

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS BIMETÁLICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE PROCESOS HETEROGÉNEOS**Edgar M. Sánchez Faba^{a*}, Eliana G. Vaschetto^a, Pablo A. Ochoa Rodríguez^a, Paola M. Carraro^a, Gabriel O. Ferrero^a, Joana M. Dias^b y Griselda A. Eimer^a**^a *Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina*^b *Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy (LEPABE), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal**E-mail: esanchez@frc.utn.edu.ar**Resumen**

En el presente trabajo se expone la síntesis de catalizadores sólidos bimetálicos constituidos por sodio y cerio soportados en un tamiz molecular mesoporoso del tipo SBA-15 con el objetivo de utilizarlos para la producción de biodiesel. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X a bajo y alto ángulo para verificar el ordenamiento de poros y para evidenciar la presencia de fases cristalinas debido a la carga de los metales, respectivamente; por el método BET se midieron las superficies específicas y por desorción a temperatura programada de dióxido de carbono se hizo un estudio de su fuerza básica. Luego, la actividad catalítica de estos materiales se comprobó en la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto. En las condiciones de reacción iniciales (8% p/p de catalizador, relación molar metanol/aceite 14:1, 60 °C, agitación magnética a 600-700 rpm y 5 h), sólo los catalizadores modificados con sodio fueron activos debido a la presencia de sitios básicos medios y fuertes. No obstante, fue necesario incrementar la relación molar metanol/aceite (entre 20:1 y 30:1) para lograr rendimientos que satisficieran el contenido mínimo de ésteres metílicos exigido por norma para la comercialización del biocombustible (>98% p/p).

Palabras clave: biodiesel, sodio, cerio, materiales mesoporosos, aceite de girasol.**Abstract**

In the present work, the synthesis of bimetallic solid catalysts constituted by sodium and cerium supported on SBA-15 mesoporous molecular sieve is presented aiming their use for biodiesel production. The obtained materials were characterized by small and high angle X-ray diffraction to verify the ordering of pores and to proof the presence of crystalline phases due to the loading of the metals, respectively; the specific surfaces were measured by the BET method and a study of their basic strength was made by carbon dioxide temperature-programmed desorption. Then, the catalytic activity of these materials was verified in the transesterification of commercial sunflower oil with absolute methanol. Under the initial reaction conditions (8 wt% of catalyst, methanol/oil molar ratio 14:1, 60 °C, magnetic stirring at 600-700 rpm and 5 h), only sodium modified catalysts were active due to the presence of medium and strong basic sites. However, it was necessary to increase the methanol to oil molar ratio (between 20:1 and 30:1) to achieve yields that met the minimum content of methyl esters required by the standard to commercialize the biofuel (>98 wt%).

Keywords: biodiesel, sodium, cerium, mesoporous materials, sunflower oil.

Los autores están dispuestos a someter este trabajo al volumen especial dedicado al CICAT 2020 en alguna de las revistas internacionales (Catalysis Today o Topics in Catalysis) en caso de que los revisores y el comité científico así lo decidan.

1. Introducción

En materia de producción de biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos o FAME por sus siglas en inglés), la posibilidad de reducir el impacto ambiental que el proceso industrial homogéneo genera ha hecho que las investigaciones se enfoquen no solo en la necesidad de maximizar conversiones y rendimientos, sino también en el desarrollo de catalizadores sólidos que minimicen el requerimiento de etapas de purificación del producto final para su comercialización [1]. Con este fin, materiales de carácter tanto ácido como básico se han sintetizado, prefiriendo en mayor medida estos últimos ya que la velocidad de reacción catalizada por una base es considerablemente superior a la ácida [2].

