

---

## SÍNTESIS DE CATALIZADORES OBTENIDOS A PARTIR DE LA DISPERSIÓN DE SALES METÁLICAS EN MATRICES SILÍCEAS MESOPOROSAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

**Benedictto, Germán P.<sup>1,2\*</sup>; Mardones, Lucas E.<sup>2</sup>; Legnoverde, María S.<sup>2</sup>; Sotelo, Roberto M.<sup>1</sup>; Basaldella, Elena I.<sup>2</sup>**

*1 Laboratorio de Investigaciones Químicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda. Ramón Franco 5050, Villa Domínico. \*[german.benedictto@gmail.com](mailto:german.benedictto@gmail.com)*

*2 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET. Calle 47 N°257, B1900AJK La Plata.*

**Palabras Claves: CATALIZADORES HETEROGÉNEOS, MCF, SBA-15, BIODIESEL, IMPREGNACIÓN.**

---

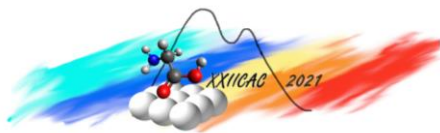
### Resumen

Se sintetizaron catalizadores basados en sílices mesoporosas (SBA-15 y MCF) para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel. Los soportes sintetizados se impregnaron con sales de calcio y potasio para evaluar su actividad catalítica. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y XRD. Se obtuvieron catalizadores que presentaron diferentes propiedades texturales. Las reacciones se llevaron a cabo a 65 °C, con una relación en peso de metanol: aceite de 3:10 y una concentración de catalizador de 3 % en peso referida al peso de aceite. Las sílices mesoporosas SBA-15 y MCF, y los productos obtenidos de la impregnación con calcio no mostraron actividad catalítica, mientras que todos los sólidos impregnados con carbonato de potasio alcanzaron conversiones elevadas al cabo de 4 h de reacción. Se observó que la actividad catalítica depende sensiblemente de las propiedades texturales de la matriz silícea original.

---

### Abstract

Catalysts based in mesoporous silicas (SBA-15 and MCF) for the transesterification of sunflower oil in biodiesel were synthesized. The synthesized supports were impregnated with calcium and potassium salts to evaluate their catalytic activity. The solids obtained were characterized by adsorption-desorption of N<sub>2</sub> and XRD. Catalysts showing different textural properties were obtained. The reactions were carried out at 65 °C, with a methanol: oil weight ratio of 3:10 and a catalyst concentration of 3 wt% referred to the oil weight. The mesoporous silicas SBA-15 and MCF, and the products obtained from the calcium impregnation did not show catalytic activity, while all the solids impregnated with potassium carbonate reached high conversions after 4 h of reaction. It was observed that the catalytic activity depends sensitively on the textural properties of the original siliceous matrix.



## Introducción

El biodiesel es un combustible renovable y biodegradable muy utilizado, que consiste en una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) que pueden obtenerse mediante la transesterificación de los triglicéridos que se encuentran en aceites y grasas.

Aunque la síntesis de biodiesel es un procedimiento simple, los catalizadores son necesarios para aumentar la velocidad y el rendimiento de la reacción. Estos catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos [1, 2].

Actualmente, la mayor parte de los procesos industriales de síntesis de biodiesel utilizan catalizadores homogéneos. Si bien son efectivos, este tipo de catalizadores presentan una serie de desventajas, causadas por la formación de agua durante la reacción. Ésta lleva a un mayor consumo de catalizador y a la generación de jabones, que dificultan la separación de fases, aumentan el consumo de agua de lavado y, en consecuencia, el volumen de los efluentes [1-5].

En las últimas décadas se han evaluado diversos tipos de sólidos con el objetivo de sustituir a los catalizadores homogéneos y así solucionar los inconvenientes que ocasionan. Algunos de los sólidos más estudiados incluyen óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y materiales porosos funcionalizados, como hidrotalcitas y sílices mesoporosas [5-7]. Entre estos materiales, las sílices SBA-15 y MCF presentan propiedades de interés, relacionadas con su alta superficie, gran diámetro de poro y estabilidad térmica, que permiten la difusión de sustratos y productos a los centros activos [8-10].

