

# NUEVOS CATALIZADORES ZEOLÍTICOS DERIVADOS DE CAOLÍN APLICADOS A LA OBTENCION DE BIODIESEL

Fecha de Recepción: 31 de Mayo de 2019 • Fecha de Aceptación: 23 de Setiembre de 2019

**Benedictto, Germán P. <sup>\*1</sup>; Sotelo, Roberto M. <sup>1</sup>; Basaldella, Elena I. <sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda, 1874, Ramón Franco 5050, Villa Domingo, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> CINDECA, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*\*Autor a quién la correspondencia debe ir dirigida  
Correo electrónico: german.benedictto@gmail.com*

## RESUMEN

Se prepararon muestras conteniendo zeolita tipo A a partir del tratamiento hidrotérmico alcalino de un caolín natural, caracterizándose mediante difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónico y microanálisis por dispersión de energía de rayos X. Los productos obtenidos fueron asimismo utilizados como catalizadores heterogéneos en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de girasol y metanol. La evaluación catalítica se llevó a cabo a 65 °C y presión autogenerada. Las zeolitas enriquecidas preparadas a partir de caolín demostraron ser eficientes al usarse como catalizadores, dando conversiones superiores al 96% luego de 5,5 horas de reacción.

**Palabras Claves:** biodiesel, caolín, zeolitas, catalizadores heterogéneos.

## ABSTRACT

Solid samples containing A type zeolite were prepared from kaolin applying a hydrothermal treatment. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, electron scanning microscopy and microanalysis by dispersion of X-ray energy. The resulting samples were studied as heterogeneous catalysts in the synthesis of biodiesel from sunflower oil and methanol. Catalytic tests were carried out at 65° C and low pressure. The zeolites prepared from kaolin proved to be efficient as catalysts for biodiesel synthesis, reaching conversions above 96% after 5.5 hours of reaction.

**Key-words:** biodiesel, kaolin, zeolites, heterogeneous catalysts.

## INTRODUCCIÓN

El biodiesel es uno de los combustibles renovables de mayor difusión. La industria argentina de biodiesel se encuentra en desarrollo. La capacidad instalada de producción de biodiesel es de 4,6 millones de toneladas al año, que se destinan a consumo interno y exportaciones (Ministerio de Hacienda de la Nación Argentina. Sector Energías, 2019).

El biodiesel se obtiene principalmente a partir de aceites vegetales, materias primas que suelen utilizarse en función de su disponibilidad local. El proceso de síntesis de biodiesel combina los triglicéridos del aceite y un alcohol primario para producir ésteres de ácidos grasos y glicerina, a través de una reacción de transesterificación en medio básico (Ejikeme et al., 2010; Gemma et al., 2004).

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 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 (Bournay et al. 2005; Arzamendi et al., 2008).

En la actualidad, los procesos de síntesis de biodiesel a escala industrial emplean catalizadores homogéneos. Sin embargo, este tipo de catalizadores presentan una serie de desventajas operacionales y ambientales, generadas por la formación de agua en la reacción. Esta lleva a un mayor consumo de catalizador, a la generación de jabones, que dificultan la separación de fases, aumentan el consumo de agua de lavado y el volumen de los efluentes (Arzamendi et al., 2008; Ejikeme et al., 2010; Ullah and Dong L., 2016).

Las investigaciones actuales apuntan al desarrollo de catalizadores heterogéneos que puedan solucionar las desventajas asociadas a la catálisis homogénea. Además, el uso de catalizadores heterogéneos permitiría recuperarlos y reutilizarlos, y obtener como subproducto glicerina, con pureza superior a la que se obtiene por vía homogénea (Helwani et al., 2009; Ullah and Dong L., 2016; Mardhiah et al., 2017; Marsin et al., 2017).

En este trabajo se presenta una serie de nuevos catalizadores zeolíticos para la síntesis de biodiesel, derivados de caolín. Con estos materiales se busca optimizar el proceso de catálisis heterogénea, buscando además catalizadores que puedan ser reutilizados.

## MATERIALES

Para la síntesis de la estructura zeolítica se empleó caolín (muestra proveniente de la provincia de La Rioja) e hidróxido de sodio (Anedra p.a.).

Para la síntesis de biodiesel se empleó aceite comestible de girasol Cañuelas, metanol p.a. (>99.8 % p/p) Biopack.

Para la cromatografía en capa delgada se usaron cromatofolios plásticos TLC (Merck). Solventes de desarrollo, Sistema 1, Cloroformo (Anedra, p.a.), Sistema 2, n-heptano (Dorwil, p.a.), éter etílico (Dorwil, p.a.), ácido acético (Cicarelli, p.a.) relación 7:2:1. Revelador, vapores de yodo.