Por otro lado y como ya se sabe, la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta es un proceso reversible. De acuerdo a la estequiometría de reacción, se precisan tres moles de alcohol por mol de triglicérido presente en el aceite para obtener tres moles de alquil ésteres de ácidos grasos y uno de glicerol. Sin embargo, para conseguir altos rendimientos de FAME, usualmente se trabaja con excesos de alcohol en distintas relaciones molares respecto a la carga de aceite para desplazar el equilibrio en la dirección del producto deseado [3]. Más aun, al trabajar con catálisis heterogénea y dada las diferencias de fases (alcohol + aceite + catalizador sólido), las velocidades de reacción suelen ser menores que en procesos homogéneos. Por consiguiente, se requieren tiempos más largos hasta alcanzar el estado de equilibrio. Esto también puede mejorarse al incrementar el contenido de alcohol en la mezcla de reacción, así como también modificando la temperatura y la carga de catalizador [4]. No obstante, y de acuerdo a la bibliografía disponible, aumentar la relación alcohol/aceite no siempre tiene efectos positivos. Esto se debe a que una mayor concentración de alcohol ayudaría a solubilizar en la fase de FAME el glicerol producido como subproducto de la reacción, pudiendo esto disminuir el rendimiento aparente de biodiesel e incluso desplazar el equilibrio hacia el lado de los reactivos [5].

En el presente trabajo se expone la caracterización fisicoquímica de catalizadores sólidos a base de cerio y sodio soportados sobre SBA-15 y su empleo en la reacción de transesterificación de aceite comercial de girasol con metanol absoluto para la obtención de biodiesel. Asimismo, para alcanzar el rendimiento a FAME requerido por norma para la

comercialización del biocombustible (>96,5% p/p según la norma europea EN 14214), se varió la concentración de metanol en la mezcla de reacción.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores

El soporte mesoporoso SBA-15 se sintetizó por medio de un proceso hidrotérmico [6,7]. La fuente de silicio fue tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich); en tanto, se empleó solución 2 M de ácido clorhídrico (HCl, Cicarelli) para ajustar el pH del medio y el co-polímero triblock Pluronic P123 (Aldrich) como director de estructura. El material obtenido se filtró, se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó a 60 °C toda la noche. El surfactante se eliminó por calcinación en mufla a 500 °C por 8 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

La funcionalización de la matriz se realizó mediante impregnación húmeda. Se utilizaron soluciones de nitratos de sodio (NaNO_3 , Mallinckrodt) y cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) como fuentes de los metales. El sodio se incorporó en concentraciones de 5 y 10% p/p referida a la masa de catalizador calcinado, en tanto la concentración de cerio se mantuvo en 20% p/p, concentración reportada como óptima en la literatura [3]. Los sólidos resultantes se secaron a 60 °C y se calcinaron a 550 °C en mufla durante 5 h, con rampas de calentamiento de 8 °C/min. De acuerdo a estudios anteriores, esta rampa resulta óptima para conseguir materiales con una mejor dispersión de los metales soportados y una mayor interacción de estos con la matriz [8]. Los catalizadores se denominaron XNa/YCe/SBA-15, donde X e Y representan los porcentajes en masa teóricos de sodio y cerio incorporados, respectivamente.

Posteriormente, se hizo una caracterización fisicoquímica de estos materiales mediante: difracción de rayos X (DRX, PANalytical X-Pert Pro X-ray) a bajo y alto ángulo para verificar el ordenamiento de poros y la presencia de especies de los metales incorporados, método BET (Micrometrics Pulse ChemiSorb 2700) para determinar la superficie específica, y desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP- CO_2 , Micrometrics ChemiSorb 2720) para estudiar la basicidad.

2.2. Actividad catalítica

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

Las reacciones se llevaron a cabo a partir de una mezcla de aceite de girasol comestible (Cocinero) y metanol absoluto (Sintorgan), en un reactor discontinuo del tipo matraz de tres bocas con fondo plano. El mismo se conectó a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de metanol por evaporación. La temperatura de reacción fue de 60 °C, la carga de catalizador del 8% en base a la masa de aceite empleada (6,25 g) [1], y la relación molar metanol/aceite se varió entre 14:1 y 40:1. El tiempo de reacción fue de 5 h y la agitación magnética se mantuvo entre 600-700 rpm.