En este trabajo se presentan catalizadores alcalinos heterogéneos basados en materiales silíceos mesoporosos de ordenamiento estructural diferente (SBA-15 y MCF). Los catalizadores se obtuvieron mediante tratamientos de impregnación sobre las matrices porosas seleccionadas con sales de potasio y calcio, seguido de un tratamiento térmico. Considerando que la composición química de la superficie de los materiales elegidos es un arreglo puramente silíceo, el objetivo de este trabajo fue investigar la influencia de las propiedades texturales de los materiales y la impregnación de especies activas sobre la actividad catalítica de las sílices porosas en la síntesis de biodiesel.

## Experimental

### *Síntesis de los Catalizadores*

Se sintetizó la sílice mesoporosa SBA-15 siguiendo el procedimiento descrito por Zhao [11], se disolvió Pluronic 123 en una solución acuosa de ácido clorhídrico y se calentó hasta 35 °C, luego se adicionó TEOS a la solución. La síntesis se realizó con agitación (400 rpm) durante 20 h a 35 °C, seguido de un envejecimiento a 80 °C durante 24 h sin agitación. El producto sólido se recuperó por filtración y se secó al aire a temperatura ambiente durante la noche. El estructurante se eliminó mediante calcinación a 540 °C durante 6 h. La composición molar utilizada fue 1TEOS: 5HCl: 0,018 Pluronic: 184H<sub>2</sub>O. Adicionalmente, se realizó otra síntesis utilizando el doble de TEOS [12]. Las muestras se denominaron S1 y S2, respectivamente.

Se obtuvo el material silíceo MCF con el mismo procedimiento utilizado para la síntesis de SBA-15 pero antes de la adición de TEOS, se añadió mesitileno como agente de hinchamiento. La composición molar utilizada fue 1TEOS: 0,724 MES: 3,1 HCl: 0,0111 Pluronic: 111,4H<sub>2</sub>O. El sólido se denominó S3.

### *Impregnación con calcio*

Los materiales S1, S2 y S3 se modificaron por impregnación con una solución acuosa de acetato de calcio monohidrato. Antes de la impregnación, los sólidos se desgasificaron a 80 °C durante 1 h. La mezcla se calentó a 80 °C durante 15 min y luego se evaporó el agua durante 45 min al vacío. El producto se secó a 60 °C durante 12 h y se calcinó a 700 °C durante 5 h. El contenido de calcio en el producto final fue del 20 % en peso [13]. Los materiales después de la impregnación fueron identificados como S1Ca, S2Ca y S3Ca, respectivamente.

### *Impregnación con potasio*

Se incorporó una solución acuosa de carbonato de potasio en los tres sólidos mediante impregnación. El sólido resultante se secó a 110 °C durante 24 h y se calcinó a 445 °C durante 5 h. Las muestras se denominaron S1Kx, S2Kx y S3Kx donde x = 1; 2 o 3 corresponde al 25, 50 o 75 % en peso de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en cada muestra, respectivamente.

### *Caracterización de los Catalizadores*

Para la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno las muestras se desgasificaron a 100 °C en vacío durante 12 h. El ensayo se realizó a -196 °C en un equipo ASAP 2020 Micromeritics. La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se utilizó para calcular el área superficial. Se aplicaron los métodos BJH y BdB-FHH para obtener la distribución del tamaño de poro de las muestras SBA-15 y MCF, respectivamente. El volumen de poro se tomó a P/P<sub>0</sub>= 0,998.

Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro D-5000 Siemens (40 kV y 44 mA) utilizando radiación CuK $\alpha$ .

