

**CATÁLISIS HETEROGENEA EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL****Walter G. Morales<sup>1</sup>, Alfredo Sequeira<sup>1</sup>, Ester Chamorro<sup>1</sup>, Mara Braga<sup>4</sup>, Abilio Sobral<sup>3</sup>, Herminio De Sousa<sup>2</sup> y Eduardo R. Herrero<sup>2</sup>***Recibido: 11/08/12, Aceptado: 26/09/12*

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOBÍ). Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Resistencia, French 414, C.P. H3500CHJ, Resistencia, Argentina, email: wmorales@frre.utn.edu.ar.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba. Cruz Roja Argentina esq. Maestro López, Ciudad Universitaria, C.P. X5016ZAA, Córdoba, Argentina, email: citeq@scdt.frc.utn.edu.ar

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Química, FCTUC, Universidade de Coimbra, Rua Sílvio Lima, Pólo II – Pinhal de Marrocos, 3030-790. Coimbra, Portugal.

<sup>4</sup>Departamento de Química – FCTUC Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra, Portugal. asobral@ci.uc.pt  
Tel. 0054-362-4432928 e-mail: wmorales1471@hotmail.com

**RESUMEN:** Los catalizadores ácidos como el óxido de zirconio modificado con aniones sulfato resultan muy adecuados para reacciones de esterificación y transesterificación simultáneas.

En este trabajo se preparó zirconia modificada con un metal de transición y otro de transición interna, se evaluaron sus propiedades texturales y de acidez, y se han comparado bajo las mismas condiciones como catalizadores de las reacciones de esterificación y transesterificación de aceite de semilla de algodón con metanol.

Las reacciones se llevaron a cabo en reactor discontinuo bajo condiciones de temperatura de reacción 200°C, relación molar aceite alcohol 1:30, cantidad de catalizador 1% peso/peso, tiempo de reacción 2 horas, presión es autogenerada de 30 bar. Tanto el óxido de zirconio como sus mezclas binarias presentan dos fases cristalinas tetragonal y monoclinica. Todos los materiales evaluados se presentan prometedores para la producción de combustibles biodiesel a partir de aceite de semilla de algodón con rendimientos mayores del 90%.

**Palabras clave:** biodiesel; zirconio; transesterificación; aceite de algodón

**Introducción**

En los últimos años la producción de biodiesel destinado al consumo como combustible se ha convertido en una tarea cotidiana para un importante número de empresas y personas dedicadas al desarrollo de actividades agroindustriales en el nordeste argentino. Esta situación se debe entre otros factores a la crisis energética por la que pasa el país y que genera un faltante de gasoil sobre todo para tareas rurales y el transporte de bienes y pasajeros.

La síntesis de biodiesel, metil ester de ácidos graso, se realiza a través de la transesterificación, convencionalmente conducida en un reactor discontinuo, de aceites vegetales o grasas animales y un alcohol de bajo peso molecular como el metanol o etanol libre de agua, en presencia de un catalizador que promueve la reacción en un tiempo apreciable.

Las semillas del algodón al igual que las de tártago son oleaginosas cuyos aceites presentan características fisicoquímicas que hacen que su refinado resulte económicamente inconveniente, es por ello que en general no se los destina al consumo humano. Este hecho resulta muy relevante dado que el aceite crudo obtenido a partir de las semillas de algodón puede ser destinado a la obtención de biodiesel sin que ello signifique entrar en competencia con los que son utilizados para el consumo humano convirtiéndolo en una fuente para la obtención de biodiesel de segunda generación lo que a su vez permite aprovechar un residuo de la industria hilandera que generalmente se incinera a cielo abierto en una materia prima de alto valor (Sequeira et al. 2007 y Morales et al. 2008).

Desde el año 2005 se han desarrollado en el seno del Grupo de Investigación UTN QUIMOBÍ (Química Orgánica Biológica), tareas tendientes a mejorar los procesos de obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales crudos que presentan elevada acidez, en particular el obtenido de semilla de algodón, desarrollándose de manera exitosa el método de pre tratamiento mínimo necesario para conducir la transesterificación en un reactor batch provisto con catálisis homogénea (Sequeira et al. 2007 y Morales et al. 2008). Desde ese momento y hasta el presente, si bien se han detectado publicaciones científicas que encaran la búsqueda de métodos novedosos y explicaciones y estudios de la cinética de la reacción de transesterificación de aceites vegetales se observa que falta profundizar en estos campos sobre todo en lo relativo al uso de aceites crudos de elevada acidez al igual que en lo atinente al uso de catálisis heterogénea para la obtención de biodiesel de segunda generación (Martins Garcia y Teixeira 2008 y López et al. 2008).

En materia de catálisis heterogénea, un área que actualmente está recibiendo atención en la preparación y evaluación de catalizadores es el uso de óxidos metálicos mixtos con características mesoporosas. Los óxidos metálicos mixtos mesoporosos pueden potencialmente ofrecer una modulación de la acidez superficial, actividad catalítica y estabilidad térmica, que conducen a una mayor aplicación en diferentes campos en comparación con los óxidos puros Pattanayak y

Subramanian 2009, Rivera de la Rosa y Hernandez 2008). La revisión de Reddy y Khan (2007) proporciona un claro ejemplo de la superioridad de la mezcla de óxido de zirconio - óxido de titanio ( $ZrO_2-TiO_2$ ) en comparación con cualquiera de los componentes individuales en aplicaciones catalíticas.