Finalizada la reacción, la mezcla se filtró para separar el catalizador. El exceso de metanol se eliminó haciendo uso de un evaporador rotatorio, y el líquido restante se dejó toda la noche en una ampolla de decantación para separar el glicerol del biodiesel.

2.3. Método de análisis cuantitativo

Las muestras de reacción se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) [9]. Se utilizó un espectrómetro con accesorio horizontal Smart ARK ATR (reflectancia total atenuada, Thermo Scientific). Las medidas se hicieron en el rango de 650 a 4000 cm^{-1} , a una resolución de 4 cm^{-1} y 50 escaneos. Para la cuantificación de los productos se utilizó el software Thermo Scientific™ TQ Analyst™ 9.7, según las bandas: 1436 cm^{-1} para los ésteres metílicos (flexión asimétrica de CH_3) y 1097 cm^{-1} para los lípidos (estiramiento axial asimétrico del grupo $\text{O-CH}_2\text{-C}$ en el glicerol de mono, di y triglicéridos).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

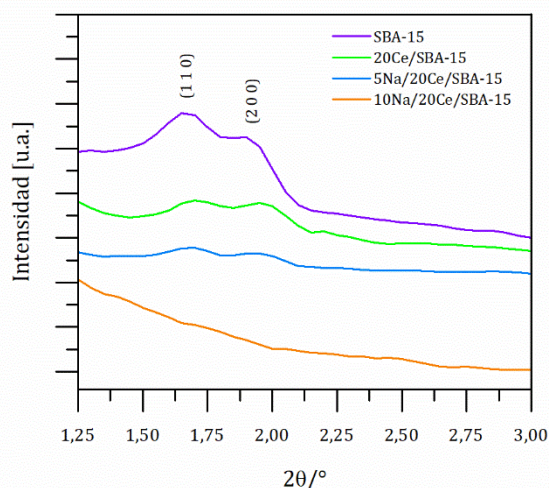


Figura 1. Patrones de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados.

Mediante difracción de rayos X a bajo ángulo se buscó comprobar el ordenamiento de poros del soporte sintetizado y la permanencia de este luego de que la matriz sea modificada con las distintas cargas de metales. La Figura 1 muestra los patrones de difracción de los materiales sintetizados. Tanto la SBA-15 como la 20Ce/SBA-15 y 5Na/20Ce/SBA-15 exhiben los picos característicos de difracción de los planos (1 1 0) y (2 0 0), propios de un arreglo hexagonal ordenado de poros en 2D ($p6mm$) [6,7]. Por el contrario, el catalizador 10Na/20Ce/SBA-15 no presenta estos picos característicos, lo que se puede traducir en una pérdida de la estructura ordenada del soporte por la gran carga de metales. Es importante destacar que el pico a aproximadamente $0,9^\circ$, correspondiente al plano (1 0 0), no pudo ser visualizado debido a que el equipo utilizado no mide por debajo de un valor de 2θ igual a $1,2^\circ$.

En la Figura 2 se pueden observar los patrones de DRX a alto ángulo de los materiales. El patrón de la SBA-15 sólo presenta el pico correspondiente a la sílice amorfa ($\sim 22^\circ$) [10]. En tanto, las muestras modificadas con cerio claramente muestran picos característicos de una estructura cristalina cúbica del tipo fluorita (JCPDS no. 034-0394) del óxido de cerio (IV), CeO_2 [3,11]. Por otro lado, de los patrones de los material que además contienen sodio, sólo la 10Na/20Ce/SBA-15 muestran la aparición de un pico adicional (●) de óxido de sodio [8,12,13]. No obstante, la intensidad de los picos del óxido de cerio (IV) sí se ve disminuida, posiblemente por la presencia de las especies de sodio y una consecuente alteración en el ordenamiento estructural del material.

