



## Transesterificación catalítica de aceite de ricino con butanol sobre óxidos soportados de Mg y/o Zn

Marisa B. Navas<sup>1</sup>, José F. Ruggera<sup>1</sup>, Mónica L. Casella<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) (CCT CONICET-La Plata y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP), calle 47 N° 257 (1900) La Plata, Argentina

\*casella@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen - Abstract

**RESUMEN** - Con el fin de estudiar la reacción de transesterificación de aceite de ricino empleando butanol, se prepararon catalizadores de MgO y ZnO soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y mezclas de ambos óxidos en proporciones 0.25, 0.5, 1 y 5 Zn/Mg. Los mismos fueron caracterizados empleando difracción de rayos X, fisisorción de N<sub>2</sub> y microscopía de barrido electrónico. Los resultados fueron acordes en todos los casos a sólidos mesoporosos, de gran área superficial, exhibiendo la fase cristalina óxido. Para los seis catalizadores ensayados en la reacción, se obtuvieron selectividades a ésteres butílicos de ácidos grasos (FABE) de prácticamente 100%. Todos los rendimientos a FABE fueron superiores al 85%, y los mejores resultados fueron encontrados para la mezcla binaria de proporción 0.25 Zn/Mg (100%). Las mezclas poseen las propiedades básicas del MgO, y simultáneamente las propiedades anfotéricas del ZnO, que permiten que tanto los triglicéridos como los ácidos grasos libres del aceite sean convertidos en ésteres.

*Palabras clave:* Transesterificación, Aceite de ricino, Butanol, MgO, ZnO

**ABSTRACT** - In order to study the transesterification reaction of castor oil using butanol, several catalysts of alumina-supported MgO and ZnO, and mixtures of them were prepared, having Zn/Mg ratios of 0.25, 0.5, 1 and 5. These catalysts were characterized using X-ray diffraction, N<sub>2</sub> physisorption and scanning electron microscopy (SEM). The results were consistent in all the cases with mesoporous solids, with large surface areas, exhibiting the crystalline oxide phase. For the six catalysts tested in the reaction, a selectivity of *ca.* 100% to fatty acid butyl esters (FABE) was obtained. All FABE yields were above 85%, and the best results were found for the binary mixture of Zn/Mg = 0.25 (almost 100%). The mixtures possess the basic properties of MgO, and simultaneously the amphoteric properties of ZnO, which allow both the triglycerides and the free fatty acids of the oil to be converted to esters.

*Keywords:* Transesterification, Castor oil, Butanol, MgO, ZnO

### Introducción

Los biocombustibles son actualmente la mejor vía para reemplazar una parte importante de los combustibles fósiles. Estos biocombustibles pueden ser clasificados en tres categorías: de primera generación, aquellos producidos desde fuentes comestibles altamente disponibles; de segunda generación, aquellos generados empleando materias primas no comestibles o con tecnologías avanzadas, y finalmente, de tercera generación, incluyendo los biocombustibles provenientes de algas [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].

El biodiesel se define como un biocombustible compuesto por una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga. Para su producción industrial, ha sido ampliamente utilizada la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales, con alcoholes de cadena corta como metanol, etanol o butanol. Para llevar a cabo esta reacción, es necesaria la presencia de un catalizador. Los catalizadores básicos sólidos son los más escogidos, debido a su buena recuperación y reutilización [3].

La reacción de transesterificación involucra tres pasos consecutivos y reversibles. En cada paso, se genera una

molécula de éster alquílico de ácido graso por cada molécula de alcohol consumido. Los triglicéridos son convertidos en diglicéridos y monoglicéridos, y finalmente en glicerol, el principal producto secundario [4].

El MgO ha sido utilizado como catalizador en este tipo de reacciones orientadas a la producción de biodiesel, presentando la desventaja de una débil fuerza básica y alta solubilidad en metanol (con lo cual no actuaría como un catalizador heterogéneo). Para mejorar su actividad catalítica, una opción es formar un sistema binario con otra especie, por ejemplo, otros óxidos metálicos. Se ha reportado en bibliografía que la adición de ZnO puede incrementar la actividad del MgO, dadas sus propiedades anfotéricas [5].