Otro autores han preparado óxidos de Ti-Zr con macroporos mixtos con proporciones de Ti / Zr que van desde 0% a 100% de contenido en los moles metálicos respectivos de manera alternativa y superficies que van desde 26 hasta 126  $m^2/g$ , y demostró el aumento de la eficiencia fotocatalítica de sistemas de metal mixto en comparación con los materiales de extrema pureza (Luca y Soler-Illia 2009 y Li y Li 2009 ).

El óxido de zirconio modificado con aniones tales como iones de sulfato forma un catalizador altamente ácido o superácido. Se encuentra que este catalizador es bien adecuado para catalizar reacciones de transesterificación y esterificación, aunque es bien conocida su desactivación en los sucesivos reciclos debido al leching que sufre (Ghatee e Irvine 2010). Es de interés modificar este catalizador con otros metales de transición y transición interna para lograr mayor estabilidad en el tiempo.

El presente trabajo tiene un carácter exploratorio y en el mismo se describen los métodos utilizados para la síntesis destinada a la obtención de los catalizadores de zirconio modificado (óxido de zirconio, zirconia sulfatada, zirconia dopada con cerio-sulfato y óxido mixto de zirconio-titanio sulfatado), se exponen los valores obtenidos luego de haber sido determinadas sus propiedades físico-químicas y se exhiben, analizan y discuten los resultados obtenidos al comparar, bajo las mismas condiciones de reacción (temperatura y agitación), las actividades de los catalizadores mencionados utilizándolos para la esterificación y transesterificación de aceite mínimamente tratado obtenido por prensado en frío de semilla de algodón al hacerlo reaccionar con metanol en un reactor batch.

## **Materiales y Métodos**

### *Preparación de catalizadores*

Se prepararon cuatro catalizadores, a saber:

- 1- Óxido de zirconio.
- 2- Zirconia sulfatada.
- 3- Zirconia dopada con cerio-sulfato.
- 4- Óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado.

El óxido de zirconio estándar se preparó por disolución de oxiclورو de zirconio octahidratado (Merck) en agua destilada. Para obtener el hidróxido de zirconio ( $Zr(OH)_4$ ) se agregó, a la solución anterior, amoníaco ( $NH_4(OH)$ ) 25 % hasta  $pH 10 \pm 0,01$ . Se dejó envejecer los cristales en la misma solución con agitación durante dos horas, posteriormente se decantó la solución y se lavaron los cristales hasta eliminación total de cloruros. Luego se secó en estufa a 110 °C durante 12 horas. Para la preparación del óxido de zirconio se procedió a calcinar a 600°C durante 3 horas. Constituyendo así el catalizador de óxido de zirconio utilizado en el presente trabajo.

El catalizador de óxido de zirconio sulfatado, o zirconia sulfatada se obtiene a partir del hidróxido de zirconio ( $Zr(OH)_4$ ) al que se impregna con 10 ml de solución al 0,5 mol/L de  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico) por gramo de sólido, durante 2 horas a fin de sulfatarlo e inmediatamente se seca durante 12 horas a 100°C y finalmente se calcinación a 600°C durante 3 horas.

El catalizador de óxido zirconio, dopado con cerio-sulfato al 5%, u óxido de zirconio dopado con cerio-sulfato fue preparado a partir del hidróxido de zirconio estándar, al que se impregnó simultáneamente con cerio y sulfato lo cual se realizó agregando el  $Zr(OH)_4$  a una solución de  $[Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$  al 5% p/p, preparada previamente en ácido sulfúrico 0,01 N, se dejó impregnar agitando durante 18 horas. Luego se evaporó el agua a sequedad completa y se dejó en estufa a 110°C durante 12 horas. La calcinación se llevó a cabo a temperatura de 600°C, durante 3 horas.

El catalizador de óxido mixto de zirconio dopada-titanio sulfato se preparó por co-precipitación de zirconio y titanio. Para la síntesis del catalizador se empleó una relación zirconia:titanio de 1:1 de cantidad molar de los metales. En primer lugar se disolvió oxiclورو de zirconio octahidratado en agua destilada, luego de disolución completa se agregó tetrabutóxido de titanio y se agitó durante 5 minutos. Se llevó la mezcla hasta  $pH=10$  con una solución de  $NH_3$  al 25% en volumen y se dejó envejecer los cristales, con agitación constante durante 17 horas. Luego se filtró y lavó con  $H_2O$  hasta evidencia de libre de cloruros que se determinó utilizando nitrato de plata en solución. Se secó en estufa a 100°C durante 15 horas. Para el sulfatado, se agregó la mezcla seca de los cristales de zirconia:titanio de 1:1 a una solución 0,5 M de  $H_2SO_4$  y se agitó durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se evaporó a sequedad y posteriormente el catalizador se secó en estufa a 100°C durante 9 horas. Finalmente la muestra se llevó a mufla, donde se calcinó durante 1 hora a 600°C.

### *Caracterización de los catalizadores*

Los catalizadores sólidos fueron caracterizados por determinación del área superficial específica, difracción de rayos X, espectroscopía FTIR y evaluación de propiedades ácidas por adsorción de piridina.

La determinación de área fue realizada por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) con adsorción de nitrógeno en un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. Previamente las muestras fueron pre tratadas a 200°C durante 60 minutos para el desgasificado de las mismas.