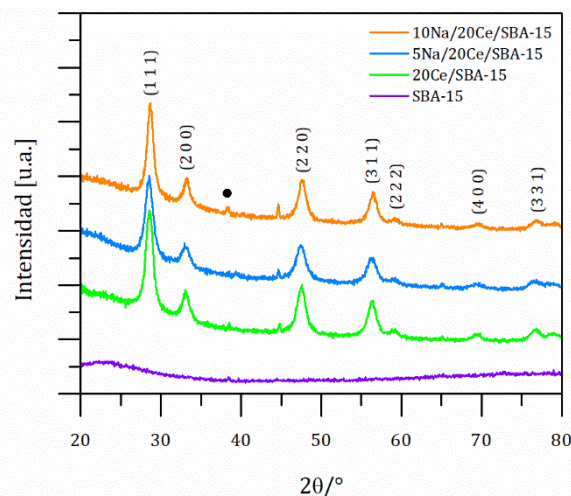


Figura 2. Patrones de DRX a alto ángulo de los materiales sintetizados.

Luego, a partir de los difractogramas a alto

ángulo y haciendo uso de la ecuación de Scherrer [10], se calculó el tamaño de cristal del óxido de cerio (IV) para los planos de difracción (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1). Los valores medios resultantes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de cristal de óxido de cerio (IV) calculado por la ecuación de Scherrer para los materiales sintetizados.

Material	Tamaño de cristal de CeO ₂ [nm]
20Ce/SBA-15	7
5Na/20Ce/SBA-15	7
10Na/20Ce/SBA-15	8

$$\lambda = 0,1542 \text{ nm y } K = 0,9$$

En la Tabla 2 se muestran las áreas específicas de los sólidos determinada por el método BET. Como se puede distinguir, la incorporación de los metales en forma de óxidos que tienden a aglomerarse en fases cristalinas, hace disminuir el área específica [8]. Esto también se puede percibir en la disminución de la intensidad de los picos del patrón DRX a bajo ángulo para los sólidos modificados con Ce y Na. Por su parte, la 10Na/20Ce/SBA-15 exhibe un decrecimiento marcado del área, confirmando la pérdida de la estructura de poros ordenados del soporte.

Tabla 2. Superficie específica de los materiales sintetizados determinada por el método BET.

Material	Superficie específica [m ² /g]
SBA-15	811
20Ce/SBA-15	439
5Na/20Ce/SBA-15	263
10Na/20Ce/SBA-15	95

Los perfiles de desorción de dióxido de carbono a temperatura programada de los sólidos se muestran en la Figura 2. La banda de desorción en el rango aproximado de 70-250 °C se atribuye a sitios básicos débiles, dados por la adsorción de la molécula sonda sobre el soporte [14]. La SBA-15 sólo exhibe un pico en esta región. La región entre 250-600 °C representa la adsorción del dióxido de carbono en sitios de basicidad media [14]. La 5Na/20Ce/SBA-15 se destaca sobre los otros materiales en esta zona, evidenciado la mayor presencia de especies tipo silicatos de sodio. En tanto, la región de los 600 °C en adelante se debe a la presencia de especies superbásicas de sodio, del tipo óxidos [14,15]. La 10Na/20Ce/SBA-15 exhibe

un pico marcado en esta zona, dando cuenta de su alta basicidad, la cual puede ser responsable de su falta de estructura.

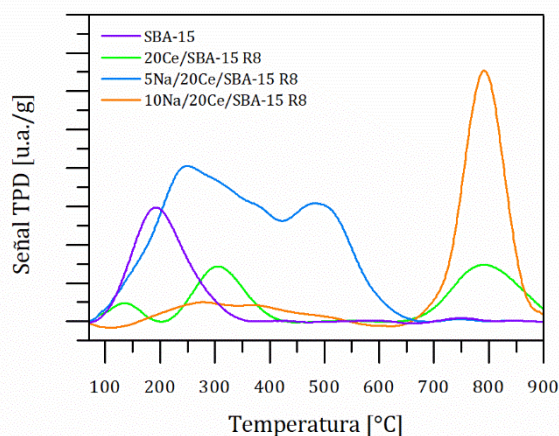


Figura 3. Perfiles de desorción a temperatura programada de CO₂ de los materiales sintetizados.

