

Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

**Bibliotecas Bucaramanga
Universidad Santo Tomás**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA FAUJASITA A PARTIR DE
TAMO DE ARROZ. ESTUDIO EXPLORATORIO COMO CATALIZADOR EN LA
OBTENCIÓN DE BIODIESEL**



**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
BUCARAMANGA
2015**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA FAUJASITA A PARTIR DE
TAMO DE ARROZ. ESTUDIO EXPLORATORIO COMO CATALIZADOR EN LA
OBTENCIÓN DE BODIESEL**

NIDIA ZULEY DÍAZ VARGAS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Química Ambiental**

Director:

JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ, Qco., M.Sc., Ph.D.

Codirector

JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA, Qco.

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
BUCARAMANGA
2015**

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por permitirme cumplir con una de mis metas.

Al Doctor José Antonio Henao, José Hernando Quintana, por la oportunidad de conocer el grupo de investigación GIQUE, sus conocimientos, enseñanzas, disposición y colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Al Doctor Nelson Moreno del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por sus enseñanzas y aportes.

Al Ingeniero José Luis Agudelo del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por su colaboración

A aquellas personas especiales y a mi familia que me apoyaron siempre e incondicionalmente durante este proceso.

A los miembros del Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) de la Universidad Industrial de Santander, por sus aportes y colaboración.

A la Universidad Santo Tomás, durante el tiempo de enseñanza hasta alcanzar nuestra formación académica como Químicos Ambientales.

Finalmente, a la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la Escuela de Química de Ciencias, por permitirnos desarrollar a cabalidad nuestro trabajo de grado.

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| 1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA FAUJASITA A PARTIR DE TAMO DE ARROZ. ESTUDIO EXPLORATORIO COMO CATALIZADOR EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL | 15 |
| 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 15 |
| 1.2 JUSTIFICACIÓN | 16 |
| 1.3 OBJETIVOS | 16 |
| 1.3.1 Objetivo General. | 16 |
| 1.3.2 Objetivos Específicos..... | 16 |
| 2. MARCO DE REFERENCIAS | 17 |
| 2.1 MARCO TEÓRICO | 17 |
| 2.1.1 ZEOLITAS | 17 |
| 2.1.1.1 Estructura de las zeolitas | 17 |
| 2.1.1.2 Síntesis de las zeolitas. | 19 |
| 2.1.1.3 Actividad catalítica de las zeolitas. | 19 |
| 2.1.1.4 Caracterización de zeolitas..... | 20 |
| 2.1.2 Zeolitas Faujasita X (FAU X). | 21 |
| 2.1.3 Palma Africana (<i>Elaeis Guineensis</i>). | 22 |
| 2.1.4 Transesterificación. | 23 |
| 2.1.5 Biodiesel..... | 24 |
| 2.1.5.1 Caracterización de biodiesel..... | 24 |
| 2.3 MARCO DE ANTECEDENTES | 25 |
| 3. HIPÓTESIS DE TRABAJO | 28 |
| 4. METODOLOGÍA | 29 |
| 4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL | 30 |
| 5. SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE ZEOLITA COMO CATALIZADOR | 32 |
| 5.1. ETAPA I: PREPARACIÓN DE PRECURSORES..... | 32 |
| 5.1.2 Macerado y tamizado de cenizas..... | 32 |
| 5.1.3 Extracción de silicato de Sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{ac})$). | 32 |
| 5.2 ETAPA II: SÍNTESIS DE ZEOLITA | 32 |
| 5.2.1 Maduración y envejecimiento. | 33 |
| 5.3 ETAPA III: ESTUDIO CATALÍTICO | 33 |
| 5.3.1 Desaluminación. | 33 |
| 5.3.2 Intercambio iónico con amonio. | 33 |
| 5.3.3 Intercambio iónico con cadmio. | 33 |
| 5.3.4 Impregnación de la zeolita con KOH..... | 33 |
| 5.3.5 Activación de catalizadores..... | 34 |
| 5.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN | 34 |
| 5.4.1 Caracterización de los crudos de reacción. | 45 |
| 6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 46 |
| 6.1 ETAPA I: PREPARACIÓN DE PRECURSORES..... | 46 |
| 6.1.1 Recolección y calcinación de la cascarilla de arroz. | 46 |

| | |
|--|----|
| 6.1.1.1 Macerado y tamizado de las cenizas..... | 46 |
| 6.1.1.2 Caracterización de las cenizas por DRX y FRX..... | 47 |
| 6.1.2 Extracción de silicato de Sodio ($Na_2SiO_3(ac)$)..... | 48 |
| 6.1.2.1 Caracterización del residuo sólido caracterizado por DRX y FRX. | 48 |
| 6.2 ETAPA II: SÍNTESIS DE ZEOLITA | 50 |
| 6.2.1 Caracterización por infrarrojo con Atenuación (IR-ATR) de las zeolitas | 52 |
| 6.2.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de barrido (SEM) de la zeolita FNa-24H-G. | 56 |
| 6.3 ETAPA III: ESTUDIO CATALÍTICO | 59 |
| 6.3.1 Preparación de los catalizadores. | 59 |
| 6.3.2 Reacción de transesterificación. | 66 |
| 6.3.2.1 Caracterización de los crudos de reacción. | 69 |
| 6.3.2.2 Determinación del contenido de éster | 74 |
| 6.3.2.3 Caracterizaciones de las zeolitas impregnadas con KOH después de ser usadas como catalizadores. | 74 |
| 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 78 |
| 7.1 CONCLUSIONES..... | 78 |
| 7.2 RECOMENDACIONES..... | 79 |
| 8. DIVULGACIÓN | 80 |
| BIBLIOGRAFÍA | 81 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Etapas en la formación de las zeolitas..... | 18 |
| Figura 2. Unidades básicas de composición de la red estructural de las zeolitas Faujasita (Fau) X, Y, A: la caja β , B: supercaja, C: seis anillos dobles de seis tetraedros..... | 21 |
| Figura 3. Red estructural de una zeolita Faujasita (Fau X)..... | 22 |
| Figura 4. Árbol del aceite de palma. (a) Racimos densos y fruto, b) Sección longitudinal del fruto de palma. | 23 |
| Figura 5. Reacción de transesterificación usando metanol Una molécula de triglicérido reacciona con tres moléculas de un alcohol para producir tres moléculas de metilésteres y una de glicerina, la cual está en relación molar 1:1 con el triglicérido..... | 23 |
| Figura 6. Proceso metodológico de la investigación | 29 |
| Figura 7. Fotografía de microscopio óptico con resolución de 1000,000 μ m que muestra la superficie de la cascarilla de arroz | 46 |
| Figura 8. Análisis cualitativo por DRX de las cenizas de tamo | 47 |
| Figura 9. Difractograma de rayos X realizado a una muestra de residuo sólido después de realizar la extracción del Silicio | 49 |
| Figura 10. Análisis cualitativo por DRX de los sólidos FNa-24, FNa-48, FNa-72 y FNa-96, donde A, B, C y D son fases zeolíticas tipo Faujasita | 51 |
| Figura 11. Espectros de IR-ATR de las zeolitas Sintetizadas | 54 |
| Figura 12. Difractogramas de las muestras FNa-16H-G, FNa-24H-G, FNa-16H-P y FNa-24H-P, donde A, K, L y M son fases de la zeolita Faujasita NaX..... | 55 |
| Figura 13. Microscopía Electrónica de barrido (SEM) de la zeolita FNa-24H-G .. | 56 |
| Figura 14. Isotherma de adsorción (BET) de zeolita FNa-24H-G | 57 |
| Figura 15. TGA y DSC obtenido para zeolita FNa-24H-G | 59 |
| Figura 16. Caracterización por DRX a la zeolita FNa-Des..... | 60 |
| Figura 17. Difractogramas de DRX a las zeolitas impregnadas con KOH, de abajo hacia arriba los sólidos identificados como: FNa-16-KOHPA, FNa-16-KOHGA, FNa-24-KOHPA, FNa-24-KOHGA | 61 |
| Figura 18. Espectro IR de zeolitas FNa -24H y FNa-24H-Des..... | 64 |
| Figura 19. Espectros IR de las zeolitas FauNa-16KOHP y FauNa-24KOHP impregnadas con KOH..... | 65 |
| Figura 20. Curva de calibración del Índice de refracción de las mezclas del Biodiesel (B100) y Aceite Refinado de Palma (ARP)..... | 66 |
| Figura 21. Espectros IR del ARP y B100 con los respectivos números de onda. 68 | |
| Figura 22. Espectros IR de los crudos de reacción después de la transesterificación usando como catalizador zeolita, ensayo T1-FNa-24H, ensayo T2-FHCl-24H, ensayo T3-FNH4Cl-24H y ensayo T4-FCd-24H | 71 |
| Figura 23. Espectro IR de los crudos de reacción después de la transesterificación usando como catalizador zeolita impregnada con KOH, T5-FNa-16KOHP, T6-FNa-24KOHP, T7-FNa-16KOHG y T8-FNa-24KOHG | 72 |

Figura 24. Cromatogramas realizados las muestra identificadas como; de abajo hacia arriba Aceite Refinado de Palma (ARP), Biodiesel (B100), y muestra de ensayo FNa-16KOHP, FNa-16KOHG y FNa-24KOHG..... 73

Figura 25. Perfiles comparativos de DRX realizado a la zeolita utilizada como catalizador, los DRX a) corresponden a zeolitas antes de la reacción y las b) corresponden a las zeolitas después de la reacción..... 75

Figura 26. Comparativo de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas impregnadas antes y después de la reacción de transesterificación 76

Figura 27. Espectros IR comparativo de la zeolita impregnada; a) antes (FauNa-16KOHP, FauNa-24KOHP) y b) después (FauNa-16KOHPD, FauNa-24KOHPD) de ser utilizada como catalizador en la reacción de transesterificación 77

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Condiciones de ensayo realizadas usando zeolita Faujasita Na como catalizador en las diferentes reacciones de transesterificación | 43 |
| Tabla 2. Condiciones de operación del análisis de ésteres metílicos mediante Cromatografía en fase gaseosa..... | 45 |
| Tabla 3. Resultados del análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos-X de las cenizas de tamos de arroz..... | 47 |
| Tabla 4. Resultados semicuantitativo de la concentración de compuestos en una solución de silicato de Sodio mediante FRX..... | 48 |
| Tabla 5. Resultados cuantitativo de FRX de la concentración de elementos determinados en el residuo sólido después de la extracción del Silicato..... | 49 |
| Tabla 6. Fases de la zeolita encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas sintetizadas..... | 52 |
| Tabla 7. Fases encontradas por análisis cualitativo de las muestras FNa-16H-G, FNa-24H-G, FNa-16H-P y FNa-24H-P | 56 |
| Tabla 8. Determinación de las concentraciones de elementos presentes en el material zeolítico mediante SEM..... | 57 |
| Tabla 9. Resumen de las características físicas medidas por la isoterma de absorción al material zeolítico Fau NaX..... | 58 |
| Tabla 10. Fases encontradas en el difractograma de rayos X de zeolitas impregnadas con KOH a diferentes horas de envejecimiento | 61 |
| Tabla 11. Resultados de FRX de la concentración de elementos determinados a la zeolita denominada FNa-16KOHG | 63 |
| Tabla 12. Resultados de FRX de la concentración de elementos determinados a la zeolita denominada FNa-24KOHG | 63 |
| Tabla 13. Resultado de contenido de agua determinada al ARP usado en las reacciones de transesterificación..... | 65 |
| Tabla 14. . Índice de refracción de los diferentes ensayos de transesterificación cuando se utilizó zeolita Faujasita como catalizador. | 67 |
| Tabla 15. Asignación de bandas IR del ARP. | 68 |
| Tabla 16. Asignación de bandas IR del B100, muestra de referencia | 69 |
| Tabla 17. Porcentaje de metilésteres determinados mediante CG. | 74 |

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA FAUJASITA A PARTIR DE TAMO DE ARROZ. ESTUDIO EXPLORATORIO COMO CATALIZADOR EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

D. V. Nidia Zuley; J. A. Henao; Jose H. Quintana

RESUMEN

El trabajo realizado consistió en sintetizar la zeolita Faujasita NaX a partir de material residual natural como la cascarilla de arroz obtenida después de ser trillado el arroz, el cual al someterlo a tratamiento alcalino permitió obtener una solución de silicato de Sodio con una concentración de Silicio de 51577,68mg/L. La solución de Silicio se mezcló en autoclaves de 65mL con una solución de Aluminio 47245,45mg/L manteniendo una relación molar Si/Al de 2,4, después de la adición se realizó una maduración de 24h y al término de la adición se realizó un estudio de variación del tiempo de envejecimiento a 16, 24, 48, 72 y 96h, obteniendo sólidos blancos que se caracterizaron por DRX, FRX, SEM, IR, BET, TGA y DSC. La caracterización de los sólidos permitieron establecer que a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento se obtienen estructuras zeolíticas tipo Faujasita NaX con mayor estabilidad estructural. Los materiales sintetizados se emplearon como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación del aceite de palma refinado con metanol, obteniendo conversión a metil ésteres del 64 al 99% cuando los materiales zeolíticos sintetizados sirven de soportes de KOH, a tiempos de reacción de 6h a 60°C. Por último, se corrobora el estado del catalizador impregnado mediante DRX e IR.

Palabras claves: Faujasita NaX, cascarilla de arroz, síntesis, impregnación, transesterificación, metil ésteres.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE FAUJASITE FROM RICE HUSK. EXPLORATORY STUDY AS A CATALYST IN THE PROCUREMENT OF BIODIESEL

D. V. Nidia Zuley; J. A. Henao; Jose H. Quintana

ABSTRACT

In this work Faujasite zeolite NaX was synthesized from residual rice husk obtained after thrashing the grain; after alkaline treatment with NaOH a sodium silicate solution was obtained with a content of 51577.68mg/L of silicon. Aliquots of the obtained silicon solution were mixed with an aluminum solution (47245.45mg/L) in 65 mL autoclave vessels keeping a molar ratio Si/Al of 2.4. The mixtures were allowed to stand for 24 hours and right after a study of the aging process was made after 16, 24, 48, 72 and 96 hours. Samples were characterized by XRD, XRF, SEM, IR, BET, TGA and DSC. It was found that with a longer aging time the resulting Faujasite zeolite NaX structures have increased structural stability. The obtained zeolites were used as heterogeneous catalysts for the transesterification reaction of palm oil with methanol. The conversion yield ranged from 64 to 99% when KOH is supported on the zeolitic material with a 6 hours reaction time at 60°C. Finally, the used catalyst characterization by XRD and IR revealed that there is not a significant change after the reaction thus it can be reused.

Keywords: Faujasite NaX, rice husk, synthesis, impregnation, transesterification, methyl esters.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de materia prima de bajo costo y la mejora en los procesos hace parte de los retos continuos en la industria. Hoy en día la investigación está enfocada a generar nuevas de materiales sólidos y fuentes de energía con características químicas, físicas de mayor durabilidad, fácil recuperación y que reduzcan o generen poca o ninguna contaminación al medio ambiente.

La utilización de materias primas naturales reutilizables para sintetizar zeolitas y la aplicación de estas en problemas ambientales son objetivo del grupo de investigación GIQUE. Es por ello que el presente trabajo demuestra cómo se puede sintetizar zeolita Faujasita a partir de cascarilla de arroz y su posterior uso como catalizador heterogéneo en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel.

Los biocombustibles son fuente de energía que contribuye a disminuir las emisiones de dióxido de carbono, azufre, y material particulado. Son mezclados en diferentes fracciones con combustibles diesel, denominados BX. Colombia es pionero en Suramérica en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma.

La Faujasita es un tipo de zeolita que es utilizada en la industria del petróleo y secado de gases como catalizador heterogéneo. Esta es una alternativa que puede facilitar y simplificar el proceso de separación del catalizador del medio de reacción, alcanzándose una mayor pureza de los productos, disminución de los residuos líquidos contaminantes y mayores beneficios económicos.

Durante el desarrollo de esta propuesta se obtuvo zeolita Faujasita a partir la cascarilla de arroz, residuo natural con altos contenidos de SiO_2 (93,85%). Se realizó un estudio a diferentes horas de envejecimiento 16, 24, 48, 72 y 96 horas. Los sólidos fueron caracterizados mediante las técnicas de DRX, FRX, SEM, IR, BET, TGA y DSC. La caracterización de los sólidos permitió establecer que a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento se obtienen estructuras zeolíticas tipo Faujasita NaX con mayor estabilidad estructural y con una relación Si/Al de 1,2.