La cristalinidad de la muestra fue caracterizada por difracción de rayos X realizada en un difractorómetro XD-D1 (Shimadzu) usando radiación de  $Cu K\alpha$  con longitud de onda de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , a un voltaje de trabajo de 30 KV y corriente de 40 mA, se barrió con ángulos que van desde 20° a 80° escaneado a una velocidad de 1°/min.

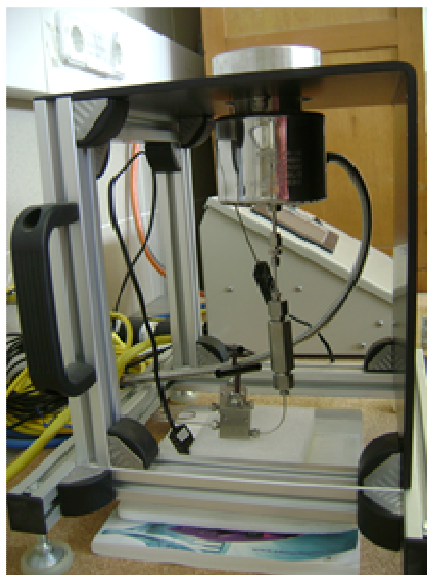
La naturaleza de las uniones de los grupos oxidrilos y sulfato con los distintos metales, fue estudiada por espectroscopia IR (JASCO FT/IR-5300). La muestra fue preparada al 1% en BrK en polvo, pastillada a presión de 2 Tn/cm<sup>2</sup> en una prensa hidráulica. Los espectros IR fueron realizados a temperatura ambiente, cada espectro fue obtenido bajo el modo de absorbancia en el rango de 4000-500 cm<sup>-1</sup>, 16 escaneos y resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

Los ensayos de Análisis Termogravimétrico (SDT) se realizaron en un calorímetro (Q600 model, TA Instruments). Se utilizó nitrógeno a 100 mL/min, equilibrando la muestra a 25°C y siguiendo una rampa de temperatura de 10°C/min hasta 900°C. La muestra utilizada fue alrededor de 8 mg, empleando un recipiente de alúmina como referencia. Todas las muestras fueron realizadas por duplicado.

La evaluación de la acidez se realizó por adsorción – desorción de piridina, la cual fue monitoreada por espectroscopía de infrarrojo (FTIR), se utilizó pastillas autosoportadas de 35-40 mg y 12,7 mm de diámetro, colocadas en celda de vacío con ventana de fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>). La celda fue conectada a un sistema de vacío y desgasificada a 10<sup>-5</sup> torr a 400°C por 4 horas, registrando el espectro de fondo. Luego se ingresa la piridina a temperatura ambiente durante 20 minutos, y se dejó en contacto toda la noche, para ser luego desorbida a 150°C, 250°C y 350°C durante 1 hora registrando los respectivos espectros.

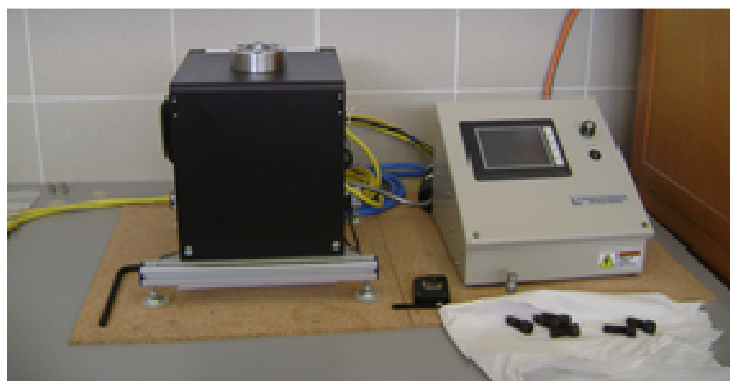
#### *Actividad catalítica*

La síntesis de metil ésteres (ME) de ácidos grasos de aceite crudo de semilla de algodón empleando los diferentes catalizadores fue realizada en un reactor batch de alta presión (HPR-Series High Pressure Chemical Reactor), provisto de un sistema electrónico de control de agitación (Figura 1).



*Figura 1: Vista lateral del reactor batch de alta presión (HPR-Series High Pressure Chemical Reactor). En un segundo plano puede observarse el equipo para el control y monitoreo de temperatura y administración de la rampa de calentamiento.*

En el reactor, la agitación se realiza por transmisión magnética y cuenta con un lazo cerrado de control y monitoreo de temperatura con rampa de calentamiento (Figura 2).



*Figura 2: Vista frontal del equipo para el control y monitoreo de temperatura y administración de la rampa de calentamiento a la derecha y a la izquierda se presenta el reactor batch de alta presión (HPR-Series High Pressure Chemical Reactor).*

El aceite de algodón, el alcohol metílico y el catalizador se colocaron en el reactor, luego se cerró herméticamente el mismo y se dio inicio a la agitación y calentamiento. La mezcla de reacción fue agitada a 650 rpm para incrementar la dispersión de los reactivos ya que los mismos no son miscibles a las temperaturas de trabajo. El calentamiento se realiza a través de un horno que envuelve al reactor, este último está provisto de dos sondas de temperatura, una ubicada en el horno y otro en el reactor. La reacción se realizó a presión autogenerada. El catalizador se utilizó en forma de polvo fino (tamaño de partícula 0,1 mm).

