC_I) para ángulos grandes 4.28-A y pequeños 4.28-B. A bajos ángulos, no se detectan los picos principales de la SBA-15, sin embargo, ampliando la escala, es posible identificar los picos de los planos (100), (110) y (200), correspondientes a la estructura hexagonal de la SBA-15 [20-22]. Esta disminución de la intensidad puede ser ocasionada por la presencia de K_2CO_3 , cuya basicidad reduce la estabilidad de las paredes de los poros de la SBA-15 y, por otro lado, por el K_2CO_3 depositado en el interior de los poros [28]. A ángulos grandes, se observan los picos característicos del K_2CO_3 . También se logra identificar una fase de SiO_2 y silicato de potasio, formado a la temperatura de calcinación utilizada [19]. Además, se logran identificar fases de KNO_3 y K_6MgO_4 que son producto de la calcinación del material y la interacción con el K_2CO_3 .

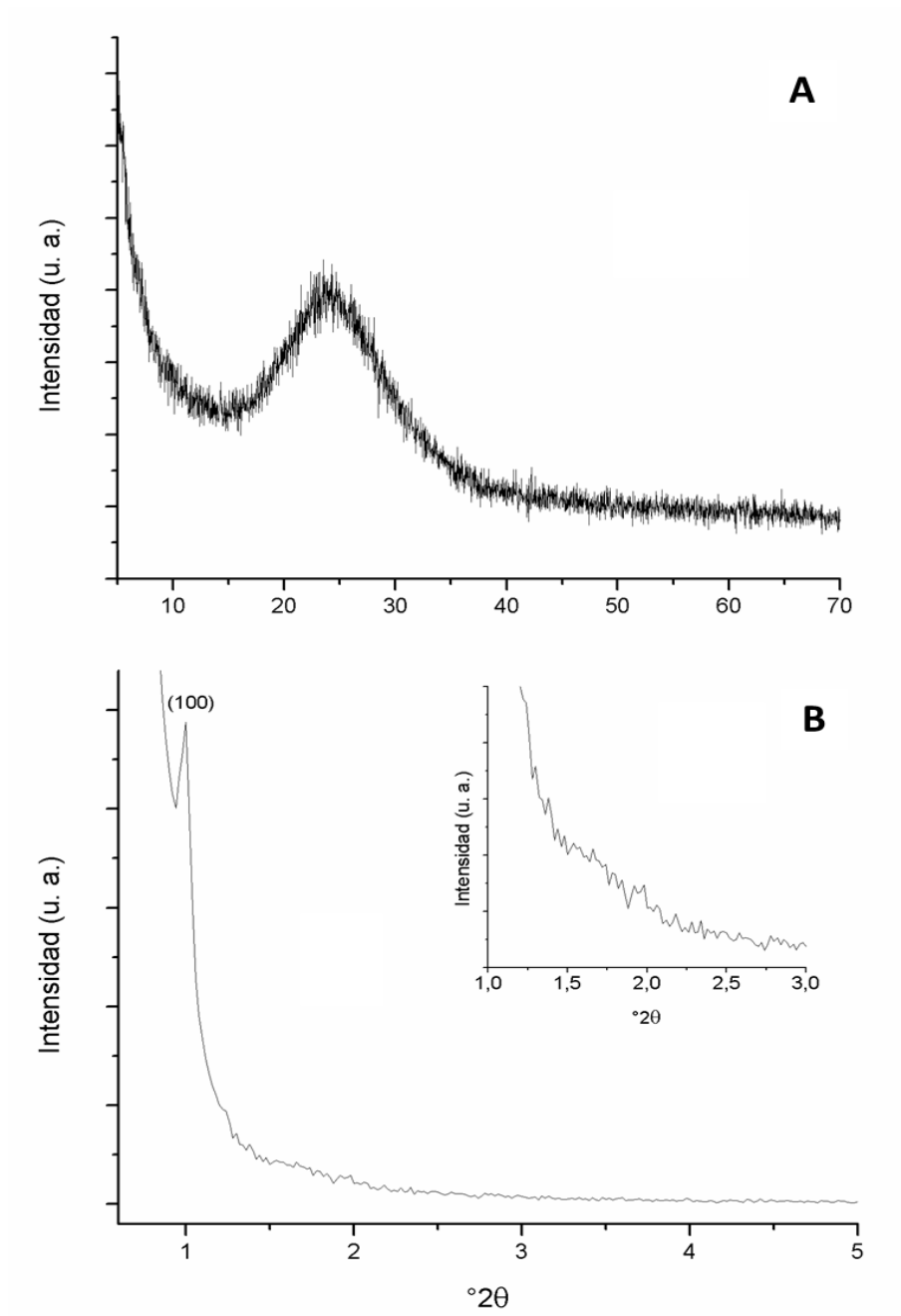


Figura 4.27. Difractogramas de Rayos X. Muestra SHC.

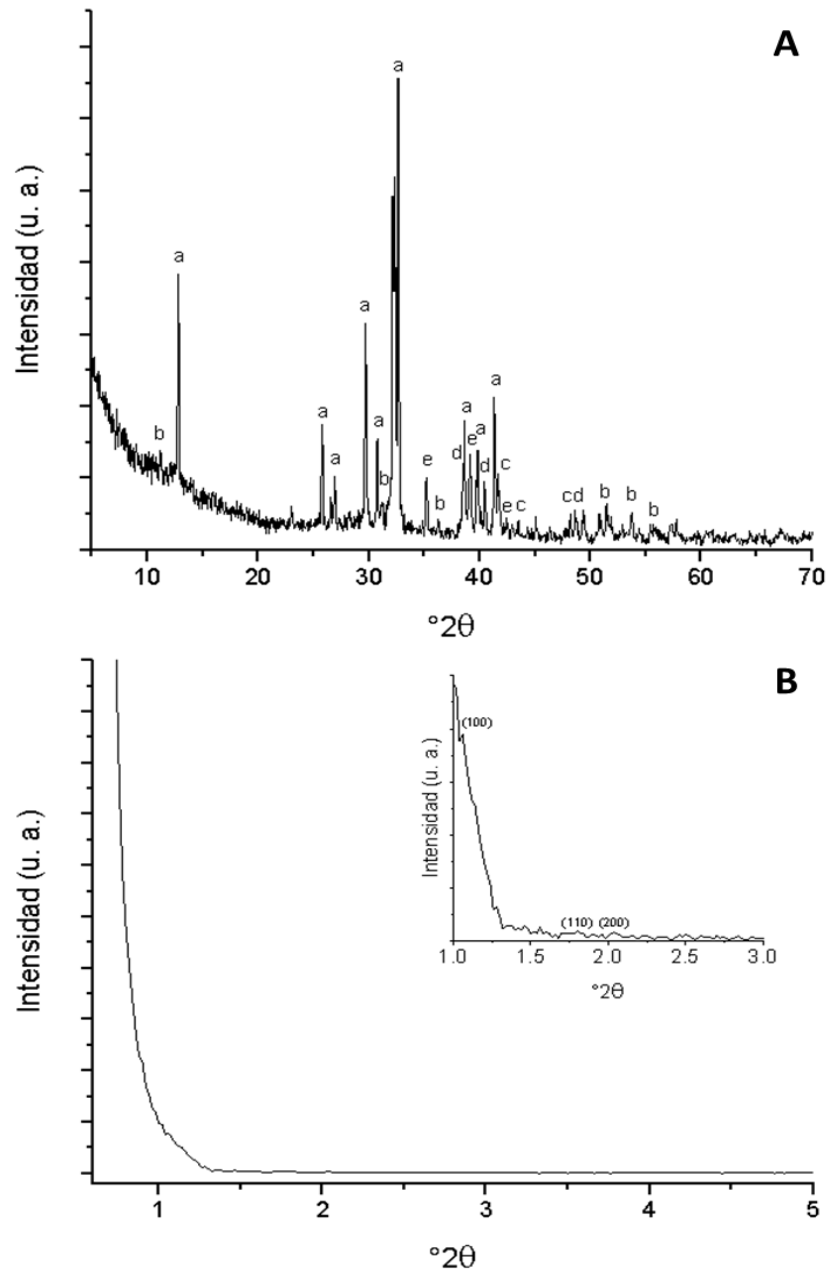


Figura 4.28. Difractogramas de Rayos X. Muestra SHC₁.

4.7.2. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 4.29 muestra las imágenes SEM del compuesto SHC. Se observa una alta dispersión de partículas sin cambios en la morfología típica de la SBA-15 (Figura 4.21). No se identifican partículas de hidrotalcitas en el compuesto, lo que indicaría que estas partículas están bien dispersas en la matriz del SBA-15 o son muy pequeñas [25].

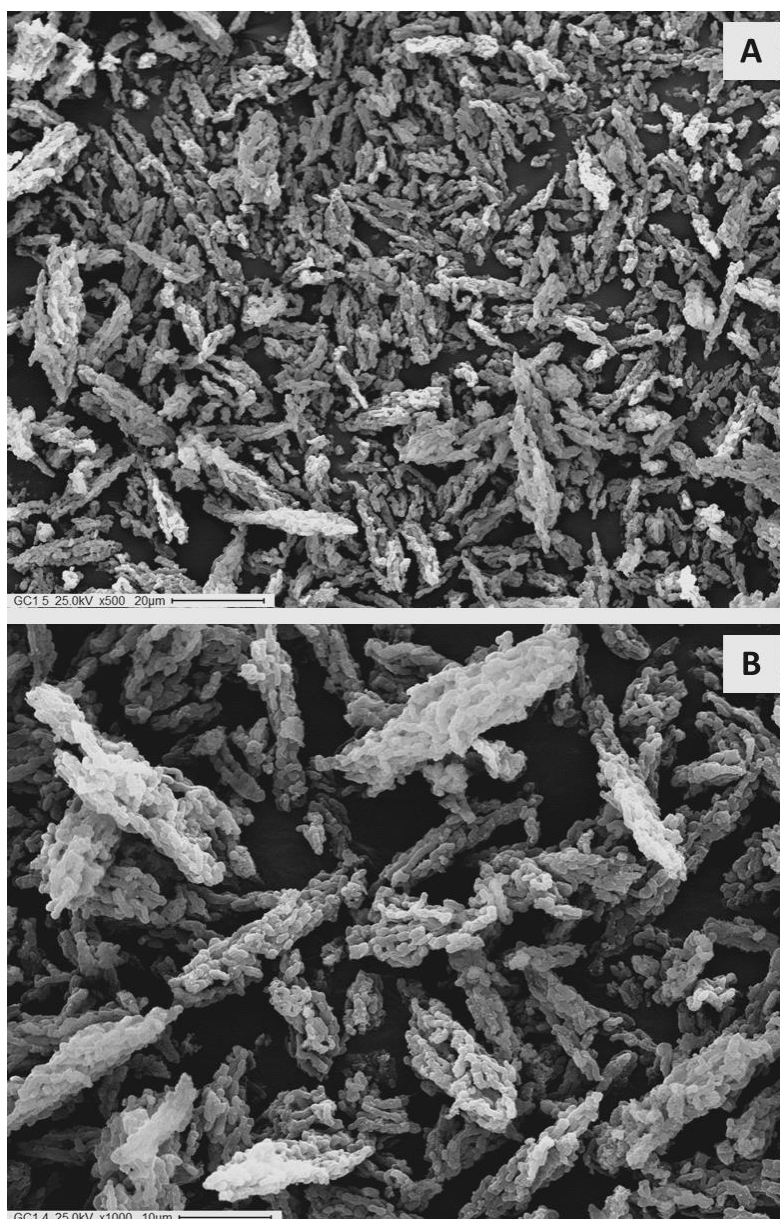


Figura 4.29. Micrografías SEM. Muestra SHC.

En la Figura 4.30 pueden verse las micrografías SEM de la muestra SHC_i. En este caso no se logran distinguir las partículas de la muestra original (SHC) debido al recubrimiento formado por la sal de potasio y sus productos de calcinación.

