

OBTENCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO NANO-CATALIZADORES MODIFICADOS CON SODIO Y CERIO

E. M. Sánchez Faba^{1*}, P. M. Carraro¹, T. B. Benzaquén¹, D. A. Stobbia², G. O. Ferrero¹, J. M. Dias³ y G. A. Eimer¹

¹Centro de Investigación y Tecnología Química-CONICET-UTN FRC
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina (5016) Córdoba - Argentina

*edgar-sf_90@hotmail.com

²Facultad de Ciencias Agropecuarias
(Universidad Nacional de Córdoba)

Ing. Agr. Felix Aldo Marrone 746 (5001) Córdoba - Argentina

³Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

R. Dr. Roberto Frias (4200-465) Porto - Portugal.

Resumen. En el presente trabajo, se estudió la síntesis de catalizadores sólidos de carácter ácido y básico, a base de cerio y sodio soportados sobre una sílice mesoporosa del tipo SBA-15, para la producción de biodiesel (FAME) mediante catálisis heterogénea. Inicialmente, los sólidos obtenidos se caracterizaron por dispersión y difracción de rayos X, microscopía de transmisión electrónica (TEM), espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), método BET para determinar superficie específica, desorción a temperatura programada de CO₂ y análisis FT-IR con desorción de piridina. Posteriormente, se evaluó su actividad catalítica en las siguientes condiciones de reacción: 10 % en masa de catalizador (referida a la masa de aceite), relación molar metanol/aceite 40:1, 60 °C, y 5 h de reacción. En dichas condiciones, tanto el soporte como el catalizador 20Ce/SBA-15 no fueron activos, mientras que se obtuvo un 97 % p/p de FAME con el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Finalmente, se hizo un estudio de reutilización de dicho catalizador, obteniendo una alta actividad (más de 90 % p/p de biodiesel) en cuatro ciclos adicionales. Estos resultados demuestran que el catalizador sintetizado es promisorio para su aplicación a mayor escala.

Palabras clave: Biodiesel, Nano-catalizadores, Sodio, Cerio, Aceite de girasol

1. Introducción

Ante la creciente demanda de energía por parte de la población, nuevas formas de satisfacer dichas demandas están siendo estudiadas. Dadas las fluctuaciones del precio del petróleo y la mayor conciencia creada acerca de las emisiones de gases de efecto invernadero, la producción de biocombustibles, tal como el biodiesel, ha atraído la atención de la comunidad científica (Meher et al., 2013).

En el caso particular del biodiesel, este se obtiene a partir de materias primas renovables como lo son los aceites vegetales, lo cual disminuye la huella de carbono de dichos combustibles (Lee et al., 2016).

Además, en comparación con el diésel de petróleo, el biodiesel no contiene azufre, su combustión produce menos monóxido de carbono y material particulado (Gebremariam y Marchetti, 2018).

En la actualidad, su producción a gran escala se lleva a cabo mediante catálisis homogénea básica. Esto se deba a que la velocidad de reacción es rápida y el costo del catalizador es bajo, lo que resulta conveniente. Sin embargo, el mayor obstáculo que tiene este proceso es la posterior purificación del producto: se precisa retirar el catalizador en solución empleando grandes cantidades de agua y energía para lavar y secar el biodiesel. Esto constituye una desventaja desde el punto de vista ambiental (Sánchez Faba et al., 2018). Por esto, los esfuerzos de los investigadores están dirigidos al desarrollo de catalizadores sólidos, los cuales son una parte básica en el desarrollo de tecnologías verdes: tienen la ventaja de poder ser reutilizados, no se genera agua de desecho en el proceso, y se facilita la separación biodiesel-glicerol. De esta manera, se simplificarían sustancialmente las etapas de purificación del biocombustible (Albayati y Doyle, 2015).

Las especies catalíticamente activas pueden ser soportadas en sólidos porosos para aumentar su superficie expuesta y de esta forma, incrementar su actividad. No obstante, el mayor desafío a la hora de desarrollar un catalizador sólido es evitar el lixiviado de dichas especies. La pérdida de estos centros en los sucesivos ciclos de reutilización aminora la ventaja que representa el empleo de catálisis heterogénea.