Las reacciones de transesterificación de triglicéridos de aceite de algodón y la esterificación de los ácidos grasos presentes se realizaron en idénticas condiciones para todos los catalizadores. La temperatura de reacción fue de 200 °C, con una relación aceite: alcohol de 1:30, agitación a 650 rpm, cantidad de catalizador 1% respecto a la masa de aceite y durante un tiempo de 2 horas y presión autogenerada de 30 bar.

El catalizador fue separado del producto de reacción por centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos en tubo de centrífuga, observando dos fases, una superior líquida y una inferior sólida conteniendo el catalizador. Posteriormente se evaporó el metanol y se determinó el grado de conversión por Cromatografía Gaseosa (GC) y Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC), el resto fue purificado para evaluar las características del biodiesel obtenido.

Los análisis de GC se realizaron con un cromatógrafo gaseoso (Tremetrics 9001, Austin, USA), equipado con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar DB-Wax (30m x 0,25mm DE x 0,15µm). Todos los análisis fueron realizados por duplicados. Se utilizó la siguiente programación de temperatura: 70°C (1 min), desde 70°C a 180°C con una rampa de temperatura de 10°C/min, luego de lo cual fue aplicada una segunda rampa de temperatura desde los 180°C a 220°C con un incremento de 3°C/min, manteniendo finalmente 220°C durante 15 minutos. La temperatura del inyector fue de 280°C y del detector 300°C, mientras que el flujo del gas carrier (helio) fue de 2,45 ml/min. Se utilizó el método de patrón interno para cuantificar el contenido de esteres metílicos y hallar el porcentaje de conversión, inyectando 1µL de muestra diluida.

Para la cuantificación del contenido de metil ésteres y triglicéridos presentes en la mezcla de reacción se utilizó un equipo HPLC (WellChrom Maxi-Star k-1001, Knauer, Germany). Los análisis fueron realizados en una columna Eurospher column 100-5C18 (250x4 mm d.i., 5 mm, Germany) equipado con una pre columna, acoplado con un detector UV (WellChrom k-2500, Kanuer, Germany). Las mediciones se realizaron a 205 nm y el caudal fue de 1 ml/min. La temperatura de la columna fue de 40°C, la constitución de la fase móvil fue: solvente A (agua), solvente B (acetonitrilo) y solvente C (2-propanol-hexano 5:4, v/v). Fue empleado un gradiente ternario de 25 min con dos gradientes lineales: 30% A + 70% B a 0 min, 100% B en 10 min, 50% B + 50% C en 20 min, seguida de una elución isocrática con 50% B + 50% C para los últimos 5 minutos. Para cada análisis fue realizado un tratamiento de equilibrio de 40 minutos, antes de la inyección (20 µl). Todas las muestras fueron realizadas por duplicado.

## Resultados y Discusión

### Caracterización de los catalizadores

En el Figura 3 se pueden observar los valores obtenidos luego de las determinaciones de superficie específica utilizando la ecuación BET para el cálculo de las mismas de las muestras de los catalizadores sintetizados.

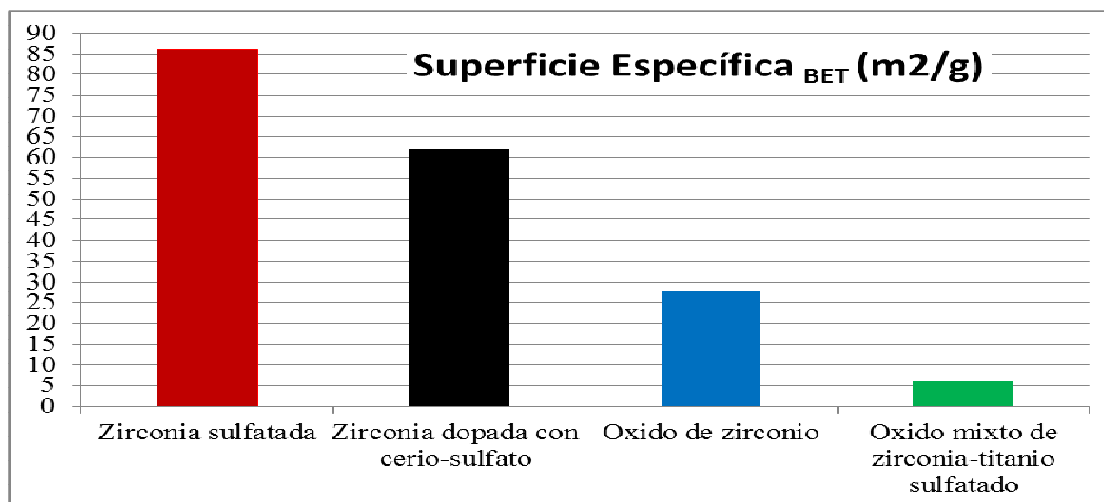


Figura 3: superficie específica determinada usando la ecuación BET de cada catalizador sintetizado

Puede observarse que, como es de esperar y en coincidencia con la bibliografía consultada, la muestra del catalizador de zirconia sulfatada presenta el mayor valor de superficie específica, le sigue en orden la muestra del catalizador de zirconia dopada con cerio-sulfato mientras que la muestra del catalizador óxido de zirconio no presenta un área específica muy importante y un área prácticamente insignificante es la que presenta la muestra del catalizador de óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado. Ninguna de las muestras presenta un área superior a 100 m<sup>2</sup>/g. Los valores de superficie específica indican que no se producen alteraciones significativas con el dopado de otros metales, tanto de cerio como de titanio.

