

DESARROLLO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

BENENTE, Lourdes; BOEHLER, Camila; MARENCHINO, Renata; MONGE, Natalia; ACEVEDO, Diego;
Dpto. Tecnología Química-Facultad de Ingeniería-UNRC
rmarenchino@ing.unrc.edu.ar

Resumen

En el potenciamiento de fuentes de energía alternativas que tengan impacto ambiental positivo, el biodiesel se encuentra como complemento o reemplazo del diésel. Sin embargo, en la actualidad, la industria de producción de biodiesel emplea diferentes aceites vegetales y catalizadores homogéneos básicos y ácidos, generando un alto consumo de energía y alto costo de separación de los productos de reacción. Por otro lado, estudios recientes han demostrado que la catálisis heterogénea y la biocatálisis son alternativas más económicas y de menor impacto ambiental que el empleo de los catalizadores homogéneos. Es así que diferentes catalizadores heterogéneos ácidos han sido empleados exitosamente para la esterificación de ácido oleico y la transesterificación de aceite obtenido de residuos de alimentos.

En el presente trabajo se estudiaron, por un lado, catalizadores ácidos desarrollados a partir de biomasa, ya que poseen ventajas importantes, tales como el bajo costo y la sustentabilidad, y por otro, resinas de intercambio iónico ácidas comerciales como catalizadores heterogéneos, para la posterior aplicación de ambos en la esterificación de ácido oleico, la esterificación de ácidos grasos libres en aceites acidificados y la transesterificación de aceite comestible usado.

Los catalizadores basados en biomasa fueron sintetizados a partir de desechos de yerba mate, por carbonización y posterior sulfonación obteniendo biocarbones ácidos. Como prueba de concepto y previo a la síntesis de biodiesel, se estudió la reacción de esterificación de ácido acético con etanol, empleando ambos catalizadores y comparando su eficiencia.

Palabras clave: biodiesel, catalizadores heterogéneos, biocarbón, esterificación.

Introducción

Se conocen varios procesos para la obtención de productos similares al biodiesel, siendo la transesterificación la tecnología más utilizada en la producción industrial convencional. En cuanto a las tendencias actuales en las tecnologías de producción, se observa un cambio hacia el uso de reactores continuos en lugar de los discontinuos, la preferencia por materias primas no comestibles, la transesterificación heterogénea en lugar de la homogénea. Estas tendencias marcan el rumbo hacia un proceso de producción de biodiesel más eficiente y sostenible en lineamiento con los objetivos de desarrollo sostenible de la Organización de Naciones Unidas [1].

Si bien la catálisis homogénea es aún el método comercial más empleado, el alto consumo de energía y el alto costo de separación de los productos de reacción, además de las consideraciones ambientales, permiten afirmar que la catálisis heterogénea y la biocatálisis son los métodos del futuro [2].

Los catalizadores heterogéneos se pueden reutilizar y también proporcionan una fácil separación, lo cual se traduce en ventajas respecto a otros catalizadores como el bajo costo, su eficiencia y menor impacto sobre el medio ambiente. En el presente trabajo se desarrollan catalizadores ácidos heterogéneos basados en biocarbón y se compara su performance con catalizadores de origen comercial como lo son las resinas de intercambio iónico.

Objetivos

Este trabajo se enmarca dentro del estudio de la obtención catalizadores ácidos desarrollados a partir de biomasa; la comparación de su eficiencia con resinas de intercambio iónico ácidas comerciales para la esterificación de ácido oleico, la esterificación de ácidos grasos libres en aceites acidificados y la transesterificación de aceite comestible usado.

Por lo tanto, el objetivo del presente es elaborar un catalizador a partir de biomasa y probar su eficiencia en la reacción de esterificación de ácido acético con

etanol y comparar con un catalizador comercial, como paso previo a la producción de biodiesel.

Materiales y métodos

Los reactivos utilizados fueron etanol anhidro (99,5%v, Cicarelli), ácido acético glacial (99%, Cicarelli), ácido sulfúrico (95-98%p, Cicarelli) y NaOH (perlas, Cicarelli), y resina de intercambio iónica Purolite C150SH (AQUAREP SRL, Buenos Aires).

