

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE USADO UTILIZANDO HETEROPOLIÁCIDO SOPORTADO CON ESTRUCTURA DE WELLS-DAWSON

P.S. Mateos^{1*}, S.R. Matkovic¹, C.B. Ruscitti², L.E. Briand¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr Jorge J. Ronco” CINDECA, CCT La Plata-
CONICET, UNLP, CICpBA, Calle 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Buenos Aires, Argentina

²Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos
Aires, Argentina

*stefaniamateos@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: HPA, ESTERIFICACION, TRANSESTERIFICACION, BIODIESEL, ACEITE USADO

RESUMEN

En esta contribución se presenta el estudio catalítico del ácido fosfotúngstico de Wells-Dawson HPA soportado en la esterificación de ácido oleico y en la transesterificación de aceite de girasol usado en cocción con metanol. En particular, se investigaron distintas temperaturas de reacción, velocidades de agitación, cantidades de catalizador y de metanol, y tiempos de reacción. El catalizador 42% HPA/TiO₂ mostró una mayor actividad con una relación molar de aceite: metanol 1:9, 0,25% de catalizador, 60 °C, 650 rpm y 3 horas de reacción, presentando un 74,6% de conversión de glicéridos y un 74,4% de rendimiento a ésteres metílicos. Adicionalmente, se estudió el reuso del mismo, el cual mantuvo un rendimiento catalítico constante luego de 3 usos en las condiciones óptimas.

Introducción

En los últimos años el uso de heteropoliácidos como catalizadores ha ganado interés debido a que podrían ser una alternativa más eco-amigable en las reacciones de esterificación y transesterificación, en las cuales actualmente se usan principalmente catalizadores homogéneos. Los HPA más estudiados son los de tipo Keggin (H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀ y H₄SiMo₁₂O₄₀) los cuales han mostrado altas conversiones en las reacciones de esterificación de ácidos grasos y transesterificación de aceites vegetales [1-2]. Además, se han estudiado diferentes soportes, como óxido de silicio, carbón activado, zeolitas y óxidos metálicos, para inmovilizar los HPA y así mejorar la reutilización de los mismos [3-4]. Asimismo, Matkovic *et al.* y Narenji-

Sani *et al.* han demostrado que el heteropoliácido fosfotúngstico de Wells-Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot xH_2O$ es capaz de catalizar la esterificación de ácidos grasos [5-6].

En esta contribución se presenta el estudio de la actividad del ácido fosfotúngstico con estructura del tipo Wells Dawson dispersado sobre dióxido de titanio en la esterificación de ácidooleico y la transesterificación aceite de girasol usado en cocción.

Experimental

La síntesis del catalizador 42% HPA/TiO₂ se realizó por impregnación a humedad incipiente de $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 28,5H_2O$ sobre TiO₂ (Aeroxide P-18 Evonik Ind., 43.93 m².g⁻¹) de acuerdo a la metodología publicada con anterioridad [5]. El material fue caracterizado por espectroscopia FTIR, microscopia electrónica de barrido y microsonda de electrones MEB-EDS, espectroscopia de emisión de plasma por acoplamiento inductivo y detección óptica (ICP-OES) y se determinó la superficie específica por el método BET.

Las reacciones de esterificación de 20 g de ácido oleico se realizaron entre 60 °C y 85 °C, con 16 mg a 48 mg de catalizador, 150-650 rpm y relaciones molares ácido oleico: metanol de 1:1, 1:3 y 1:7, correspondientes a 0, 2 y 6 moles de exceso de alcohol; durante 1 y 3 h de reacción. Se utilizó un sistema batch con un globo conectado al refrigerante para evitar pérdidas por evaporación. Se calcularon las actividades enzimáticas específicas mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Actividad específica} = \frac{\mu\text{moles de ácido oleico convertidos}}{\text{masa de catalizador activo (mg)} \cdot \text{tiempo (h)}}$$

Los datos experimentales se analizaron a través de algoritmos no-lineales del tipo Levenberg-Marquardt para obtener las superficies de respuesta.

Las transesterificaciones de aceite de girasol usado se realizaron con relaciones molares aceite: metanol de 1:7, 1:9 y 1:12, se realizaron con 24 y 49,6 mg del catalizador, 60 °C, 650 rpm. La reutilización del catalizador 42% HPA/TiO₂ se investigó a través de cuatro ciclos de reacción sucesivos de transesterificación del aceite.

Los reactivos y productos se analizaron por cromatografía gaseosa y mediante la determinación del índice de acidez IA, el cual pone de manifiesto la masa en mg de hidróxido de potasio necesario para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 g de muestra. Este permite calcular la cantidad de los mismos antes y después de la reacción.

Resultados y discusión

El análisis del material por ICP-OES y EDS permitió establecer un contenido de 42% p/p de HPA soportado sobre TiO₂ (15 mg.m²). El heteropoliácido posee estructura cristalina del tipo Wells-Dawson de acuerdo a los estudios por espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica

de barrido (no mostrados). La superficie específica es de $26,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La **Figura 1** muestra la dependencia de la actividad con la cantidad de catalizador y metanol en la esterificación de ácido oleico luego de 1 h de reacción. A mayores tiempos de reacción, la actividad específica resultó menor. Mientras que en la **Figura 2** se observa el gráfico de la influencia de la temperatura y la velocidad de agitación. Los resultados permitieron establecer que los parámetros operativos óptimos son: 24 mg de catalizador (8.6 mg de fase activa), relación molar ácido oleico: metanol 1:3, 60°C y 650 rpm.