Las estructuras cristalinas de catalizadores fueron caracterizadas por difracción de rayos X, los difractogramas de rayos X se presentan en la Figura 4. En ellos puede apreciarse que la estructura cristalina del óxido de zirconio presenta casi

exclusivamente fase monoclinica, con picos importantes a  $2\theta$ : 28,2 y 31,4, mientras que la zirconia sulfatada presenta principalmente fase tetragonal con  $2\theta$ : 30,3°, 35,2° y 50,2°, con muy poco aporte de fase monoclinica, la zirconia dopada con cerio-sulfato presenta una mezcla de ambas fases, por último, el óxido mixto de zirconia-titanio es totalmente amorfo, no presenta fase característica, ni fase segregada y por ello se encuentra ausente en la Figura 4.

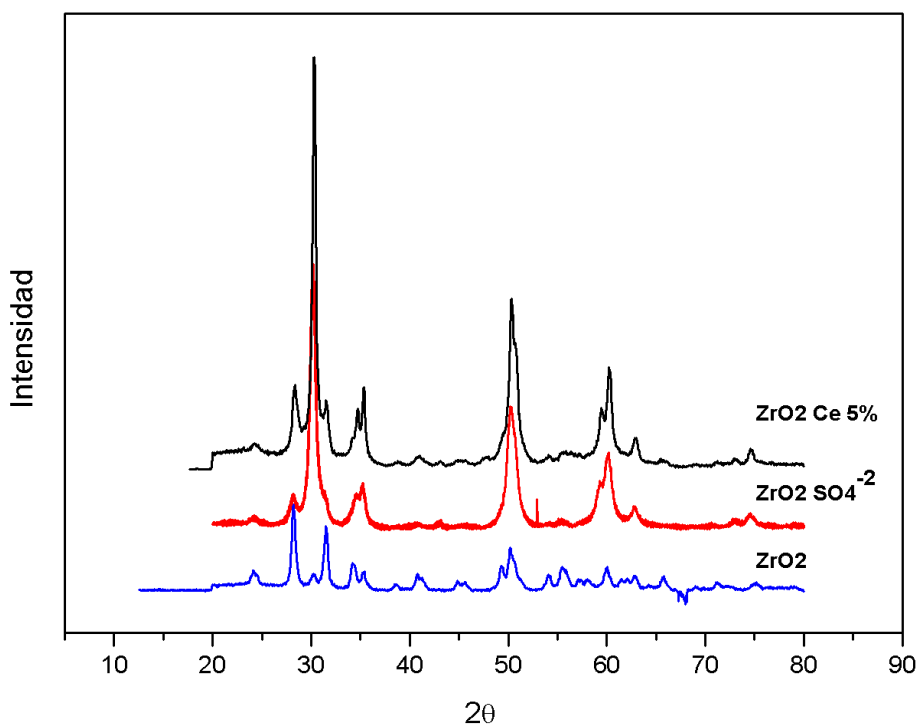


Figura 4: Difractogramas de rayos X. Catalizador de óxido de zirconio(ZrO<sub>2</sub>), catalizador de zirconia sulfatada (ZrO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) y catalizador de zirconia dopada con cerio-sulfato al 5% (ZrO<sub>2</sub>Ce5%).

El espectro IR de todas la muestras en la región que va de 500 a 4500 cm<sup>-1</sup> se presenta en la Figura 5. Se puede observar una banda de los grupos OH (3400-3900 cm<sup>-1</sup>) centrada alrededor de 3450 cm<sup>-1</sup> y una disminución en la magnitud de esta banda en el óxido de zirconio y el óxido mixto de zirconia titanio. Este resultado es congruente con lo observado con piridina, en la región comprendida entre 1400 y 1700 cm<sup>-1</sup>. Acompaña también una banda a 1630 cm<sup>-1</sup> correspondiente a agua coordinada.