En el presente trabajo, se estudió la síntesis de catalizadores sólidos basados en óxidos de sodio y cerio soportados sobre SBA-15, obteniéndose materiales con carácter básico y ácido. Luego de su caracterización fisicoquímica, se aplicaron a la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea. Finalmente, el catalizador que resultó activo en las condiciones de reacción preestablecidas, se utilizó en cuatro ciclos sucesivos para verificar su estabilidad.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los materiales

El soporte mesoporoso SBA-15 se sintetizó mediante un proceso hidrotérmico convencional (Zhao et al. 1998a y b), y se funcionalizó mediante impregnación húmeda no incipiente. Se utilizaron soluciones de nitratos de cerio y sodio como fuentes de los metales, obteniéndose un catalizador con 20 % en masa de cerio (20Ce/SBA-15) y uno con 5 % adicional de sodio (5Na/20Ce/SBA-15). Estos materiales se secaron a 60 °C y se calcinaron a 550 °C en mufla durante 5 horas, con rampa de calentamiento de 8 °C/min.

Seguidamente, se llevó a cabo la caracterización de los materiales para estudiar sus propiedades fisicoquímicas. La matriz SBA-15 se caracterizó por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y microscopía de transmisión electrónica (TEM). Además se determinó su superficie específica haciendo uso del método BET. Los catalizadores modificados con sodio y cerio se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) a alto ángulo, espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂), y análisis de infrarrojo con desorción de piridina.

2.2. Producción de biodiesel

La actividad de los catalizadores se evaluó en la reacción de transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto. Las reacciones se llevaron a cabo por duplicado, bajo agitación magnética vigorosa, 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 y asegurar reflujo. La temperatura de reacción fue de 60 °C, la relación molar metanol/aceite de 40:1, y la carga de catalizador del 10 % en base a la masa de aceite (5 g). El tiempo de reacción fue de 5 horas. Finalizada la reacción, la mezcla se filtró para separar el catalizador. El exceso de metanol se recuperó en el evaporador rotatorio bajo vacío. El líquido restante se dejó toda la noche en una ampolla de decantación para permitir la separación del biodiesel y del glicerol. Las muestras finales se guardaron en un freezer (-18 °C) hasta su análisis. Por su parte, el catalizador recuperado se lavó con 5 ml de acetona y se calcinó a 550 °C por 5 h con rampa de 8 °C/min previo a su reutilización en el siguiente ciclo.

2.3. Método de análisis

Las muestras de reacción se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), de acuerdo al método descrito por Mahamuni y Adewuyi (2009), y al estándar ASTM D 7371 – 07. Se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10, con accesorio ATR (reflectancia total atenuada) horizontal. 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™, según las bandas: 1436 y 1196 cm^{-1} para los ésteres metílicos (flexión asimétrica de CH_3 y estiramiento $\text{O}-\text{CH}_3$, respectivamente), 1097 y 1377 cm^{-1} para los triglicéridos (estiramiento axial asimétrico del grupo $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ y grupos $\text{O}-\text{CH}_2$ en el glicerol de mono, di y triglicéridos, respectivamente).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales

El patrón de SAXS del soporte SBA-15 (Fig. 1-a) muestra los picos característicos de difracción de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), característicos de una estructura bien ordenada, con un arreglo hexagonal de poros. Dicha estructura fue confirmada por la imagen TEM (Fig. 1-b), la cual muestra el arreglo de canales paralelos. El área específica del soporte determinada por el método BET fue de 811 m^2/g .