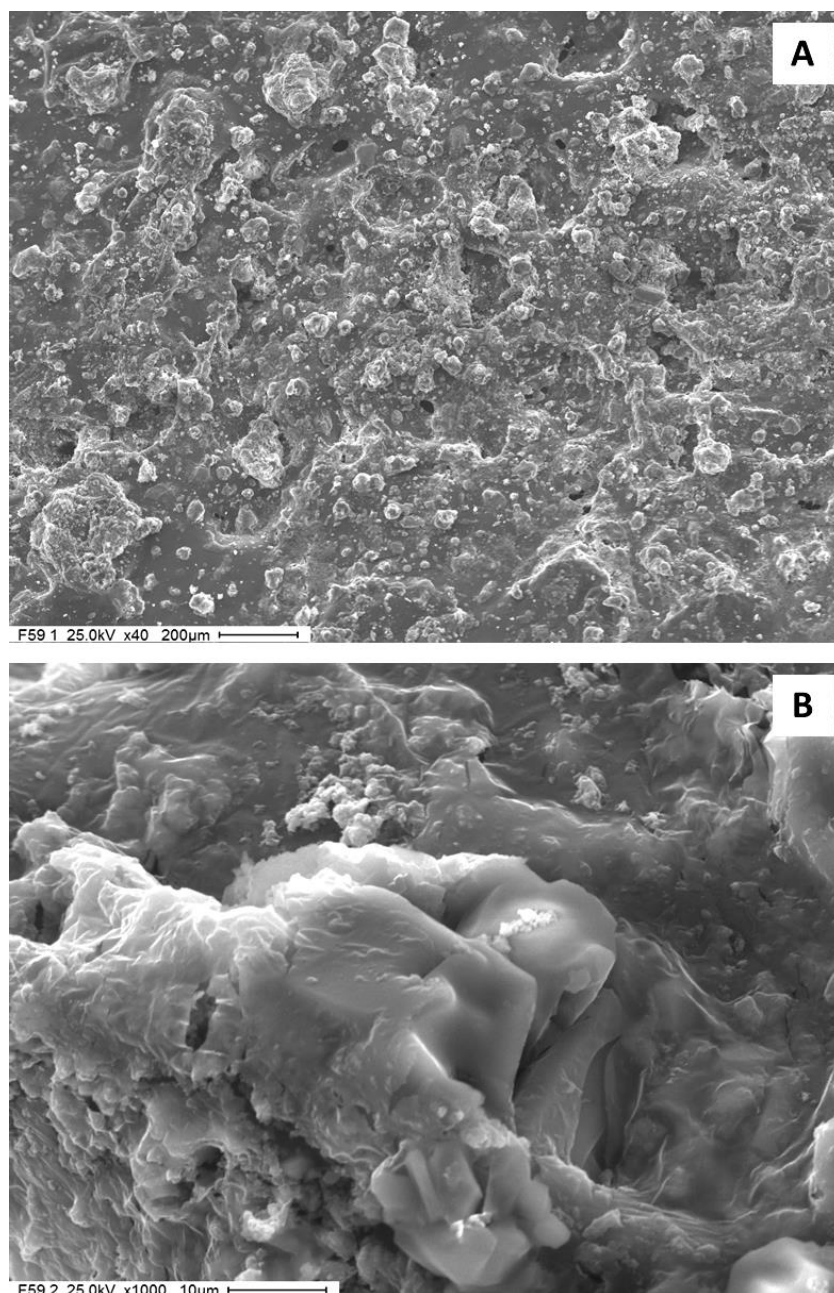


Figura 4.30. Micrografías SEM. Muestras SHC_i.

4.7.3. Espectroscopia infrarroja.

En la Figura 4.31 pueden observarse los espectros FTIR de las muestras SHC (A) y SHC_i (B).

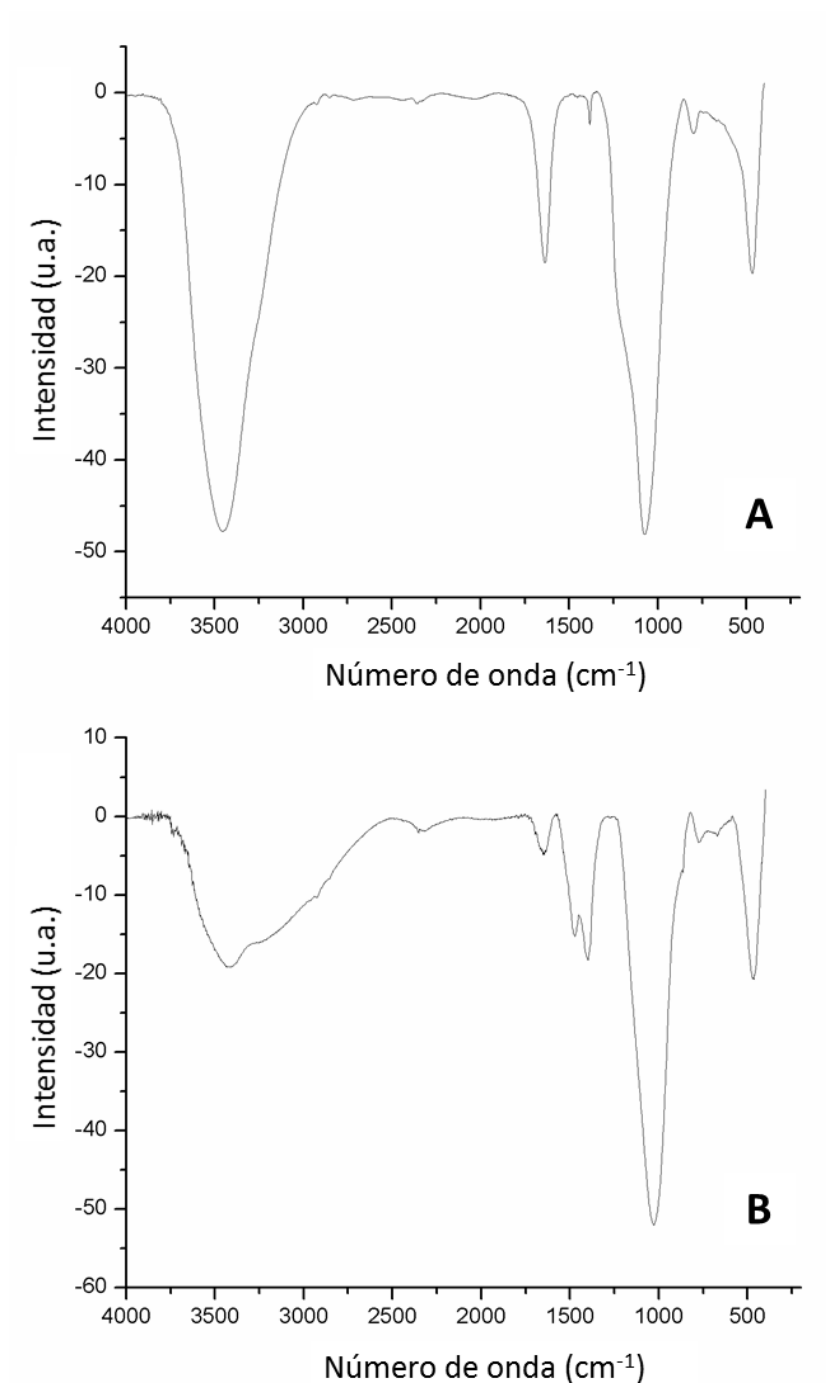


Figura 4.31. Espectro FTIR. Muestras SHC (A) y SHC_i (B).

Ambas muestras presentan vibraciones en 1050 cm^{-1} que corresponden a grupos CO_3^{2-} . Para la muestra SHCI, también se evidencian vibraciones a 1470 , 1410 cm^{-1} , asociadas a los mismos grupos CO_3^{2-} . También coinciden para los dos materiales las vibraciones a 3420 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} , atribuidas a las moléculas de agua dentro del material; y un pico a 470 cm^{-1} que corresponde al enlace Si-O [19, 25]. Las vibraciones observadas a 1660 cm^{-1} se atribuyen al agua contenida en el material.

4.7.4. Fisisorción de nitrógeno.

La Tabla 4.8 muestra las propiedades texturales de los materiales SHC y SHC_I. El compuesto SBA-15/hidrotalcita (SHC) presenta una superficie específica de $379\text{ m}^2/\text{g}$, sensiblemente menor que la de la SBA-15 pura ($692\text{ m}^2/\text{g}$, Tabla 4.7). Esto puede deberse a la deposición de las hidrotalcitas dentro de los canales de la sílice mesoporosa ordenada [29]. Adicionalmente, la impregnación con la sal de potasio disminuye las propiedades texturales en el material SHC_I.

Tabla 4.8. Propiedades texturales. Muestras SHC y SHC_I.

Muestra	S BET (m^2/g)	Vol. poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
SHC	379	0,58	4,6
SHCI	273	0,33	3,9

4.8. Carbonato y óxidos de magnesio porosos.

4.8.1. Difracción de rayos X.

La Figura 4.32 muestra los patrones de difracción de rayos X de los sólidos sintetizados mediante la técnica descrita en el Capítulo 3 [30-32]. La presencia de los picos en 43° y $62,3^\circ$ corresponden a óxido de magnesio residual sin reaccionar, por lo cual el carbonato de Mg se encuentra en estado amorfo. Los picos observados en el patrón DRX de CM después de la calcinación (CMC) confirman la presencia de la fase cúbica de MgO según PDF 78-0430.

A su vez, CMI muestra picos a $37,0^\circ$, $43,0^\circ$, $62,3^\circ$, $74,8^\circ$ y $78,7^\circ$ debido a la presencia de MgO. Puede observarse en este caso la presencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, KOH, y K_2CO_3 . La formación del K_2CO_3 mencionado se debe a la interacción entre KOH y MgO. De acuerdo a resultados obtenidos por otros autores para sistemas similares, en este caso puede suponerse que el agregado de K genera una interacción entre el K^{+1} y el Mg presente en el MgO que resulta en un debilitamiento del enlace Mg-O, facilitando la migración de especies de O_2 que pueden reaccionar con el CO_2 del aire en el proceso de calcinación dando lugar a la formación de K_2CO_3 [33-35].

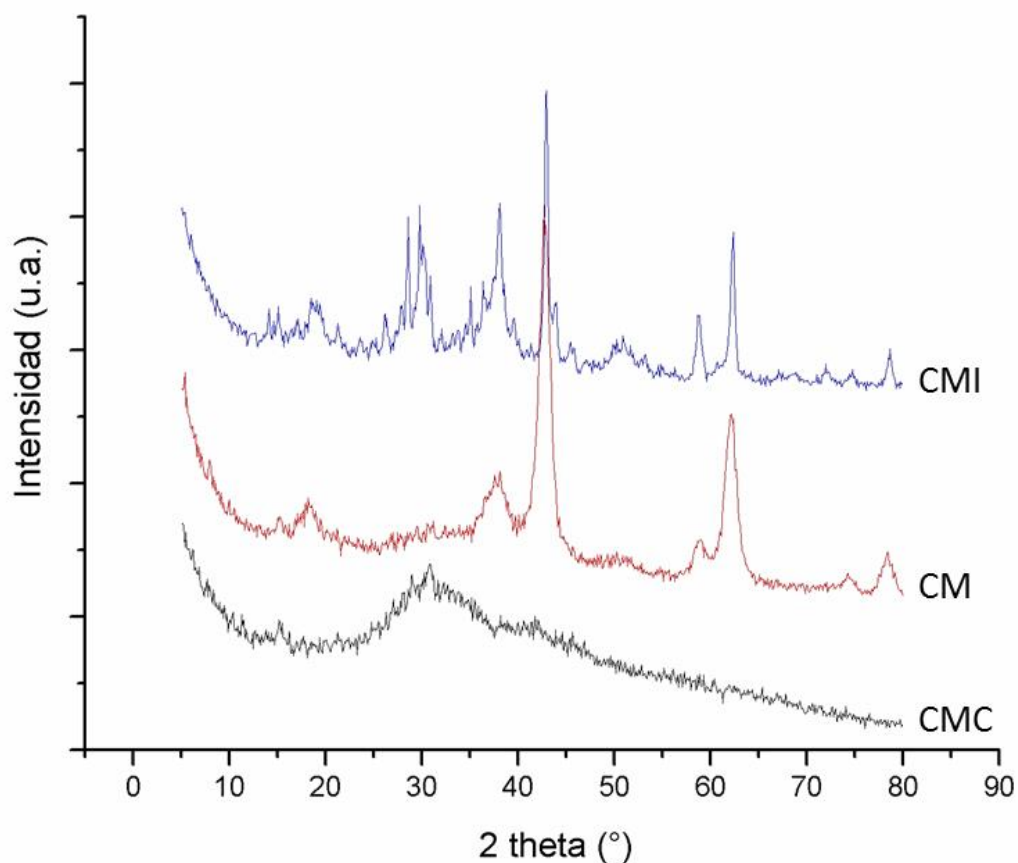


Figura 4.32. Diffractogramas Rayos X. Muestras CM, CMC y CMI.

4.8.2. Microscopía electrónica de barrido.

En las Figuras 4.33 y 4.34 pueden verse las micrografías SEM de las muestras CM y CMC. En ambos casos pueden observarse partículas en forma de escamas, de forma irregular, con una distribución estrecha de tamaño de partícula. Para la muestra CMI (Figura 4.35), aún pueden distinguirse estas partículas, a pesar de la presencia de un material amorfo sobre ellas.