Los catalizadores basados en biomasa fueron sintetizados a partir de desechos de yerba mate, los cuales fueron secados en estufa a 110°C hasta peso constante y calcinados en estufa con la siguiente rampa: 10°C/min hasta los 350°C, mantenido durante 2 horas a dicha temperatura y enfriado en estufa hasta temperatura ambiente [3-4]. Posteriormente se llevó a cabo la sulfonación a 90°C en ácido sulfúrico de calidad analítica, y finalmente fue lavado con agua tipo 1 hasta lograr pH constante y secado a 110°C por una noche; obteniendo biocarbones ácidos.

Los carbones obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía FTIR, en un equipo de Perkin Elmer FT-IR Spectrometer modelo Spectrum Two.

El contenido ácido total del biocarbón sintetizado se determinó por titulación ácido base siguiendo el procedimiento propuesto por Liu et al. [5] y titulado con solución de NaOH con un titulador automático (Titrino plus 844, Metrohm, Suiza) con electrodo para pH (Metrohm, Suiza).

Los ensayos de esterificación de ácido acético se realizaron en un sistema cerrado formado por un balón de dos vías (250 ml) conectado a un tubo de condensación de vapores, y con platina calefactora con sonda de temperatura y agitación magnética; manteniendo la temperatura en 70±3 °C, velocidad de agitación en 500 rpm y relación molar etanol: ácido acético 11:1; constantes. La masa total pesada en cada experimento fue de 100 g y el avance de la reacción se siguió tomando muestras en períodos de tiempos establecidos. Los valores de concentración másica de catalizador fueron de 4,2 %Cat.p/p para el carbón sulfonado y 2,8 %Cat.p/p para la resina de intercambio iónico.

La concentración de ácido acético para los distintos tiempos de reacción se determinó por titulación ácido/base utilizando solución de NaOH (método AOCS Ca 5a-40), con un titulador automático Titrino plus 844 (Metrohm, Suiza) con electrodo para medios no acuosos Solvotrode (Metrohm, Suiza); se expresó como molaridad de AO [moles/litro].

Resultados

Para la caracterización de los materiales sintetizados se realizaron estudios de espectroscopia FT-IR. En la Figura 1 se puede observar el Espectro FT-IR del carbón de biomasa obtenido (línea color gris) y el carbón de biomasa posteriormente sulfonado (línea de color rojo). Con respecto al primero se pueden apreciar las bandas típicas de biocarbón correspondientes al estiramiento O-H a 3450 cm⁻¹, estiramiento C-H de carbonos aromáticos a 2930 cm⁻¹ y de carbonos alifáticos a 2860 cm⁻¹, estiramiento C=O a 1620 cm⁻¹, estiramiento C=C aromático a 1450 cm⁻¹, estiramiento C-O-C de grupos alifáticos a 1050 cm⁻¹ [6].

En el espectro correspondiente al biocarbón sulfonado, además, se observan las bandas de estiramiento simétricas del SO₂ a 1186 cm⁻¹ y asimétricas a 1360 cm⁻¹, verificando la presencia del grupo sulfónico en dicho material.

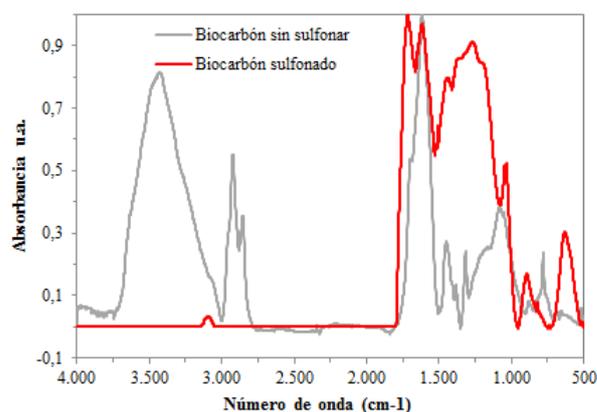


Figura 1. Espectro FT-IR del carbón de biomasa. Biocarbón sin sulfonar: línea de color gris; Biocarbón sulfonado: línea de color rojo.

