

## TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES CON METANOL MEDIANTE CATALISIS HETEROGÉNEA

Marisa Navas; José Ruggera; Mónica Casella

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (UNLP-CONICET) 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires

[marisanavas@quimica.unlp.edu.ar](mailto:marisanavas@quimica.unlp.edu.ar)

**RESUMEN:** Con el fin de estudiar la reacción de transesterificación de aceite de soja empleando metanol, se preparó CaO como catalizador. El mismo fue caracterizado empleando difracción de rayos X, fisisorción de N<sub>2</sub>, microscopía de barrido electrónico, y un ensayo de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub>. Los resultados fueron acordes a un sólido mesoporoso, exhibiendo la fase cristalina CaO estable como calcita. Se determinó una considerable densidad de sitios básicos presentes en la muestra, lo que haría esperar una buena actividad catalítica en la reacción. El rendimiento obtenido en la transesterificación fue del 23%.

**PALABRAS CLAVE:** Biodiesel, catalizadores heterogéneos, óxido de calcio.

Los biocombustibles son actualmente la mejor vía para reemplazar gran parte de los combustibles fósiles [1]. Entre ellos, el biodiesel es la opción más prometedora, debido a que puede producirse a partir de una gran variedad de fuentes renovables, y genera una menor cantidad de material particulado y gases nocivos para el medio ambiente [2].

Para la producción industrial de biodiesel, ha sido ampliamente utilizada la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales empleando diversos catalizadores, especialmente en presencia de una base fuerte [3]. Tales soluciones básicas pueden transformar triglicéridos a sus correspondientes ésteres metílicos de ácidos grasos; sin embargo, la posterior separación del catalizador es técnicamente complicada. Los catalizadores básicos sólidos son los más escogidos en este sentido, debido a su buena recuperación y reutilización. [4]. Entre los alcoholes que se pueden utilizar en la reacción se encuentran el metanol, etanol y butanol.

La reacción de transesterificación involucra tres pasos consecutivos y reversibles. En cada paso, se genera una molécula de éster metílico de ácidos grasos (FAME) por cada molécula de alcohol consumido. Los triglicéridos son convertidos en diglicéridos y monoglicéridos, y finalmente en glicerol, el principal producto secundario.

Para poder comprender y controlar plenamente esta reacción, es necesario conocer el mecanismo por el cual tiene lugar. Los métodos computacionales son una herramienta adecuada para estudiar diversas reacciones químicas [5]. Empleando cálculos teóricos, es posible plantear el mecanismo de la transesterificación en medio básico, e incluso inferir qué intermediarios se producen durante el transcurso de la misma.

Esta contribución, que representa la etapa inicial del trabajo, se centra en la preparación y caracterización de un catalizador de CaO, que se utilizará posteriormente en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol, y finalmente se estudiará mediante cálculos teóricos.

El CaO se preparó por precipitación del respectivo carbonato en medio alcalino y posterior calcinación. Para ello se disolvió inicialmente Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en agua destilada deionizada. Luego se agregó lentamente, y bajo agitación continua, una solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como precipitante. Se utilizó NH<sub>4</sub>OH para controlar el pH entre 8 y 9 [6].

Luego de la precipitación, se dejó reposar la solución durante una semana. Se filtró en frío y finalmente se secó en estufa a 60 °C durante un día.

Para obtener la fase cristalina óxido en el sólido, se le realizó un tratamiento térmico calcinándolo a distintas temperaturas (450 °C y 750 °C) durante 2 horas. Mediante difracción de rayos X se comprobó la fase cristalina presente en el sólido fresco y luego de cada etapa de calcinación, empleando las tarjetas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standars). Se calculó además el tamaño de cristalita del CaO empleando la ecuación de Debye-Scherrer [7].