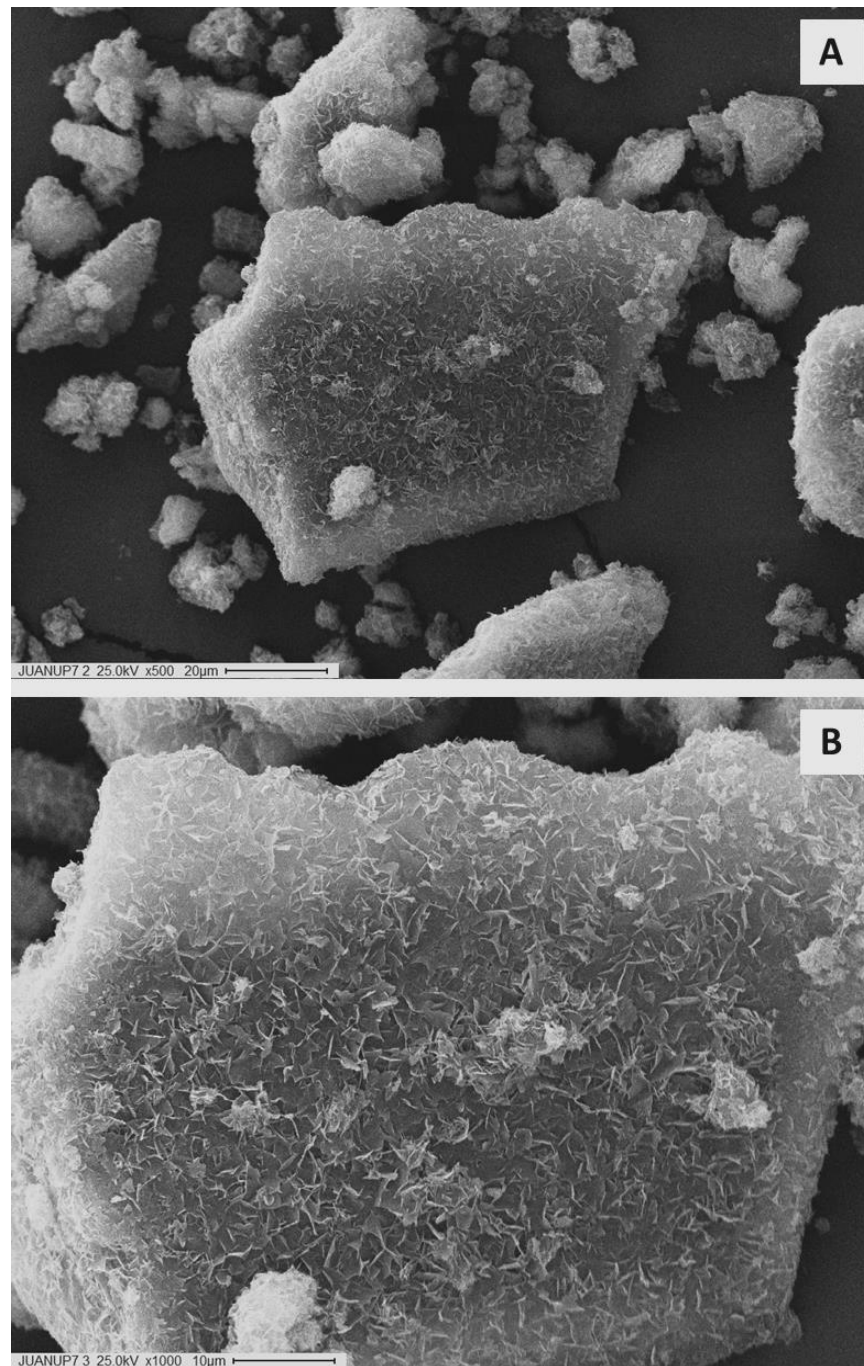


Figura 4.33. Micrografías SEM. Muestra CM.

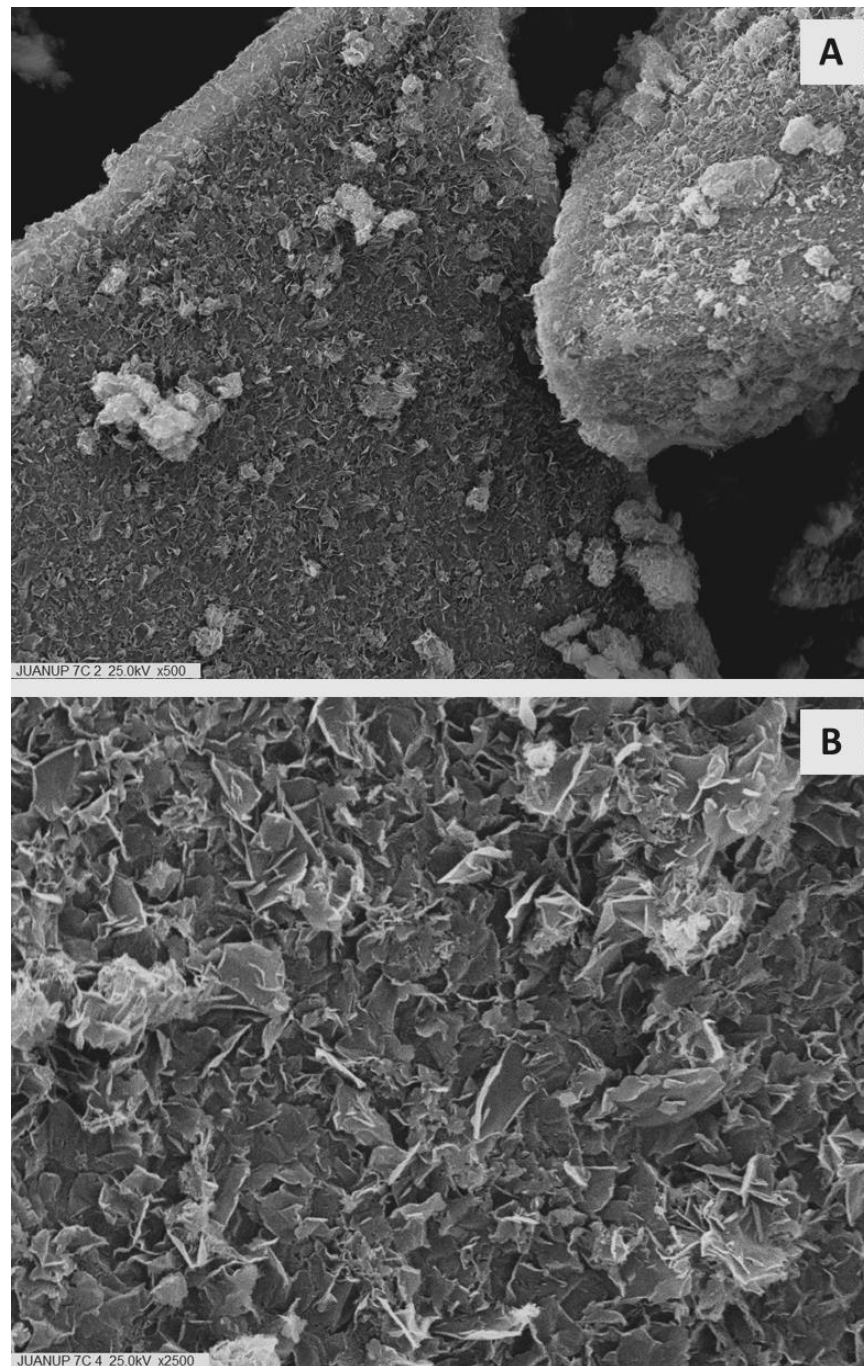


Figura 4.34. Micrografías SEM. Muestra CMC.

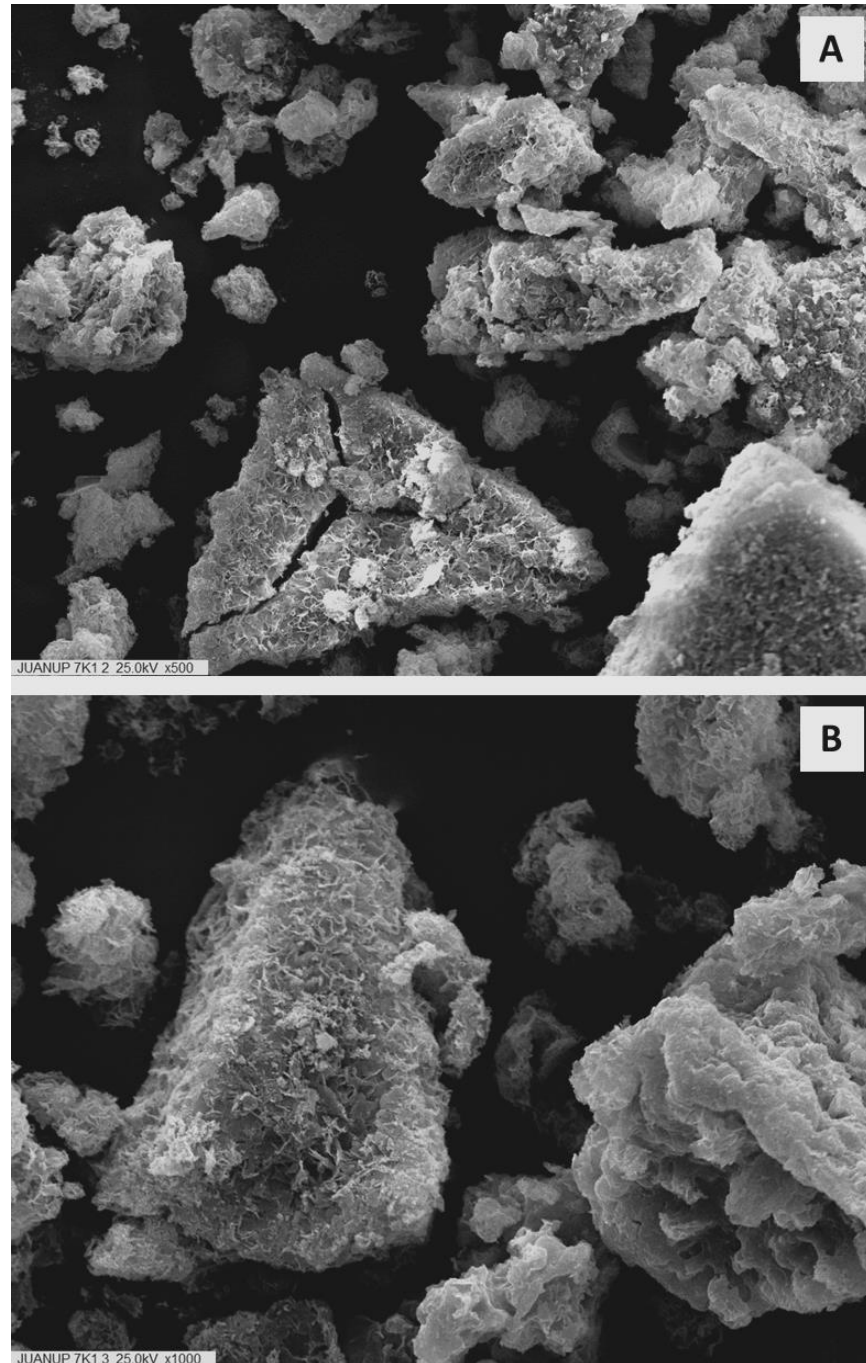


Figura 4.35. Micrografías SEM. Muestra CMI.

4.8.3. Composición química.

En la Tabla 4.9 se detalla la composición química de las muestras CM, CMC y CMI obtenida por EDAX. Como es de esperar, CM y CMC arrojan resultados de MgO casi puro, observándose trazas de Ca^{2+} en ambas muestras que podrían ser debidas a alguna mínima contaminación. La composición química de CMI también es la esperada debido a la mezcla inicial utilizada.

Tabla 4.9 Análisis químico obtenido por EDAX (%p/p). Muestras CM, CMC y CMI.

Muestra	MgO	CaO	K ₂ O
CM	99,74	0,26	0
CMC	99,11	0,89	0
CMI	58,23	0	41,77

4.8.4. Espectroscopia infrarroja.

La Figura 4.36 muestra los espectros FTIR de los sólidos sintetizados. En todas las muestras, la banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento del H_2O adsorbida.

En el espectro correspondiente a la muestra CM pueden observarse bandas a 850 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} correspondientes a los grupos carbonatos [36].

En el sólido CMC, aparecen las bandas correspondientes a la vibración de estiramiento del OH unido al Mg a 3770 cm^{-1} y la vibración de flexión a 1460 cm^{-1} . Por otro lado, las vibraciones de flexión y estiramiento del OH unidas a la superficie del MgO aparecen a 3600 , 3200 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , respectivamente

[37]. La banda de absorción a 850 cm^{-1} se asigna a una serie de transiciones que implican Mg-O-Mg [38].

En los espectros IR obtenidos para CMI, se observa la presencia de carbonatos de tipo puente y unidentado ($1020\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$). La interacción entre el metal alcalino y los complejos que forma con los oxígenos superficiales adsorbidos se refleja por la presencia de una banda en los intervalos $400\text{ - }800\text{ cm}^{-1}$ y $1100\text{ - }1200\text{ cm}^{-1}$.

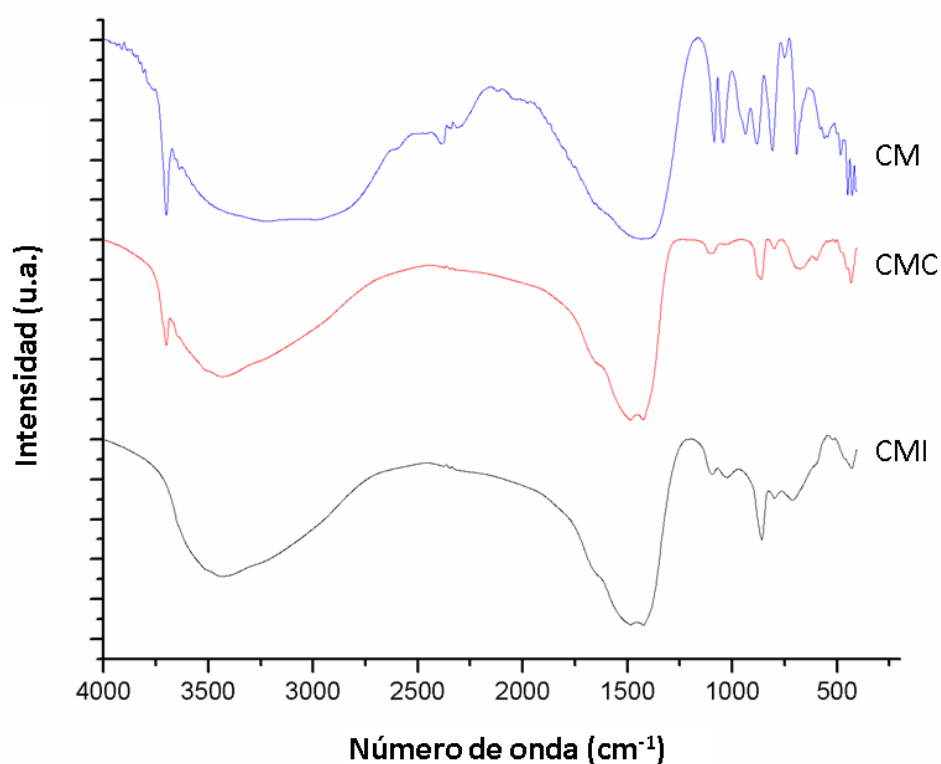


Figura 4.36 Espectros FTIR. Muestras CM, CMC y CMI.