Las zeolitas obtenidas fueron sometidas a diferentes procesos como la desaluminización, intercambio iónico y de soporte con KOH. Luego fueron utilizadas en diferentes ensayos como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación obteniendo conversión a metil ésteres del 64 al 99%, cuando los materiales zeolíticos sintetizados sirvieron de soporte catalítico de KOH.

El catalizador empleado fue recuperado y analizado mediante DRX e IR conservando sus propiedades físicas iniciales inalteradas.

1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA FAUJASITA A PARTIR DE TAMO DE ARROZ. ESTUDIO EXPLORATORIO COMO CATALIZADOR EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El alto consumo de petróleo como fuente de energía no renovable ha generado dependencia en el mundo, siendo éste motivo de disputa por campos petroleros a nivel local, regional y mundial desde que se convirtió en la principal fuente de energía (García, 2005).

Debido a los problemas sobre el aumento del calentamiento global en los últimos años se han realizado investigaciones sobre diferentes tipos de energía renovables que contribuyen con la disminución de gases de invernadero (CO_2 , S, CO, NO_2) generado por los hidrocarburos, ya que son más amigables con el medio ambiente; como lo son energía de biomasa, solar, eólica, geotérmica, hidráulica, etc.

El biodiesel es un biocombustible utilizado como mezcla en combustibles diesel para motor y es un producto de la reacción de transesterificación la cual requiere de catalizadores homogéneos ácidos (Ácido sulfúrico), básicos (Hidróxido de Sodio) y de alcoholes como el metanol y etanol entre otros. La catálisis homogénea tiene desventajas técnicas ya que se presentan altas pérdidas de catalizador se requiere gran cantidad de reactivos, hay formación de productos secundarios como jabones y también procesos adicionales de neutralización y separación de las sales formadas generando costos adicionales y purificación de los productos finales.

Además, el proceso de catálisis homogénea utilizado en la producción de biodiesel en Colombia requiere de grandes cantidades de soluciones ácidas, básicas y alcohólicas las cuales no solamente son un riesgo químico para el hombre sino también ambiental ya que genera una gran cantidad de aguas residuales. En fin, lo que se soluciona con la disminución de emisiones de los biocombustibles, se genera más contaminación que se vierte al agua.

Debido a lo anterior se requiere mejorar el proceso de obtención de biodiesel utilizando catalizadores heterogéneos que permitan mejorar la conversión de productos, reducir los procesos y disminuir la cantidad de residuos contaminantes al medio ambiente.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La generación de energías alternativas como la de biomasa ha desplazado los hidrocarburos, con los cuales se obtienen ciertos productos farmacéuticos y plásticos, los cuales se utilizan como mezcla con diesel para motor. La utilización de biodiesel en diesel ha disminuido la emisión de gases de efecto invernadero (Demirbas, 2009).

El aceite de palma es una de las materias primas utilizadas en Colombia para la obtención de biodiesel, el cual requiere cambio en los procesos de transesterificación que sean más eficientes en su producción. El uso de materias primas como el catalizador juega un papel importante ya que de este depende la selectividad y velocidad de una reacción (Caballos, 2002). La catálisis heterogénea es una alternativa que puede facilitar y simplificar el proceso de separación del catalizador del medio de reacción, alcanzándose una mayor pureza de los productos y mayores beneficios económicos (Riveros, 2006).

La Faujasita es una zeolita que puede ser usada como catalizador heterogéneo ya que posee sitios activos y un tamaño de poro apropiado para el intercambio de iones durante la reacción de conversión del biodiesel (Pramatha, 2003) el cual puede ser recuperado fácilmente disminuyendo el consumo de reactivos en la transesterificación y los residuos líquidos contaminantes.

Este trabajo pretende utilizar zeolitas faujasita como catalizadores heterogéneos para la conversión de aceite de palma en biodiesel, para evaluar la actividad catalítica de la zeolita previamente obtenida del tamo de arroz y la calidad del biodiesel finalmente obtenido.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General. Sintetizar y caracterizar zeolita tipo Faujasita a partir de tamo de arroz y estudiar su aplicación como catalizador en la obtención de biodiesel.

1.3.2 Objetivos Específicos.

- Sintetizar zeolita tipo Faujasita a partir de tamo de arroz.
- Caracterizar la zeolita sintetizada.
- Estudiar la actividad catalítica de la zeolita sintetizada para obtención de biodiesel.

2. MARCO DE REFERENCIAS

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos, descubiertos en su forma natural en el año 1756 por el geólogo A. Cronstedt, el cual al calentar estibita a altas temperaturas observó que se fundía y hervía al mismo tiempo, por lo que derivó su nombre del griego “Zeo” que significa hervir y “lithos” piedra. Los materiales zeolíticos también son conocidos como tamices moleculares debido a sus propiedades estructurales, responsables de su capacidad adsorbente y que fueron descubiertas por Mc Bain en 1932 (Gómez, 2001).

2.1.1.1 Estructura de las zeolitas. Las zeolitas están constituidas por tetraedros que contienen en el centro un catión coordinado por cuatro oxígenos, que suele llamarse unidad T (Si^{4+} , Al^{3+} , entre otros). En la Figura 1 se observa en detalle la formación de zeolitas, iniciando con tetraedros conocidos como unidades fundamentales, las cuales al estar unidas por los oxígenos forman las unidades secundarias que son agrupaciones simples de cuatro y seis anillos (4R y 6R). Posteriormente, estas unidades secundarias se unen y forman estructuras más complejas de cuatro y seis anillos dobles (D4R, D6R) y la sodalita.

Por último, la unión de las cajas terciarias da como resultado la formación de las diferentes zeolitas y se representan mediante la ecuación 1.



Dónde:

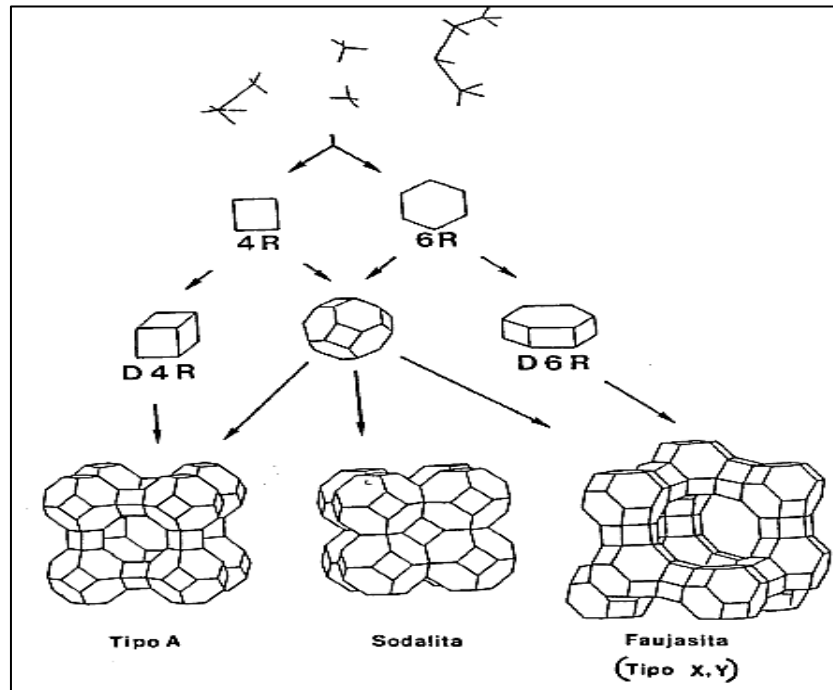
M: catión intercambiable

n: valencia del catión

x, y: número total de tetraedros por celda de unidad

m: número de moléculas de agua

Figura 1. Etapas en la formación de las zeolitas



Fuente: Gómez, 2001.

La relación molar Si/Al y las diferentes formas de coordinación de los tetraedros determinan el tipo de zeolitas. El cambio de la relación molar genera canales de diferente tamaño donde se alojan cationes y moléculas de agua, conectados por poros de dimensiones constantes (Gómez, 2001). En las zeolitas se incluyen cationes debido a las cargas negativas generadas por la sustitución isomórfica de los Aluminios por el Silicio, ya que la presencia de cada Al^{3+} genera una carga negativa en la estructura $[\text{AlO}_4]^-$ donde el oxígeno aporta un medio por cada unidad T presente. La manipulación de la relación $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ o la sustitución isomórfica de cualquiera de estos dos metales genera zeolitas de carácter básico y ácido (Gómez, 2001).

Paiva y Dutta en el 2003, clasifica las zeolitas con baja relación molar Si/Al alrededor de 1 a 1,5 (A y X) y las zeolitas con intermedia o alta relación molar, Si/Al ~ 2,5 y/o ~10–100. La zeolita Faujasita X fue reportada por primera vez en 1959 por Milton y Breck, con una relación Si/Al ~ 1 (Gómez, 2001).

En general las zeolitas son estructuras cristalinas definidas por canales y jaulas de estructura abierta, permitiendo la transferencia de masa desde el exterior hasta el interior del cristal. Debido a la unión iónica entre la compensación de carga del catión y el entramado de la zeolita rígida, es posible efectuar la metátesis de un catión por otro sin producir ninguna alteración en la estructura rígida (Navalon et al., 2010)

2.1.1.2 Síntesis de las zeolitas. La síntesis hidrotérmica es uno de los métodos más usados para obtener zeolitas. El tratamiento hidrotérmico de las zeolitas se realiza en autoclaves cerrados se mezclan soluciones de Silicio, Aluminio y agua, junto con tratamiento de agitación, temperatura y presiones elevadas, permitiendo la obtención de éstos materiales. Las zeolitas se sintetizan comúnmente a un pH básico que oscila en un rango entre 11 a 14, con el fin de facilitar la disolución del Silicio (Petushkov, 2011).

El proceso de síntesis de las zeolitas es complejo, hay presencia de numerosas especies solubles; las reacciones de fase amorfa, de polimerización y despolimerización, hacen que la síntesis de las zeolitas sea susceptible a los efectos físicos, tales como agitación, el envejecimiento, y el orden de adición de los reactivos (Singh; Dutta, 2003).

Diferentes zeolitas han sido sintetizadas mediante procesos hidrotérmicos:

En el Grupo de Investigación Química Estructural (GIQUE) se han sintetizado diferentes zeolitas desde zeolitas LTA hasta la Faujasita, partiendo de diferentes reactivos precursores de Silicio y Aluminio, usando precursores naturales como las cenizas de la cascarilla de arroz (Aparicio, 2013; Avendaño, 2011), diatomeas (Aparicio, 2013; Parra, 2011), cenizas volantes (Omaña y Rozo, 2012), Clinker (Valdivieso, 2013) y Aluminio post-consumo.

Una de las fuentes ricas en silicio es la ceniza obtenida de la cascarilla de arroz, de ahí la importancia de conocer algunas de sus propiedades.

- **Cascarilla de arroz.**

Es un importante subproducto de la industria del arroz, está constituida principalmente de celulosa y sílice. Se han determinado contenidos de SiO_2 que varía entre el 85 y 98 % en las cenizas de cascarilla, dependiendo de condiciones de quema y variedad de arroz.

Valverde et al., en el 2007 encontraron que la ceniza que se obtiene luego de la calcinación de la cascarilla de arroz presenta un alto contenido de óxidos de sílice de 96,51% entre otros compuestos. Debido a su alto contenido de SiO_2 , este subproducto del arroz es utilizado en la industria como agregado en la composición de caucho y cemento, generando productos de mayor calidad y menor costo.

2.1.1.3 Actividad catalítica de las zeolitas. Las zeolitas son usadas extensivamente en tres aplicaciones: como adsorbentes, como intercambiador iónico y como catalizadores (Endalew et al., 2010; Intarapong et al., 2011). Las Faujasitas Na-X pueden actuar como catalizadores heterogéneos en reacciones de transesterificación cuando se realizan intercambios iónicos con potasio

Faujasita K-X (Babajide et al., 2012), también han sido usadas como catalizadores ácidos sólidos o soportes de catalizadores en la industria de refinación de petróleo y petroquímica (Perego y Bosetti, 2010).

La modificación de las zeolitas con diferentes metales es muy utilizada dependiendo de la aplicación del material. Los métodos más usados en la introducción de los metales son el intercambio iónico, la impregnación húmeda y la desaluminación.

- **Intercambio iónico.**

Es una técnica usada en zeolitas para el intercambio de iones, y consiste en poner en contacto una cantidad de zeolita con una cantidad de solución durante un periodo de tiempo a temperatura constante. Por lo general, la solución es acuosa. El tiempo de contacto debe ser suficiente para alcanzar el equilibrio (Sherry, 2003). La selectividad de la Faujasita X se presenta por el intercambio de iones situados en las grandes jaulas coordinado con átomos de oxígeno estructural de 6 anillos.

Las zeolitas poseen estructuras microporosas hidratadas que contienen elementos como Na, K, Mg y Ca, con tamaños de poro que actúan como tamices moleculares que retienen y liberan moléculas selectivamente por adsorción (Berrezueta, 2010).

- **Impregnación húmeda.**

La impregnación húmeda es usada para lograr adherir metales en el material zeolítico, generalmente se usan pequeños volúmenes de soluciones que contienen el metal (Petushkov, 2011).

- **Desaluminación.**

¡Error! Marcador no definido.

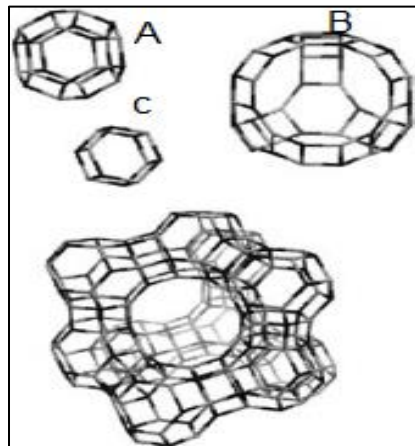
Este método implica adicionar una solución de ácido clorhídrico, utilizando reflujo para extraer el Aluminio, seguido de intercambio iónico con amonio (NH_4) y posterior calcinación (Jurado y mercado, 2008).

2.1.1.4 Caracterización de zeolitas. Los métodos más utilizados y recomendados para la caracterización de las zeolitas han sido los siguientes: Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX), el cual permite establecer la presencia de una fase zeolítica determinada de manera cualitativa y cuantitativa, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), permite obtener información sobre tamaño y morfología de la zeolita cristalina, la Espectroscopía Infrarroja (IR), proporciona información sobre las propiedades de la estructura, incluyendo relaciones Si/Al y la

naturaleza de la acidez por las características de vibración de estiramiento-OH, y la Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX) para el análisis elemental, que permite conocer la concentración de elementos desde el Sodio al Uranio, presentes en el material precursor y zeolítico.

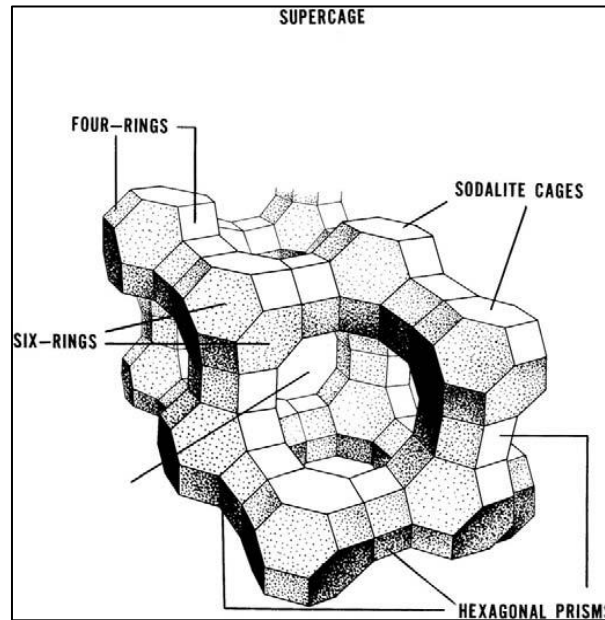
2.1.2 Zeolitas Faujasita X (FAU X). Son zeolitas de baja y media relación molar Si/Al (1 a 5 o más) y de tamaño de poro grande (6 a 8 Å), se encuentra conformada por la zeolita X, la zeolita Y y la zeolita USY (Ultra Estable Y). Son zeolitas con el mismo tipo de red estructural, pero difieren en su composición y propiedades (Lobo, 2003). La red estructural de las Fau X está compuesta de tres unidades básicas A: la caja β , B: supercaja, C: anillos dobles de seis tetraedros (ver Figura 2).

Figura 2. Unidades básicas de composición de la red estructural de las zeolitas Faujasita (Fau) X, Y, A: la caja β , B: supercaja, C: seis anillos dobles de seis tetraedros.



Fuente: Lobo, 2003.