Una vez llevado a la fase cristalina óxido, se determinaron las características superficiales del CaO mediante fisisorción de N<sub>2</sub> (-196 °C) en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La morfología se determinó empleando micrografías SEM. Las mismas se obtuvieron usando un microscopio de barrido Phillips SEM 505. Los estudios de difracción de rayos X (XRD) se llevaron a cabo utilizando radiación K $\alpha$  de Cu ( $\lambda$ = 0.154 nm) como fuente, en un difractor Phillips PW 1390. Las muestras fueron escaneadas en el intervalo de  $2\theta$ = 5°-75° a una velocidad de barrido de 1°/min. Se realizó un ensayo de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> para cuantificar la capacidad de adsorción, y vincularla a la densidad de sitios básicos del catalizador. Se realizaron con un equipo Shimadzu TGA-50. La muestra se trató previamente con una rampa de 20 °C/min, hasta 120 °C y en un flujo de 50 ml/min durante 15 min [8].

La tabla 1 muestra las características texturales del CaO calcinado a 750 °C, determinadas por fisisorción de N<sub>2</sub>.

Tabla 1. Propiedades texturales del CaO calcinado a 750 °C

Catalizador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)
CaO	14.8	0.15	309.0

En la figura 1 se observan las isotermas de adsorción y desorción del CaO. La isoterma es de tipo III, reversible y característica de sólidos poco porosos, con meso y macroporos. La histéresis entre ambas ramas es de tipo H3, correspondiente a partículas aglomeradas en forma de placas, con poros rendija o “slit”. Esto denota una distribución de poros no uniforme.

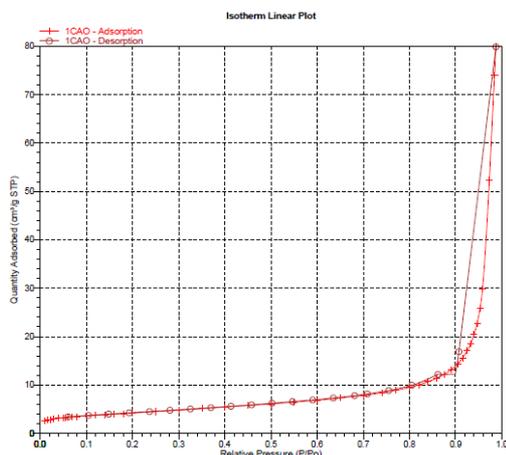


Figura 1. Isotherma de adsorción para el CaO

Los ensayos termogravimétricos determinaron una capacidad de adsorción de 44.14 mg de CO<sub>2</sub> cada 100 gramos de CaO. Este valor representa una considerable densidad de sitios básicos presentes en la muestra [9]. Dado que el objetivo final es emplear el sólido como catalizador básico, este resultado indica una probable buena actividad del CaO en la transesterificación de aceite de soja con metanol.

En la figura 2 se observan los difractogramas obtenidos para el sólido fresco (sin calcinar), y calcinado a 450 °C y a 750 °C.

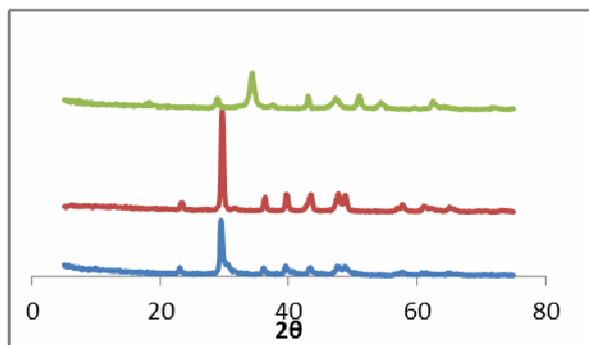


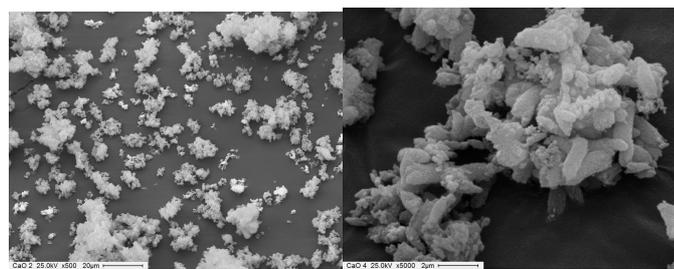
Figura 2. Difractogramas para CaCO<sub>3</sub> sin calcinar, y calcinado a 450 °C y a 750 °C (de abajo hacia arriba)