4.8.5. Fisisorción de nitrógeno.

En la tabla 4.10 se presenta la superficie BET y el volumen de poro de cada una de las muestras analizadas. Como puede observarse, los tratamientos

térmicos reducen drásticamente la porosidad del material, y en consecuencia su superficie específica.

Tabla 4.10. Propiedades texturales. Muestras CM, CMC y CMI.

Muestra	S BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
CM	464	0,54
CMC	49	0,41
CMI	15	0,086

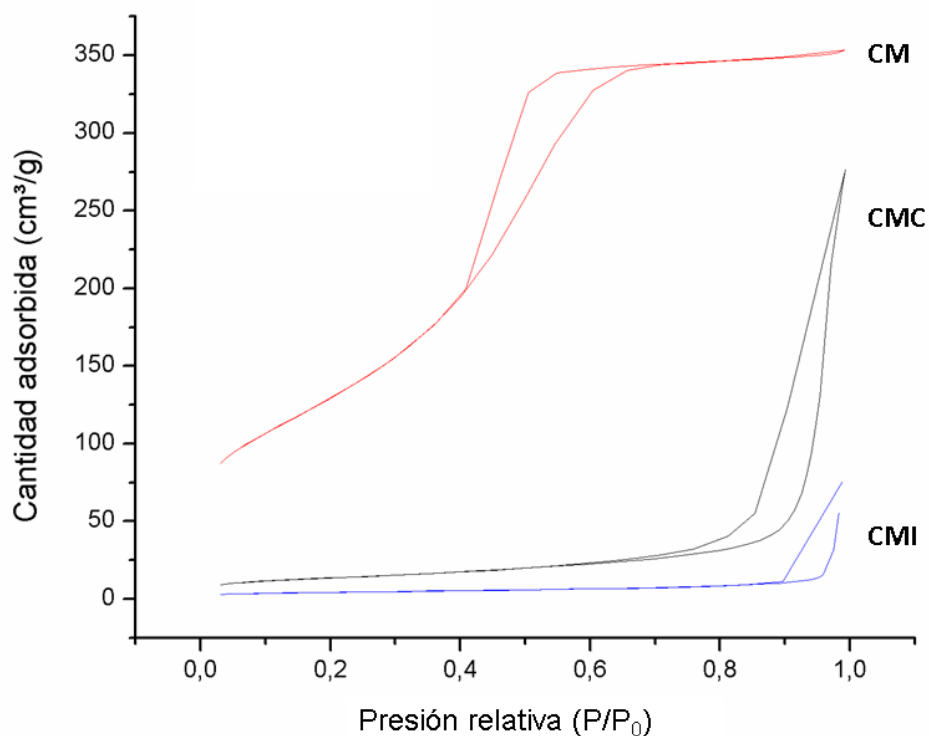


Figura 2.37. Isotermas de adsorción/desorción. Muestras CM, CMC y CMI.

4.9. Referencias.

- [1] Pereyra A.M., Gonzalez M.R., Rosato V.G., Basaldella E.I. (2014) A-type zeolite containing $\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$ as inorganic antifungal for waterborne coating formulations. *Prog. Org. Coat.* 77:2013-218.
- [2] Basaldella E.I., Bonetto R., Tara J.C. (1993) Synthesis of NaY zeolite on preformed kaolinite spheres. Evolution of zeolite content and textural properties with the reaction time. *Ind. Eng. Chem. Research* 32:75.
- [3] Basaldella E.I., Torres Sánchez R.M., Perez S., Caputo D., Colella C. (1999) Zeolite synthesis from clays: effect of impact grinding on kaolinite structure and reactivity. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference Mat. Res. Soc.* 3:1663.
- [4] Basaldella E.I., Tara J.C. (1995) Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system. Influence of the Na/K ratio. *Zeolites.* 11:243.
- [5] Breck D.W. (1974) *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use.* John Wiley. Nuevas York.
- [6] Yuan J., Yang J., Ma H., Chang Q. (2017) Preparation of zeolite F as slow release fertilizers from K-Feldspar powder. *ChemistrySelect.* 2(33):10722-10726.
- [7] Dos Reis M.J., Silvério F., Tronto J., Valim J.B. (2004) Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids.* 65(2–3):487–492.
- [8] Torralba-Sánchez R., López-Jurado D., Rivera J.A., Fetter G., Hernández-Huesca R., Pérez-Cruz M.A., Bosch P. (2016) High-Performance materials based on lithium-containing hydrotalcite-bayerite composites for biogas upgrade. *Energy. Fuels.* 30:7474–7480.

- [9] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991) Hyrotalcite-type anionic clays, preparation, properties and applications. *Catal. Today*. 11:173-301.
- [10] Xie W., Peng H., Chen L. (2006) Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 246:24–32.
- [11] Trakarnpruk W., Porntangjitlikit S. (2008) Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renew. Energy*. 33:1558-1563.
- [12] Cochechi, L., Barvinschi, P., Pode, R., E., P., & E.M., S. (2010). Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption de wastewater. *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*. 55(1), 40-45.
- [13] Isupov V.P. (1999) Intercalation compounds of aluminum hydroxide, *J. Struct. Chem.* 40:672–685.
- [14] Costantino U., Marmottini F., Sisani M., Montanari T., Ramis G., Busca G., Turco M., Bagnasco G. (2005) Cu-Zn-Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol. *Solid State Ionics*. 176(39–40):2917–2922.
- [15] Wei M., Wang J., He J., Evans D.G., Duan X. (2005) In situ FT-IR, in situ HT-XRD and TPDE study of thermal decomposition of sulfated β -cyclodextrin intercalated in layered double hydroxides, *Duan. Micropor. Mesopor. Mater.* 78 (1):53–61.
- [16] Navajas A., Campo I., Moral A., Echave J., Sanz O., Montes M., Odriozola J.A., Arzamendi G., Gandía L.M. (2018) Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors. *Fuel*. 211:173–181.

- [17] Walspurger, S., Cobden, P. D., Safonova, O. V., Wu, Y., & Anthony, E. J. (2010). High CO₂ storage capacity in alkali-promoted hydrotalcite-based material: In situ detection of reversible formation of magnesium carbonate. *Chem. Eur. J.* 16(42):12694–12700.
- [18] Sun G., Li Y., Cai Z., Teng Y., Wang Y., Reaney M.J.T. (2017). K₂CO₃ - loaded hydrotalcite: A promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils. *Appl. Catal. B.* 209:118–127.
- [19] Yuan Q., Geng W., Li N., Tu J., Wang R., Zhang T., Li X. (2009). Study on humidity sensitive property of K₂CO₃-SBA-15 composites. *Appl. Surf. Sci.* 256(1):280–283.
- [20] Perez Verdejo A., Sampieri A., Pfeiffer H., Ruiz Reyes M., Santamaría J., Fetter G. (2014). Nanoporous composites prepared by a combination of SBA-15 with Mg-Al mixed oxides. *J. of Nanotechnol.* 5:1226-1234.
- [21] Baskaran T., Christopher J., Ajithkumar T.G., Sakthivel A. (2014). SBA-15 intercalated Mg–Al hydrotalcite: An environmental friendly catalyst for hydroisomerization of olefin. *Appl. Catal. A.* 488:119–127.
- [22] Ponomarenko I.V., Glaznev I.S., Gubar A.V., Aristov Y.I., Kirik S.D. (2010). Synthesis and water sorption properties of a new composite “CaCl₂ confined into SBA-15 pores.” *Microporous Mesoporous Mater.* 129(1–2):243–250.
- [23] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Frederickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G. D. (1998) Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science.* 279:548-552.
- [24] Mureseanu M., Reiss A., Cioatera N., Trandafir I., Hulea V., Hazard J. (2010) Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media. *J. hazard. Mater.* 182:197–203.

- [25] Zhang F.A., Song C., Yu C.L. (2011). Effects of preparation methods on the property of PMMA/SBA-15 mesoporous silica composites. *J. Polym. Res.* 18(6):1757.
- [26] Saikia L., Srinivas D., Ratnasamy P. (2006) Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(salen)-sulfonated SBA-15. *Appl. Catal. A: Gen.* 309:144-154.
- [27] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.
- [28] Wu Z.Y., Jiang Q., Wang Y.M., Wang H.J., Sun, L.B., Shi L.Y., Zhu J.H. (2006). Generating superbasic sites on mesoporous silica SBA-15. *Chem. Mater.* 18(19):4600–4608.
- [29] Pashkova V., Włoch E., Mikołajczyk A., Laniecki M., Sulikowski, B., Derewiński M. (2009) Composite SBA-15/MFI type materials: preparation, characterization and catalytic performance. *Catal. Lett.* 128(1-2):64-71.
- [30] Forsgren J, Frykstrand S, Grandfiel K, Mihranyan A (2013) Strømme M, A template-free, ultra-adsorbing, high surface area carbonate nanostructure, *PLoS ONE* 8:7.
- [31] Frykstrand S, Forsgren J, Mihranyan A, Strømme M (2014) On the pore forming mechanism of Upsalite, a micro- and mesoporous magnesium carbonate, *Microporous Mesoporous Mater.* 190:99-104.
- [32] Pochard I, Frykstrand S, Ahlström O, Forsgren J, Strømme M (2014) Water and ion transport in ultra-adsorbing porous magnesium carbonate studied by dielectric spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 115:044306.
- [33] Jimenez R, Garcia X, Cellier C, Ruiz P, Gordon AL (2006) Soot combustion with K/MgO as catalyst, *Appl. Catal. A.* 297:125–134.

- [34] Ilgen O, Akin N (2009) Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Energy Fuels*. 23:1786–1789.
- [35] Mutreja V, Singh S, Ali A (2011) Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts, *Renew. Energy*. 36:2253-2258.
- [36] Zhang, P., Forsgren, J., & Strømme, M. (2014). Stabilisation of amorphous ibuprofen in Upsalite, a mesoporous magnesium carbonate, as an approach to increasing the aqueous solubility of poorly soluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 472(1-2), 185–191.
- [37] Manríquez-Ramírez M, Gómez R, Hernández-Cortez JG, A. Zúniga-Moreno, Reza-San Germán CM, Flores-Valle SO (2013) Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts, *Catal. Today*. 212:23-30.
- [38] Hiremath V, Shavi R, Seo JG (2017) Mesoporous magnesium oxide nanoparticles derived via complexation-combustion for enhanced performance in carbon dioxide capture, *J. Colloid. Interface. Sci*. 498:55-63.

CAPÍTULO V

EVALUACIÓN CATALÍTICA

5. Evaluación catalítica.

Se evaluó el comportamiento de los catalizadores preparados en la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos, empleando aceite de girasol. Los resultados obtenidos se exponen en este capítulo.

Los datos más relevantes a comparar fueron el tiempo de reacción para obtener conversiones superiores a las reportadas en la bibliografía actual, la facilidad de separación de los productos y la recuperación del catalizador.

5.1. Ensayos preliminares. Síntesis de biodiesel por catálisis homogénea.

La eficiencia de los materiales obtenidos se determinó a través de la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos. La reacción se comparó con la realizada por catálisis homogénea y los resultados expuestos en la literatura actual para catalizadores heterogéneos. Con este propósito se realizaron una serie de ensayos de síntesis de biodiesel por catálisis homogénea, utilizando la técnica descrita en el capítulo 3.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo esperado. Luego de 30 min de reacción a 65 °C, se obtuvo una conversión del 98 %.

En concordancia con lo que se describe en la introducción de esta Tesis, el biodiesel y la glicerina obtenidos formaron una emulsión, que dificultó su separación.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo descripto para la reacción, aunque en la práctica los tiempos se alargan considerablemente [1].

Dadas las diferentes condiciones de reacción, las muestras extraídas presentan algunas diferencias con las de catálisis heterogéneas. El tiempo total de obtención de un biodiesel más puro, debido a las purificaciones necesarias, puede llevar más de ocho horas.

5.2. Evaluación catalítica de sólidos porosos.

Los materiales sintetizados se probaron como catalizadores para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel en condiciones de reacción suaves (temperaturas no superiores a 65 °C y presión autogenerada), utilizando la técnica descrita en el Capítulo 3. En todos los casos, los ensayos se repitieron al menos tres veces, para corroborar los datos obtenidos. Los resultados experimentales que se presentan a continuación son un promedio de los valores obtenidos para cada catalizador.

5.3. Zeolitas.

Las zeolitas fueron el primer grupo de materiales porosos estudiados como catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Cuatro clases diferentes de zeolitas fueron evaluadas: zeolita A, zeolita X, zeolita LSX y zeolita F.