Figura 3. Red estructural de una zeolita Faujasita (Fau X)



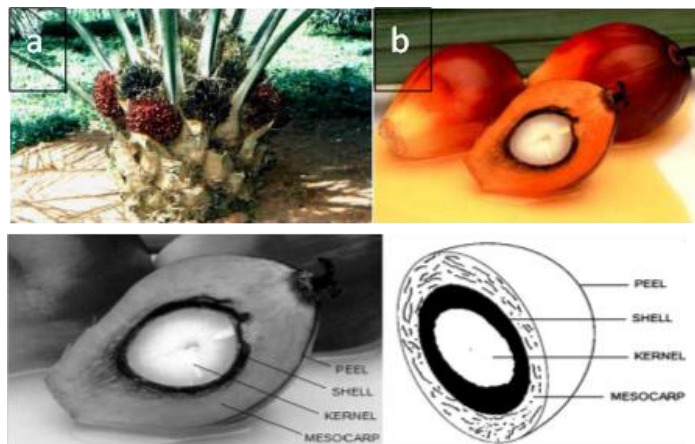
Fuente: Sherry, 2003.

Una celda unidad contiene 8 jaulas de sodalita, y 16 unidades de anillos de seis tetraedros y cuatro cavidades con ventanas de 12 anillos, con un diámetro libre de $\sim 7,4\text{Å}$ (ver Figura 3).

2.1.3 Palma Africana (*Elaeis Guineensis*). El fruto de la palma es de color rojizo, del tamaño aproximado de una ciruela y crece en grandes racimos como se observa en la Figura 4 a. Cada fruto tiene una capa exterior aceitosa carnosa con un 21% de contenido de aceite aproximadamente y carbohidratos en porcentajes variados Figura 4 b, el perfil de ácidos grasos del aceite extraído es similar al del aceite refinado, en el que los dos más predominantes ácidos grasos son C16:0 (Saturado) de ácido palmítico y C18:1 (Insaturado) ácido oleico.

En el tercer y cuarto lugar en contenido de ácidos grasos están C18:2 (Insaturado) de ácido linoléico y C18:0 (Saturado) y ácido esteárico (Borugadda yGoud, 2012).

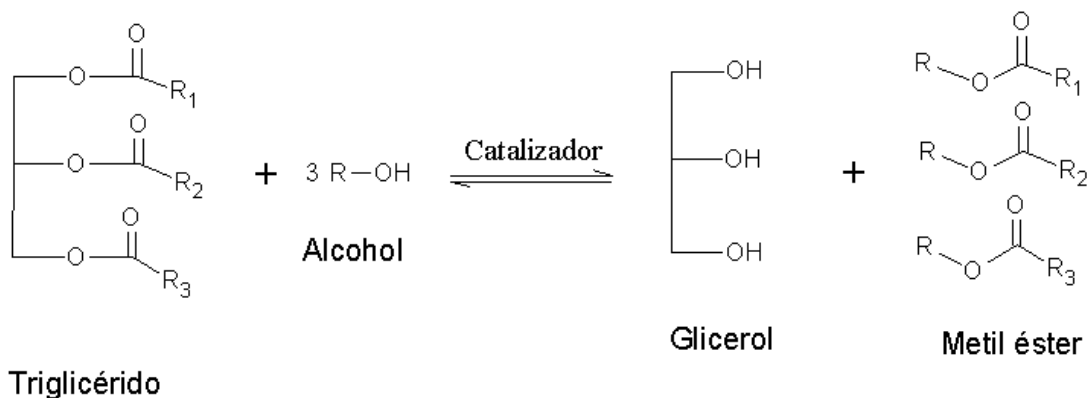
Figura 4. Árbol del aceite de palma. (a) Racimos densos y fruto, b) Sección longitudinal del fruto de palma.



Fuente: Ong et al., 2011; Jairurob et al., 2012.

2.1.4 Transesterificación. Es la reacción reversible entre una grasa o aceite con un alcohol en presencia de un catalizador ácido o básico para formar ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerol como se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Reacción de transesterificación usando metanol Una molécula de triglicérido reacciona con tres moléculas de un alcohol para producir tres moléculas de metilésteres y una de glicerina, la cual está en relación molar 1:1 con el triglicérido.



Fuente: Borges y Díaz, 2012.

En un proceso de catálisis heterogénea, el catalizador se recuperaría fácilmente por filtración siendo fácilmente regenerada y reutilizada en el nuevo ciclo de la reacción (Macario et al., 2010).

Estos procesos ya son conocidos por la comunidad científica mediante el uso de zeolitas tipo X (Babajide et al., 2012; Singh y Sarma, 2011; Xie, *et al.*, 2007) óxido de magnesio-calcio (Encinar et al., 2010; Endalew et al., 2010) y los hidróxidos doble laminares tipo $[\text{Ni}_2+ 1-x \text{Ni}_3+ x (\text{OH})_2] (\text{CO}_3) x/2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ con los cuales se han obtenido buenos rendimientos con altos tiempos de reacción (Quiñones, 2013).

2.1.5 Biodiesel. Es una mezcla de ácidos grasos ésteres de mono alquilo, producto de la reacción de transesterificación de los triglicéridos con un alcohol (metanol, etanol, butanol) siendo el metanol el más usado debido a su bajo costo (Yan et al., 2010). El biodiesel puede ser obtenido de aceites y grasas renovables como aceite de algas, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de girasol, aceite de jojoba, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de *Jatropha*, aceite de cocina usado, grasa de pollo, manteca de cerdo, y sebo vacuno (Yan et al., 2010; Borugadda y Goud, 2012).

Las propiedades físicas del combustible de biodiesel son similares a los combustibles diesel. Esta alternativa de combustible se caracteriza por sus propiedades físicas principales tales como el punto de inflamación, densidad, poder calorífico superior y la viscosidad (Atadashi, et al., 2011). Otra de las grandes ventajas de usar biodiesel con Diésel es que mejora las propiedades de lubricación ya que reduce el desgaste del motor por fricción (Demirbas, 2009).

Las ventajas de la combustión de biodiesel sobre el Diésel de petróleo están bien establecidas, es considerado como un combustible limpio porque no tiene aromáticos y azufre, y ha consumido el 10% del oxígeno lo que facilita que se queme por completo y su alto número de cetano mejora la calidad de ignición en el motor (Atadashi, et al., 2011).

2.1.5.1 Caracterización de biodiesel. Las técnicas más utilizadas y recomendadas para la caracterización del biodiesel son las siguientes: la Cromatografía de Gases (CG), cuyos resultados son deducidos de los picos del cromatograma con base en los tiempos de retención, altura y el ancho de los mismos, dando información cualitativa y cuantitativa que permite evaluar el rendimiento de ésteres de los FAME producto de la reacción de transesterificación (Norma UNE EN 1403, 2003) y la Espectroscopía Infrarroja (IR) que a través de las frecuencias de bandas sensibles proporciona información sobre los grupos funcionales presentes. Otro método alternativo que se puede usar y que ayuda a identificar la pureza de los hidrocarburos es el índice de refracción (n_D).

- **Índice de Refracción (n_D).**

Es una propiedad física fundamental que puede ser utilizada junto con otras propiedades para caracterizar la pureza de hidrocarburos y sus mezclas. Es definida como la relación de la velocidad de la luz en el aire (de la longitud de

onda) y la velocidad de luz cuando pasa a través de una sustancia (Norma ASTM D 1218, 2007).

2.3 MARCO DE ANTECEDENTES

Luego de la crisis de escases de petróleo en los años setenta, surge la revolución científico tecnológico, la cual dio inicio a la aparición de nuevas fuentes de energía renovables que podían reemplazar a los hidrocarburos en la producción de ciertos productos bajo el nombre de bioingeniería. La bioingeniería permitió disminuir el uso de recursos no renovables usando nuevos materiales que pudieran competir con los hidrocarburos, obteniendo algunos productos como el plástico, fármacos y combustibles (García, 2005).

Los altos precios del petróleo en el mercado mundial, la escasa oferta de los mismos, sumado al alto grado de emisiones generadas por los gases de efecto invernadero, están creando la necesidad de plantear y mejorar nuevas fuentes de energía renovables para ir reemplazando poco a poco los combustibles fósiles (Jun et al., 2013). El biodiesel es una alternativa que está recibiendo mayor atención ya que es fácil de producir, con propiedades fisicoquímicas similares a las del Diésel derivado del petróleo, seguro de usar y respetuoso del medio ambiente. Hay muchas posibles fuentes de materias primas naturales para la producción del biodiesel que incluyen aceites vegetales, grasas animales, algas y aceites usados (Borugadda y Goud, 2012).

En Colombia, la fuente principal de biodiesel es el aceite de palma, siendo el primer productor en América Latina y el cuarto en el mundo (Fedepalma, 2012). En comparación con otros aceites vegetales, el aceite de palma tiene más ventajas y potencial para la producción de biodiesel que para alimento. La palma es una planta perenne, o sea, que la producción de aceite es continua, a diferencia de la soja y la colza. El aceite de palma tiene el rendimiento por hectárea más alto que cualquier otro cultivo y esto hace que sea la mejor fuente para la producción de biodiesel (Ong et al., 2011).

La producción del biodiesel mediante catálisis heterogénea es económica y de menor impacto ambiental frente a las tecnologías convencionales, las cuales utilizan catalizadores homogéneos (Chew, 2008). En los procesos de producción del biodiesel, los catalizadores heterogéneos reducen el número de operaciones con una simple separación y purificación y no requiere procesos de neutralización (Janaun, 2010). Adicionalmente, los catalizadores heterogéneos pueden ser regenerados y son ambientalmente amigables ya que no requiere utilizar ácidos o bases, ni disolventes y la obtención de agua durante reacción se minimiza (Atadashi, 2011).

La Universidad Complutense de Madrid desde hace varios años ha hecho parte de una línea de investigación sobre la preparación, caracterización y aplicación de catalizadores heterogéneos en reacciones de condensación Knoevenagel y alquilación de compuestos aromáticos que transcurren a través de un mecanismo aniónico. Gómez, en el año 2001 sintetizó zeolitas básicas, entre ellas, la tipo Faujasita X (FAU) de alto grado de cristalinidad, pureza y baja relación molar Silicio/Aluminio 1:1, a partir de reactivos comerciales, en medio alcalino y a temperaturas que van de 50 a 70°C.

Siendo el arroz una de las mayores fuentes de biomasa que abundan en la industria de Tailandia Bhavornthanayod y Rungrojchapon en el 2009 estudiaron la síntesis de la zeolita A, utilizando como material de partida cenizas de cascarilla de arroz con contenidos de SiO₂ que variaron del 85% al 98% dependiendo del tipo y variedad del arroz. Estos investigadores demostraron que las zeolitas pueden ser sintetizadas directamente de las cenizas, el gel de preparación de la zeolita conteniendo Na₂O: Al₂O₃: 1,9SiO₂: 128H₂O fue sintetizado por tratamiento hidrotérmico a diferentes tiempos que variaron de 15 minutos a 4 horas.

El Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) de la Universidad Industrial de Santander desde el año 2008, se ha enfocado en el estudio de diferentes fuentes de materiales naturales y residuales que contienen Silicio y Aluminio para la síntesis de zeolitas con aplicaciones de las mismas como intercambiadores iónicos, tamices moleculares y ahora como catalizadores en el proceso de transesterificación para producción de biodiesel.

Usando materiales de minería, Sandoval en 2008 analizó cinco tipos de Clinker natural procedentes del complejo minero Cerrejón en el departamento de la Guajira, mediante las técnicas de fluorescencia y difracción de rayos X, determinando que el contenido de cuarzo (SiO₂) en el material presente está en el orden del 15% al 38% en peso. También evaluó algunos parámetros que afectan la formación del proceso de zeolitización tales como; composición mineralógica, temperatura, tiempo de activación y concentración de agentes activantes (NaOH). De esta forma encontró que al aumentar la concentración de NaOH a 3M entre otras variables se obtenían diferentes fases zeolíticas, entre ellas la analcima (NaAlSi₂O₆(H₂O)) en un 72,2% en peso, con reflexiones de alta intensidad y de fase cristalina similar a la reportada por la IZA

Parra en el 2011, logró sintetizar zeolita LTA en medio alcalino a partir de Diatomita, conocida como roca de origen biogénico con un contenido de sílice de 72%, Aluminio 21% en peso, de acuerdo a los resultados de fluorescencia realizados. El Aluminio, uno de los reactivos requeridos en la síntesis de la zeolita lo obtuvo del Aluminio post consumo con previo tratamiento alcalino. La aplicación de esta zeolita para intercambio iónico con metales pesados, en el tratamiento de aguas residuales, mostró una remoción de 74% de níquel y 98% de cobre en tan

solo 30 minutos de contacto con 0,1g de zeolita por cada 25mL de agua contaminada.

Avendaño en el 2011, sintetizó zeolita LTA (Linde tipo A) en medio alcalino utilizando como precursores dos tipos de material de desecho; el primero el tamo de arroz previamente calcinado con una composición del 93,85% de óxidos de Silicio, del cual se obtuvo silicato de Sodio, el segundo, el Aluminio postconsumo, a partir del cual se obtuvo aluminato de Sodio. El material fue sometido a pruebas de remoción de iones calcio y magnesio en aguas residuales sintéticas con una eficiencia del 90%.

Omaña y Rozo 2012, utilizaron cenizas volantes de la central termoeléctrica Termo Paipa en Boyacá, para la síntesis de zeolita Faujasita X. Previo a la síntesis de la zeolita, realizaron una lixiviación de las cenizas con soluciones de ácido clorhídrico al 4% p/v en presencia de peróxido de hidrogeno al 2% p/v con el fin de disminuir interferencias en el proceso de síntesis; de esta forma, lograron obtener Silicio como silicato de Sodio en orden del 40%, el cual fue mezclado con aluminato de Sodio comercial obteniendo zeolita Faujasita X.

El presente trabajo se enfocó en la síntesis de zeolitas tipo Faujasita con una relación de Si^{4+}/Al^{3+} de 2,5 a partir de Aluminio reactivo y silicato de Sodio derivado del tamo de arroz. La variación en las relaciones de los cationes presentes en la Faujasita permitió estudiar la influencia de la acidez y basicidad de las zeolitas sintetizadas en las reacciones de transesterificación de aceite de palma.

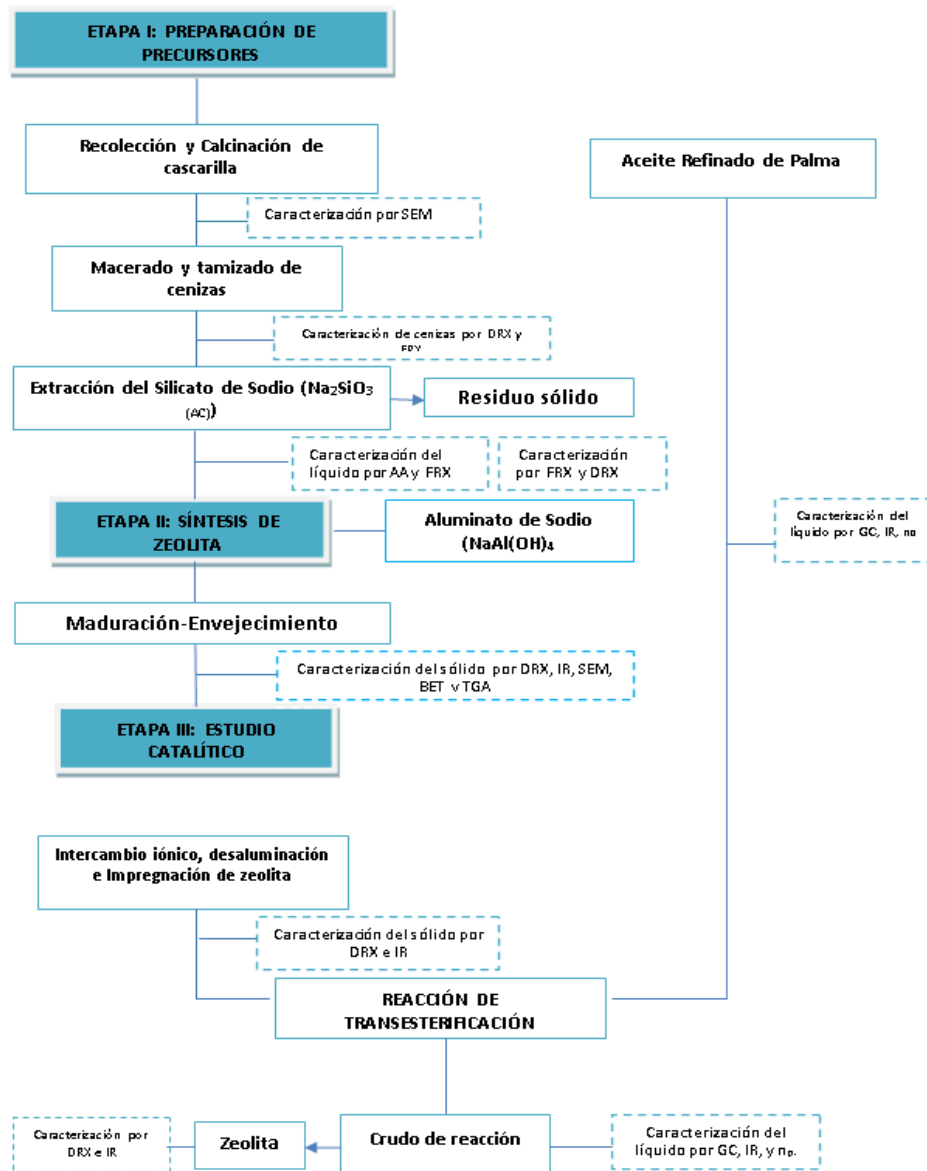
3. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Es posible sintetizar zeolita tipo Faujasita X con un porcentaje de pureza mayor al 90%, utilizando tamo de arroz como uno de los precursores el cual tiene alto contenido de Silicio; y a su vez, la zeolita sintetizada será útil como catalizador en las reacciones de transesterificación para la obtención del biodiesel con porcentajes de conversión mayores al 60%.