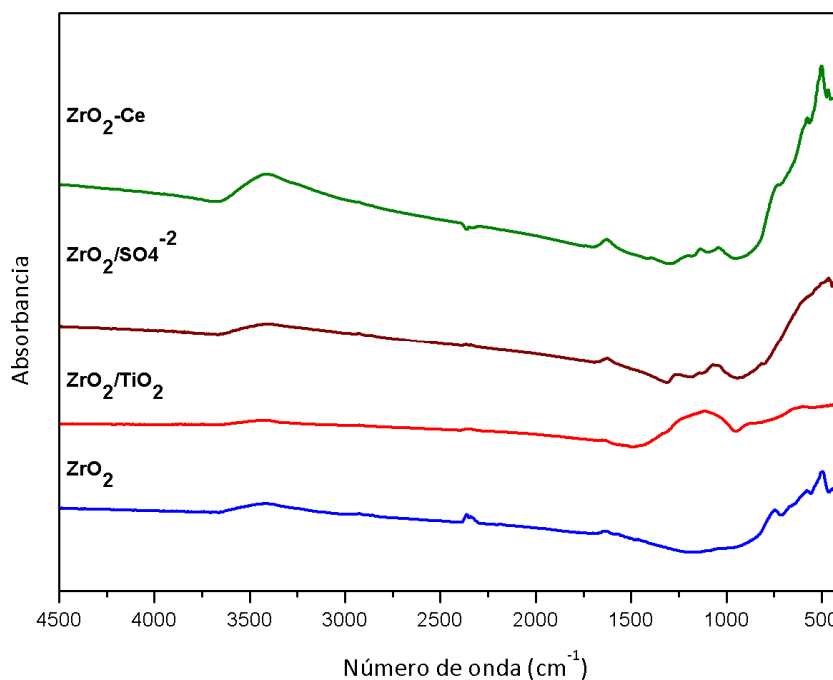


Figura 5: Espectro IR en la región de 450 -4500 cm<sup>-1</sup>. Catalizador de óxido de zirconio(ZrO<sub>2</sub>), catalizador mixto de óxido de zirconio dopado con titanio sulfatado(ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) catalizador de zirconia sulfatada (ZrO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) y catalizador de zirconia dopada con cerio-sulfato al 5% (ZrO<sub>2</sub>Ce)

Todos los catalizadores sintetizados con excepción del catalizador del óxido de zirconio, presentan bandas de absorción infrarroja entre 1200-1280 cm<sup>-1</sup>, siendo distintivo en la muestra del óxido mixto de Zr/Ti donde se aprecia una amplia banda

sin distinción de picos específicos. Luego se destacan zonas de una amplia banda donde se observan máximos en 1127 y 1137  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan al ión sulfato bidentado coordinado con el catión metal zirconium, como  $\text{ZrO}_2$ .

La naturaleza y densidad de los sitios fue estudiada mediante espectrometría IR, utilizando piridina como molécula sonda. Según la bibliografía consultada (Emeis 1993), la banda que aparece a frecuencias de alrededor de 1540  $\text{cm}^{-1}$  es debida a piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brønsted, mientras que la que aparece alrededor de 1450  $\text{cm}^{-1}$  es debida a piridina adsorbida coordinativamente sobre sitios ácidos de Lewis. La banda correspondiente a sitios Brønsted mantiene la misma frecuencia en todas las muestras (1540  $\text{cm}^{-1}$ ). En la Tabla 1 pueden observarse los valores en las concentraciones de sitios ácidos en  $\mu\text{mol}$  de piridina adsorbida / gramo de catalizador.

Muestra	Piridina adsorbida ( $\mu\text{mol/g}$ )	
	Brønsted	Lewis
Óxido de zirconio	0,5452	1,3067
Zirconia sulfatada	0,0632	0,0265
Zirconia dopada con cerio-sulfato	0,1950	0,1390
Óxido mixto de zirconia- titanio sulfatado	0,0108	0,0040

Tabla 1:  $\mu\text{mol/g}$  de catalizador de piridina adsorbida y evacuada a 150°C

#### Actividad y selectividad catalíticas

Se evaluó la actividad de los catalizadores en las reacciones de esterificación y transesterificación de aceite de semilla de algodón con metanol, en un reactor batch bajo las siguientes condiciones, temperatura de reacción 200°C, 1% de catalizador respecto a la masa de aceite, relación aceite:alcohol de 1:30, tiempo de reacción 2 horas, agitación 600 rpm y presión autogenerada de 30 bar.

La conversión a metil ésteres lograda se muestra en el Figura 6. Se aprecia que los valores de conversión son muy altos, siendo el mayor de 98% para la zirconia sulfatada, le sigue con 97% de conversión el catalizador de zirconia titanio, siendo el de conversión mas baja el óxido de zirconio, quien no se halla sulfatado, por lo tanto presenta poca actividad catalítica para esta reacción, implicando que es necesaria una importante acidez para lograr la actividad catalítica para esta reacción. Se estudió también la reutilización de los catalizadores con cerio y titanio, obteniéndose buen rendimiento con el catalizador de zirconia titanio.

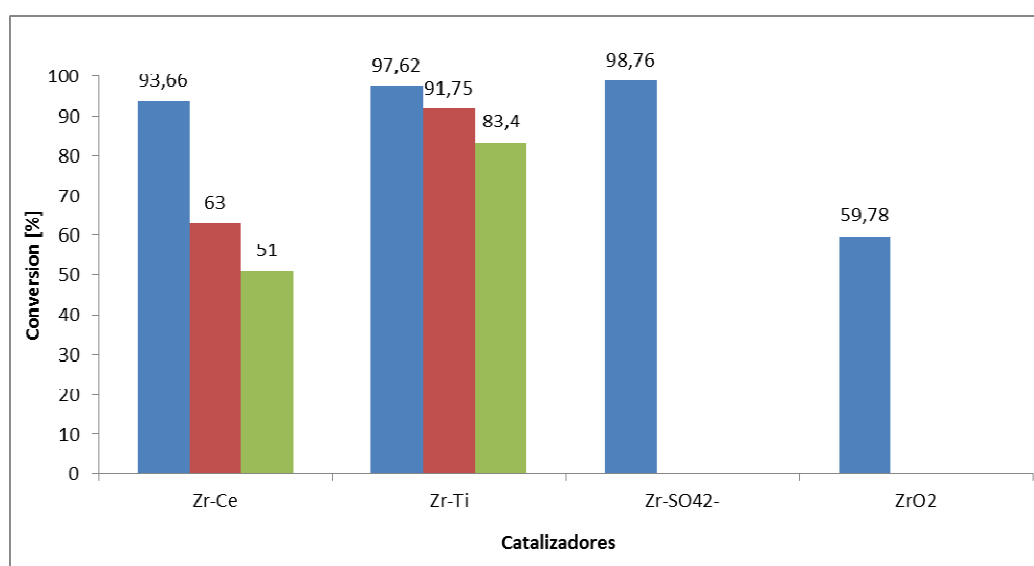


Figura 6: Rendimiento en metil ésteres para los catalizadores evaluados (■ 1º uso, ■ 2º uso, ■ 3º uso). Catalizador de zirconia dopada con cerio-sulfato al 5% (Zr-Ce), catalizador mixto de óxido de zirconio dopado con titanio sulfatado (Zr-Ti) catalizador de zirconia sulfatada (Zr-SO42-) y catalizador de óxido de zirconio (ZrO2)