Por otro lado, se determinó el contenido ácido total del biocarbón sulfonado, siendo de 1,04 moles/kg sólido. Este valor se encuentra en el mismo orden de magnitud que el correspondiente al de la resina comercial, que es de 2,38 moles/kg sólido; según lo especificado por el fabricante.

En cuanto al estudio de la reacción de esterificación, se define la conversión de ácido acético, X, como:

$$X = (C_{AA,0} - C_{AA})/C_{AA,0} \quad (1)$$

donde, $C_{AA,0}$ y C_{AA} son las concentraciones de ácido acético inicial y la obtenida a un tiempo de análisis determinado, respectivamente.

Los resultados para las reacciones de esterificación de ácido acético con etanol utilizando como catalizador resinas comerciales y el biocarbón sulfonado se muestran en la figura 2. Se puede observar que al utilizar la resina comercial como catalizador la conversión obtenida es menor y se obtiene un resultado favorable con el uso del biocarbón como catalizador de la reacción.

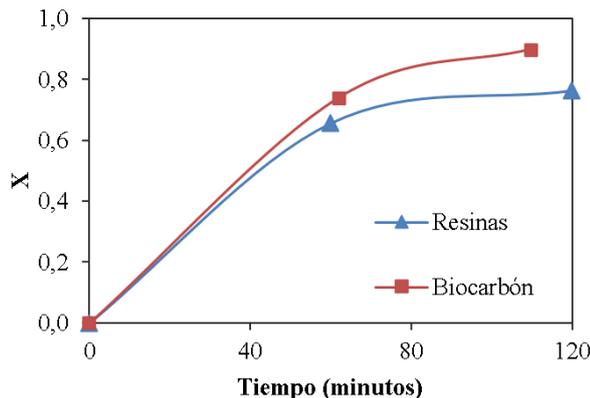


Figura 2. Resultados de conversión en las reacciones de esterificación de ácido acético con etanol en presencia de catalizador. Biocarbón: línea con cuadrado de color marrón; Resina de intercambio iónico: línea con triángulo de color azul.

Discusión y Conclusiones

A través del presente trabajo se desarrolló un catalizador basado en biomasa que puede ser empleado en la síntesis de biodiesel. Se emplearon desechos de yerba mate, un residuo orgánico típico de nuestro país. Se logró obtener un biocarbón con estructura química característica y grupos sulfónicos para emplearlo como catalizador heterogéneo ácido. Los estudios preliminares de la reacción de esterificación de ácido acético y etanol muestran resultados favorables. Se espera poder analizar la performance de los mismos ampliando el estudio a diferentes condiciones de reacción, para luego evaluar la eficiencia en la esterificación de ácido oleico, la esterificación de ácidos grasos libres en aceites acidificados y la transesterificación de aceite comestible usado.

Bibliografía

[1] ONU, "Objetivos de desarrollo sostenible, 2015". <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/> (accessed Sep. 22, 2023).

[2] H. I. Mahdi, N. N. Ramlee, J. L. da Silva Duarte, Y. Cheng, R. Selvasembian, F. Amir, L. H. de Oliveira, N. I. Wan Azelee, L. Meili, G. Rangasamy, 2023. *Chemosphere* vol. 319 138003. doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138003

[3] F. Amalina, A. S. Abd Razak, S. Krishnan, H. Sulaiman, A.W. Zularisam, M. Nasrullah, 2022. *Journal of Hazardous Materials Advances* 7, 100134. doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100134

[4] D. Mercado, M. Paredes-Laverde, S. Céspedes, R. Torres-Palma, 2023. *Journal of Cleaner Production* 401, 136681. doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136681

[5] T. Liu, Z. Li, W. Li, C. Shi, Y. Wang (2013). *Bioresource Technology* 133 pg. 618-621.

[6] R. Janu, V. Mrlik, D. Ribitsch, J. Hofman, P. Sedlacek, L. Bielska, G. Soja, 2021. *Carbon Resources Conversion* 4, pg. 36-46. doi: 10.1016/j.crcon.2021.01.003