La Tabla 5.2 presenta un resumen de los resultados obtenidos para los materiales zeolíticos. Los materiales Z_A , Z_F , Z_X y Z_{LSX} no presentaron actividad catalítica para la transesterificación de aceite de girasol en las condiciones estudiadas. Para todos los casos, la reacción se continuó hasta cumplirse 20 h. Al no detectarse actividad catalítica, se dio por finalizado el estudio de ese material. Cabe aclarar, que materiales similares podrían presentar actividad catalítica en condiciones de reacción más exigentes, pero su análisis no es de interés para los objetivos planteados.

Tabla 5.2. Resultados de evaluación catalítica de zeolitas.

MATERIAL	MUESTRA	RESULTADOS conversión, tiempo
Zeolita A (sódica)	Z_A	No activa
Zeolita A impregnada con NaOH	Z_{AI}	96 %, 5,5 h
Zeolita X (Na-K en pelets)	Z_X	No activa
Zeolita LSX (potásica)	Z_{LSX}	No activa
Zeolita F	Z_F	No activa
Zeolita X impregnada con K_3CO_2	Z_{XI}	78 %, 5 h

Sólo en el caso de los materiales sometidos a impregnación (muestra Z_{XI}) o no lavados (muestra Z_{AI}) se observó formación de biodiesel. En la Figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos. Con la zeolita X impregnada con K_2CO_3 (muestra Z_{XI}), se obtuvieron conversiones superiores a 78 % luego de 5 h de reacción. Los mejores resultados fueron obtenidos con zeolita A impregnada con restos de las aguas madre de síntesis (muestra Z_{AI}), que permitieron obtener conversiones superiores al 96 % luego de 5,5 h de reacción. Éstos son comparables a los presentados en la bibliografía actual. Wang et al. (2012) utiliza una zeolita impregnada con sodio para la transesterificación de Trioleína, reportando conversiones del 98 % en 5 h de reacción [2]. Otros autores trabajaron con materiales similares y aceite de soja y palma, obteniendo conversiones superiores al 93 % en condiciones similares a las estudiadas en esta Tesis [3, 4].

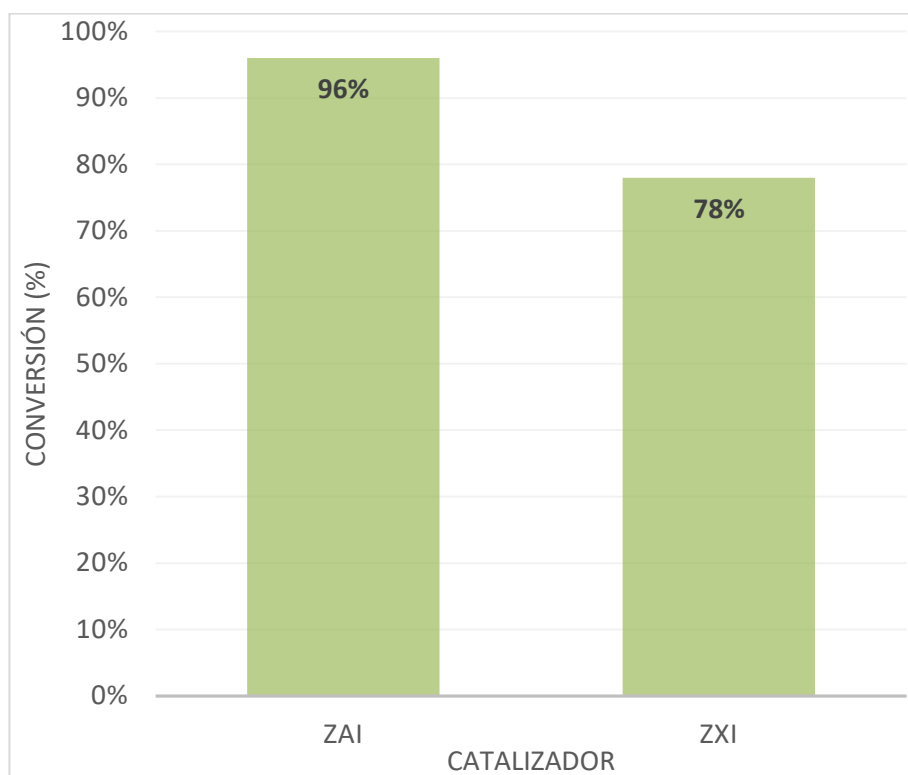


Figura 5.1. Resultados de evaluación catalítica. Muestras Z_{AI} y Z_{XI} .

5.3.1. Reutilización de catalizadores zeolíticos.

En los casos en los que los ensayos de evaluación catalítica dieron resultados positivos, se estudió la recuperación y reutilización de los catalizadores. Para los materiales zeolíticos, solo las zeolitas impregnadas (muestras Z_A y Z) fueron efectivas para catalizar la transesterificación de triglicéridos en FAME.

Para ambos materiales, y en base al tratamiento de recuperación y reutilización que se describen en el Capítulo 3, los resultados de los ensayos de reutilización no fueron positivos, obteniéndose conversiones de aceite en biodiesel inferiores al 10 % luego de 10 h de reacción. Aunque el medio de reacción no es acuoso, es muy probable que las fases o compuestos impregnados o retenidos en la fase sólida pasen al medio líquido durante la

reacción catalítica. Este tipo de inconvenientes asociados a la lixiviación del catalizador ya fueron reportados para catalizadores similares. Xie et al. informaron sobre la transesterificación del aceite de soja con metanol catalizado por zeolitas NaX cargadas con KOH, encontrando una buena actividad inicial, pero una disminución muy rápida al reutilizar el catalizador debido a la lixiviación del hidróxido de potasio de la superficie de la zeolita [5].

5.4. Hidrotalcitas.

Los compuestos de tipo hidrotalcita fueron seleccionados para su estudio como catalizadores heterogéneos para la transesterificación en base a sus propiedades alcalinas y los antecedentes bibliográficos. Aunque la composición básica del material (Mg-Al en proporción 5:1) no fue alterada, se aplicaron diversas modificaciones en el medio de síntesis o tratamientos post síntesis para mejorar la actividad catalítica de estos sólidos.

En la Tabla 5.3 pueden observarse los resultados de las reacciones de transesterificación de aceite de girasol en FAME para los distintos tipos de catalizadores sintetizados con base en estructura de tipo hidrotalcita.

Las muestras iniciales de hidrotalcita (HT_{Na} y HT_K), no fueron activas para la reacción estudiada, lo que indica que los aniones hidróxido presentes en las capas de hidrotalcita se ubicaron en posiciones que no son accesibles para el reactivo, y por lo tanto, catalíticamente inactivas [6].

Los productos de calcinación de las muestras HT_{Na} y HT_K , tampoco presentaron actividad catalítica para la reacción de transesterificación. Aunque hay reportes en la bibliografía sobre el aumento de alcalinidad que genera el proceso de calcinación [7], y una eventual mejora en sus propiedades catalíticas, estos materiales no fueron efectivos para catalizar la reacción en las condiciones seleccionadas para estos estudios.

Por el contrario, en las muestras rehidratadas ($HTCR_{Na}$ y $HTCR_K$) los aniones de hidróxido interligados actúan como sitios de Brønsted, mostrando un fuerte carácter básico, y son activas para la reacción estudiada [8]. Los materiales rehidratados permitieron alcanzar conversiones del 71 % en 5 h de

reacción para la muestra $HTCR_{Na}$ y conversiones superiores al 86 % en 5 h de reacción para la muestra $HTCR_K$. En la Figura 5.2 puede verse la evolución de la reacción de transesterificación en función del tiempo para las muestras $HTCR_{Na}$ y $HTCR_K$, observándose una evolución pareja entre ambas muestras. Es importante destacar que el catalizador $HTCR_K$ permite obtener conversiones superiores al 50 % en menos de 1 h de reacción.

Tabla 5.3. Resultados de evaluación catalítica de hidrotalcitas.

MATERIAL	MUESTRA	RESULTADOS conversión, tiempo
Hidrotalcita Mg-Al (Na)	HT_{Na}	No activa
Hidrotalcita Mg-Al (Na) calcinada	HTC_{Na}	No activa
Hidrotalcita Mg-Al (Na) rehidratada	$HTCR_{Na}$	71 %, 5 h
Hidrotalcita Mg-Al (K)	HT_K	No activa
Hidrotalcita Mg-Al (K) calcinada	HTC_K	No activa
Hidrotalcita Mg-Al (K) rehidratada	$HTCR_K$	86 %, 5 h
Reutilización de $HTCR_K$	$HTCR_{KR1}$	10 %, 5 h
Reutilización de $HTCR_K$	$HTCR_{KR2}$	40 %, 5 h
HTCR _K impregnada con K_2CO_3	HTC_I	96 %, 4 h
Reutilización de HTC_I (R1, R2, R3)	HTC_{IR}	91 %, 80 %, 60 %, 4h

Sin lugar a dudas, la presencia de potasio sustituyendo los compuestos de sodio en el primer paso de la preparación de hidrotalcita induce la generación de productos sólidos que retienen cantidades apreciables de K dentro de una estructura hidrotalcita de MgAl cristalina, junto a la generación de un bajo contenido de otras estructuras ordenadas de Mg. Sin embargo, considerando el alto contenido de K revelado por el análisis de EDAX es muy probable que se pueda haber generado hidróxido de K altamente dispersado sobre la superficie cristalina de la hidrotalcita. Cabe señalar que los resultados de TPD-CO₂ parecen estar de acuerdo con el rendimiento de los catalizadores. Los valores de alcalinidad pueden verse en el Capítulo 4.

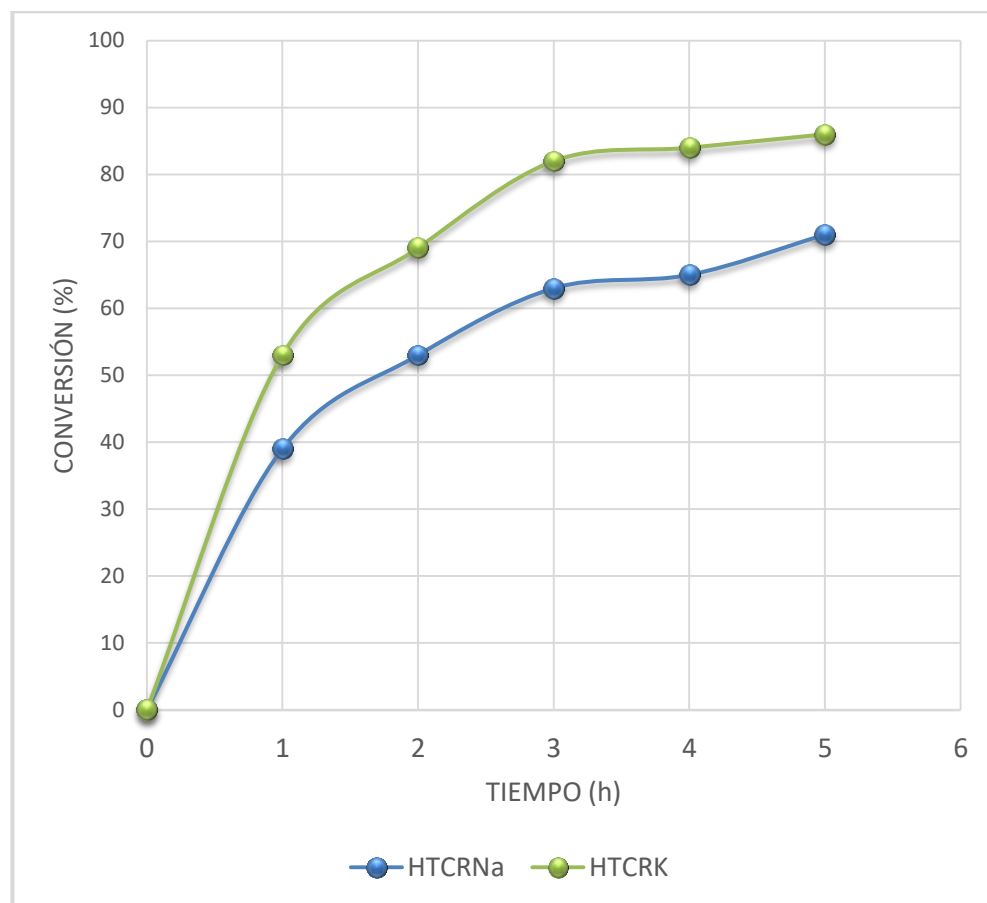


Figura 5.2. Conversión en función del tiempo. Muestras HTCR_K y HTCR_{Na}.

Con la intención de mejorar la actividad catalítica de estos materiales, y en base a los resultados obtenidos para las zeolitas, se combinó una hidrotalcita (HTC_K) con K_2CO_3 mediante tratamiento térmico. El producto obtenido (HTC_I) produjo un catalizador altamente eficiente para la síntesis de biodiesel, con el que se obtuvieron conversiones del orden del 96 % luego de 4 h de reacción.

Estos resultados son superiores a los presentados por Sun G. et al para aceite recuperado, donde se obtienen conversiones similares trabajando a mayor temperatura (160 °C) [9]. También son comparables con los resultados publicados por Sun C. et al para aceite de soja, con conversiones de 95 % luego de 2 h de reacción a 65 °C [10].

En la Figura 5.3 se comparan los resultados de este material con los de las muestras HTCR_{Na} y HTCR_K .