En el presente trabajo, se analizaron mezclas de distintas proporciones de óxidos de Mg y Zn, en la reacción de transesterificación entre aceite de ricino y butanol. El aceite de ricino fue elegido por ser un aceite proveniente de una materia prima no comestible, y que, por lo tanto, permite obtener biodiesel de segunda generación. El butanol, por otra parte, fue escogido debido a su procedencia desde biomasa.

## Experimental

### Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de MgO y ZnO soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puros y mezclas en relación molar Zn/Mg de 0.25, 0.5, 1 y 5. En todos los casos la composición corresponde a un 0.27 mol% sobre la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 60-100 mesh. La síntesis se realizó mediante precipitación de carbonatos en medio alcalino, y posterior calcinación para obtener los óxidos. Inicialmente se disolvió la cantidad necesaria del nitrato correspondiente en una suspensión acuosa de alúmina. Luego se agregó lentamente, y bajo agitación continua, una solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como precipitante y se utilizó NH<sub>4</sub>OH para controlar el pH. Se dejó decantar una semana, se filtró en frío y se secó en estufa a 60°C durante un día. Finalmente los sólidos fueron calcinados durante 2h a 500°C para obtener los óxidos [6].

### Caracterización de los catalizadores

Las características superficiales de las muestras se determinaron por fisisorción de N<sub>2</sub> a -196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2020*. La morfología fue determinada por microscopía de barrido electrónico (SEM), empleando un microscopio *Phillips SEM 505*. Se corroboraron las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X (XRD), usando radiación K $\alpha$  de Cu ( $\lambda=0,154$  nm) en un difractómetro *Phillips PW 1390*. El escaneo se realizó de 5° a 75°, y luego los difractogramas obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standars). Se calculó además el tamaño de cristalita para cada muestra utilizando la ecuación de Debye-Scherrer y el

método de Williamson-Hall, que permite tener en cuenta no solo la contribución del dominio cristalino sino también la de las microdeformaciones (Ecuación 1):

$$\beta \cos\theta = k\lambda/D + 4\epsilon \sin\theta \quad (1)$$

donde  $\beta$  es el ancho a mitad de altura del pico de mayor intensidad del difractograma,  $\theta$  es ángulo donde está ubicado,  $\kappa$  una constante,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación CuK $\alpha$ ,  $D$  el tamaño de cristalita a calcular y  $\epsilon$  una expresión dependiente de  $\theta$  que considera las microdeformaciones ( $\beta/4\text{tg}\theta$ ) [7,8].

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de transesterificación entre aceite de ricino y butanol. Se empleó un reactor de 250 cm<sup>3</sup> con condensador de reflujo y agitación mecánica. La temperatura de reflujo del butanol fue de 80°C. En todos los casos, la relación alcohol:aceite fue de 6:1 y se utilizó un 5% p/p de catalizador [9].

El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa, empleando un cromatógrafo de gases de alta sensibilidad *GC-2010 Plus Tracer* equipado con un detector BID-2010 Plus, y una columna capilar MEGA-Biodiesel 105 (15 m x 0.32 mm x 0.10  $\mu$ m). El análisis de los productos se realizó en base a los métodos EN 14105 y ASTM D6584 [10,11]. Se emplearon tres rampas consecutivas de temperatura, la primera de ellas de 50° a 180°C (a 15°C/min), luego hasta 230°C (a 7°C/min) y finalmente hasta 350°C (a 30°C/min). La temperatura del inyector y del detector fue establecida en 350°C. Se tomaron muestras a las 2, 4 y 6 h de reacción, para ello, se tomaron en cada caso 100 mg de la mezcla de reacción, se colocaron en un vial de 10 mL, y se les adicionaron 80  $\mu$ L de 1,2,4-butanetriol (standard interno 1), 100  $\mu$ L de tricaprina (standard interno 2) y 100  $\mu$ L de N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) como derivatizante. La mezcla se agitó durante 20 min a temperatura ambiente, para finalmente adicionar 8 mL de n-heptano.