## EXPERIMENTAL

### Síntesis de zeolitas A

Se sintetizaron zeolitas de tipo A a partir de una muestra de caolín, proveniente de la prov. de La Rioja. Como puede verse en la Tabla 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 para favorecer la cristalización de zeolita de tipo A como componente mayoritario.

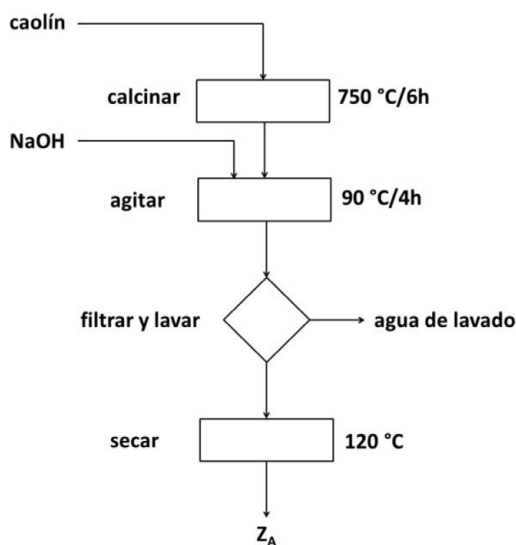
**Tabla 1:** Composición promedio del Caolín comercial utilizado determinada por EDAX.

Mineral	Composición porcentual
SiO <sub>2</sub>	57,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86
MgO	0,59
CaO	<0,50
K <sub>2</sub> O	1,80
TiO <sub>2</sub>	<0,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,50

El procedimiento utilizado fue el siguiente:

En un cristalizador de porcelana 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 4 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<sub>A</sub>. La Figura 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<sub>AI</sub>.



**Figura 1:** Síntesis de zeolitas A. Diagrama de flujo.

### Recuperación de zeolitas A.

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. En base a los pesos obtenidos se estimó una recuperación de catalizador del 80%.

### Evaluación catalítica.

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, y se cerró el recipiente. Se pesó la cantidad de catalizador a utilizar sobre un vidrio de reloj. 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 inició 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.

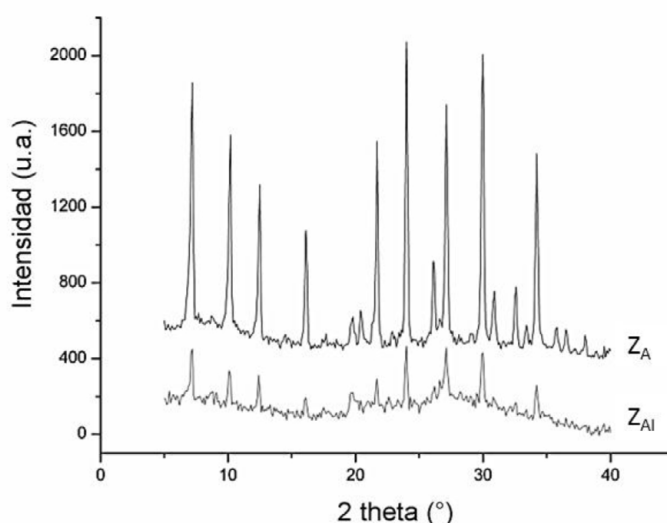
La conversión final se determinó por cromatografía de gases, utilizando la técnica descrita anteriormente.

## RESULTADOS

### Caracterización estructural.

#### Difracción de rayos X.

En la Figura 2 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  $Z_{Al}$  el sólido que se separa de las aguas madres de cristalización y la muestra  $Z_A$  a este sólido lavado.



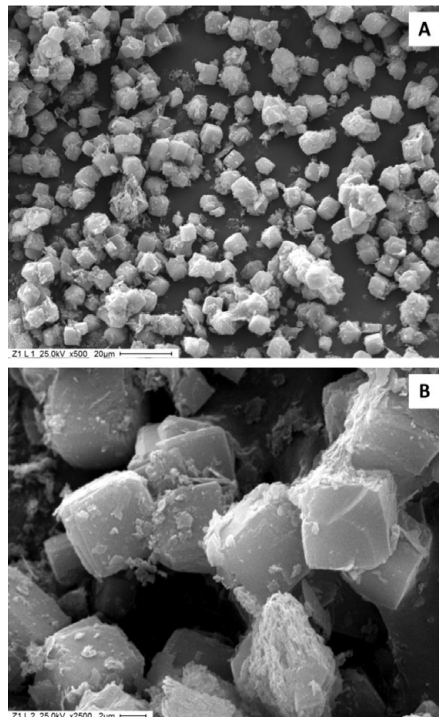
**Figura 2:** Difractogramas de Rayos X. Muestras  $Z_A$  y  $Z_{Al}$ .