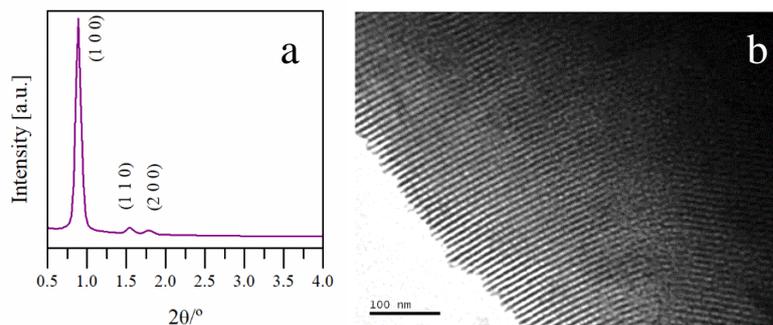


Fig. 1. Patrón SAXS (a) e imagen TEM (b) de la matriz mesoporosa SBA-15.

La Fig. 2-a expone los patrones de DRX a alto ángulo de los materiales. El patrón de la SBA-15 sólo muestra el pico a $\sim 22^\circ$ correspondiente a la sílice amorfa. Por su parte, las muestras con cerio muestran los picos característicos de una estructura cúbica del tipo fluorita (JCPDS file no. 34e0394) del óxido de cerio a 28.6° (111), 33.2° (200), 47.6° (220), 56.6° (311). Como era esperado, la incorporación del metal en forma de óxido hace disminuir el área específica del soporte a 439 m^2/g . Por otro lado, el patrón del material que además contiene un 5 % en masa de sodio no muestra la aparición de picos adicionales, evidenciando la buena dispersión de esta fase en el catalizador. Esto está de acuerdo con nuestra investigación previa (Sánchez Faba et al., 2018). No obstante, la intensidad de los picos de cerio sí se ve disminuida, posiblemente por la presencia de los óxidos de sodio. Es claro que el sodio produce un mayor deterioro en la estructura: luego de su incorporación, el área de la SBA-15 se reduce a 263 m^2 .

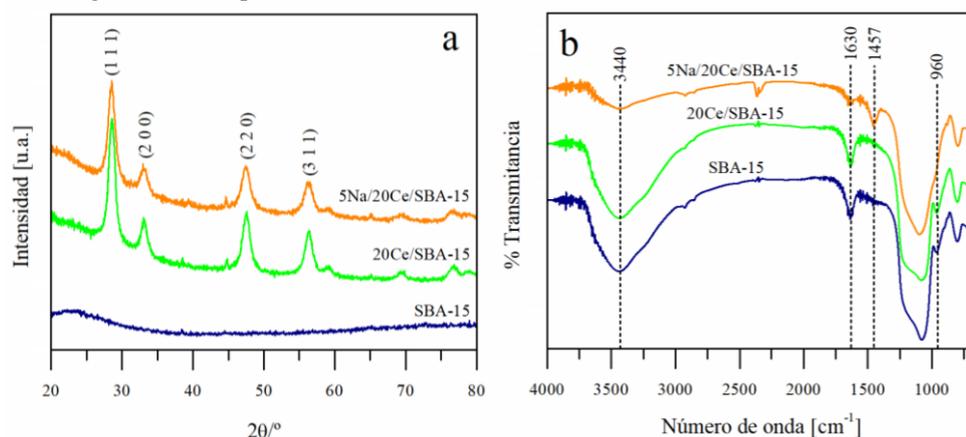


Fig. 2. (a) Patrones de DRX a alto ángulo y (b) espectros FT-IR de los materiales sintetizados.

Los espectros FT-IR de los materiales se muestran en la Figura 2-b. A 3750 cm^{-1} debería aparecer una banda atribuida a las vibraciones de estiramiento (*stretching*) de grupos silanoles, por la presencia de grupos OH en la superficie. Como lo mencionan Sun et al. (2008), esta banda se encuentra enmascarada por la presencia de agua adsorbida, la cual exhibe una banda a 3440 cm^{-1} junto con otra banda a 1630 cm^{-1} . Sin embargo, una banda a 960 cm^{-1} puede atribuirse a la flexión (*bending*) de Si-OH. Esta banda está presente

tanto en el soporte como en el material que sólo contiene Ce, mientras que aparece como un hombro en el que además contiene Na. Esta diferencia posiblemente se deba a la interacción del metal alcalino con la superficie de la matriz (Sánchez Faba et al., 2018). El material cargado con sodio también exhibe una banda a 1457 cm^{-1} , atribuida a la vibración de estiramiento simétrico CO_3^{2-} (Xie et al., 2006). Se estima que la presencia de carbonatos puede deberse a la interacción del CO_2 atmosférico con las especies básicas y súper básicas soportadas, dando cuenta de la presencia de dichas especies. (Sun et al., 2010).