4. METODOLOGÍA

En la Figura 6 se presenta el diagrama de flujo para la síntesis de zeolita Faujasita a partir de tamo de arroz y su posterior uso como catalizador en reacción de transesterificación.

Figura 6. Proceso metodológico de la investigación



4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se especifican los reactivos usados en el desarrollo del presente trabajo.

Reactivos:

- Agua tipo I
- Hidróxido de Sodio (NaOH), sólido con pureza de 98%, marca Merk
- Aluminato de Sodio [NaAl(OH)₄], anhidro en polvo composición química de 52% Al₂O₃, 45% NaOH, 0,005% Fe₂O₃, marca Riedel Haen
- Ácido clorhídrico (HCl), con pureza de 37%, marca Merk
- Cloruro de amonio (NH₄Cl), sólido con pureza del 99,8%, marca Merk
- Sulfato de cadmio hidratado, (3CdSO₄, 8 H₂O).
- Metanol (CH₃OH), líquido de pureza 99,9%, marca Merk.
- N-Heptano [CH₃(CH₂)₅CH₃], marca J.T. Baker
- Etanol (C₂H₅OH), líquido de pureza 99,9%, marca Merk.
- Heptadecanoato de metilo, (C₁₈H₃₆O₂), marca Spectrum, pureza 99%.

Equipos:

Los equipos utilizados en la caracterización de materias primas, productos y residuos obtenidos fueron:

- Equipo de Difracción de rayos X (DRX) para análisis cualitativo de muestras policristalinas, D8 ADVANCE Geometría Davinci dotado con un Detector Lineal (1D) LynxEye, operado a 40 KV y 30 mA. Las fases encontradas fueron identificadas mediante el software Search Match ubicado en la Universidad Industrial de Santander (UIS), sede Guatiguará laboratorio 104.
- Equipo de Fluorescencia de rayos X (FRX) por dispersión de longitud de onda, S8 TIGER AXS, del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) laboratorio de Espectroscopía y un espectrómetro secuencial FRX de longitud de onda dispersiva 4KW marca BRUKER y modelo S8 TIGER. Ubicado en la UIS Sede Guatiguará.
- Espectrómetro de infrarrojo (IR) marca Bruker FTIR, modelo Tensor 27, con adaptador de platinum, reflectancia total atenuada (ATR), se trabajó en un rango MIR de 7800 a 370 cm⁻¹. Los resultados obtenidos fueron reportados en espectros mediante el software Opus. Equipo ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

- Microscopio electrónico de barrido (SEM) marca FEI modelo QUANTA FEG650, dotado con la tecnología Field Emisión para la emisión de electrones, cuenta con detectores ETD, BSED, LFD, GSED para adquisición de imágenes y sonda SDD APOLLO X, para la detección de rayos-X. Los análisis fueron realizados por la Universidad Industrial de Santander (UIS) Sede Guatiguará.
- Cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer Autosisten XL, ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.
- Termobalanza Instrument SDT Q600 V7,0 Build 84 Module DSC-TGA, Standard Inst Serial 0600-0181. Ubicado en la Universidad de Pamplona.
- Equipo para determinación de área superficial BET (adsorción de N₂ a 77 K) Micromeritics ASAP 2020, a partir de la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno (N₂), ubicado en el Instituto Colombiano del Petróleo.
- Espectrómetro de Absorción Atómica (AA) marca PERKIN ELMER 372 ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.
- Refractómetro RE40, marca METTLER TOLEDO, para determinación de Índice de refracción (n_D), ubicado en la Universidad Industria de Santander.
- Horno estufa (Marca Blue M Stabil Therm), ubicado en el Grupo GIQUE, UIS.

5. SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE ZEOLITA COMO CATALIZADOR

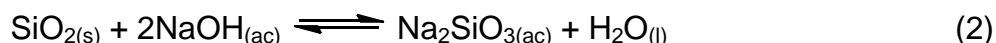
El presente trabajo se realizó siguiendo las tres etapas previamente esquematizadas en la Figura 6, las cuales se detallan a continuación.

5.1. ETAPA I: PREPARACIÓN DE PRECURSORES

5.1.1 Recolección y calcinación de la cascarilla de arroz. La cascarilla de arroz fue recogida del proceso de trillado del grano procedente del cultivo de arroz de la empresa ANASAC JARDÍN, industria del Huila y Tolima. Una muestra compuesta y representativa del material (2Kg) fue previamente caracterizado utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM). Posteriormente, se procedió a calcar a una temperatura de 550°C por 3 horas en un horno estufa luego fueron caracterizadas nuevamente por SEM.

5.1.2 Macerado y tamizado de cenizas. Las cenizas producto de la calcinación de la cascarilla se pulverizaron en un mortero de ágata y tamizaron en una malla de 400mesh. Posteriormente, se procedió a caracterizar mediante las técnicas DRX y FRX.

5.1.3 Extracción de silicato de Sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})}$). Partiendo de los resultados obtenidos de las FRX, se hizo reaccionar 3,39g de las cenizas tratadas anteriormente con 37,6mL de solución NaOH 3M a 90°C, 750rpm y 3h, en una autoclave de teflón (capacidad de 65mL) conservando la estequiometría establecida en la ecuación 2.



Al término del tiempo de la reacción, la extracción alcalina obtenida mediante filtración al vacío, fue caracterizada por Absorción Atómica (AA) para Si y por FRX para corroborar la concentración del mismo. El residuo sólido fue caracterizado por DRX y FRX.

5.2 ETAPA II: SÍNTESIS DE ZEOLITA

Basados en los procedimientos de síntesis de una zeolita FAU establecidos por la IZA (Data base Zeolite Structure) y los establecidos por Sandoval en 2008; Parra, 2011; Avendaño, 2011; Omaña y Roza, 2012; Aparicio, 20013, se partió de una relación teórica Si/Al de 2,4. Una vez caracterizado el precursor del Silicio (silicato), en 5 autoclaves de teflón se mezclaron; el silicato gota a gota con solución de aluminato de Sodio 11,2% p/v, iniciando con una agitación de 250rpm aumentando hasta 750rpm sin calentamiento.

5.2.1 Maduración y envejecimiento. Los productos de tratamiento contenidos en autoclave, se dejaron en reposo 24 horas a temperatura ambiente bajo presión autógena (periodo de maduración). Al término de la maduración los productos de tratamiento contenidos en autoclaves se sometieron a envejecimiento a 90°C y presión autógena durante 16, 24, 48, 72 y 96h.

Finalizado el tiempo de envejecimiento para cada uno de los crudos de reacción, se enfriaron a temperatura ambiente, se filtraron, el material sólido recuperado fue lavado con agua destilada caliente y secado a 90°C durante 2 horas. Los sólidos obtenidos se denominaron FNa-16, FNa-24, FNa-48, FNa-72 y FNa-96, dependiendo del respectivo tiempo de envejecimiento expuesto anteriormente.

Los materiales sólidos obtenidos fueron pulverizados y caracterizados mediante las siguientes técnicas: DRX, IR, SEM, TGA y BET.

5.3 ETAPA III: ESTUDIO CATALÍTICO

La zeolita sintetizada fue utilizada como catalizador básico y ácido en la reacción de transesterificación usada para la obtención de biodiesel. Con el objetivo de mejorar las propiedades como catalizador en dicha reacción, el material zeolítico fue sometido a los diferentes procedimientos de intercambio iónico e impregnación, descritos a continuación:

5.3.1 Desaluminación. Se pesaron 0,4g de zeolita sintetizada denominada FNa-72 y se mezclaron con 40mL de solución de HCl 0,1M, se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente. Al término de este periodo la mezcla se llevó a reflujo por 4h, para luego filtrar y recuperar el sólido el cual fue lavado con agua destilada caliente y secado a 90°C por 2h. El sólido se denominó FNa-72H-Des. Este sólido se caracterizó por DRX e IR.

5.3.2 Intercambio iónico con amonio. Se tomaron 0,2g del sólido FNa-72H-Des, se le adicionaron 20 mL de NH₄Cl 0,1M y se agitó a 750rpm con una temperatura de 90°C por 2h. Transcurrido este tiempo, se lavó con agua destilada y se calcino a 550°C por 4h. El sólido obtenido se llamó FNa-NH₄Cl.

5.3.3 Intercambio iónico con cadmio. Se pesaron 0,1g de la zeolita FNa-72 y se sometieron a calentamiento de 180°C con flujo de argón por 1h. Una vez enfriado el material en atmósfera inerte se adicionaron 27mL de Sulfato de Cadmio hidratado 3Cd (SO₄)₂.8H₂O en solución a 1000mg/L, se agitó a 750rpm con una temperatura de 90°C por 2h. Se procedió a filtrar y secar 1h a 90°C. El sólido se denominó FNa-Cd.

5.3.4 Impregnación de la zeolita con KOH. Se pesaron 2,0g de cada una de las zeolitas FNa-16h y FNa-24h, se adicionaron 14,26mL de KOH 0,5M, cada una de las mezclas se calentó a 90°C por 30min a 750rpm. Al término de este tiempo se

llevó a 200°C por 12h. Los sólidos obtenidos fueron denominados mediante los siguientes códigos; FNa-16KOHP, FNa-24KOHP, FNa-16KOHG, FNa-24KOHG los cuales fueron caracterizados por FRX, IR y DRX.

5.3.5 Activación de catalizadores. Los sólidos denominados FNa-72, FNa-Des, FNa-NH₄Cl, FNa-Cd, FNa-16KOHP, FNa-24KOHP, FNa-16KOHG, FNa-24KOHG, fueron activados previamente antes de ser utilizados en la reacción de transesterificación. El procedimiento consistió en pesar la cantidad de zeolita requerida para la reacción en un balón de tres salidas, luego se procedió a calentar hasta 180°C al vacío intermitente, adicionando corrientes de nitrógeno o argón, durante 1h.

5.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Se tomó una muestra representativa de aceite refinado de palma obtenido de la planta Saceites. El aceite refinado fue caracterizado por análisis de contenido de agua, infrarrojo (IR), Índice de refracción (n_D) y Cromatografía de Gases (CG).

En un balón se colocaron a reaccionar el aceite, el metanol, y el catalizador previamente modificado y activado, en relación a la cantidad de aceite utilizado en la transesterificación. La mezcla se dejó en calentamiento a reflujo a diferentes tiempos, manteniéndola agitada. Una vez terminada la reacción se procedió a separar el catalizador por filtración o decantación preliminarmente lavada con solución salina saturada, para retirar el solvente, glicerina y agua formada. También se utilizó rotaevaporación durante 20 minutos en algunos casos, ver condiciones de la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de ensayo realizadas usando zeolita Faujasita Na como catalizador en las diferentes reacciones de transesterificación

| Número de ensayos | Tipo aceite | Catalizador zeolítico | Wt (%) | Relación Metanol/ARP | Alcohol | T (°C) | Tiempo (h) | Otras condiciones |
|-------------------|-------------|-----------------------|--------|----------------------|---------|--------|------------|---|
| T1 | ARP* | FNa-72 | 1 | 21:1 | Metanol | 60 | 6 | Agitación 750 rpm, activación del catalizador. |
| T2 | ARP* | FNa-24H-Des | 1,5 | 20:2 | Metanol | 70 | 6 | Agitación 750 rpm, activación del catalizador. |
| T3 | ARP* | FNa-NH4Cl | 1 | 20:2 | Metanol | 70 | 6 | Agitación 750 rpm, se realizó calcinación del catalizador a 550 °C por 4 horas. |
| T4 | ARP* | FNa-Cd | 5 | 20:1 | Metanol | 70 | 6 | Agitación 500 rpm, activación del catalizador. |
| T5 | ARP* | FNa-16KOHP | 7 | 15:1 | Metanol | 60 | 6 | Agitación 750 rpm, Reacción inicial ARP y metanol por 2 horas. |
| T6 | ARP* | FNa-24KOHP | 7 | 15:1 | Metanol | 60 | 6 | Agitación 750 rpm, Reacción inicial zeolita y metanol por 2 horas. |
| T7 | ARP* | FNa-16KOHG | 7 | 15:1 | Metanol | 60 | 6 | Agitación 750 rpm, Reacción inicial ARP y metanol por 2 horas. |
| T8 | ARP* | FNa-24KOHG | 7 | 15:1 | Metanol | 60 | 6 | Agitación 750 rpm, Reacción inicial zeolita y metanol por 2 horas. |

*ARP: Aceite refinado de palma.

5.4.1 Caracterización de los crudos de reacción. Los crudos de reacción se caracterizaron una vez separados de la mezcla (metanol, glicerina y catalizador) por las técnicas de infrarrojo e índice de refracción, realizando una curva de calibración con aceite refinado de palma y biodiesel (B100) a diferentes porcentajes de mezcla (0, 25, 50, 75 y 100% de ARP), que permitió verificar el porcentaje de conversión obtenido de biodiesel después de la reacción de transesterificación.

Los crudos de reacción que evidenciaron conversión mediante las técnicas de IR e índice de refracción fueron caracterizados por cromatografía de gases mediante la norma Española UNE-EN-14103-2003, denominada “Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico de ácido linoleico”. También se establecieron las condiciones de operación del equipo para realizar los análisis de Cromatografía de gases (CG) descritos en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación del análisis de ésteres metílicos mediante Cromatografía en fase gaseosa.

| |
|--|
| Columna Capilar |
| Inyector de flujo variable |
| Manual, Tamaño de muestra de 2 μ L, Temperatura de 270°C |
| Gas de transporte |
| Argón, Presión de 7,5psi |
| Detector de ionización de llama |
| Temperatura 270°C |
| Horno |
| Temperatura constante 240°C |

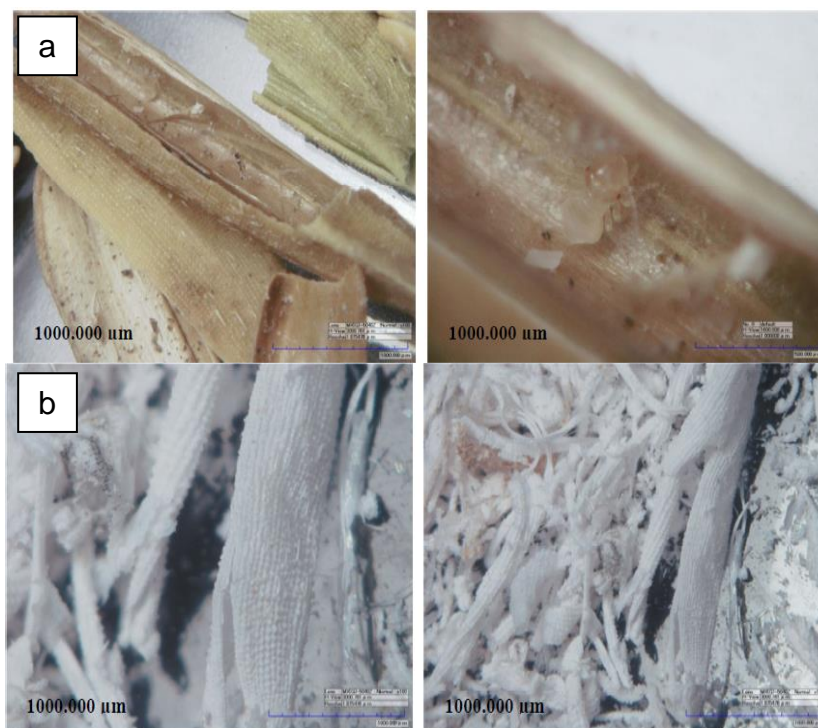
El catalizador recuperado de la reacción de transesterificación fue analizado por DRX e IR.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 ETAPA I: PREPARACIÓN DE PRECURSORES

6.1.1 Recolección y calcinación de la cascarilla de arroz. Una muestra representativa de cascarilla de arroz fue seleccionada y analizada para conocer la composición del material precursor. Mediante una fotografía del microscopio óptico con una resolución de 1000,000 μm . En la Figura 7 (a) se observa la superficie interna es lisa y la externa abrasiva. En la Figura 7 (b) después de calcinado el material se observa que aún se mantiene la estructura de la cascarilla, lo cual indica la presencia de material inorgánico.