## Resultados y Discusión

### Caracterización morfológica y textural

En la tabla 1 se observan las características texturales de los catalizadores preparados, determinadas por fisisorción de N<sub>2</sub>.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	S <sub>BET</sub> (cm <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>poro</sub> (Å)
MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	223	0,43	77
ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	173	0,42	98
0,25 Zn/Mg	168	0,32	76
0,5 Zn/Mg	232	0,35	60

1 Zn/Mg	266	0,41	60
5 Zn/Mg	182	0,39	84
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	252	0,36	58

En todos los casos (excepto el catalizador 1 Zn/Mg), se observa que la superficie específica disminuye con respecto a la alúmina.

Las isotermas obtenidas, en todos los casos fueron tipo III con histéresis H3, típicas de sólidos mesoporosos donde no se forma monocapa de adsorción [12].

Es notorio el hecho de que al incrementar la proporción de Zn, la superficie específica se incrementa, cuando, al ver los valores de los óxidos puros, se esperaría el efecto contrario. Esto es signo de la existencia de una interacción entre Mg y Zn. Mientras la superficie específica y el volumen de poro aumentan, el diámetro de poro disminuye. No obstante, el catalizador 5 Zn/Mg se presenta como una excepción frente a lo que sucede observando la serie en su totalidad. Esta muestra presenta valores texturales similares al ZnO puro, debido a su alta proporción de Zn.

Los patrones obtenidos por difracción de rayos X se muestran en la figuras 1 y 2.

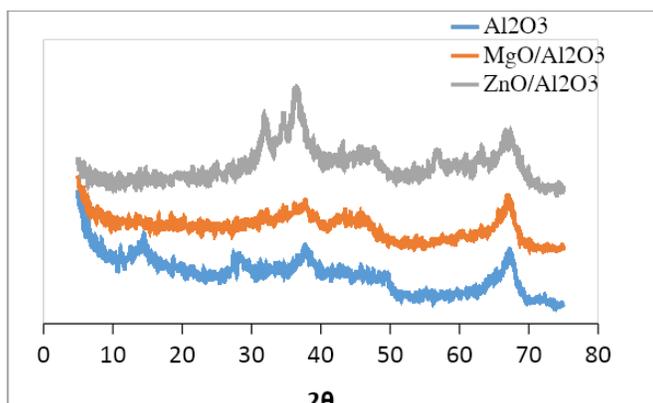


Figura 1. Patrones de difracción obtenidos para las muestras de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (—), y los catalizadores MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (—) y ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (—)

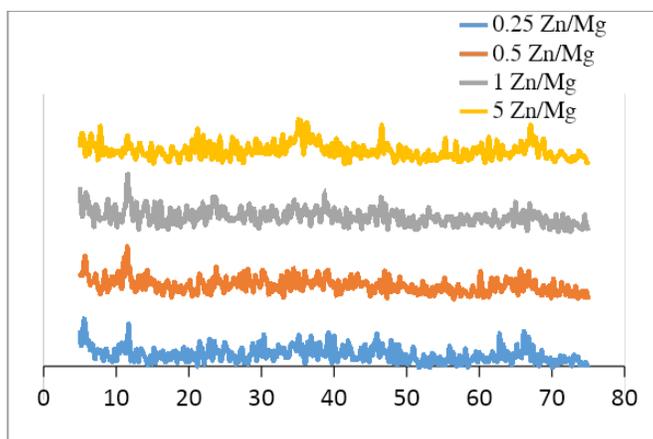


Figura 2. Patrones de difracción para los catalizadores mezclas de

Zn y Mg, en proporciones 0.2 Zn/Mg (—), 0.5 Zn/Mg (—), 1 Zn/Mg (—) y 5 Zn/Mg (—)