La basicidad del catalizador con sodio se estudió mediante desorción a temperatura programada de dióxido de carbono. El perfil obtenido se muestra en la Fig. 3-a. La banda de desorción en el rango de $60\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ se atribuye a sitios básicos débiles, dados por la adsorción de la molécula sonda en el soporte. La banda entre $250\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ se debe a sitios de basicidad media, del tipo silicatos de sodio. Finalmente, la banda de $600\text{ }^\circ\text{C}$ en adelante está dada por una fuerte interacción del CO_2 con óxidos de sodio, dando cuenta de una basicidad fuerte [12]. De acuerdo a la integración de las áreas bajo la curva, el catalizador posee principalmente sitios de baja y media basicidad ($24,3\%$ y $74,1\%$, respectivamente), y solo un $1,6\%$ de alta. En trabajos previos, hemos demostrado que los sitios de alta basicidad así como los de media son activos para la reacción de transesterificación (Sánchez Faba et al., 2018).

Luego, como es posible ver en los espectros FT-IR con desorción de piridina, la muestra impregnada sólo con cerio (Figura 3-b) exhibe picos correspondientes a sitios ácidos del tipo Lewis (1446 y 1596 cm^{-1}) y Brønsted (1648 cm^{-1}). Al incrementar la temperatura de desorción, las bandas correspondientes a Lewis disminuyen mientras que la banda correspondiente a sitios de Brønsted permanece dando cuenta de la mayor fuerza ácida de dichos sitios. Ahora bien, al incorporar sodio al material, sólo se observa la presencia clara de bandas correspondientes a sitios de Lewis (Figura 3-c) de elevada fuerza ácida (Malhotra y Ali, 2018). Esto es confirmado por la persistencia de la banda a 1460 cm^{-1} al evacuar la piridina a mayores temperaturas, y el corrimiento que sufre hacia menores números de onda (Parry, 1963).

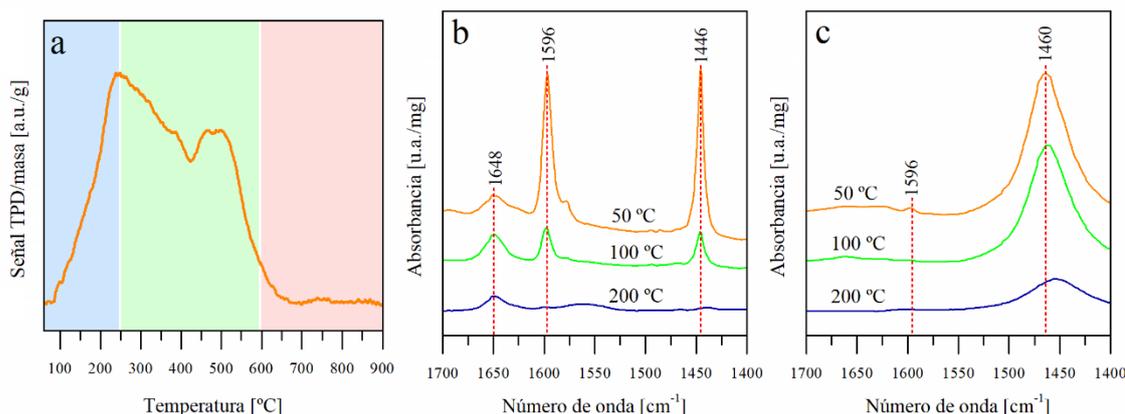


Fig. 3. Caracterización de sitios básicos y ácidos: (a) TPD- CO_2 de 5Na/20Ce/SBA-15, (b) espectros FT-IR con desorción de piridina de 20Ce/SBA-15 y (c) 5Na/20Ce/SBA-15.