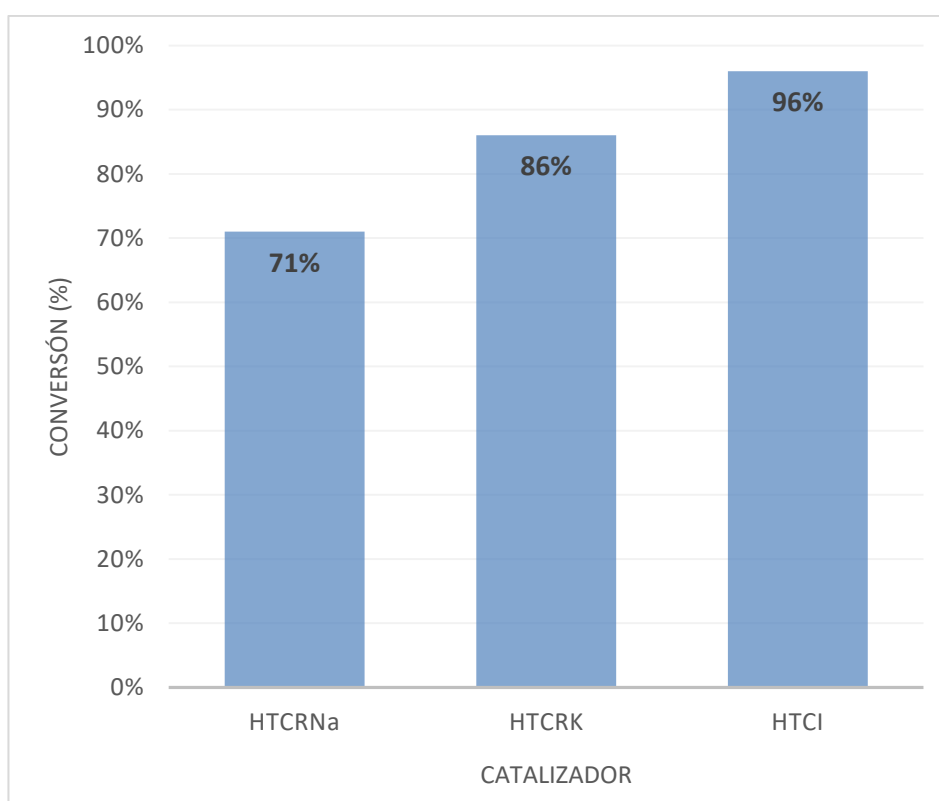


Figura 5.3. Resultados de evaluación catalítica de hidrotalcitas. Muestras HTCR_{Na} (5 h), HTCR_K (5 h) y HTC_I (4 h).

5.4.1. Reutilización de hidrotalcitas.

En el caso de los compuestos tipo hidrotalcitas, se seleccionó el material que mejores propiedades catalíticas presentó para estudiar su reutilización (muestra HTCR_K). Los tratamientos de recuperación utilizados se describen en el Capítulo 3.

La reutilización directa del material (muestra HTCR_{KR1}) dio como resultado una conversión inferior al 10 % luego de 5 h de reacción. Esto lleva a pensar que la desactivación del catalizador está relacionada a la lixiviación de la fase activa y/o por bloqueo de los sitios activos por la glicerina que embebe al material [6, 11].

Al aplicar el tratamiento de lavado y reactivación (muestra HTCR_{KR2}) la actividad catalítica del material recuperado mejoró. Al parecer, los compuestos de potasio son accesibles y están fuertemente retenidos en la estructura de la hidrotalcita, permitiendo obtener un 40 % de conversión de aceite en biodiesel después de 5 h de reacción. Estos resultados son superiores a los presentados en la bibliografía actual. Reyero et al. reporta conversiones de aceite en biodiesel de 40 % luego de 24 h de reacción para hidrotalcitas reutilizadas en forma directa, y de 69 % luego de 24 h de reacción para materiales reactivados [6]. Navajas et al. también estudia la reutilización de hidrotalcitas. En este caso, los mejores resultados presentados exponen una reducción el 27 % en la conversión obtenida luego de 8 h de reacción [11].

En el caso de las muestras impregnadas con K_2CO_3 (HTC_I), se estudió su recuperación y reutilización en forma directa (sin ser sometidas a lavados u otros tratamientos) durante seis ciclo de reacción (HTC_{IR}). La Figura 5.4 presenta los resultados obtenidos para estos ensayos. Durante los primeros dos ciclos de reutilización, la desactivación de catalizador no es significativa, obteniéndose conversiones de aceite en biodiesel del 91 % y 80 % (primera y segunda reutilización) en 4 h de reacción. A partir del tercer ciclo de reutilización, se observa una disminución importante de la actividad catalítica del material. Estos resultados son inferiores a los reportados por Sun C. et al., donde un catalizador similar permite obtener conversiones superiores al 80 % durante 4 ciclos de reacción, aunque utilizando un tratamiento de reactivación luego de cada ensayo [10].

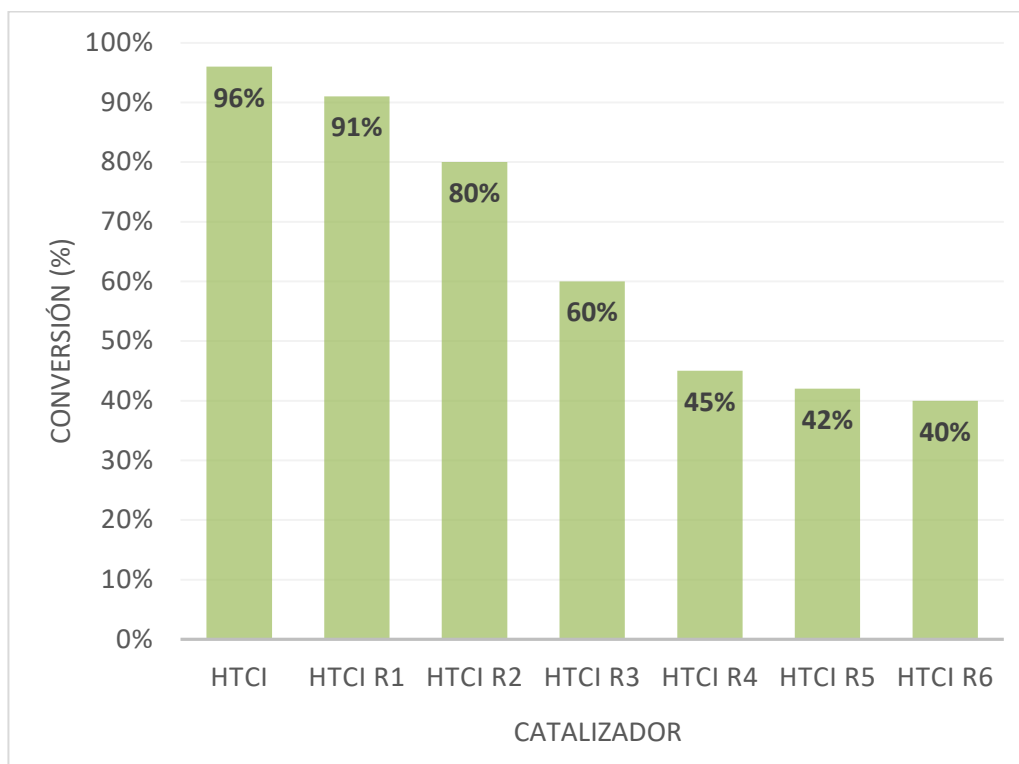


Figura 5.4. Resultados de reutilización de muestra HTCI. Porcentajes de conversión.

5.5. Materiales mesoporosos.

5.5.1. SBA-15 y materiales derivados.

En este grupo de materiales se incluyó el estudio de la actividad catalítica de la sílice mesoporosa SBA-15, que luego fue utilizada para la síntesis de un nanocompuesto combinado SBA-15/Hidrotalcita (muestra SHC), y para los materiales obtenidos por impregnación de la SBA-15 y el SHC con K_2CO_3 .

La Tabla 5.4 y la Figura 5.5 presentan los resultados de actividad catalítica obtenidos para este grupo de materiales.

Tabla 5.4. Resultados de evaluación catalítica de SBA-15 y derivados.

MATERIAL	MUESTRA	RESULTADOS conversión, tiempo
SBA-15	SBA-15	No activa
SBA-15 impregnada con K_2CO_3	SBA _{1i}	80 %, 4 h
Compósito SBA-15/Hidrotalcita	SHC	10 %, 5 h
Compósito impregnado con K_2CO_3	SHCI	94 %, 4h
Reutilización de SHCI (R1 y R2)	SHCI _R	78 %, 50 %, 4 h

Como era de esperar, la SBA-15, de carácter ácido, no fue efectiva para catalizar la reacción estudiada.

Con el objetivo de aumentar la superficie activa del material HTCR_K, y en consecuencia su actividad catalítica, se sintetizó un compuesto SBA-15/Hidrotalcita (SHC). Una vez sintetizado, el material fue sometido a los mismos tratamientos de calcinación y rehidratación que la hidrotalcitas (muestra HTCR_K), que se describen en el Capítulo 3. Al estudiarse su actividad como catalizador para la síntesis de biodiesel se obtuvo como resultado conversiones del orden del 10 % luego de 5 h de reacción. Evidentemente, la muestra SCH presenta actividad catalítica, pero no es comparable con la de los otros sólidos estudiados. Si bien los ensayos de caracterización de estos materiales, presentados en Capítulo 4, confirman la existencia de otra fase coincidente con una hidrotalcita [12], los ensayos de transesterificación demuestran que no se ha logrado sintetizar una hidrotalcita con las mismas propiedades que la muestra HTCR_K.

La muestra SBA-15_i, obtenida por impregnación de la SBA-15 con K_2CO_3 , fue estudiada con el fin de comparar su actividad catalítica con la del compuesto SHC_i, cuyos resultados serán reportados a continuación. Este catalizador

presentó alto grado de actividad catalítica, logrando conversiones de aceite en biodiesel del 80 % luego de 4 h de reacción.

Los materiales obtenidos por impregnación del compuesto (muestras SCH) con carbonato de potasio, llamados SCH₁, demostraron poseer alta actividad catalítica para la reacción estudiada. El material SCH₁ dio como resultado conversiones del orden del 94 % luego de 4 h de reacción. Este resultado es superior al obtenido para la muestra SBA-15₁.

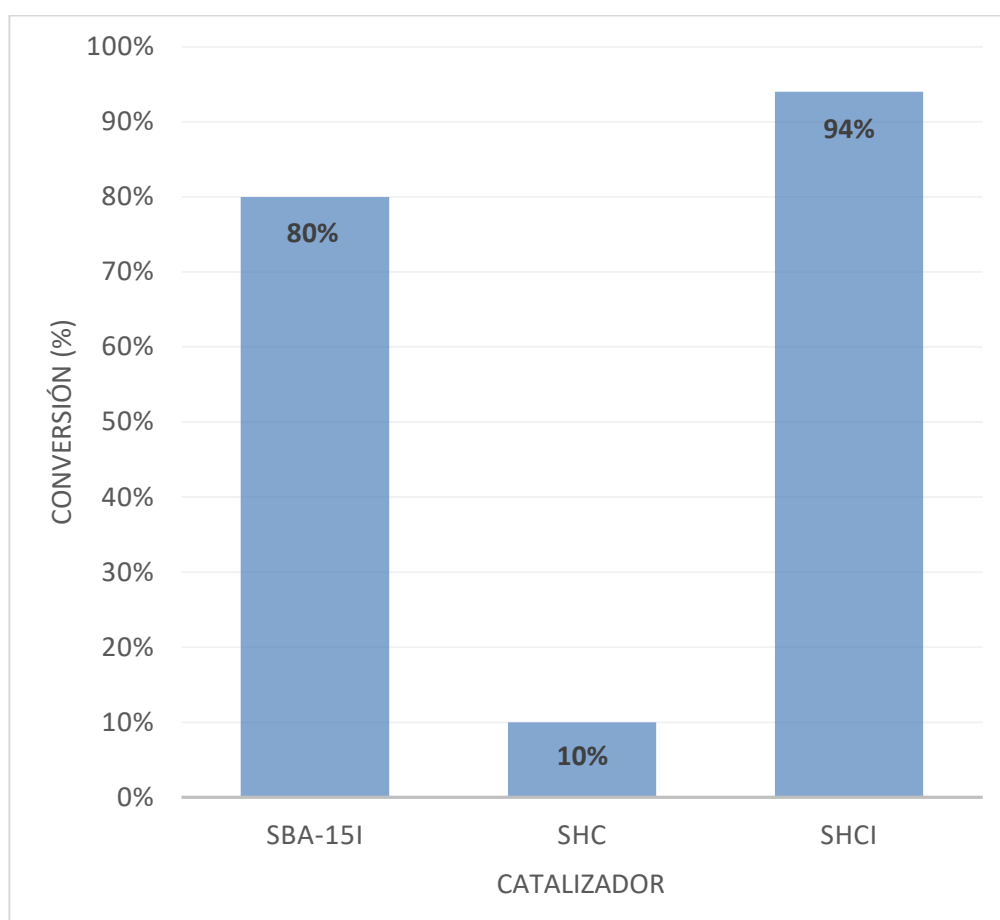


Figura 5.5. Resultados de evaluación catalítica SBA-15 y compósitos.
Porcentajes de conversión.