Figura 7. Fotografía de microscopio óptico con resolución de 1000,000 μm que muestra la superficie de la cascarilla de arroz

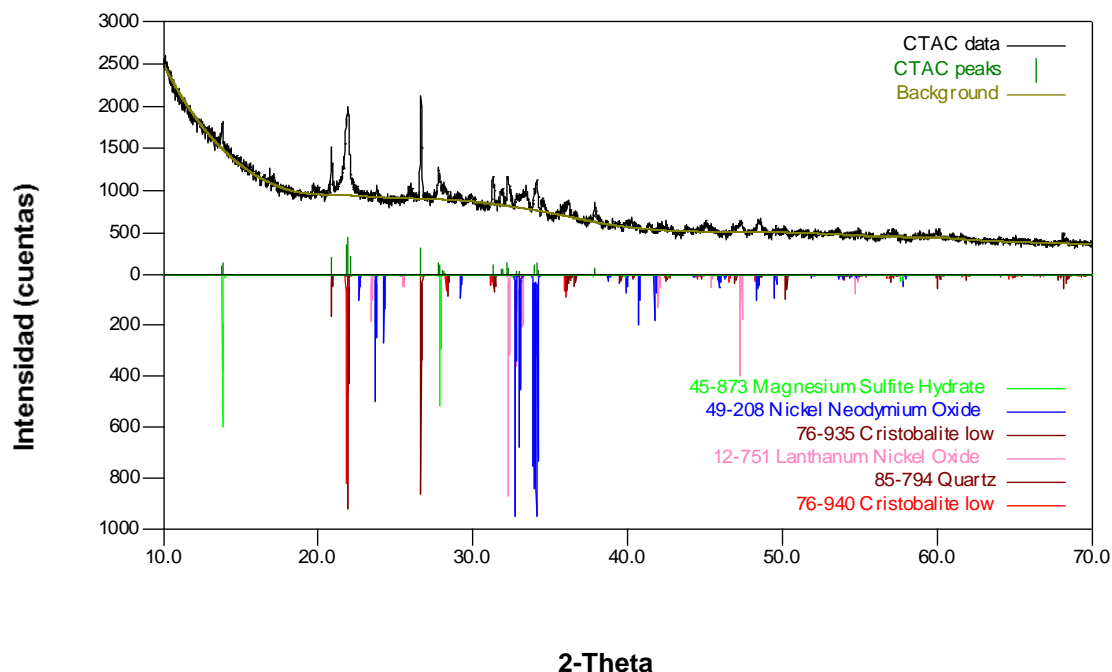


6.1.1.1 Macerado y tamizado de las cenizas. Mediante la calcinación se obtuvieron cenizas de color gris, luego fueron maceradas y tamizadas para retirar las impurezas tales como virutas de hierro incorporadas durante el trillado del arroz, provenientes de la máquina trilladora y rocas remanentes, hasta obtener un polvo fino que facilitaría la interacción con los reactivos a utilizar en la preparación del silicato.

6.1.1.2 Caracterización de las cenizas por DRX y FRX. El análisis estructural y la composición de las cenizas del tamo de arroz se establecieron por DRX y FRX.

El análisis cualitativo por DRX de las cenizas del tamo de arroz de la Figura 8 muestra la presencia de los polimorfos de SiO₂, cuarzo (PDF 85794) y cristobalita (PDF 76-935 y PDF 76-940).

Figura 8. Análisis cualitativo por DRX de las cenizas de tamo



Los resultados de DRX de las cenizas de tamo muestran una correlación con los obtenidos en la FRX de la misma muestra (ver Tabla 3), en los cuales se evidencia que el elemento Silicio presenta una concentración en la muestra del 41,24% p/p (88,23% p/p expresado en SiO₂), con potasio alrededor del 2% y pequeñas trazas de los elementos Al, P y Ca, entre otros. Lo anterior corresponde con las características que usualmente tienen las cenizas de tamo de arroz (Valverde et al., 2007; Parra, 2011). Además de corroborar la alta capacidad que tiene como fuente de Silicio asequible para la síntesis de aluminosilicatos, mediante solubilización con NaOH.

Tabla 3. Resultados del análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos-X de las cenizas de tamos de arroz

| Elemento | Concentración | Compuesto | Concentración |
|----------|---------------|--------------------------------|---------------|
| Si | 41,24% | SiO ₂ | 88,23% |
| K | 2,10% | K ₂ O | 2,53% |
| Al | 0,39% | Al ₂ O ₃ | 0,74% |
| P | 0,75% | P ₂ O ₅ | 1,71% |

| Elemento | Concentración | Compuesto | Concentración |
|----------|---------------|--------------------------------|---------------|
| Ca | 1,40% | CaO | 1,96% |
| S | 0,22% | SO ₃ | 0,56% |
| Mg | 0,46% | MgO | 0,76% |
| Fe | 0,49% | Fe ₂ O ₃ | 0,71% |
| Na | 0,32% | Na ₂ O | 0,43% |
| Mn | 0,15% | MnO | 0,19% |
| Sr | 0,01% | SrO | 0,01% |
| Zn | 0,03% | ZnO | 0,04% |
| Cu | 0,02% | CuO | 0,03% |
| Ti | 0,03% | TiO ₂ | 0,05% |
| Ba | 0,02% | BaO | 0,02% |
| Cl | 0,01% | Cl | 0,01% |
| Cr | 47ppm | Cr ₂ O ₃ | 68ppm |
| Ni | 41ppm | NiO | 52ppm |
| Rb | 60ppm | Rb ₂ O | 65ppm |
| Mo | 19ppm | MoO ₃ | 28ppm |
| Zr | 15ppm | ZrO ₂ | 21ppm |
| --- | L.O.I | 2% | ----- |

*L.O.I= Loss On Ignition (Las muestras fueron calcinadas a 950°C por dos horas para la determinación de las pérdidas por ignición).

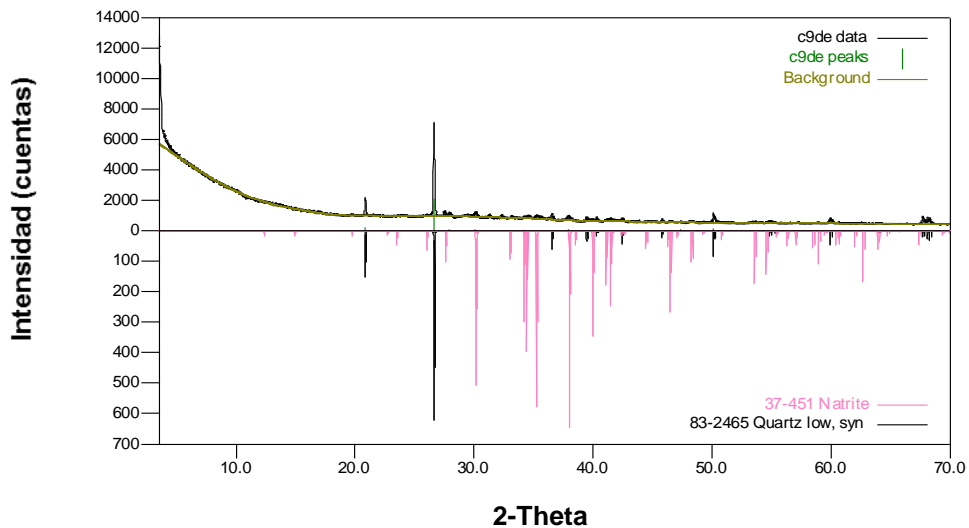
6.1.2 Extracción de silicato de Sodio (Na₂SiO₃ (ac)). El tratamiento estequiométrico de las cenizas de tamo de arroz con el NaOH 3M permitió obtener una solución, de color amarillento y de concentración de Silicio determinada por AA de 51577,68mg/L. Además, al realizar un análisis por FRX de la solución como se observa en la Tabla 4 en el cual se estableció que la solución contenía alta concentración del Silicio y Sodio con trazas de Potasio, Fósforo y Zinc, los cuales provienen de las cenizas de tamo de arroz.

Tabla 4. Resultados semicuantitativo de la concentración de compuestos en una solución de silicato de Sodio mediante FRX

| Elemento | % p/v |
|----------|--------|
| Si | 2,66 |
| Na | 1,02 |
| K | 0,367 |
| P | 0,0453 |
| Zn | 0,0083 |

6.1.2.1 Caracterización del residuo sólido caracterizado por DRX y FRX. Al finalizar la extracción de Silicio con el hidróxido de Sodio se obtuvieron 0,30g de sólido remanente, cuyo perfil de difracción permitió identificar de manera cualitativa las fases Cuarzo (PDF 83-2465) y Natrita (PDF 37-451), ver perfil de la Figura 9.

Figura 9. Difractograma de rayos X realizado a una muestra de residuo sólido después de realizar la extracción del Silicio



Los datos obtenidos en el cualitativo de DRX corresponden con los mostrados por FRX de la Tabla 5, en los cuales se observa la disminución de la concentración del Silicio en la muestra del 29,54%, ya que pasa del 41,24% que tenía en las cenizas inicialmente al 11,70% presente en el residuo, mientras los elementos restantes como Sodio, Calcio, Hierro y Magnesio aumentaron su concentración, lo que indica que se presentó extracción del Silicio con el tratamiento alcalino.

Tabla 5. Resultados cuantitativo de FRX de la concentración de elementos determinados en el residuo sólido después de la extracción del Silicato

| Elementos | Número Atómico (z) | Concentración |
|-----------|--------------------|---------------|
| Si | 14 | 11,70% |
| Na | 11 | 6,30% |
| Ca | 20 | 6,25% |
| Fe | 26 | 3,45% |
| Mg | 12 | 1,25% |
| Mn | 25 | 1,20% |
| K | 19 | 0,98% |
| P | 15 | 0,79% |
| Al | 13 | 0,49% |
| Ba | 56 | 0,18% |
| Sr | 38 | 0,13% |
| Ti | 22 | 0,10% |
| Zn | 30 | 0,09% |
| S | 16 | 0,07% |

| Elementos | Número Atómico (z) | Concentración |
|-----------------|--------------------|---------------|
| Cl | 17 | 0,05% |
| Pb | 82 | 0,04% |
| Cu | 29 | 0,03% |
| Ni | 28 | 0,01% |
| Rb | 37ppm | 91ppm |
| Cr | 24ppm | 43ppm |
| Balance (C,H,O) | | --- |

Basado en los resultados obtenidos en FRX, el peso de las cenizas y el peso del sólidos de residuo secado a 90°C, se puede calcular el porcentaje de extracción del Silicio presente en la cenizas del tamo, empleando el esquema matemático expuesto en la Ecuación 3, a partir del cual se estableció que el porcentaje de extracción es del 97,93%, lo cual se debe a la amorficidad y alta concentración de Silicio de las cenizas de partida.

3

$$\%E = \left(1 - \frac{Wd * \%Tr}{Wa * \%T} \right) * 100\%$$

$$\%E = \left(1 - \frac{0,3 * 11,70\%}{4,0g * 42,29\%} \right) * 100\% = 97,93\%$$

Dónde:

Wd: Peso del sólido filtrado después de la extracción del silicato en gramos.

Wa: Peso del sólido antes de la extracción del silicato en gramos.

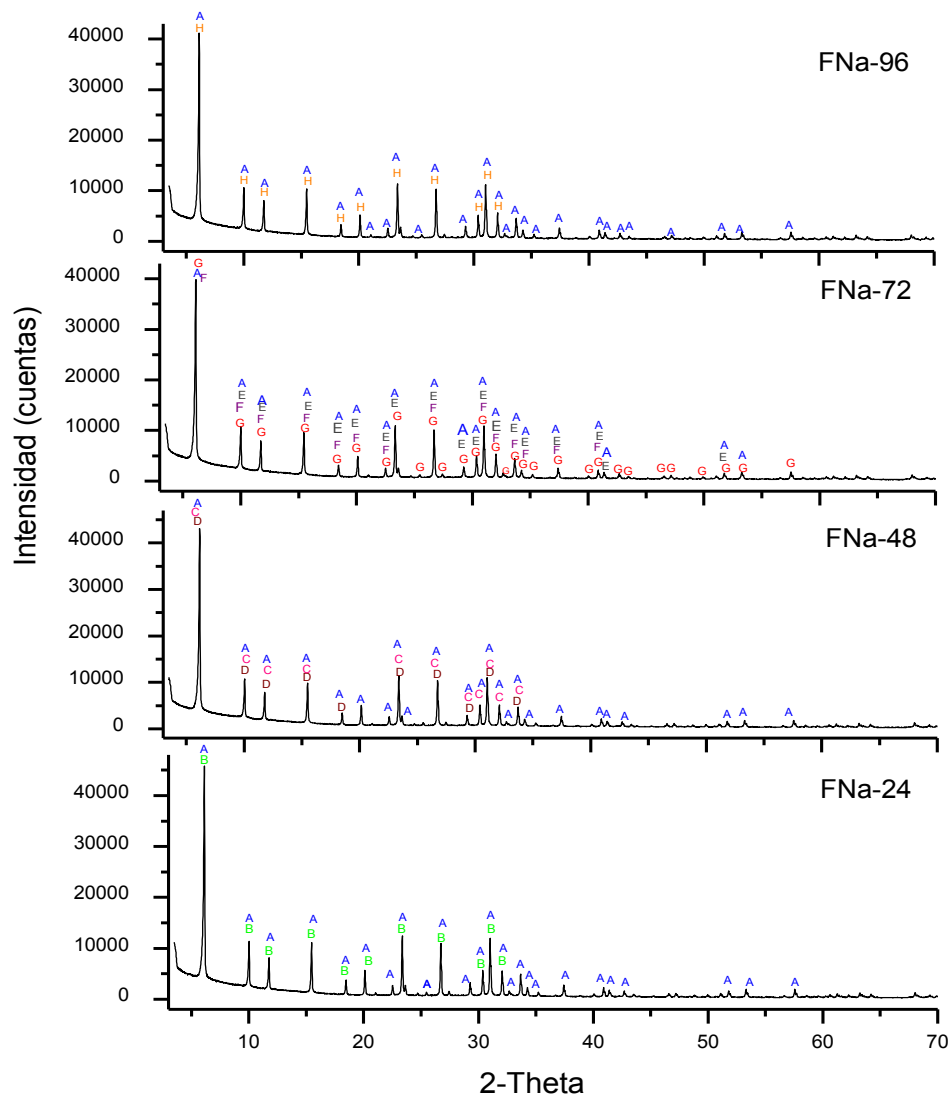
Tr: Porcentaje p/p del elemento Silicio (Si) en cenizas de tamo después de la extracción del silicato.

T: Porcentaje p/p del elemento Silicio (Si) en cenizas de tamo antes de la extracción del silicato.

6.2 ETAPA II: SÍNTESIS DE ZEOLITA

Las soluciones de silicato de Sodio con una concentración de 51577,68mg/L de Si y de Aluminio de 47245,45mg/L, fueron mezcladas y luego sometidas a diversos tiempos de envejecimiento 24, 48, 72 y 96h, formando los sólidos denominados FNa-16, FNa-24, FNa-48, FNa-72 y FNa-96. Los sólidos fueron analizados obteniéndose los perfiles de DRX mostrados en la Figura 10.

Figura 10. Análisis cualitativo por DRX de los sólidos FNa-24, FNa-48, FNa-72 y FNa-96, donde A, B, C y D son fases zeolíticas tipo Faujasita



El análisis cualitativo de las muestras FNa-24, FNa-48, FNa-72 y FNa-96 permitieron establecer la presencia de fases cristalinas de la Faujasita NaX con diversos grados de hidratación, tal como lo muestra la Tabla 6.