En todas las muestras pueden observarse los picos anchos pertenecientes a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ubicados en 37°, 45° y 66° (tarjeta JCPDS n°29-1480). Para la muestra de MgO puro, no fue posible identificar picos atribuibles a una fase cristalina; se puede inferir que los cristales son demasiado pequeños como para ser detectados mediante la difracción. La muestra de ZnO puro presentó picos en 31°, 34° y 36°, todos ellos pertenecientes a la fase ZnO zincita (tarjeta JCPDS n°36-1451). Los catalizadores mezclas también poseen, posiblemente, cristales demasiado pequeños para ser determinados por la técnica de difracción. Solo el catalizador 5 Mg/Zn presentó un pequeño pico en 36°, perteneciente a la fase ZnO.

Las imágenes obtenidas por microscopía de barrido electrónico, para los óxidos puros pueden observarse en la figura 3.

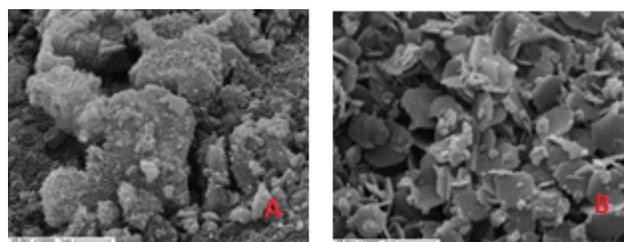


Figura 3. Micrografías a 10000X de los catalizadores MgO (A) y ZnO (B)

Si bien en ambos casos, la superficie se presenta muy porosa y con algunas aglomeraciones, las partículas poseen una morfología algo diferente entre sí. Las partículas de MgO poseen pequeños filamentos en su superficie, mientras que las de ZnO presentan forma de pequeñas láminas muy parecidas a “hojuelas”.

Las imágenes obtenidas para los catalizadores mezclas pueden observarse en la Figura 4.

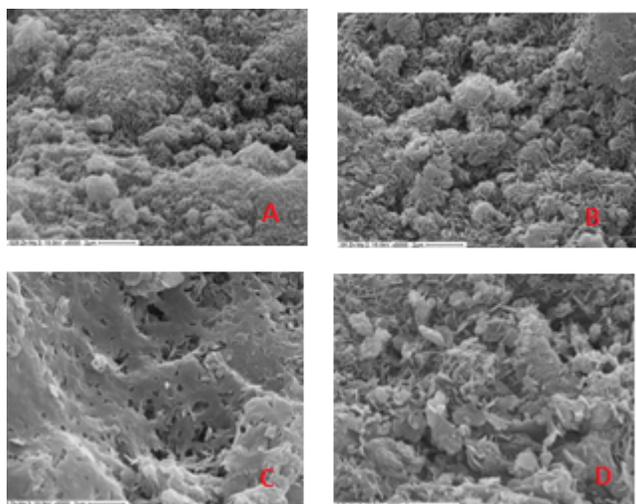


Figura 4. Micrografías a 5000X de los catalizadores 0.25 Zn/Mg (A); 0.5 Zn/Mg (B); 1 Zn/Mg (C) y 5 Zn/Mg (D).

Tal como se espera, las superficies de los catalizadores con mayor proporción de Mg (0.25 Zn/Mg y 0.5 Zn/Mg), son muy similares al MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro: partículas pequeñas con filamentos delgados superficiales.

Luego, en el sólido de proporción 1 Zn/Mg, se observan las hojuelas, así como en la muestra de ZnO puro. Estas hojuelas, pueden detectarse “fundidas” entre sí.

Finalmente, la muestra 5 Zn/Mg presenta las hojuelas características del ZnO, dado su elevado contenido de ZnO [5].