### *Ensayos catalíticos.*

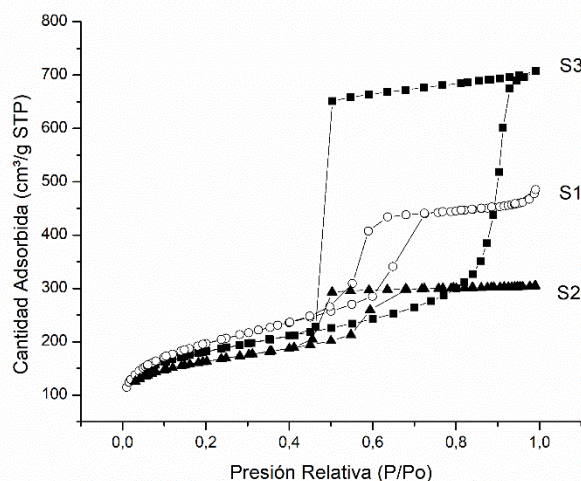
La actividad catalítica de los sólidos preparados fue evaluada en la transesterificación de aceite de girasol y metanol para síntesis de biodiesel, en condiciones suaves de reacción (65 °C y presión autogenerada en un reactor cerrado). Para ello, el aceite de girasol fue precalentado en un reactor cerrado a 65 °C. Posteriormente se incorporó una mezcla de metanol (relación metanol/aceite de 3:10 p/p) y catalizador (3 % en peso referido al aceite), bajo agitación constante.

Se utilizó cromatografía en capa delgada (CCD) para controlar el progreso de la reacción. La concentración final de FAME se determinó por cromatografía de gases.

## Resultados y discusión

### *Caracterización de los sólidos.*

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de S1, S2 y S3. Todos los materiales presentan isotermas tipo IV características de los materiales mesoporosos. Las muestras S1 y S2 presentan un lazo de histéresis tipo H1, indicativo de poros cilíndricos bien definidos [14] observándose que el aumento de TEOS no modifica la geometría del poro del material. La muestra S3 exhibe un lazo de histéresis de tipo H2, asociado a poros que consisten en grandes celdas esféricas interconectadas por ventanas de diámetro más estrecho [9]. Mediante las modificaciones realizadas en la síntesis se pueden obtener dos geometrías de poro distintas. En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales de las sílices mesoporosas sintetizadas.