Tabla 6. Fases de la zeolita encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas sintetizadas

| Letra | Fórmula | Número PDF |
|-------|---|------------|
| A | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 62\text{H}_2\text{O}$ | 38-237 |
| B | $\text{Na}_{78,72}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_{60,64}$ | 79-680 |
| C | $\text{Na}_{91,20}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})$ | 79-1131 |
| D | $\text{Na}_{100,2}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384})$ | 79-1175 |
| E | $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$ | 38-232 |
| F | $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ | 39-218 |
| G | $\text{Na}_{1,84}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11,92} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 38-238 |
| H | $\text{Na}_{87,30}(\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_{32,64}$ | 70-4281 |

Al establecer la influencia en del tiempo de envejecimiento en los materiales sintetizados, se logró apreciar que los sólidos presentan buena cristalinidad y no tienen diferencia apreciable en las cuentas del pico principal ($2\theta \approx 6,1^\circ$) que es alrededor de 45000 cuentas, además, se puede corroborar que la fase de aluminosilicato formada en todos los materiales corresponde a una estructura zeolítica de tipo Faujasita NaX con relación molar Si/Al de 1 a 1,5, apreciando que los materiales con menor relación molar Si/Al se logran obtener a bajos tiempos de envejecimiento (FNa-24H), al aumentar el tiempo de envejecimiento a 48h (FNa-48H), se observa que se mantienen la fase de relación molar Si/Al de uno, al aumentar el envejecimiento a 72h se observa que las fases de aluminosilicatos encontradas son de mayor relación Si/Al, lo cual se puede deber a la migración de fases más estables, por último, se observa que a 96h de envejecimiento se obtienen solo materiales del tipo Faujasita NaX con relación Si/Al aproximadamente de 1,2, lo cual indica la buena estabilidad estructural alcanzada y la ejecución de un equilibrio en la relación Si/Al del sólido precipitado y el de la solución, que al final de este tiempo de envejecimiento se igual a 1,2.

6.2.1 Caracterización por infrarrojo con Atenuación (IR-ATR) de las zeolitas.

Para continuar con la caracterización de los materiales sintetizados se realizó un estudio por Espectroscopía de Infrarrojo con Atenuación (IR-ATR) obteniendo los espectros descritos en la Figura 11.

Los espectros IR-ATR del material zeolítico obtenido en el proceso de síntesis hidrotérmica muestran persistencia de las bandas a diferentes tiempos de envejecimiento. Comparando las vibraciones obtenidas en el espectro de la Figura 11 con las reportadas por Babajide et al., 2012, se encontraron bandas parecidas en los cuatro espectros para zeolitas Fau NaX. Las vibraciones fuertes son cercanas a 1000 cm^{-1} correspondientes a enlaces tetraédricos sencillos de Si-O-Al, también se observaron vibraciones con menor intensidad en la región comprendida entre $500\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a enlaces sencillos de Si-O, Al-O, Si-O-Si. Según Nibou et al., en el 2009, las bandas cercanas a 600 cm^{-1} se

asocian a enlaces sencillos de Si-O-Na, siendo el Sodio el ion (Na^+) intercambiable en la estructura de la zeolita. Las vibraciones presentadas en la región de 1300 a 4000 cm^{-1} se asocian a grupos funcionales, por lo tanto las vibraciones presentadas entre 1500 y 3500 cm^{-1} corresponden a Si-OH-Al, Si-OH y grupos hidroxilo -OH.

Para continuar con la ejecución de la investigación, se pensó en el desarrollo del sistema sintético en otras proporciones, pasando de los 40 mL del crudo de reacción anteriormente usados a los 400 mL , usando las mismas soluciones de Silicio solubilizado a partir de cenizas de tamo de arroz y el aluminato, partiendo de una relación Si/Al de $2,4$ IZA (Data base Zeolite Structure), pero a menores tiempos de envejecimiento 16 y 24 h . Al término del trabajo, se obtuvieron los resultados descritos en la Figura 12, donde se muestran los perfiles registrados para las muestras sintetizadas a gran escala FNa-16H-G y FNa-24H-G, y las sintetizadas a pequeña escala FNa-16H-P y FNa-24H-P.

Figura 11. Espectros de IR-ATR de las zeolitas Sintetizadas

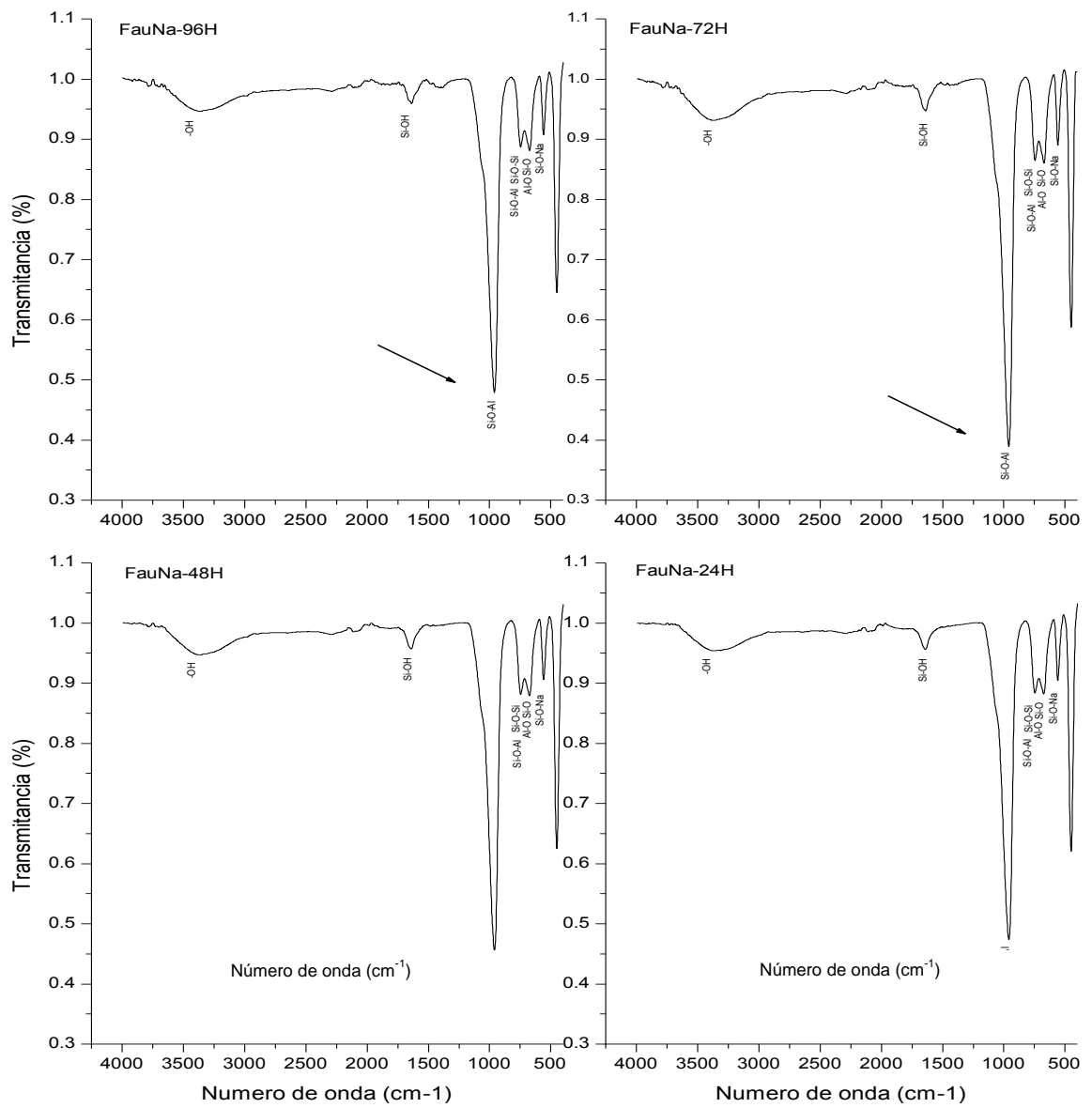
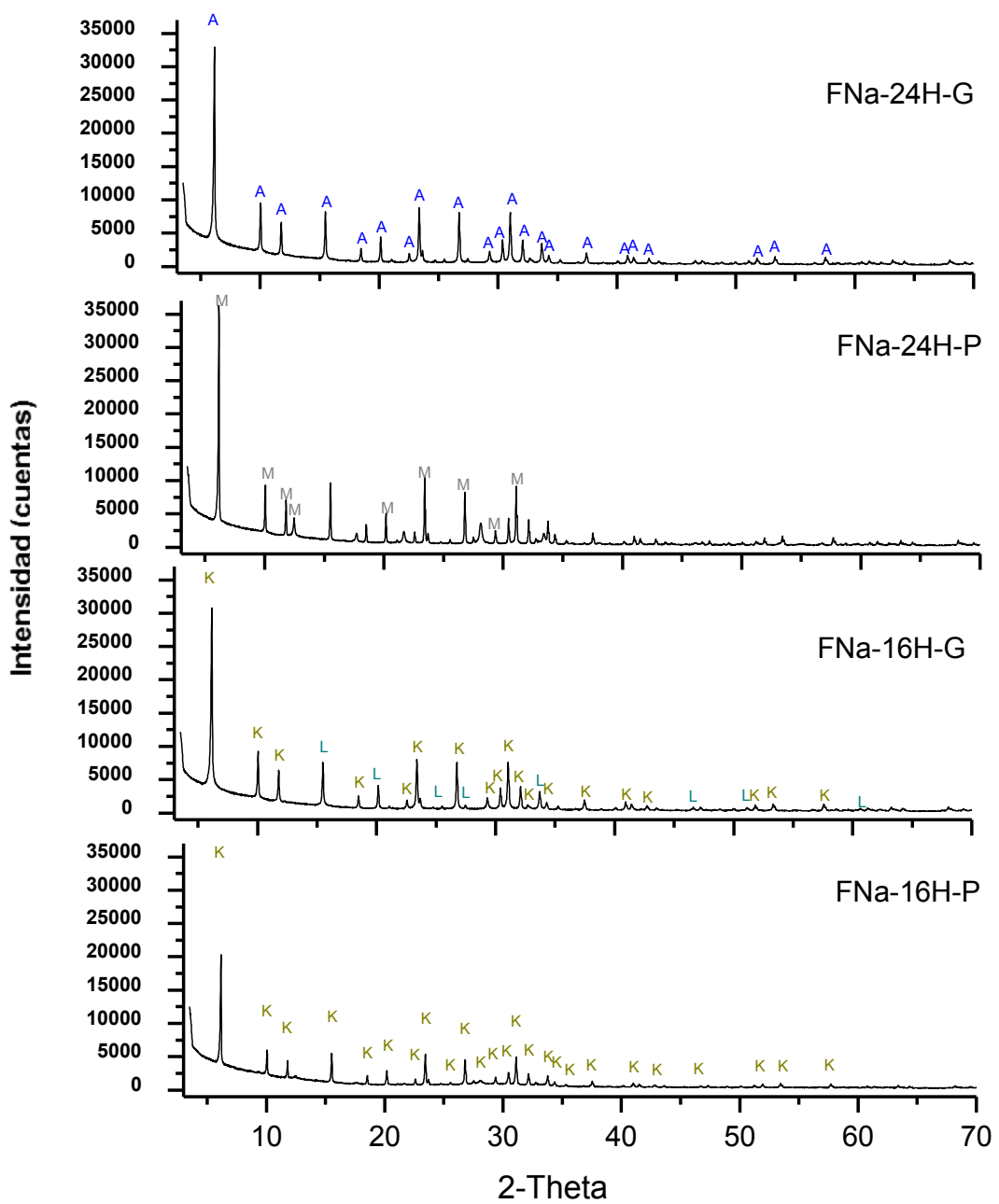


Figura 12. Difractogramas de las muestras FNa-16H-G, FNa-24H-G, FNa-16H-P y FNa-24H-P, donde A, K, L y M son fases de la zeolita Faujasita NaX



Los resultados de DRX mostrados en la Figura 12 evidencian la formación de un solo tipo de unidad estructural, correspondiente a la Faujasita NaX con relación Si/Al alrededor de 1,2, tal como se muestra en la Tabla 7.

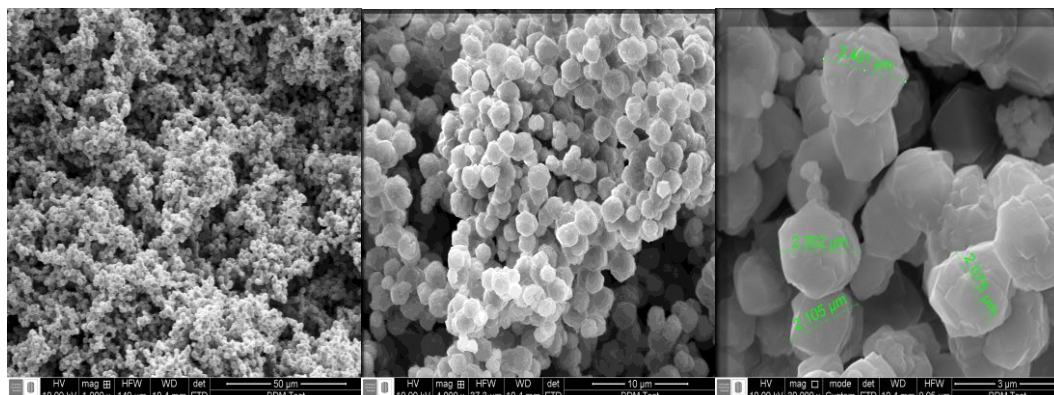
Tabla 7. Fases encontradas por análisis cualitativo de las muestras FNa-16H-G, FNa-24H-G, FNa-16H-P y FNa-24H-P

| Letra | Fórmula | Número PDF |
|-------|---|------------|
| K | $(\text{Li,Na})_2 \cdot \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ | 38-236 |
| L | $\text{Na}_{3,552}(\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32}) (\text{H}_2\text{O})_{10,656}$ | 80-699 |
| M | $(\text{Na}_{1,2}\text{O}) (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2)_{2,8} \text{H}_8$ | 76-504 |
| A | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_{9q} \cdot 62\text{H}_2\text{O}$ | 38-237 |

Al estudiar la influencia del tamaño del autoclave correlacionado con la cantidad de crudo de reacción se puede evidenciar que los sólidos obtenidos no presentan variaciones apreciables, aunque los sólidos FNa-16H-P es el de menos intensidad de los materiales sintetizados, presenta el menor número de cuentas (alrededor de 20000) y un alza en el ruido de fondo de 20 a 35° (2theta), evidencia que la síntesis a gran escala es buena y para 16h de envejecimiento es mejor que la hecha en el autoclave de 65mL con un crudo de reacción de 40mL, lo anterior se puede deber a la buena población de núcleos que se generan cuando la síntesis se hace a mayor escala, permite un mejor crecimiento estructural del material, debido a la presencia de más semillas aportadas por el mayor número de núcleos de la fase Faujasita Na X sintetizada, por lo que el sólido FNa-24H-G se tomó como el mejor material, por su buena cristalinidad.

6.2.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de barrido (SEM) de la zeolita FNa-24H-G. El material FNa-24H-G se caracterizó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por su siglas en inglés), evidenciando la estructura cristalina de una zeolita Faujasita Na X, tamaño general homogéneo alrededor de 2µm, forma regular, con caras planas, copias planares adheridas a las superficies y con pequeños agregados cristalinos, ver Figura 13.

Figura 13. Microscopía Electrónica de barrido (SEM) de la zeolita FNa-24H-G



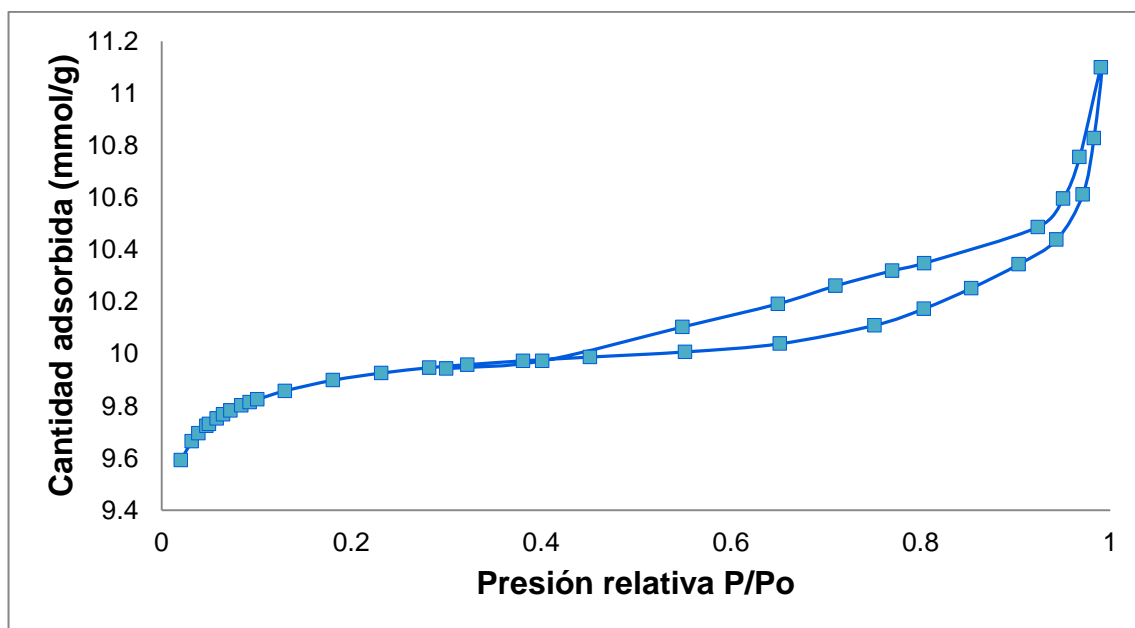
En la Tabla 8 se reportan los resultados de los elementos cuantificados por SEM donde se observan altas concentraciones de Silicio y Aluminio en la muestra, en menores concentraciones se hallaron el Oxígeno y Sodio, lo cual está acorde con la composición establecida en el diseño sintético del material.