5.5.1.1. Reutilización de SBA-15 y materiales derivados.

La reutilización directa del material SHCl alcanzó conversiones del 78 % y 50 % luego de 4 h de reacción, para el primer y segundo ciclo respectivamente. En la Figura 5.6 se presentan los resultados obtenidos. Si bien las conversiones obtenidas son altas, es claro que el material se desactiva progresivamente con los ciclos de reacción.

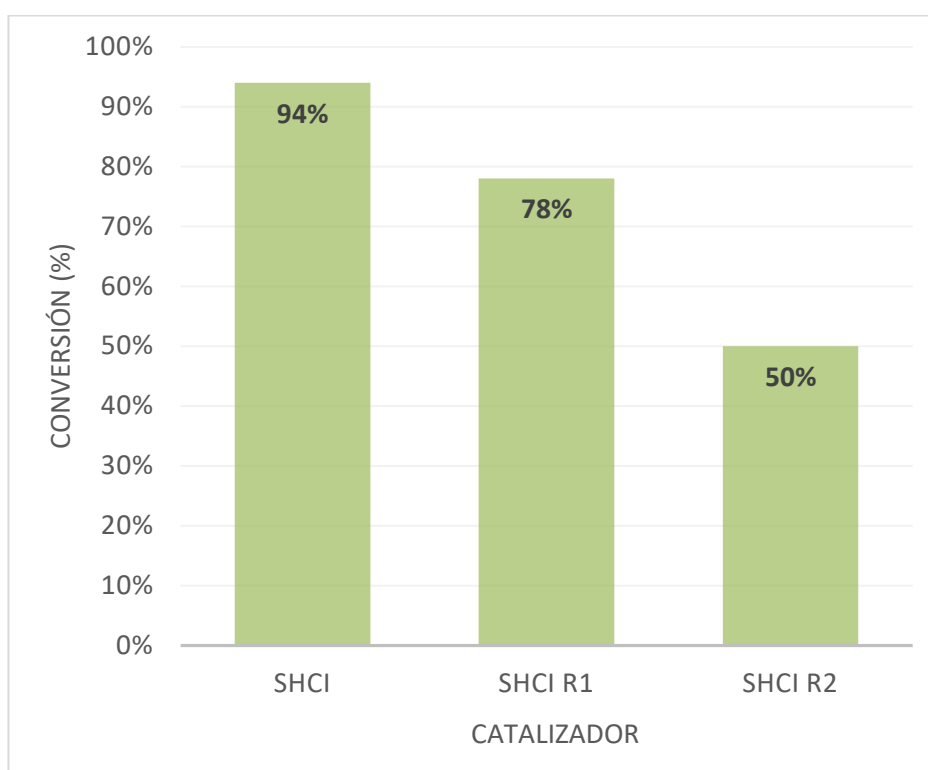


Figura 5.6. Resultados de reutilización de muestra SHCl . Porcentajes de conversión.

5.5.2. Carbonato y óxidos de magnesio porosos.

El último grupo de materiales que fue estudiado deriva de un carbonato de magnesio mesoporoso, sintetizado según la técnica descrita en el Capítulo 3.

Tabla 5.5. Resultados de evaluación catalítica de $MgCO_3$ y derivados.

MATERIAL	MUESTRA	RESULTADOS conversión, tiempo
Carbonato de Mg mesoporoso	CM	No activa
CM calcinada	CMC	45 %, 15 h
CM impregnada con KOH	CMI	98 %, 0,5 h
Reutilización de CMI	CMI _R	50 %, 2 h

En la Tabla 5.5 pueden verse los resultados de los ensayos de transesterificación para este grupo catalizadores. El carbonato de magnesio mesoporoso, muestra CM, no presentó propiedades catalíticas para la reacción estudiada. Al igual que con otros materiales analizados anteriormente, el ensayo se extendió hasta las 20 h de reacción. Al no detectarse actividad catalítica, se dio por finalizado el estudio de ese material.

La muestra oxidada, CMC, obtenida después de la calcinación con carbonato, presentó una actividad catalítica moderada, logrando una conversión del 45 % después de 15 h. Estos valores de conversión son muy inferiores a los obtenidos para algunos de los catalizadores estudiados anteriormente, pero indican que el tratamiento térmico aplicado al material CM tuvo consecuencias positivas en su actividad catalítica.

El segundo tratamiento post síntesis aplicado al carbonato de magnesio poroso consistió en su calcinación en presencia de KOH. Este proceso generó el material que presentó la mayor conversión actividad catalítica entre todos los

catalizadores estudiados. Las pruebas de transesterificación de aceite de girasol en biodiesel con este compuesto dieron una conversión promedio del 98 % en 30 min de tiempo de reacción. La actividad catalítica se puede atribuir a la generación de K_2CO_3 en la superficie del catalizador y a la interacción de K^+ con MgO [13-15]. La Figura 5.7 muestra el progreso de la conversión de triglicéridos en FAME en función del tiempo de la muestra CMI.

Estos resultados superan los presentados por Iiegen et al., quienes obtuvieron una conversión del 95 % después de 9 h a 60 °C utilizando MgO impregnado con KOH [13], y por Margellou et al., quienes obtuvieron una conversión del 98,4 % después de 8 h a 70 °C utilizando MgO combinado con poli-vinil-alcohol [16]. Los resultados también son comparables con los presentados por Manríquez-Ramírez et al., quienes lograron una conversión del 100 % después de 1 hora a 60 °C utilizando un catalizador de MgO-KOH [17].

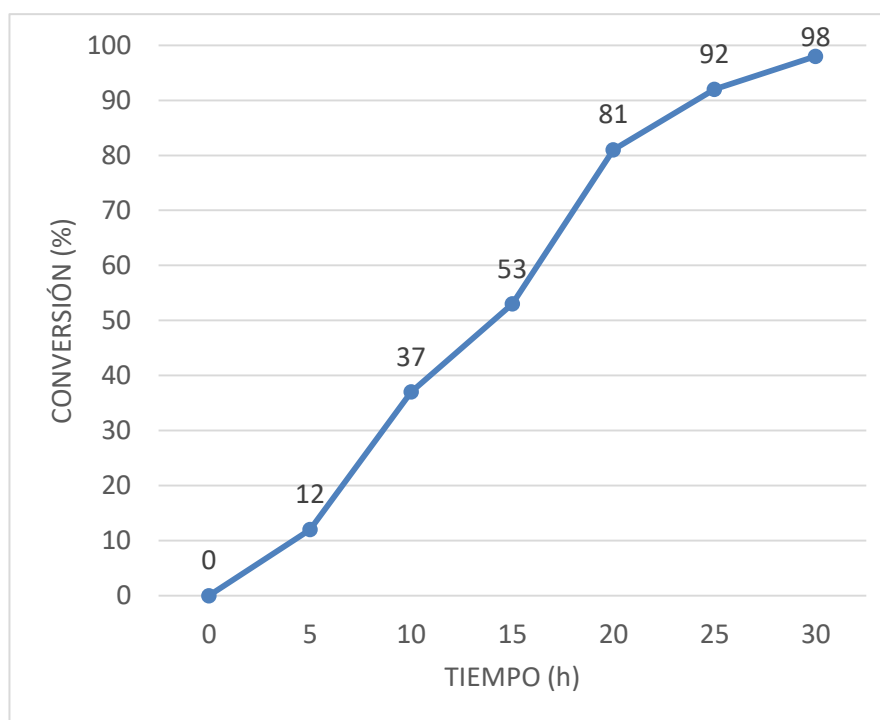


Figura 5.7. Conversión en función del tiempo. Muestra CMI.

5.5.2.1. Reutilización de óxidos de magnesio.

Al igual que para otros materiales, se estudió la reutilización del material que mejores resultados presentó durante los ensayos catalíticos (muestras CMI).

En este caso, se realizaron ensayos por reutilización directa (Capítulo 3) obteniéndose conversiones del orden del 50 % luego de 2 h de reacción. La desactivación del catalizador puede explicarse por la lixiviación del potasio al medio de síntesis. En la Figura 5. Se comparan los resultados obtenidos para las muestras CMC, CMI y CMIR (reutilización de muestra CMI).

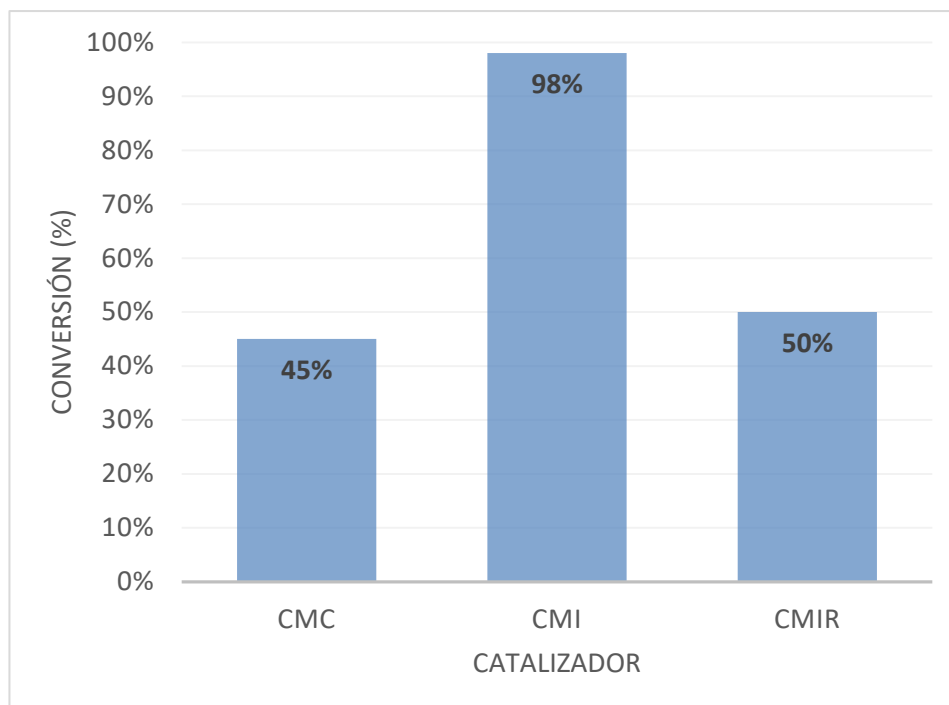


Figura 5.8. Resultados de evaluación. Porcentajes de conversión. Muestras CM, CMI y CMIR.

5.6. Resumen de los resultados obtenidos.

La tabla 5.6 presenta un resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de síntesis de biodiesel a partir de aceite de girasol para cada uno de los catalizadores estudiados.

Tabla 5.6 Resumen de los resultados.

MATERIAL		MUESTRA	RESULTADOS conversión, tiempo
1	ZEOLITAS		
1.1	Zeolita A (sódica)	Z _A	No activa
1.2	Zeolita A impregnada con NaOH	Z _{AI}	96 %, 5,5 h
1.3	Zeolita X (Na-K en pellets)	Z _X	No activa
1.4	Zeolita LSX (potásica)	Z _{LSX}	No activa
1.5	Zeolita F	Z _F	No activa
1.6	Zeolita X impregnada con K ₃ CO ₂	Z _{XI}	78 %, 5 h
2	HIDROTALCITAS		
2.1	Hidrotalcita Mg-Al (Na)	HT _{Na}	No activa
2.2	Hidrotalcita Mg-Al (Na) calcinada	HTC _{Na}	No activa
2.3	Hidrotalcita Mg-Al (Na) rehidratada	HTCR _{Na}	71 %, 5 h
2.4	Hidrotalcita Mg-Al (K)	HT _K	No activa
2.5	Hidrotalcita Mg-Al (K) calcinada	HTC _K	No activa
2.6	Hidrotalcita Mg-Al (K) rehidratada	HTCR _K	86 %, 5 h
2.7	Reutilización de HTCR _K	HTCR _{KR1}	10 %, 5 h
2.8	Reutilización de HTCR _K	HTCR _{KR2}	40 %, 5 h
2.9	Hidrotalcita HTCR _K impregnada	HTC _I	96 %, 4 h
2.10	Reutilización de HTC _I (R1, R2 y R3)	HTC _{IR}	91 %, 80 %, 60 %, 4h
3	MATERIALES MESOPOROSOS		
3.1	SBA-15	SBA-15	No activa
3.2	SBA-15 impregnada con K ₂ CO ₃	SBA _{1i}	80 %, 4 h
3.3	Compósito SBA-15/Hidrotalcita	SHC	10 %, 5 h
3.4	Compósito impregnado con K ₂ CO ₃	SHCI	94 %, 4h
3.5	Reutilización de SHCI (R1 y R2)	SHCI _R	78 %, 50 %, 4 h
3.6	Carbonato de Mg mesoporoso	CM	No activa
3.7	CM calcinada	CMC	45 %, 15 h
3.8	CM impregnada con KOH	CMI	98 %, 0,5 h
3.9	Reutilización de CMI	CMI _R	50 %, 2 h

5.7. Referencias.

[1] Ullah F., Dong L. (2016) Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. *J. Energy Inst.* 89:282-292.

[2] Wang Y.Y., Dang T.H., Chen B.H., Lee D.J. (2012) Transesterification of Triolein to Biodiesel Using Sodium-Loaded Catalysts Prepared from Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(30):9959–9965.

[3] Dang T.H., Chem B., Lee D. (2013) Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol. *Bioresource Technol.* 145:175–181.

[4] Dang T.H., Chem B., Lee D. (2017) Optimization of biodiesel production from transesterification of triolein using zeolite LTA catalysts synthesized from kaolin clay. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 79:14-22.