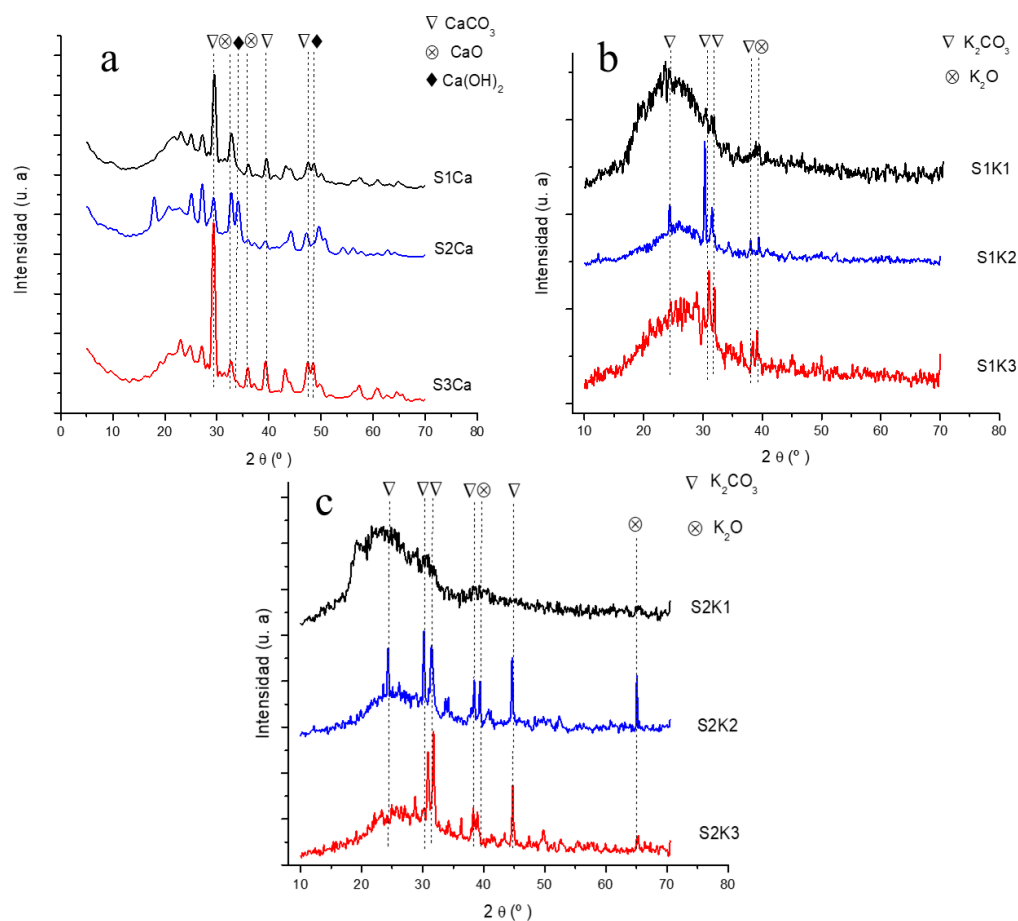


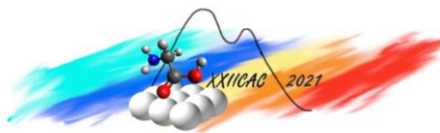
**Figura 1:** Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras S1, S2 y S3.

**Tabla 1:** Propiedades Texturales de las sílices mesoporosas.

Muestra	S BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diam. Poro (nm)
S1	702	0.74	4.8
S2	578	0.47	3.9
S3	647	1.1	22

La Figura 2a muestra los difractogramas de rayos X de S1Ca, S2Ca y S3Ca. Se pueden distinguir picos de carbonato de calcio a 29°, 39° y 47° de 2θ, picos de hidróxido de calcio a 34° y 48° de 2θ y picos de óxido de calcio a 33° y 36° de 2θ. Esto es debido a que el acetato de calcio se descompone en la superficie del material formando carbonato de calcio, hidróxido de calcio y óxido de calcio, debido a la alta temperatura de calcinación de la muestra [13]. En la Figura 2b se observan los picos característicos del carbonato de potasio a 2θ = 25°, 31°, 32,8°, 38° y 41° y el pico característico de K<sub>2</sub>O a 2θ = 39° para S1K2 y S1K3 [15-17]. En la Fig. 2c, se distinguen los picos a 2θ = 25°, 31°, 32,8°, 38° y 41° del carbonato de potasio (muestras S2K2 y S2K3). También se observan los picos a 39° y 63° del óxido de potasio. El proceso de calcinación del material a temperaturas más altas (≥400 °C) puede descomponer parcialmente el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formando óxido metálico [16]. En las muestras S1K1 (Fig. 2b) y S2K1 (Fig. 2c) solo se observa la señal a 25° correspondiente a la sílice amorfa.


**Figura 2:** Difractograma de Rayos X (a) S1Ca, S2Ca y S3Ca, (b) S1K1, S1K2 y S1K3 (c) S2K1, S2K2 y S2K3.



### *Prueba catalítica*

Los materiales sintetizados se probaron como catalizadores en la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel en condiciones de reacción suaves (temperaturas no superiores a 65 °C). Los resultados obtenidos se enumeran en la Tabla 2.

Los materiales SBA-15, MCF y los compuestos correspondientes obtenidos por impregnación con calcio no mostraron actividad catalítica en las condiciones de reacción estudiadas. En cambio, todos los materiales impregnados con  $K_2CO_3$  mostraron una reactividad elevada a las 4 h de reacción, independientemente de la cantidad de potasio incorporada. Al comparar la actividad catalítica de los tres soportes conteniendo cantidades equivalentes de K, se observó una significativa disminución de la actividad catalítica en aquellos catalizadores obtenidos por impregnación de la sílice mesoporosa S2, con menores propiedades texturales (área BET, volumen y tamaño de poro) y estructura porosa ordenada. En esta evaluación preliminar y considerando que se tienen resultados de la prueba catalítica a un único tiempo de reacción (que nos indica conversiones altas probablemente alcanzadas a tiempos más cortos) puede observarse que al comparar resultados obtenidos con catalizadores de matrices síliceas S1 y S2, las dos sílices de igual estructura porosa y diferente tamaño de poro, se obtiene un incremento de la reactividad con el tamaño de poro, reflejando una limitación ocasionada por el transporte de masa de los triglicéridos y ácidos grasos.