Los productos obtenidos de la reacción fueron sometidos a análisis cromatográfico de GC, resultando, en todos los casos, un perfil cromatográfico característico por lo cual solamente se presenta a modo de ejemplo el de la Figura 7, en la cual pueden observarse dos zonas claramente identificadas una a la izquierda correspondiente a los metil ésteres y otra a la derecha correspondiente a las fracciones remanentes del aceite de partida.

El biodiesel obtenido está compuesto principalmente metil miristato, metil linoleato y metil linolenato identificados en la Figura 7, mientras que solo es posible asumir que las fracciones remanentes de aceite están compuestas por monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos principalmente los cuales además se encuentran acompañados de otros productos de reacción que no han podido ser identificados.

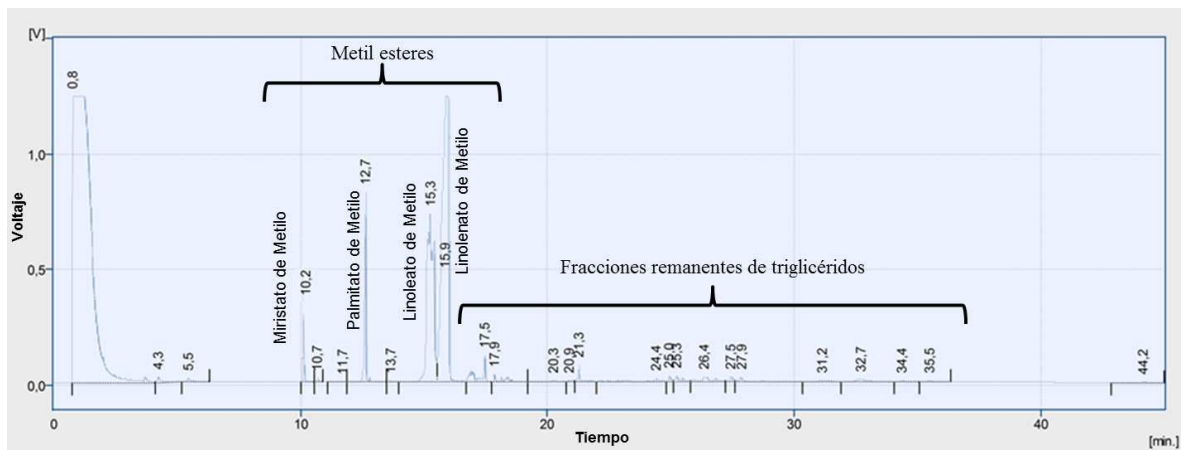


Figura 7: Cromatograma típico de GC correspondiente a los productos de reacción

Al igual que en el caso de la GC en la Figura 8 se presenta a modo de ejemplo, el perfil cromatográfico característico del análisis de los productos de reacción mediante HPLC, en la mencionada Figura 8 pueden observarse dos zonas claramente identificadas una correspondiendo a la de la izquierda a los metil esteres obtenidos y la de la derecha a las fracciones remanentes del aceite de partida.

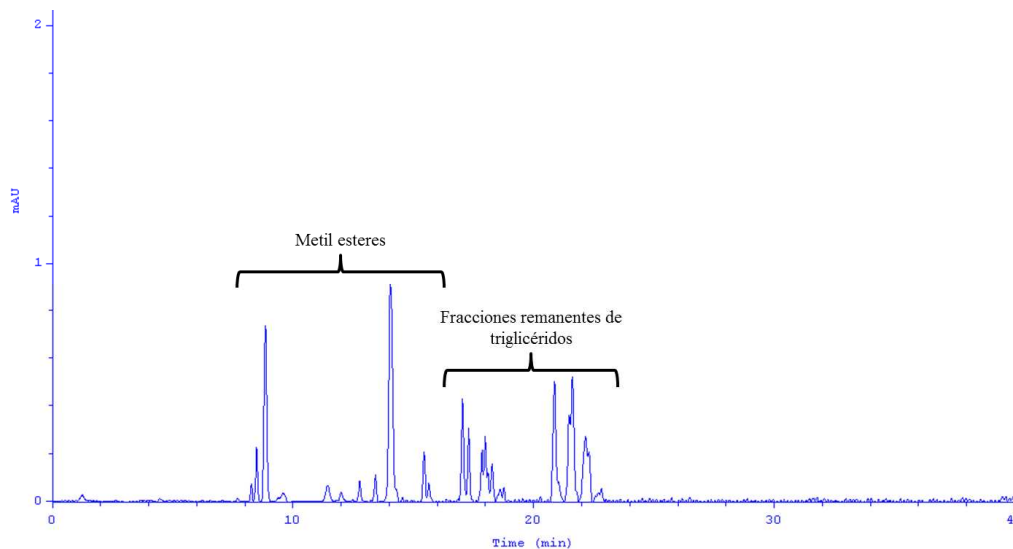


Figura 8: Cromatograma típico de HPLC correspondiente a los productos de reacción

## Conclusiones

Fueron preparados cuatro catalizadores sólidos y evaluados sus propiedades superficiales y actividad catalítica para la reacción de transesterificación de aceite mínimamente tratado obtenido por prensada en frío de semilla de algodón con metanol en un reactor batch; todos ellos con zirconio como metal en común.