Para el difractograma obtenido para el CaCO<sub>3</sub> sin calcinar (obtenido directamente de la precipitación con carbonato) es posible observar un pico predominante a 29°, correspondiente a la fase cristalina CaCO<sub>3</sub> estable como calcita (JCPDS n° 24-0027). Lo mismo puede observarse para el sólido calcinado a 450 °C. No obstante, cuando se calcinó a 750 °C, se observó la presencia de un pico preponderante alrededor de 37°, que puede ser asignado a la fase CaO (JCPDS n° 43-1001 y n° 37-1497). Se calculó el tamaño de cristalita para el CaO calcinado a 750 °C, empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 1), el valor encontrado fue de 26.5 nm.

Ecuación 1. Ecuación de Debye-Scherrer

Las imágenes obtenidas por microscopía de barrido electrónico (Figuras 3 y 4) muestran partículas sumamente dispersas, de pequeño tamaño. También se observan algunas aglomeraciones, sobre las cuales es posible

percibir la cristalinidad del sólido, como muestra la micrografía a 5000X [10].



Figuras 3 y 4. Micrografías de CaO a 500X (izquierda) y 5000X (derecha)

El CaO preparado fue empleado en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol. Se utilizó un reactor discontinuo con condensador de reflujo y agitación mecánica. La temperatura de reflujo del metanol fue de 60 °C y la velocidad de agitación de aproximadamente 400 rpm. Se empleó una relación molar de alcohol/aceite de 6:1 y el rendimiento fue seguido por cromatografía de gases. El valor del rendimiento de reacción empleando el catalizador fue del 23%.

El catalizador demostró ser aplicable a la transesterificación con prometedores resultados. Variando factores como la relación alcohol/aceite o el porcentaje de CaO empleado, es posible obtener valores aún mejores de rendimiento a FAME.

## REFERENCIAS

- [1] K. Endalew, R. Zanzi, Y. Kiros. "Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO)". *Energy* 36, **2011**, 2693-2700.
- [2] C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat; "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil". *Appl. Catal. A: General* 341, **2008**, 77-85.
- [3] T. Issariyakul, A. Dalai, "Biodiesel from vegetable oils". *Renew. and Sust. Energy Rev.* 31, **2014**, 446-471.
- [4] S. Benjapornkulaphong, C. Ngamcharussrivichai, K. Bunyakiat. "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil". *Chem Eng J* 145, **2009**, 468-474.
- [5] Y. Asakuma, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Fukui. "Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel", *Fuel* 88, **2009** 786-791.
- [6] S. Teo, Y. Taufiq-Yap, F. Ng., "Alumina supported/unsupported mixed oxides of Ca and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification of *Nannochloropsis* sp. microalga's oil" *Energy Conv. Manage.* 88, **2014**, 1193-1199.
- [7] Y. Taufiq-Yap, H. Lee, M.Hussein, R.Yunus."Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel", *Biomass Bioenergy* 35, **2001**, 827-834 .
- [8] Y. Taufiq-Yap, H. Lee, R. Yunus, J. Juan. "Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition". *Chem Eng J* 178, **2011**, 342-347.
- [9] M. Kouzu, J. Hidaka. "Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review" *Fuel* 93, **2012**, 1-12.
- [10] S. Limmanee, T. Naree, K. Bunyakiat, C. Ngamcharussrivichai."Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters" *Chem Eng J* 225, **2013**, 616-624.