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.

#### Microscopía electrónica de barrido.

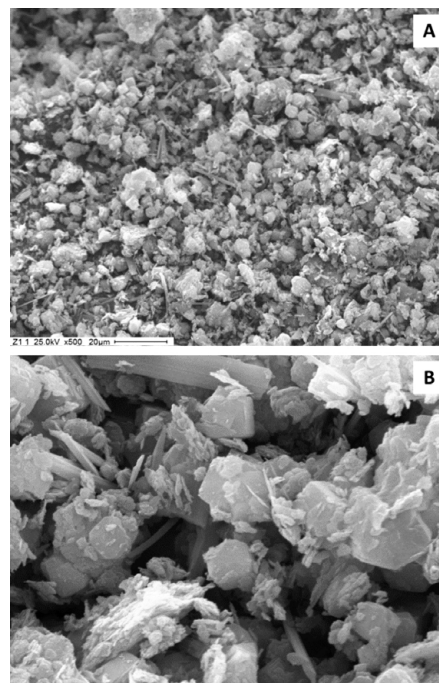
Las Figuras 3 y 4 corresponden a las imágenes obtenidas por SEM de zeolitas  $Z_A$  y  $Z_{Al}$ .

En la Figura 3 pueden observarse los típicos cristales cúbicos correspondientes a la zeolita tipo A ( $Z_A$ ). La distribución de tamaño de partícula es uniforme, con cristales de tamaño cercano a 2-3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3:** Micrografía SEM. Muestra  $Z_{A1}$ .

En la Figura 4 se observan partículas con características similares, recubiertas por materiales de tamaño irregular, correspondiente a los restos de materiales de las aguas madres de síntesis ( $Z_{A1}$ ).



**Figura 4:** Micrografía SEM. Muestra  $Z_A$ .

### Composición química.

En la Tabla 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 2:** Análisis químico obtenido por EDAX. Muestras  $Z_A$  y  $Z_{Al}$  (%p/p).

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

La Tabla 3 presenta un resumen de los resultados obtenidos para los materiales zeolíticos. El material  $Z_A$ , 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 3:** Resultados de evaluación catalítica de zeolitas.

MATERIAL	MUESTRA	RESULTADOS conversión, tiempo
Zeolita A (sódica)	$Z_A$	No activa
Zeolita A impregnada	$Z_{Al}$	96 %, 5,5 h

Sólo en el caso del material no lavado (muestra  $Z_{Al}$ ) se observó formación de biodiesel. La zeolita A impregnada con restos de las aguas madre de síntesis (muestra  $Z_{Al}$ ) permitió obtener conversiones superiores al 96 % luego de 5,5 h de reacción. Éste resultado es comparable a los presentados en la bibliografía actual. Wang et al. (2012) utilizan una zeolita impregnada con sodio para la transesterificación de trioleína, reportando conversiones del 98 % en 5 h de reacción. Otros autores trabajaron con materiales similares y aceite de soja y palma, obteniendo conversiones superiores al 93 % en condiciones similares a las estudiadas en este trabajo (Xie et al. 2006, Dang et al. 2013, Dang et al 2017).

## CONCLUSIONES

La aplicación de técnicas de caracterización (DRX, SEM) permitió identificar y estudiar los materiales sintetizados. En todos los materiales preparados, se observó la presencia de estructuras ordenadas. Luego de los tratamientos térmicos usados, la estabilidad de estas estructuras permanece inalterada.

El mejor resultado fue el obtenido con zeolita A sin lavar, con la que se lograron conversiones de

aceite de girasol en biodiesel del 96 % en 5 h de reacción.

En los ensayo de reutilización de los catalizadores recuperados no se obtuvieron buenos resultados.

## REFERENCIAS

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.

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.

DANG T. H., CHEM B., LEE D. (2013). Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess metanol. *Bioresource Technology*, 145, 175–181.

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.

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.

GEMMA V., MARTINEZ M., ARACIL J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems. *Bioresour. Technol.* 92:297–305.

HAZIRATUL MARDHIAH 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 Energy Rev* 67:1225-1236.

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.

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.

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.

Ministerio de Hacienda de la Nación Argentina. Sector Energías. (2019). <https://www.argentina.gob.ar/energia/hidrocarburos/biocombustibles>.

ULLAH F. AND DONG L. (2016). Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production, *J Energy Inst* 89:282-292.

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.

XIE W., HUANG X., LI H. (2006). Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98, 936–939.