La zirconia sulfatada es el catalizador que presenta mayor superficie específica, mientras que el catalizador de óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado la menor superficie específica. Las estructuras cristalinas corresponden a fases monoclinica y tetragonal, siendo el óxido de zirconio mayoritariamente monoclinico y las de zirconia sulfatada y zirconia-cerio, presentan mezclas de ambas fases, mientras que la zirconia-titanio es altamente amorfa.

El catalizador de zirconia sulfatada resulta muy prometedor para la producción de biodiesel porque su actividad catalítica para la transesterificación es muy alta, obteniéndose una conversión de 98% con 1% p/p de catalizador y 1:30 de relación molar de aceite:metanol, a 200°C de temperatura y por un período de 2 horas de reacción, contando con una agitación constante de 650 rpm para incrementar la dispersión de los reactivos ya que los mismos no son miscibles a las temperaturas de trabajo.

Le siguen en importancia los catalizadores de óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado y zirconia dopada con cerio-sulfato, que presentan además la posibilidad de ser utilizados tres veces consecutiva pero con un descenso en su rendimiento catalítico debido a que la actividad de la zirconia baja con los sucesivos ciclos, lo cual coincide con la bibliografía consultada. El de óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado presenta un buen comportamiento catalítico, ya que aun en el segundo reciclo mantuvo una conversión del 83,40% luego de haber producido conversiones 97,62% en la primera reacción y del 91,75% en el primer reciclo finalmente el catalizador de óxido de zirconio presenta un muy escaso rendimiento catalítico.

Resulta poco oportuno vaticinar el futuro de estos catalizadores sólidos, pero queda claro que los mismos pueden utilizarse de manera muy prometedora en la elaboración de biodiesel a partir de aceite mínimamente tratado obtenido por prensada en frío de semilla de algodón.

#### **Agradecimientos**

Erasmus Mundus Lote 16, por la beca doctoral PhD Sandwich en la Universidad de Coímbra, Portugal y al becario Sr. Sebastián Zanone.

#### **Referencias**

- Emeis C.A.(1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts *Journal of Catalysis* Volume 141, Issue 2, June 1993, 347–354
- Ghatee, M., Irvine, J.T.S. (2010). Investigation of electrical and mechanical properties of tetragonal/cubic zirconia composite electrolytes prepared through stabilizer coating method. *International Journal of hydrogen energy* 35 9427-9433.
- Li Y., Li H., (2009) Facile synthesis of mesoporous titanium dioxide nanocomposites with controllable phase compositions by microwave-assisted esterification. *Microporous and Mesoporous Materials* 117, 444–449
- López, D., Goodwin J., Bruce, D. (2008) Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General* 339 76-83
- Luca, V., Soler-Illia, G. (2009) Striving for order and compositional homogeneity in bulk mesoporous zirconium titanium mixed metal oxides from triblock copolymers and metal chlorides. *Microporous and Mesoporous Materials* 118 443–452.
- Martins Garcia, C., Teixeira, S. (2008) Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Biosource Technology* 99 668-6613
- Morales, W. Dagnino, P. Sequeira, A. Díaz, A. Chamorro, E. (2008). Tratamiento de aceite crudo de algodón para transesterificación alcalina, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* Vol. 12., Tema 6 pagina 95.
- Pattanayak, A., Subramanian, A. (2009). Production of meso- and giga-porous zirconia particles — An improved multi-step particle aggregation process. *Powder Technology* 192, 359–366
- Reddy B. M. y Khan A. (2007). Recent Advances on TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* Volume 47, 257-296.
- Rivera de la Rosa, J., Hernandez, A. (2008). Sol–gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia: Catalytic combustion activity of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 315, 147–155
- Sequeira, A., Chamorro, E., Morales, W.G., Dagnino, P., Cáceres, M.; Diaz, A. (2007). Estudio experimental sobre la optimización de la conversión de aceite de algodón en biodiesel. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Volumen 11, Pag. 43.

#### **ABSTRACT**

Acid catalysts such as zirconia modified with sulfate anions are very suitable for esterification and transesterification reactions carried out simultaneously.

This paper reports about the preparation method of zirconia modified with a transition metal and other of an internal transition metal, textural and acid properties were evaluated, and all the catalysts obtained were compared under the same conditions in the esterification and transesterification reactions of cottonseed oil with methanol.

The reactions were conducted in discontinuous reactor under conditions of reaction temperature of 200°C, alcohol-oil molar ratio was 1:30, amount of catalyst was 1% wt/wt, reaction time 2hrs and a self-generated pressure of 30bar was used. Both zirconia and their binary mixtures have two crystalline phases tetragonal and monoclinic. All tested materials are promising for biodiesel production from cottonseed oil with yields higher than 90%.

**Keywords:** biodiesel; zirconia; transesterification; cottonseed oil.