#### Actividad catalítica

La conversión obtenida a 2, 4 y 6 h de reacción puede observarse en la Figura 5. Es notorio destacar que la conversión se incrementa rápidamente, alcanzando valores apreciables ya a 2 h de reacción, en todos los casos.

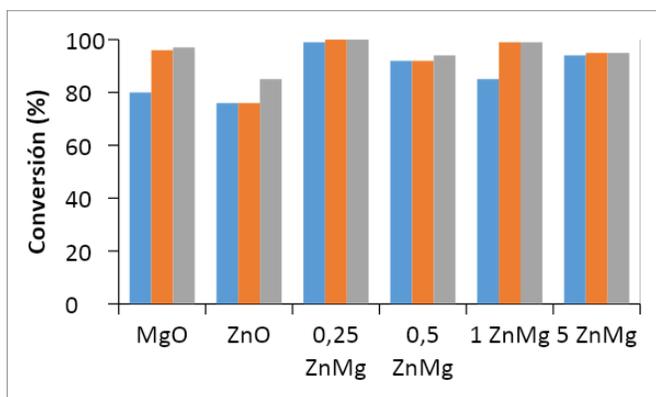


Figura 5. Evolución de la conversión pasadas 2h, 4h y 6h de reacción para los catalizadores testeados en la reacción de aceite de ricino y butanol

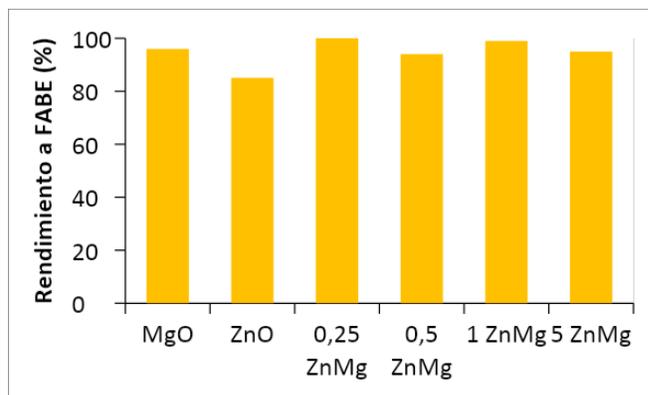


Figura 6. Rendimientos a FBE para los catalizadores testeados en transesterificación de aceite de ricino y butanol, luego de 6h de reacción.

La apreciable actividad de todos los catalizadores ensayados puede relacionarse con el hecho de que todos poseen una alta superficie específica, brindando así los sitios activos donde ocurrirá la catálisis.

La selectividad en todos los casos fue prácticamente del 100%; los rendimientos a FBE obtenidos al concluir la reacción se presentan en la Figura 6. En todos los casos fueron mayores al 85%, lo que los convierte en sistemas eficientes para la transesterificación de aceite de ricino y butanol. En particular, el catalizador 0.25 Zn/Mg presentó uno de los valores de rendimiento más altos, aun teniendo en cuenta que fue el que presentó la menor superficie específica de entre todos los catalizadores testeados, lo que lo convierte en el mejor de la serie.

En todos los catalizadores, la presencia de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contribuye, por sus propiedades electrónicas, a la disociación de butanol en C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>-</sup> y H<sup>+</sup> [5]. Dado que el ZnO puro presentó los valores más bajos de rendimiento, es notorio el hecho de la mezcla binaria aporta las propiedades necesarias para maximizar la conversión de triglicéridos. El MgO brinda la basicidad necesaria para llevar a cabo la reacción, debido a su alta densidad de sitios básicos activos [13]; y el ZnO, gracias a sus propiedades anfotéricas, permite llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos libres, y brindar altos valores de rendimiento y selectividad a FBE. La composición de ácidos grasos del aceite de ricino puede observarse en la Tabla 2 [14]. Este aceite posee aproximadamente un 1.2% de FFA (ácidos grasos libres) que pueden ser esterificados [15].