Tabla 8. Determinación de las concentraciones de elementos presentes en el material zeolítico mediante SEM.

| Elemento | %(m/m) | Relación Molar |
|----------|--------|----------------|
| Si | 27.78 | Si/Al 1,40 |
| Al | 18.95 | |
| O | 46.23 | O/Si y Al 1,70 |
| Na | 07.04 | Al/Na 2,29 |

Para continuar con la caracterización superficial de material se realizó un estudio por BET a la muestra FNa-24H-G, obteniendo la isoterma de absorción descrita en la Figura 14.

Figura 14. Isotherma de adsorción (BET) de zeolita FNa-24H-G



La caracterización superficial por BET de la muestra FNa-24h-G permite obtener los resultados resumidos en la Tabla 9, en el que el volumen total de poro determinado es de $0.38\text{cm}^3/\text{g}$ y con un área superficial de $827.2\text{m}^2/\text{g}$, estos datos obtenidos son similares a los reportados por Paira y Dutta en el 2003, cuando especifica los rangos para volumen de poro de las zeolitas el cual puede variar

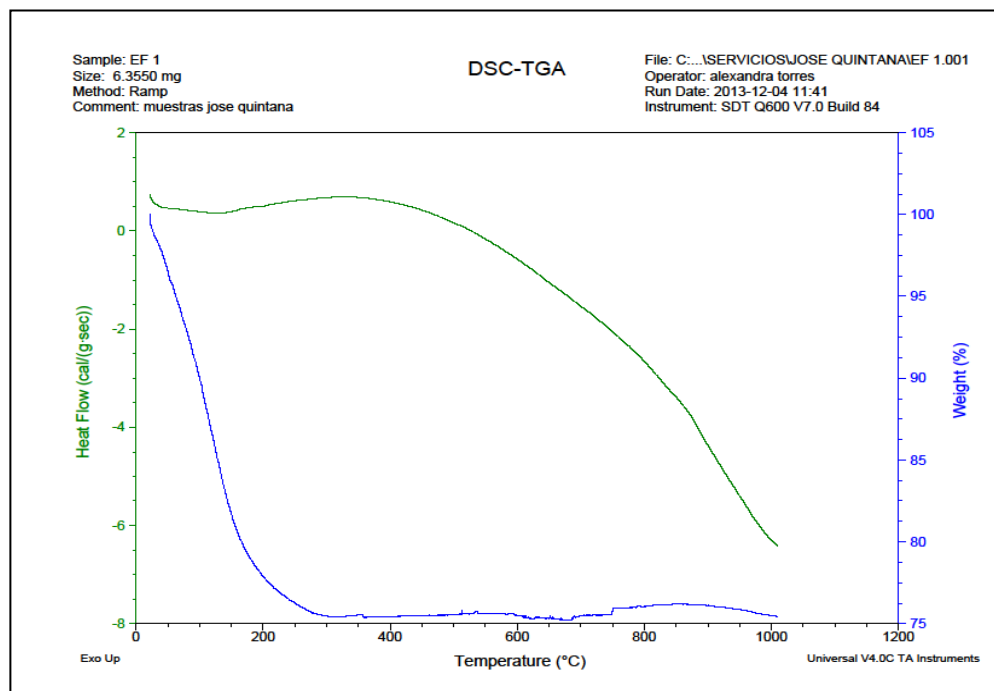
0.10 a 0.35 cm³/g y como una de las propiedades importantes de los materiales zeolíticos, el área superficial en un rango de 300–700 m²/g.

Tabla 9. Resumen de las características físicas medidas por la isoterma de absorción al material zeolítico Fau NaX.

| Área Superficial | |
|--|------------------------|
| BET Área superficial | 827,2m ² /g |
| Área de microporo | 789,4m ² /g |
| Área de superficie externa | 37,8m ² /g |
| Volumen de poro | |
| Volumen total de poro | 0,38cm ³ /g |
| Volume de microporo | 0,32cm ³ /g |
| Tamaño de poro | |
| Adsorción promedio de diámetro de poro | 8,46nm |

6.2.3 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) de la zeolita FNa-24H-G. Una vez caracterizado el material superficialmente, se hace necesario conocer su estabilidad térmica, por lo cual se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) y un análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), obteniendo los resultados descritos en la Figura 15, donde se evidencia que la pérdida de peso en la muestra es de alrededor del 25%, registrando una endotérma alrededor de los 50°C correspondiente al agua físisorbida y otra endotérma centrada a 150°C la cual se debe al agua quimisorbida, a partir de los 200°C el material no registra pérdidas de peso, mientras que alrededor de los 600°C se inicia una caída de energía, la cual se puede deber a la transformación del material a óxidos elementales y su posterior desconfiguración estructural (Auerbach et al., 2003).

Figura 15. TGA y DSC obtenido para zeolita FNa-24H-G



Una vez terminado el proceso de caracterización de los aluminosilicatos sintetizados se pudo establecer que se logró obtener zeolita tipo Faujasita NaX como única fase, después de mezclar una solución de Silicio de 51577,68mg/L solubilizado con en NaOH 3M a 90°C, extraído del tamo de arroz, con una solución de Aluminio de 47245,45mg/L, posteriormente el crudo de reacción obtenido fue sometidos a una maduración de 24h y envejecimiento de 24h a 90°C. El sólido obtenido tiene un tamaño de cristal de alrededor de 2µm, con tamaño de poro de 84.6Å y una estabilidad térmica mayor a 500°C, lo cual lo convierte en un material viable para ser aplicado como catalizador heterogéneo.

6.3 ETAPA III: ESTUDIO CATALÍTICO

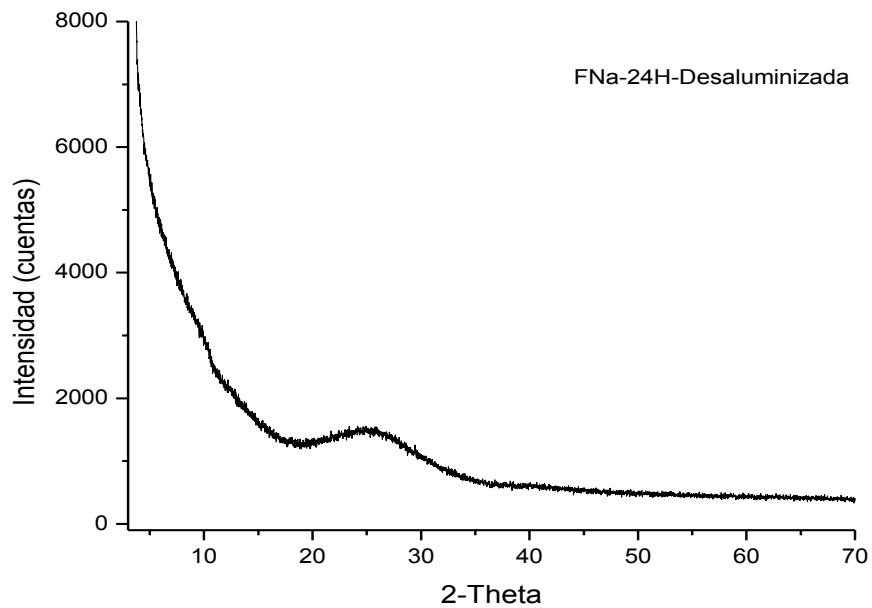
6.3.1 Preparación de los catalizadores. Las zeolitas Faujasita NaX (FNa-72 y FNa-24) fueron sometidas a los diferentes procedimientos de desaluminización, intercambio iónico e impregnación. Los nuevos sólidos fueron identificados como; FNa-Des, FNa-NH₄Cl, FNa-Cd, FNa-16KOHP, FNa-24KOHP, FNa-16KOHG, FNa-24KOHG, posteriormente se utilizaron en los diferentes ensayos descritos anteriormente en la Tabla 1.

Antes de ser utilizados en los diferentes ensayos, los sólidos FNa-Des, FNa-24-KOHGA, FNa-24-KOHPA, FNa-16-KOHGA, FNa-16-KOHPA fueron caracterizadas

por DRX y los FNa-24H-Des, FNa-24-KOHPA y FNa-16-KOHPA fueron caracterizadas por IR.

El patrón de DRX de la Figura 16 de la zeolita desaluminizada no mostró reflexiones, por lo que se presentó amorficidad del material después de ser sometido a dicho procedimiento.

Figura 16. Caracterización por DRX a la zeolita FNa-Des



Los patrones de DRX de la Figura 17 a pesar de presentar reflexiones de baja intensidad y una proporción de amorfos, permitió identificar las fases allí presentes. En la Tabla 10 se reportan las fases de las zeolitas tipo faujasita con relación Si/Al que van desde 1,0 hasta 2,0 identificadas en los datos reportados en la Figura 17. De igual manera se observó la aparición de fases de KOH, lo que evidencia la impregnación eficiente del material con la solución básica.

Figura 17. Difractogramas de DRX a las zeolitas impregnadas con KOH, de abajo hacia arriba los sólidos identificados como: FNa-16-KOHPA, FNa-16-KOHGA, FNa-24-KOHPA, FNa-24-KOHGA

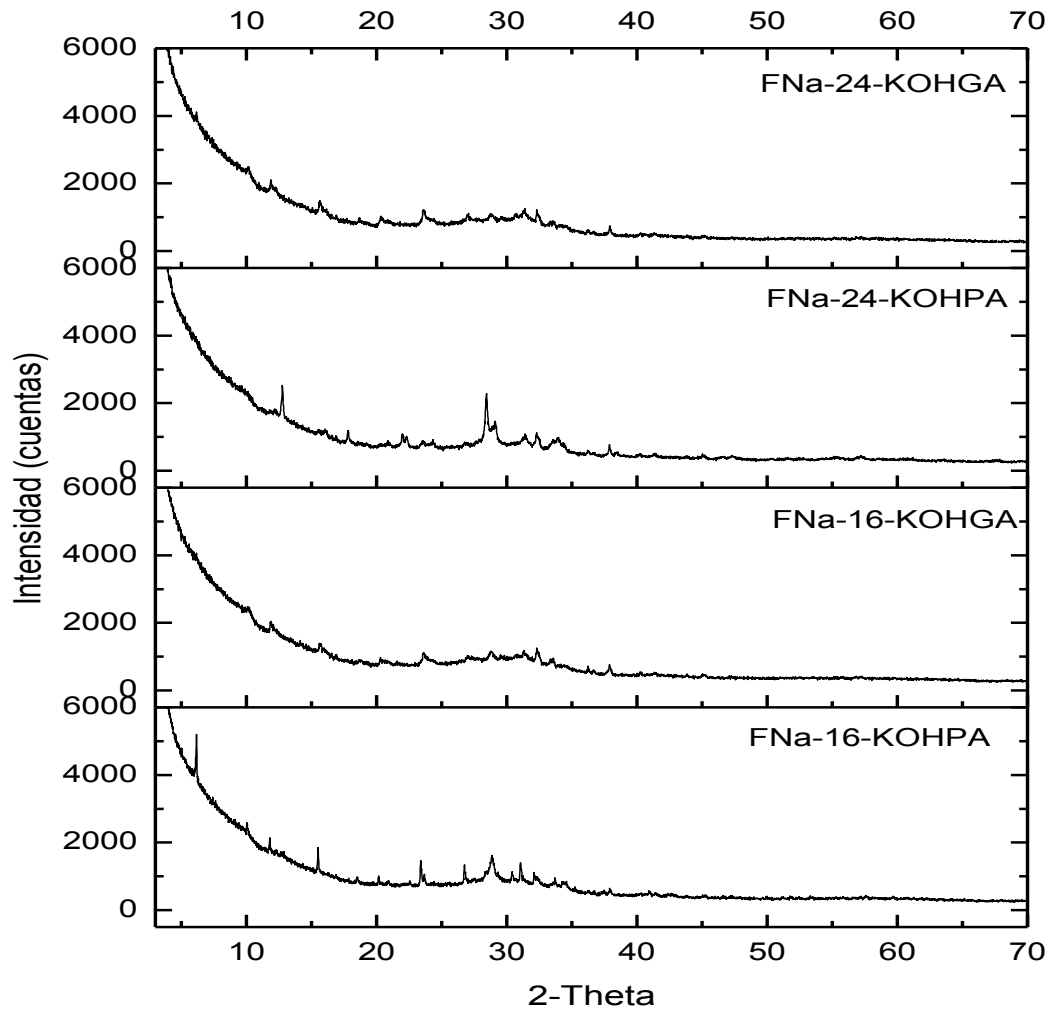


Tabla 10. Fases encontradas en el difractograma de rayos X de zeolitas impregnadas con KOH a diferentes horas de envejecimiento

| Zeolita | Fórmula | Número PDF |
|-------------|--|------------|
| FNa-16KOHPA | $\text{Na}_{17.28} \text{Na}_{30.72} (\text{Al}_{92} \text{Si}_{100} \text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_{69.06}$ | 79-1127 |
| | $\text{Na}_{17.52} \text{Al}_{24} \text{Si}_{24} \text{O}_{96} \text{H}_{6.48}$ | 72-2422 |
| | K_2O_2 | 32-827 |
| | $\text{KOH} (\text{H}_2\text{O})_2$ | 76-2096 |

| Zeolita | Fórmula | Número PDF |
|-------------|---|------------|
| FNa-24KOHPA | $K_{5,7} Al_{5,7} Si_{10,3} O_{32} \cdot 8 H_2 O$ | 16-605 |
| | $KAISiO_4$ | 48-1028 |
| | $Na_{12} Al_{12} Si_{12} O_{48} \cdot 27 H_2 O$ | 47-162 |
| FNa-16KOHGA | $Na_2 Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 8 H_2 O$ | 39-1380 |
| | $Na_2 O - Si O_2 - Al_2 O_3$ | 45-437 |
| | KOH | 21-645 |
| | KO_2 | 39-697 |
| FNa-24KOHGA | $Na_2 Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 8 H_2 O$ | 39-1380 |
| | KOH | 78-190 |

Las zeolitas impregnadas con KOH denominadas FNa-16KOHG y FNa-24KOHG con diferentes tiempos de envejecimiento, fueron analizadas mediante FRX para corroborar el valor de la relación Si/Al determinado en las fases encontradas en el análisis de DRX de la Figura 17. Los resultados mostrados en las Tablas 11 y 12 permitieron determinar con precisión la relación de Si/Al de las zeolitas impregnadas.

Los cálculos realizados se basaron inicialmente en el procedimiento de determinación de la fórmula empírica de la zeolita y luego se halló la relación Si/Al cómo se describe a continuación:

Fórmula empírica de la zeolita FNa-16KOHG,



Relación Si/Al,

$$\frac{Si}{Al} = \frac{13,9}{11,3} = 1,2$$

Fórmula empírica de la zeolita FNa-24KOHG,



Relación Si/Al,

$$\frac{Si}{Al} = \frac{12,9}{10,4} = 1,2$$

Los cálculos basados en el análisis de FRX mostraron relación de Si/Al de 1,2 para las zeolitas FNa-16KOHG y FNa-24KOHG con más precisión que las relaciones obtenidas en los análisis de DRX de la Figura 17.