3.2. Actividad catalítica

El objetivo de la reacción de transesterificación (también conocida como alcoholisis) es reducir la viscosidad y la densidad del aceite y mejorar las propiedades del combustible al producir ésteres de alquilo cuando los triglicéridos reaccionan con un alcohol de cadena corta, como el metanol.

Tabla 1: Resultados de la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto en 5 horas de reacción, empleando los distintos catalizadores sintetizados.

Material	% en masa de FAME
SBA-15	0
20Ce/SBA-15	0
5Na/20Ce/SBA-15	$97,61 \pm 0,07$

Como se observa en la Tabla 1, el soporte SBA-15 por sí solo no fue activo en la reacción de transesterificación, a pesar de su gran superficie específica y del tiempo de reacción considerado. Esto se debe a que el material es catalíticamente neutro, por lo que el resultado fue el esperado.

No obstante, el catalizador cargado con un 20 % en masa de cerio tampoco fue activo en las condiciones propuestas de reacción, y a pesar de contener sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted (Tabla 1). Esto se atribuye a que la transesterificación catalizada por un ácido es mucho más lenta que la catalizada por sitios básicos. Además y de acuerdo con la literatura, con frecuencia se requiere de temperaturas elevadas (entre 80 y 120 °C) para que la reacción se lleve a cabo (Suwannakarn et al., 2008).

Por su parte, el catalizador modificado con sodio y cerio sí fue activo en las condiciones establecidas. Pasadas las 5 horas de reacción, se obtuvo un 97,66 % en masa de biodiesel, valor que se halla dentro de lo exigido por los estándares internacionales (>96,5 % en masa según EN 14214). La actividad de este catalizador se atribuye a la presencia del sodio en forma de silicatos y óxidos finamente dispersos en su superficie. Además, la disminución en el área específica del material parece no tener mayor influencia en la actividad catalítica. En tanto, el empleo de un exceso de metanol sirvió para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado. Sin embargo, tal inconveniente puede ser compensado por la posibilidad de recuperar dicho exceso de alcohol finalizada la reacción, y utilizarlo en el siguiente ciclo.

A continuación, se procedió a hacer el estudio de la reutilización de este material. Dicho estudio resulta fundamental y de interés para la catálisis heterogénea, ya que su principal ventaja sobre la homogénea es la posibilidad de recuperar y reutilizar el sólido en varias reacciones. El catalizador recuperado por filtración se lavó con acetona para remover cualquier compuesto adsorbido, y se activó en mufla durante 5 h para su reutilización en el siguiente ciclo.

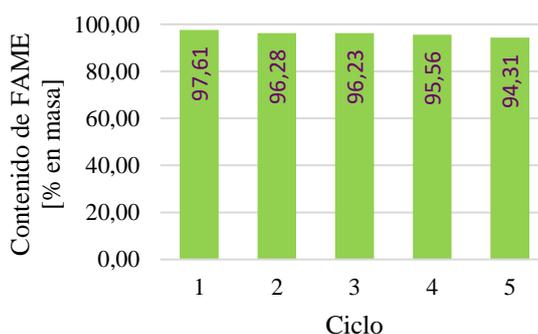


Fig. 4. Porcentajes en masa de FAME obtenidos en los sucesivos ciclos de reacción con el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15.

Como se observa en la Figura 4, el catalizador reutilizado fue activo a lo largo de cuatro ciclos de reacción adicionales. Se obtuvo más de 90 % en masa de biodiesel en cada uno de ellos, a pesar de no superar el porcentaje de FAME que especifica la norma EN 14214. Varios estudios sobre catalizadores sólidos demostraron que el rendimiento de los catalizadores bimetalicos es mayor que el de los catalizadores unimetalicos debido a una mayor estabilidad térmica y de actividad (Malhotra y Ali, 2018). No obstante, la leve baja en la actividad en cada reciclo se atribuye a que algunas especies activas pueden estar lixiviándose al medio de reacción. Sin embargo, este lixiviado podría suponerse despreciable considerando que la actividad se mantiene. Continuando nuestra investigación, se planea cuantificar la presencia de cerio y sodio en los productos de reacción para comprobar este supuesto.