3.2. Actividad catalítica: Producción de biodiesel

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes en masa de FAME obtenidos en 5 h con los distintos materiales y utilizando como materias primas metanol absoluto y aceite de girasol comercial en una relación molar 14:1. Las reacciones se hicieron al menos por duplicado y los resultados se presentan como los valores medios calculados.

Tabla 3. Resultados de la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto, empleando los distintos materiales sintetizados.

Material	% en masa de FAME ^a
SBA-15	0
20Ce/SBA-15	0
5Na/20Ce/SBA-15	82,95
10Na/20Ce/SBA-15	35,15

^aCondiciones de reacción: 8% de catalizador, relación molar metanol/aceite 14:1, 60 °C, agitación magnética a 600-700 rpm y 5 h.

Como es posible ver, el soporte mesoporoso por sí solo no resulta activo debido a la ausencia de sitios básicos medios o fuertes, los cuales son responsables de catalizar la reacción de transesterificación. Sin embargo, la incorporación de cerio al material tampoco lo hace activo, como lo demuestra el material 20Ce/SBA-15. Esto se debe a que dicho metal proporciona sitios del tipo ácidos de Lewis y Brønsted [3,16], los cuales si bien pueden catalizar la reacción de transesterificación, requieren de condiciones más drásticas como temperaturas y tiempos más elevados [17,18]. Por su parte, los materiales

modificados además con sodio si fueron activos. Esta actividad se atribuye a la presencia de sitios básicos medios y fuertes como se mencionó al discutir los perfiles de desorción de CO₂ a temperatura programada. Al emplear el catalizador 10Na/20Ce/SBA-15 se obtuvo un rendimiento bajo, lo que puede deberse a su clara falta de estructura, a pesar de la mayor presencia de sitios básicos fuertes, del tipo óxidos de sodio, en este material.

Sin embargo, los resultados logrados no alcanzan a superar el porcentaje en masa de FAME mínimo requerido por los estándares internacionales para la comercialización del biodiesel. Es por esto que, a continuación, se hizo un estudio del impacto de la relación molar metanol/aceite en el rendimiento a FAME resultante, esperando incrementar dichos valores. Con los materiales activos, se probaron tres relaciones molares adicionales: 20:1, 30:1 y 40:1, manteniendo la carga de catalizador constante en 8% p/p.

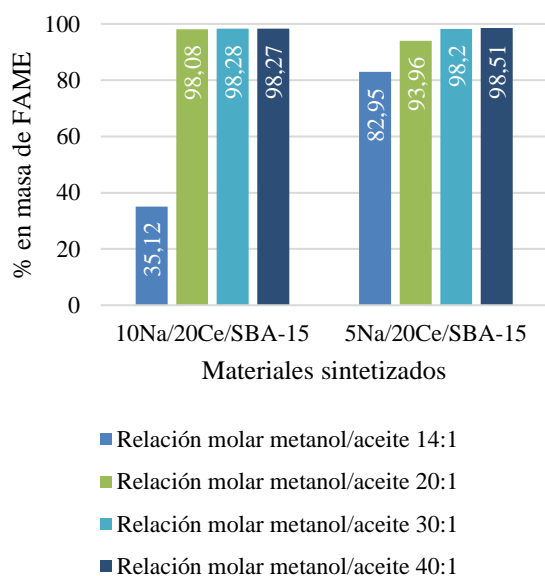


Figura 4. Influencia de la relación molar metanol/aceite sobre el rendimiento a FAME obtenido.