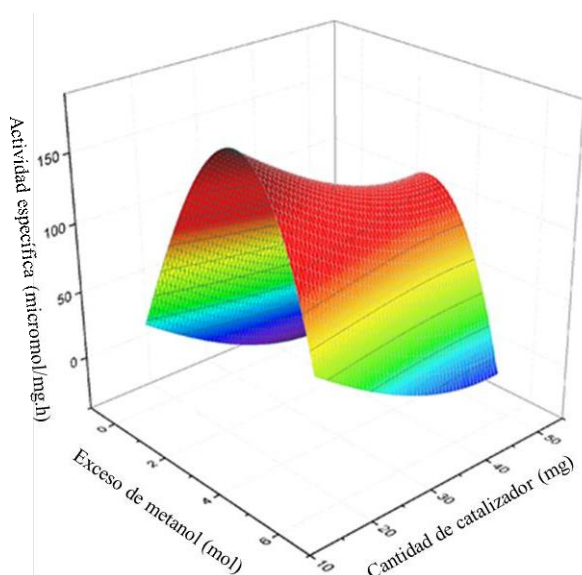


Figura 1. Superficie de respuesta de la actividad específica de 42% HPA/TiO₂ en la esterificación de ácido oleico en función de la cantidad de metanol y de catalizador, a 85°C , 150 rpm y 1 h de reacción.

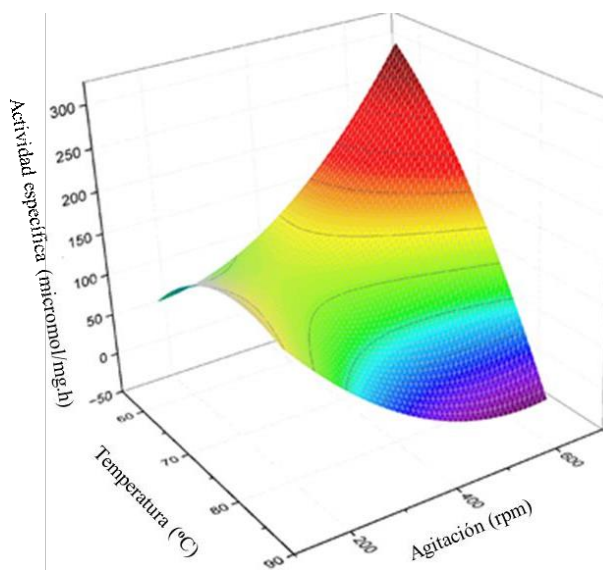


Figura 2. Superficie de respuesta de la actividad específica de 42% HPA/TiO₂ (24 mg) en la esterificación de ácido oleico a distintas temperaturas y velocidades de agitación, con 1:3 relación molar AO: metanol y 24 mg de catalizador.

La **Tabla 1** muestra los resultados de conversión, rendimiento a metil ésteres (FAME), selectividad a mono, di y triglicéridos, e índice de acidez de la transesterificación del aceite vegetal usado a la temperatura, masa de catalizador y agitación óptimos en la esterificación del ácido graso. Los resultados que se muestran en la **Tabla 1** permiten concluir que se alcanza una conversión y un rendimiento de aproximadamente 75 % a FAME, con una relación molar 1:9 y 49,6 mg de catalizador en 3 h de reacción. Adicionalmente, se observó que hay una alta selectividad hacia el glicerol y en el reuso hay una disminución en el índice de acidez con respecto al aceite de partida, el cual era de 0,7. Asimismo, se muestra que en el tercer ciclo de reuso se produce una disminución de un 11 % en la conversión y rendimiento.

Tabla 1. Conversión de glicéridos, rendimiento a FAME, selectividad a glicerol, monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG) e índice de acidez obtenidos con diferentes relaciones molares aceite usado: metanol y masas de catalizador, a 60 °C, 650 rpm y 3 h de reacción. Fila resaltada en color gris: cuarto ciclo de uso de 49,6 mg de catalizador y relación molar 1:9.

Relación molar aceite: metanol	Masa (mg)	Conversión (%)	Rendimiento FAME (%)	Selectividad (%)			índice acidez
				MG	DG	glicerol	
1:7	24,0	0,4	0	0	0	100	3,0
1:9	24,0	27,5	26,5	0	0	100	2,8
	49,6	74,6	74,4	0,7	0	99,3	1,1
	49,6	62,3	62,3	0,3	0	99,7	0,4
1:12	24,0	0	0	0	0	0	1,7

Conclusiones

Este trabajo demuestra que el ácido fosfotúngstico de Wells-Dawson dispersado al 42 % p/p sobre TiO₂ es capaz de catalizar la transesterificación de triglicéridos presentes en el aceite de girasol usado en cocción con metanol. La presente investigación demostró que el análisis matemático de los resultados obtenidos en la esterificación de ácido oleico permite predecir condiciones operativas que son extrapolables para la transesterificación de sustratos más complejos.

Agradecimientos

Se agradece a la UNLP y CONICET por los proyectos 11/X898 y PIP 2016, y por la beca doctoral de P. S. Mateos.

Referencias

- [1] A. Alsalme, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov. Appl. Catal. A 349 (2008) 170-176.
- [2] J.H. Sepúlveda, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Badano, D. Santarosa, D. Mandelli. Quimica Nova 34 (2011) 601-606.
- [3] F. Esmi, V.B. Borugadd, A.K. Dalai. Catal. Today 404 (2022) 19-34.
- [4] N. Narkhede, A. Patel Ind. Eng. Chem. Res. 52(38) (2013) 13637-13644.
- [5] S.R. Matkovic, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Bañares, L.E. Briand. Phys. Chem. Chem. Phys. 17(12) (2015) 8097-8105.
- [6] F. Narenji-Sani, R. Tayebbe, M. Chahkandi. ACS Omega 5 (2020) 9999-10010.