Asimismo, aprovechando la naturaleza tanto ácida como básica de los sitios activos del material, se espera en un futuro próximo, aplicar este catalizador a la transesterificación de aceites con altos contenidos de ácidos grasos libres, los cuales no pueden ser tratados por el proceso homogéneo convencional.

4. Conclusiones

Catalizadores sólidos basados en Ce y Na soportados sobre SBA-15 fueron preparados con éxito y caracterizados para estudiar sus propiedades fisicoquímicas. La formación de óxidos de dichos metales luego de la calcinación se evidenció por DRX, lo cual produjo una reducción en el área específica de los materiales. El análisis TPD-CO₂ evidenció la presencia de sitios de baja y media fuerza básica, en tanto, el

análisis FT-IR con desorción de piridina reveló la existencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes en el material cargado sólo con Ce, y de sitios fuertes de Lewis al incorporar también sodio.

Luego, estos materiales se emplearon en la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto, para la obtención de biodiesel. Sólo el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 mostró ser activo en las condiciones de reacción preestablecidas. Esto se atribuyó a su bifuncionalización, lo cual no solo mejora su actividad, sino que también incrementa su estabilidad. El resultado obtenido fue de un 97,61 % en masa de FAME a las 5 h. Posteriormente, este catalizador se recuperó del medio de reacción aprovechando esta ventaja, y se reutilizó en cuatro ciclos de reacción adicionales después de ser lavado y reactivado por calcinación. En todos los ciclos, se obtuvo un porcentaje en masa de FAME superior al 90 %. De esta manera, se considera que la aplicación del catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15 representaría una opción prometedora para el proceso de producción de biodiesel a mayor escala.

Reconocimientos

Los autores agradecen a ANCyT, CONICET-FYPF y UTN por el soporte financiero. 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).

Referencias

- Albayati, T., Doyle A. (2015). Encapsulated heterogeneous base catalysts onto SBA-15 nanoporous material as highly active catalysts in the transesterification of sunflower oil to biodiesel. *J. Nanopart. Res.*, 17, 108.
- Gebremariam, S., Marchetti, J. (2018). Economics of biodiesel production: Review. *Energ. Convers. Manage.*, 168, 74.
- Lee, H., Juan, J., Yun Hin, T.Y., Ong, H. (2016). Environment-Friendly Heterogeneous Alkaline-Based Mixed Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production. *Energies*, 9, 611.
- Mahamuni, N., Adewuyi, Y. (2009). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil. *Energ. Fuel.*, 23, 3773.
- Malhotra, R., Ali, A. (2018). Lithium-doped ceria supported SBA-15 as mesoporous solid reusable and heterogeneous catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of waste cottonseed oil. *Renew. Energ.*, 119, 32.
- Meher, L.C., Churamani, C.P., Arif, Md., Ahmed, Z., Naik, S.N. (2013). Jatropha curcas as a renewable source for bio-fuels—A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 26, 397.
- Parry, E. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.*, 2, 371.
- Sánchez Faba, E.M., Ferrero, G.O., Dias, J.M., Eimer, G.A. (2018). Thermo-chemically tuning of active basic sites on nanoarchitected silica for biodiesel production. *Mol. Catal.*, Article in press.
- Sun, H., Han, J., Ding, Y., Li, W., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X. (2010). One-pot synthesized mesoporous Ca/SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with methanol. *Appl. Catal. A Gen.*, 390, 26.
- Sun, L.B., Kou, J.H., Chun, Y., Yang, J., Gu, F.N., Wang, Y., Zhu, J.H., Zou, Z.G. (2008). New Attempt at Directly Generating Superbasicity on Mesoporous Silica SBA-15. *Inorg. Chem.*, 47, 4199.
- Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin, J.G., Lu, C. (2008). Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *J. Catal.*, 255, 279.
- Xie, W., Peng, H., Chen, L. (2006). Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Appl. Catal. A-Gen.*, 300, 67.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. (1998a). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. (1998b). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548.