Como se ve en la Figura 4, incrementar la relación molar metanol/aceite visiblemente mejora los rendimientos a FAME resultantes. Una relación de 20:1 alcanza para superar el requerimiento de la norma al utilizar el catalizador 10Na/20Ce/SBA-15. No obstante, dada su evidente falta de estructura provocada por el alto contenido metálico, se optó por el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Éste presenta un óptimo rendimiento a FAME para una relación molar metanol/aceite de 30:1. Este aumento en la

concentración final de FAME se atribuye al exceso de metanol utilizado, el cual ayudaría a desplazar el equilibrio hacia la formación de productos.

4. Conclusiones

Catalizadores bimetálicos fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda y sus propiedades fisicoquímicas fueron caracterizadas. La estructura de los sólidos se comprobó por DRX a bajo ángulo, mientras que a alto ángulo se observó la presencia de óxido de cerio (IV) tipo fluorita. La incorporación de los metales en el soporte hizo disminuir el área específica de la SBA-15; en el caso de la 10Na/20Ce/SBA-15, la alta concentración de los metales hizo colapsar la estructura ordenada del soporte. Por su parte, los patrones de desorción a temperatura programada de CO₂ evidenciaron la presencia de sitios básicos medios y fuertes en los materiales con sodio, sitios responsables de la actividad catalítica de los sólidos.

Mediante espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier se pudo cuantificar de forma ágil la producción de FAME.

Sólo los materiales modificados con sodio fueron activos en la reacción de transesterificación, dada su basicidad. No obstante, para obtener rendimientos de FAME que cumplen con la norma EN 14214, fue necesario incrementar la relación molar metanol/aceite a 30:1 al utilizar el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Para el sólido 10Na/20Ce/SBA-15 una relación 20:1 bastó para cumplir este requerimiento a pesar de la pérdida de la estructura ordenada del material.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a ANCyT, CONICET-FYPF y UTN por el soporte financiero. Edgar M. Sánchez Faba agradece a CONICET por la beca doctoral. Joana M. Dias es miembro de Lepabe, con apoyo financiero del proyecto UID/EQU/00511/2019 - Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy – LEPABE, financiado por fondos nacionales a través de FCT/MCTES (PIDDAC).

6. Referencias

- [1] E.M. Sánchez Faba, G.O. Ferrero, J.M. Dias, G.A. Eimer, *Catalysts*, 9 (2019) 690.
- [2] R. Verhé, C. Echim, W. De Greyt, C. Stevens, in *Handbook Biofuels Production*, R. Luque, J. Campelo, J. Clark (Eds.), Philadelphia, Woodhead Publishing Limited, 2011, 97.

- [3] R. Malhotra, A. Ali, *Renewable Energy*, 119 (2018) 32.
- [4] E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (2001) 1161.
- [5] B.K. Barnwal, M.P. Sharma, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 363.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 6024.
- [8] E.M. Sánchez Faba, G.O. Ferrero, J.M. Dias, G.A. Eimer, *Molecular Catalysis*, (2018). Artículo en prensa.
- [9] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 3773.
- [10] N.I. Cuello, V.R. Elías, E. Winkler, G. Pozo-López, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407 (2016) 299.
- [11] E.-B. Cho, S. Yim, D. Kim, M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 12595.
- [12] S. Kumar, B. Kishore, N. Munichandraiah, *RSC Advances*, 6 (2016) 63477.
- [13] J. Mao, Q. Gu, D.H. Gregory, *Materials*, 8 (2015) 2191.
- [14] H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 26.
- [15] L.B. Sun, J.H. Kou, Y. Chun, J. Yang, F.N. Gu, Y. Wang, J.H. Zhu, Z.G. Zou, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 4199.
- [16] E.P. Parry, *Journal of Catalysis*, 2 (1963) 371.
- [17] J. Gardy, M. Rehan, A. Hassanpour, X. Lai, A.-S. Nizami, *Journal of Environmental Management*, 249 (2019) 109316.
- [18] I.K. Mbaraka, K.J. McGuire, B.H. Shanks, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 3022.