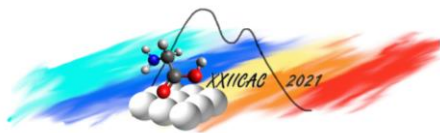
Se encuentra en estudio la cinética de la reacción catalítica y las posibilidades de regeneración y reutilización de los catalizadores.

**Tabla 2:** Conversión de aceite en biodiesel para 4 h de tiempo de reacción.

S1K1	93
S1K2	90
S1K3	94
S2K1	58
S2K2	61
S2K3	64
S3K1	93
S3K2	93
S3K3	93

### **Conclusión**

Los catalizadores sintetizados, obtenidos a partir de la dispersión de sales de calcio y de potasio sobre diferentes sílices mesoporosas (SBA-15 y MCF) se prepararon mediante métodos de impregnación seguidos de un tratamiento térmico. Este conjunto de materiales se probó en la reacción de transesterificación de aceite de girasol para la obtención de biodiesel. Los soportes síliceos y los sólidos impregnados con la sal de calcio no fueron activos en las condiciones de reacción estudiadas. Por otro lado, todos los catalizadores impregnados con carbonato de potasio permitieron obtener altas conversiones de aceite en biodiesel independientemente del contenido de potasio. Sin embargo, los resultados preliminares indicarían que, comparando la actividad catalítica de los tres soportes conteniendo cantidades equivalentes de K, la menor reactividad se observa para el soporte que presenta menores propiedades texturales (área BET, diámetro y volumen de poro), no siendo visible una mayor accesibilidad de la estructura ordenada.



---

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CIC-PBA, UTN, UNLP y CONICET.

## Referencias

- [1] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A. Abdul Aziz, *Renew. Energy* 36 (2011) 437-443.
- [2] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N., Fernando, *Appl. Catal. A: General*, 363 (2009) 1–10.
- [3] M. Narasimhan, M. Chandrasekaran, S. Govindasamy, A. Aravamudhan. *J. Environ. Chem, Eng.*, 9 (2021) 104876.
- [4] U. Schuchardt, R. Serchelia, R.M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 199-210.
- [5] I.M. Rizwanul Fattlah, H.C. Ong, T.M. Mahila, M. Mofijur, A.S. Silitonga, S.M. Ashrafur Rahman, A. Ahmad. *Front. Energy Res.*, 8 (2020) 101.
- [6] F. Ullah, L. Dong, *J. Energy Inst.*, 89 (2016) 282-292.
- [7] V. Hiremath, R. Shavi, J.G. Seo, *J. Colloid. Interface Sci.*, 498 (2017) 55-63.
- [8] A.Z. Abdullah, N. Razali, K.T. Lee, *Fuel Process. Technol.*, 90 (2009) 958-964.
- [9] P. Schmidt-Winkel, C.J. Glinka, G.D. Stucky, *Langmuir*, 16 (2000) 356-361.
- [10] J.S. Lettow, Y.J. Han, P. Schmidt-Winkel, P.D. Yang, D.Y. Zhao, G.D. Stucky, J.Y. Ying, *Langmuir*, 16 (2000) 8291-8295.
- [11] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548–552.
- [12] J. Aguado, G. Calleja, A. Carrero, J. Moreno, *Microporous Mesoporous Mater.*, 131 (2010) 294–302.
- [13] D. Kryszak, M. Trejda, N. Benedyczak, M. Ziolk, *Catal. Today*, 325 (2019) 11-17.
- [14] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Kluwer Academic Publishers*, 2003.
- [15] C. Sun, F. Qiu, D. Yang, B. Ye, *Fuel Process. Technol.*, 126 (2014) 383–391.
- [16] G. Sun, Y. Li, Z. Cai, Y. Teng, Y. Wang, M.J.T. Reaney, *Appl. Catal. B: Environmental*, 209 (2017) 118–127.
- [17] G.P. Benedictto, M.S. Legnoverde, J.C. Tara, R.M. Sotelo, E.I. Basaldella, *Mater. Lett.*, 246 (2019) 199–202.