[5] Xie W., Huang, X, Li H. (2006) Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technol.* 98:936–939.

[6] Reyero N., Valasco I., Sanz O., Montes M., Arzamendi G., Gamdía L.M. (2013) Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. *Catal. Today.* 216:211-219.

[7] Xie W., Peng H., Chen L. (2006). Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 246(1-2), 24–32.

[8] Abelló S., Medina F., Tichit D., Pérez-Ramírez J., Rodríguez X., Sueiras J.E., Salagre P., Cesteros Y. (2005) Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites. Structure-activity relationships related to the rehydration method. *Appl. Catal., A.* 281 191–198.

- [9] Sun G., Li Y., Cai Z., Teng Y., Wang Y., Reaney M.J.T. (2017) K_2CO_3 -loaded hydrotalcite: A promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils. *Appl. Catal. B.* 209:118–127.
- [10] Sun C., Qiu F., Yang D., Ye B. (2014) Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by AlCa hydrotalcite loaded with K_2CO_3 as heterogeneous solid base catalyst. *Fuel Process. Technol.* 126:383-391.
- [11] Navajas A., Campo I., Moral A., Echave J., Sanz O., Montes M., Odriozola J.A., Arzamendi G., Gandía L.M. (2018) Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors. *Fuel.* 211:173–181.
- [12] Perez Verdejo A., Sampieri A., Pfeiffer H., Ruiz Reyes M., Santamaría J., Fetter G. (2014). Nanoporous composites prepared by a combination of SBA-15 with Mg-Al mixed oxides. *J. of Nanotechnol.* 5:1226-1234.
- [13] Ilgen O. and Akin N. (2009) Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Energy Fuels* 23:1786–1789.
- [14] Wu Z.Y., Jiang Q., Wang Y.M., Wang H.J., Sun L.B., Shi L.Y., Xu J.H., Wang Y., Chun Y., Zhu J.H. (2006) Generating superbasic sites on mesoporous silica SBA-15. *Chem. Mater.* 18:4600–4608.
- [15] Hur J.M., Kwon H.H., Lee H.I. (2002) Single step synthesis of propionitrile over K/MgO from acetonitrile methylation with methanol. *React. Kinet. Catal. Lett.* 77:133-138.
- [16] Margellou A., Koutsouki A., Petrakis D., Vaimakis T., Manos G., Kontominas M., Pomonis P.J. (2018) Enhanced production of biodiesel over MgO catalysts synthesized in the presence of Poly-Vinyl-Alcohol (PVA). *Ind. Crops Prod.* 114:146–153.

[17] Manríquez-Ramírez M., Gómez R., Hernández-Cortez J.G., Zúñiga-Moreno A., Reza-San Germán C.M., Flores-Valle S.O. (2013) Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts. *Catal Today* 212:23-30.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6. Conclusiones.

Se sintetizaron catalizadores basados en los tres grupos de materiales propuestos: zeolitas, hidrotalcitas y materiales mesoporosos. En total, 17 catalizadores diferentes fueron exitosamente sintetizados.

La aplicación de técnicas de caracterización (DRX, SEM, adsorción-desorción de nitrógeno) permitió identificar y estudiar los materiales sintetizados. En todos ellos, pudo comprobarse que se parte de sólidos ordenados, ya que las zeolitas e hidrotalcitas son materiales cristalinos, así como lo es el óxido de magnesio. Posteriormente, los tratamientos aplicados a estas estructuras, en busca de un aumento de la efectividad catalítica, modificaron en mayor o menor grado este ordenamiento. Los estudios mencionados también permitieron asociar la reactividad de los catalizadores generados a sus características químicas y morfológicas.

Las propiedades catalíticas de los distintos materiales se estudiaron en la síntesis de biodiesel. Se pudo diseñar un método simple y reproducible para realizar los ensayos de transesterificación de aceite de girasol en biodiesel, trabajando en condiciones poco exigentes de presión y temperatura.

Se aplicaron técnicas cromatográficas para realizar el seguimiento de la reacción y medir la conversión de triglicéridos en FAME, pudiéndose seleccionar los materiales con mejores cualidades.

6.1. Zeolitas.

Los materiales zeolíticos puros (zeolitas A, F, X, LSX) no presentaron actividad catalítica para la transesterificación de aceite de girasol, independientemente de su composición, en las condiciones de reacción estudiadas.

La impregnación de zeolitas con otros compuestos, que por sí mismos presentan actividad catalítica para la síntesis de biodiesel, permitió obtener catalizadores activos. El mejor resultado fue el obtenido con zeolita A

impregnada con restos de las aguas madres de síntesis, con la que se lograron conversiones de aceite de girasol en biodiesel del 96 % en 5 h de reacción.

Para los materiales zeolíticos las modificaciones realizadas condujeron a resultados catalíticos semejantes a los previos encontrados en la literatura.

6.2. Hidrotalcitas.

Los compuestos basados en estructuras de tipo hidrotalcita permitieron lograr mejores resultados que los obtenidos con zeolitas. Las hidrotalcitas originales y sus productos de calcinación no fueron activas como catalizadores en las condiciones evaluadas. Sin embargo, los materiales rehidratados, con valores de alcalinidad superiores al de los compuestos precursores, presentaron una alta actividad catalítica en comparación con los resultados que se encuentran en la literatura existente para este tipo de hidrotalcitas. Particularmente, en las muestras sintetizadas en medio potásico, se indujo la generación de productos sólidos que retienen cantidades apreciables de K dentro de una estructura hidrotalcita de MgAl cristalina, junto a la generación de un bajo contenido de otras estructuras ordenadas de Mg, que dieron como resultado un catalizador con alta actividad en la reacción de transesterificación heterogénea del aceite de girasol para la obtención de biodiesel. Se alcanzaron conversiones superiores al 86 % en 5 h de reacción para la muestra $HTCR_K$ y conversiones superiores al 71 % en 5 h de reacción para la muestra $HTCR_{Na}$.

La impregnación de hidrotalcitas ($HTCR_K$) con K_2CO_3 dio como resultado un catalizador altamente reactivo (HTC_I). Este tratamiento no solo produjo la retención de K_2CO_3 sobre la superficie del catalizador, sino que también generó $MgCO_3$ y KNO_3 , mejorando la actividad catalítica del material.

En este caso, además de lograrse conversiones altas en tiempo cortos de reacción (96 % de conversión en 4 h de reacción), se pudo reutilizar el material, manteniendo buena actividad catalítica durante los primeros 3 ciclos de reutilización.

Se destaca en este grupo de materiales la facilidad de separación y recuperación del medio de síntesis, característica deseada para su aplicación industrial.

Una vez más, los resultados indican que la actividad más alta parece ser lograda cuando se realizan impregnaciones que generan hidróxidos u óxidos alcalinos semejantes a los de mayor eficiencia utilizados en la catálisis homogénea.

6.3. Materiales mesoporosos.

La síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15 también fue exitosa, aunque, como estaba previsto, no presentó actividad catalítica para la reacción estudiada. Por el contrario, la impregnación de SBA-15 con K_2CO_3 generó un material altamente activo, con el que se obtuvieron conversiones del 80 % luego de 4 h de reacción.

La combinación de la SBA-15 con una hidrotalcita generó un compuesto, que no tuvo la actividad catalítica esperada para la transesterificación de aceite de girasol. Sin embargo, su impregnación con K_2CO_3 dio como resultado un catalizador efectivo. Sobre su superficie se observó la formación de diferentes fases cristalinas: K_2CO_3 , SiO_2 , KNO_3 , K_6MgO_4 y silicatos de potasio, que estarían asociadas a la reactividad del material. Éste logró conversiones superiores 94 % luego de 4 h de reacción. Su reutilización también fue estudiada. El primer ciclo alcanzó conversiones del 78 %, y el segundo del 50 % para 4 h de reacción. Si bien estos resultados son positivos, no son superiores a los obtenidos para las muestras HTC_i , de síntesis más rápida y sencilla. Al parecer, la dispersión lograda de la fase de alta superficie específica SCHI ($273 \text{ m}^2/\text{g}$) sobre el material mesoporoso no logra una mejora de sus propiedades catalíticas para la reacción estudiada.

La última parte de estos estudios llevaron a la síntesis de catalizadores derivados de $MgCO_3$ mesoporoso. El material original (muestra CM) no presentó actividad catalítica para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel. Sin embargo, la descomposición térmica a temperatura controlada del $MgCO_3$

mesoporoso produjo MgO (muestra CMC) que presentó una actividad catalítica moderada para la producción de biodiesel, logrando una conversión del 45 % después de 15 h. La adición de K⁺ al carbonato de magnesio, combinada con la descomposición térmica, generó K₂CO₃ en la superficie del catalizador (CMI). En las pruebas catalíticas de este material se obtuvo una conversión del 98 % después de 30 min de reacción. La reutilización de este catalizador permitió obtener conversiones superiores al 50 % luego de 2 h. Al igual que en el caso de los catalizadores basados en hidrotalcitas, el proceso de separación y recuperación de los catalizadores fue sencillo.

Este resultado se encuentra entre los mejores reportados en la literatura para esta reacción usando catalizadores heterogéneos bajo condiciones de reacción moderadas. Además, es el único de los catalizadores obtenidos que logra resultados superiores a los reportados para catalizadores homogéneos utilizados actualmente.

ANEXO

Trabajos producidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.**Artículos publicados en revistas:**

Potassium-containing hydroxylated hydrotalcite as efficient catalyst for the transesterification of sunflower oil.

Autores: Germán P. Benedictto, Roberto M. Sotelo, Bruno O. Dalla Costa, Geolar Fetter, Elena I. Basaldella.

Revista: Journal of Materials Science (Springer).

Fecha: Mayo 2018.

Trabajos en eventos de ciencia y tecnología:

1 - Congreso Iberoamericano de Catálisis 2018.

Centro Tecnológico Conicet Bahía Blanca.

“Transesterificación de aceite de girasol catalizada por compuestos nanoporosos combinados”.

Germán P. Benedictto, Franchescoli D. Velázquez Herrera, Soledad Legnoverde, Roberto M. Sotelo, Elena I. Basaldella.

Fecha: 14 de septiembre de 2018.

2 - VIII Jornadas de Ingeniería Química Sustentables.

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Avellaneda.

“Catalizadores derivados de óxidos de magnesio y potasio para la producción sustentable de biodiesel”.

Benedictto, G.P., Sotelo, R.M., Legnoverde M.S., Basaldella E.I.

20 de septiembre de 2018.

3 - Congreso Argentino de Catálisis 2017.

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba.

“Evaluación catalítica de sólidos microporosos impregnados para síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos”.

Benedictto, G. P., Velázquez Herrera F. D., Sotelo R.S., Basaldella, I.

Fecha: 3 de noviembre de 2017.

4 - VII Jornadas de Ingeniería Química Sustentables.

Universidad tecnológica nacional – Facultad Regional Avellaneda.

“Síntesis de biodiesel usando catálisis heterogénea. Ensayo de fosfato de potasio”.

Benediccto, G.P., Duarte M. E., Pozzan, I. N., Sotelo, R.M.

27 de septiembre de 2017.

5 - Congreso Argentino de Ingeniería Química 2017.

Centro Tecnológico Conicet Bahía Blanca.

“Transesterificación de aceite de girasol catalizada por compuestos nanoporosos combinados”.

Benediccto, G. P., Velázquez Herrera F. D., Legnoverde, S., Sotelo R.S., Basaldella, I.

Fecha: 9 de agosto de 2017..

6 - Tercer Taller de Doctorandos en Ingeniería de Materiales.

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba.

“Avances en tesis doctoral: producción de biodiesel por catálisis heterogénea. Diseño y aplicación de catalizadores, orientados a su aplicación industrial en plantas modulares”.

Benediccto, G.P., Basaldella E.I., Sotelo R. M.

Fecha: 13 de octubre 2016.

7 - VI Jornadas de Ingeniería Química Sustentables.

Universidad tecnológica nacional – facultad regional avellaneda.

“Zeolitas a y f: síntesis, caracterización y aplicación a la transesterificación de aceite de girasol”

Benediccto, G.P., Sotelo, R.M., Basaldella, E.I.

30 de septiembre de 2016.

8 - Congreso Argentino de Ingeniería 2016.

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Chaco (Organizado por CONFEDI).

“Síntesis de biodiesel empleando catalizadores heterogéneos derivados de estructuras del tipo hidrotalcitas Mg-Al”.

Benediccto, G.P., Sotelo R. M., Basaldella E.I.

Fecha: 8 de septiembre 2016.

9- VI Jornadas de Ingeniería Química Sustentables.

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Avellaneda.

“Optimización de la reacción de transesterificación de aceite vegetal utilizando carbonato de potasio como catalizador heterogéneo”.

Benedictto, G.P., Aquino, G.D., Testa, S.A., Sotelo, R.M.

30 de septiembre de 2016.

10 - I Congreso de Ingeniería de Productos y Procesos 2016.

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rosario.

“Zeolitas e hidrotalcitas como catalizadores heterogéneos para la síntesis de Biodiesel”.

Benedictto, G.P., Sotelo R. M., Basaldella E.I.

1 de abril de 2016.

11 - IV Jornadas de Ingeniería Química Sustentables.

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Avellaneda

“Aplicación de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel”

Benedictto, G.P., Ríos E.D., Sotelo R. M.

24 de septiembre de 2014.