Tabla 2. Composición del aceite de ricino

Ácido graso	Contenido (%)
Mirístico (14:0)	-
Palmítico(16:0)	1,8
Estearico (18:0)	-

Oleico (18:1)	-
Linoleico (18:2)	11,2
Linolénico (18:3)	-
Ricinoleico (18:0(OH))	87
<b>Total C18</b>	<b>98,2</b>

El aceite de ricino, además, presenta una mayor solubilidad en butanol, en comparación con metanol o etanol. Esta alta miscibilidad es sumamente favorable para la reacción, contribuyendo a la interacción entre los reactivos [16, 17].

Estos resultados son prometedores para la producción de biodiesel de segunda generación, dado que el aceite de ricino es una materia prima no comestible, a diferencia del aceite de soja, por ejemplo. Por otra parte, el butanol presenta la ventaja de ser un alcohol que puede obtenerse de biomasa, una fuente renovable.

### Conclusiones

Los catalizadores evaluados en este trabajo demostraron ser activos en la transesterificación de aceite de ricino con butanol, presentando muy buenos resultados de rendimiento y selectividad a FAME.

La actividad catalítica se ve favorecida por la alta superficie específica de los catalizadores, junto con las propiedades que brinda la mezcla de óxidos. El MgO aporta la basicidad necesaria para la transesterificación, y el ZnO, gracias a sus propiedades anfotéricas, permite la simultaneidad en las reacciones de transesterificación de triglicéridos, y esterificación de ácidos grasos libres, presentes en el aceite de ricino.

En particular, el catalizador 0.25 Zn/Mg resultó el mejor entre todos los testeados, dado que exhibió un alto rendimiento en la reacción de transesterificación, aun teniendo la superficie específica más pequeña entre toda la serie de catalizadores.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el aporte financiero de CONICET (PIP 0276) y la Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X700 y X757).

### Referencias

- M. Sanchez, F. Bergamin, E. Peña, M. Martinez, J. Aracil, *Fuel*, **2015**, 143, 183-188
- M.Y. Koh; T.I.M. Ghazi, *Renew. And Sust. Energy Reviews*, **2011**, 15, 2240-2251
- M. K. Lam; K. T. Lee; A. R. Mohamed, *Biotechnology Advanced*. **2010**, 28, 500-518
- T. Issariyakul; A.K. Dalai, *Renew. And Sust. Energy Reviews*, **2014**, 31, 446-471
- H.V. Lee; Y.H. Taufiq-Yap; M.Z. Hussein; R. Yunus, *Energy*, **2013**, 49, 12-18
- C. Ngamcharussrivichai; P. Totarat; K. Bunyakiat, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 341, 77-85
- Y.H. Taufiq-Yap; H.V. Lee; M.Z. Hussein, R. Yunus, *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 35, 827-834
- G. Williamson, W. Hall. *Acta Metall*, **1953**, 1, 22-31
- M. Sanchez; M. Navas; J. F. Ruggera; M. L. Casella; J. Aracil; M. Martinez, *Energy*, **2014**, 73, 661-669
- EN 14105: Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di-, tri-glyceride content.
- ASTM D6584: Standars Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography.
- M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.* **2015**; 87(9-10), 1051–1069
- M. B. Navas; J. F. Ruggera; M. L. Casella, en Resúmenes del XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016
- S. Meneghetti; M. Meneghetti; T. Serra; D. Barbosa; C. Wolf, *Energy and Fuels*, **2007**, 21, 3746-3747
- S. Meneghetti; M. Meneghetti; C. Wolf; E. Silva; G. Lima; L. Silva; T. Serra; F. Cauduro; L. de Oliveira, *Energy and Fuels*, **2006**, 20, 2262-2265
- M. Hájek, F. Skopal, A. Vávra, J. Kocík. *Journal of Cleaner Production*, **2016**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.007>
- B.D. Wahlen; B. M. Barney; L. C. Seefeldt, *Energy and Fuels*, 2008, 22, 4223-4228.