Tabla 11. Resultados de FRX de la concentración de elementos determinados a la zeolita denominada FNa-16KOHG

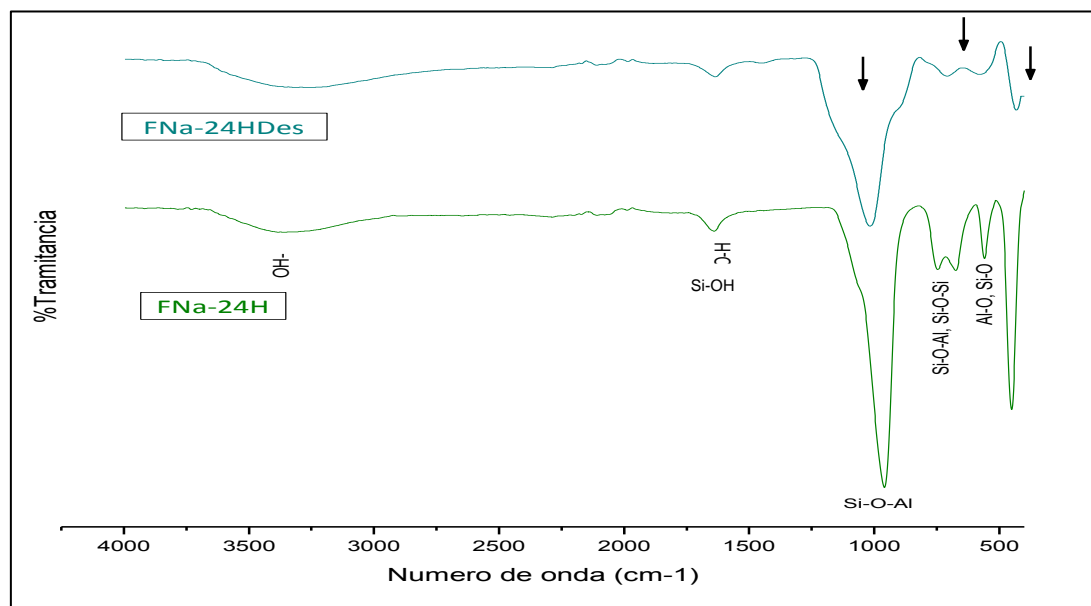
| Elemento | Número Atómico (z) | Concentración |
|-----------------|--------------------|---------------|
| Si | 14 | 15,14% |
| Al | 13 | 12,75% |
| Na | 11 | 12,36% |
| K | 19 | 0,39% |
| Fe | 26 | 0,01% |
| S | 16 | 0,01% |
| Ca | 20 | 66ppm |
| Mn | 25 | 65ppm |
| Zn | 30 | 40ppm |
| Cu | 29 | 16ppm |
| Rb | 37 | 11ppm |
| Balance (C,H,O) | | --- |

Tabla 12. Resultados de FRX de la concentración de elementos determinados a la zeolita denominada FNa-24KOHG

| Elemento | Número Atómico (z) | Concentración |
|-----------------|--------------------|---------------|
| Si | 14 | 15,09% |
| Al | 13 | 12,67% |
| Na | 11 | 12,49% |
| K | 19 | 0,40% |
| Fe | 26 | 0,01% |
| S | 16 | 98ppm |
| Ca | 20 | 82ppm |
| Mn | 25 | 30ppm |
| Zn | 30 | 43ppm |
| Cu | 29 | 27ppm |
| Rb | 37 | 12ppm |
| Balance (C,H,O) | | --- |

El espectro IR de la Figura 18 corresponde a una zeolita FNa -24H y FNa-24H-Des. La zeolita desaluminada fue modificada y usada como un catalizador ácido en una reacción de transesterificación. Las flechas indicadas en el espectro de la zeolita FNa-Des en las regiones de 500 a 1000 cm^{-1} , mostró reducción en las intensidades de las vibraciones para los enlaces sencillos de Si-O-Al, Si-O, Al-O y ensanchamiento de los mismos con respecto a la zeolita FNa-24H.

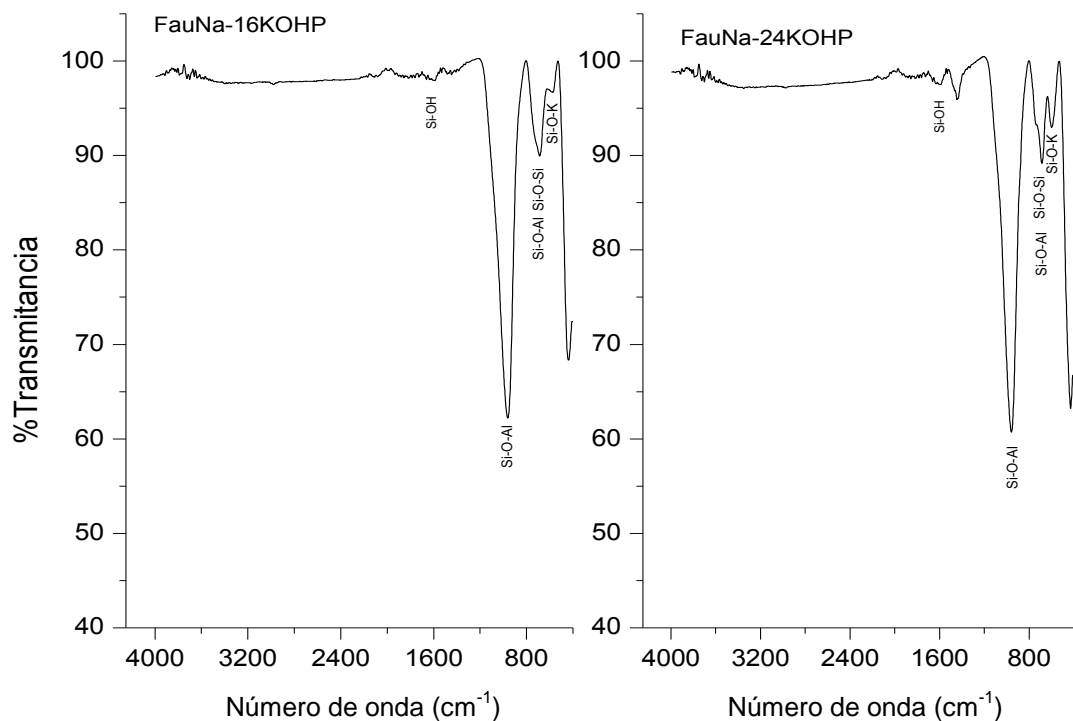
Figura 18. Espectro IR de zeolitas FNa -24H y FNa-24H-Des



Número de onda (cm^{-1})

Los espectros IR de las zeolitas impregnadas con KOH de la Figura 19 muestran diferencias en las regiones de 500 a 800 cm^{-1} y 1000 a 1600 cm^{-1} , con vibraciones más fuertes en la zeolita FauNa-24KOHP que en la zeolita FauNa-16KOHP. También, se observaron cambios con respecto a los espectros de las zeolitas reportadas en la Figura 11, debido a que se reduce el número de vibraciones de tres a dos y se presenta ensanchamiento de los picos en la región comprendida entre 500 a 800 cm^{-1} , esto indica la presencia de los óxidos de potasio KOH adheridos en la estructura de la zeolita.

Figura 19. Espectros IR de las zeolitas FauNa-16KOHP y FauNa-24KOHP impregnadas con KOH.



Como parámetro previo y fundamental antes de realizar reacciones de transesterificación, se determinó el contenido de agua al aceite de palma refinado (ARP) ya que influye en la eficiencia en la reacción de transesterificación, especialmente cuando una base es usada como catalizador.

La Tabla 13 reporta el resultado de contenido de agua realizado a la muestra de ARP, material de partida. El valor obtenido está dentro del parámetro máximo permitido para una muestra de ARP antes de ser usada para obtener biodiesel. Este parámetro fue evaluado de acuerdo al numeral 251 establecido por Fedepalma en el 2012.

Tabla 13. Resultado de contenido de agua determinada al ARP usado en las reacciones de transesterificación

| Análisis | Aceite refinado de palma (ARP) | Parámetro |
|-----------------------|--------------------------------|-----------|
| Contenido de agua (%) | 0,095 | Máx. 0,1% |

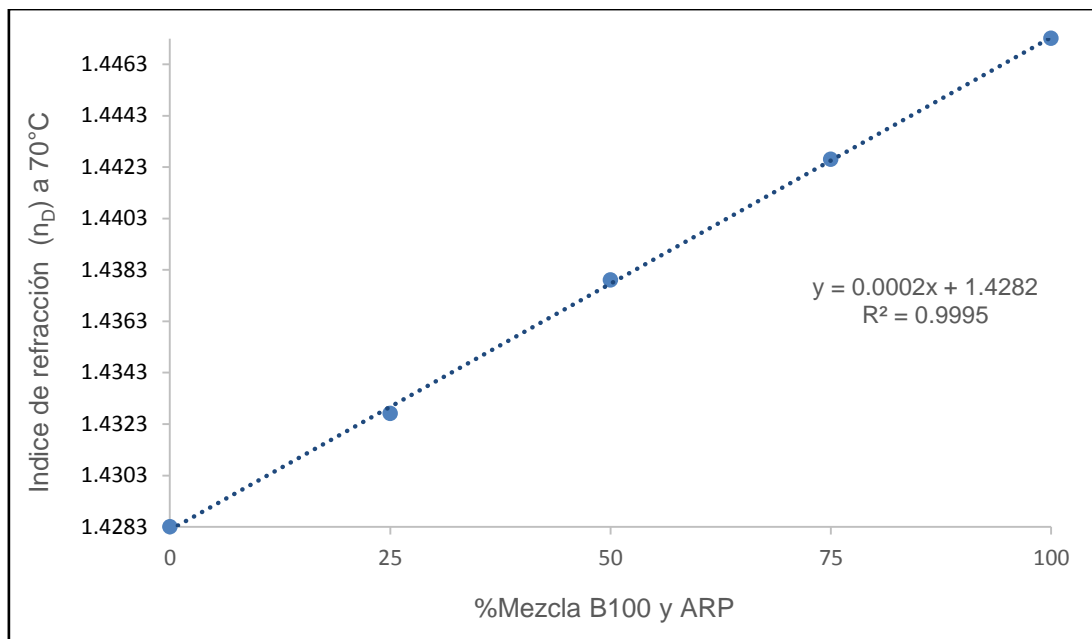
6.3.2 Reacción de transesterificación. Se realizaron ocho ensayos de transesterificación para el estudio exploratorio del catalizador zeolita Faujasita NaX. Los sólidos identificados como FNa-72, FNa-24H-Des, FNa-NH₄Cl, FNa-Cd, FNa-16KOHP, FNa-24KOHP, FNa-16KOHG y FNa-24KOHG, fueron sometidos previamente al proceso de activación y luego adicionados en diferentes porcentajes a cada uno de los crudos de reacción. También se varió la relación molar entre el metanol/ARP, temperatura de ensayo, cantidad del catalizador y el orden de adición del catalizador versus metanol.

Los crudos de reacción obtenidos fueron caracterizados mediante el índice de refracción (n_D) e infrarrojo. Estas técnicas fueron realizadas inicialmente con el fin de corroborar el cambio físico presentado en la muestra después de terminada la reacción en las condiciones de ensayo realizadas en la Tabla 1.

Los ensayos que reportaron cambios o conversión de acuerdo con los resultados obtenidos en las técnicas de n_D (ver Tabla 14) e IR, fueron analizados por cromatografía de gases para cuantificar el porcentaje de conversión de ARP a ésteres metílicos.

La Figura 20 muestra una curva de calibración realizada con resultados del índice de refracción determinado a 70°C a mezclas preparadas con muestra de ARP y B100 en proporciones diferentes.

Figura 20. Curva de calibración del Índice de refracción de las mezclas del Biodiesel (B100) y Aceite Refinado de Palma (ARP).



Los cálculos se basaron en la fórmula de la pendiente reportada en la curva de calibración de la Figura 20. La técnica de índice de refracción permitió dar un criterio preliminar y confiable sobre la pureza de las mezclas preparadas entre el ARP y el B100, los valores de nD fueron determinados a 70°C debido a que las mezclas contenían material suspendido, por lo que los triglicéridos contenidos en el ARP (los cuales no fluyen a temperatura ambiente) de acuerdo con lo descrito en la norma ASTM D 1218, la muestra debe fluir completamente para realizar la lectura. La norma reporta el valor del índice de refracción del aire como 1,00027, parámetro importante a tener en cuenta en la evaluación de los resultados de nD. En los ensayos T1, T2, T3 y T4 se observaron valores altos de nD y contenido de ARP del 92,0%, 93,0%, y 94,0%, mientras que para los ensayos T5, T6, T7 y T8 se obtuvieron resultados bajos de nD y de 0% de contenido de ARP.

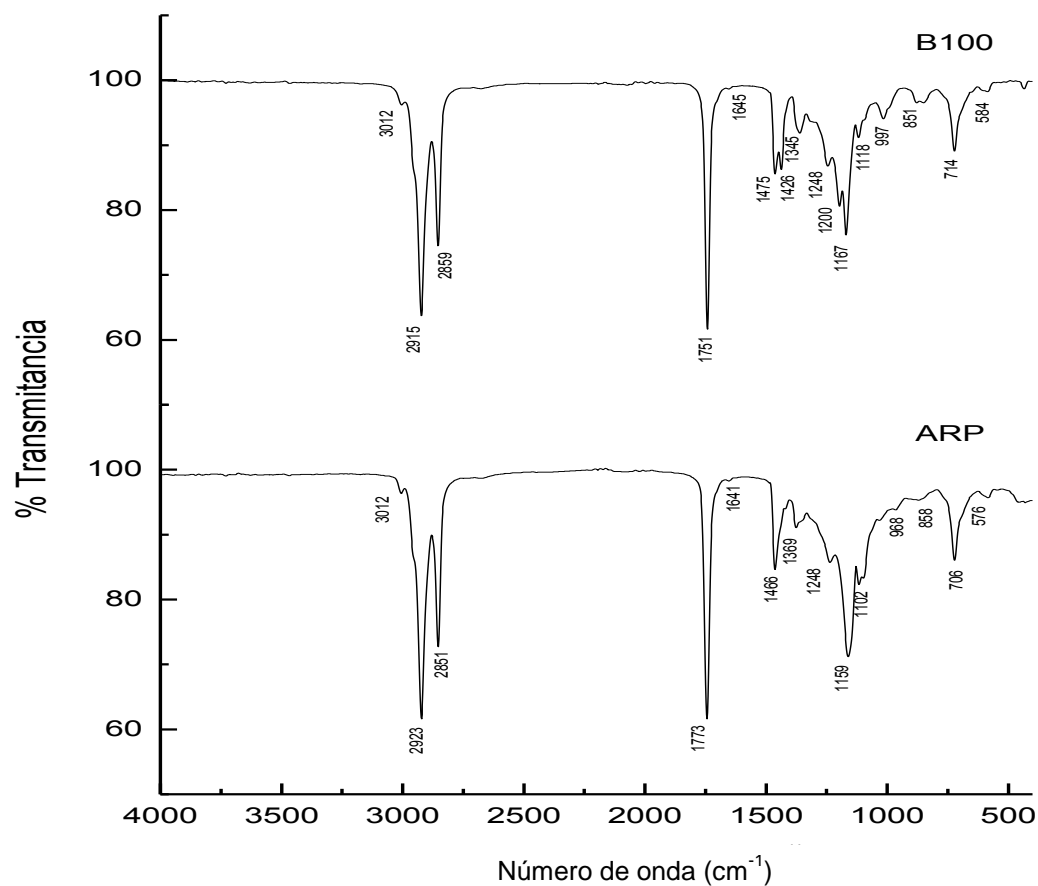
Por lo tanto, se deduce que las muestras que reportaron valores de nD cercanos a 1,00027 son más puras, indicando que presentaron conversión a B100, según los resultados obtenidos mediante la metodología empleada.

Tabla 14. . Índice de refracción de los diferentes ensayos de transesterificación cuando se utilizó zeolita Faujasita como catalizador.

| Número de Ensayo | nD a 70°C | ARP (%) |
|------------------|-----------|---------|
| T1 | 1,4466 | 92 |
| T2 | 1,4468 | 93 |
| T3 | 1,4470 | 94 |
| T4 | 1,4470 | 94 |
| T5 | 1,4281 | 0 |
| T6 | 1,4249 | 0 |
| T7 | 1,4280 | 0 |
| T8 | 1,4279 | 0 |

Mediante el análisis de los espectros IR de la Figura 21, se pueden observar las diferencias intramoleculares que tiene una muestra de B100 y una de ARP. Estos resultados sirven como referencia para evaluar los espectros IR de los crudos obtenidos después de ser sometidos al proceso de transesterificación.

Figura 21. Espectros IR del ARP y B100 con los respectivos números de onda



Las Tablas 15 y 16, muestran los diferentes números de onda y las respectivas asignaciones de los grupos encontrados en los espectros IR de la Figura 21, los cuales fueron usados como referencia para identificar las respectivas huellas características y grupos funcionales encontrados en los diferentes productos de la reacción.

Tabla 15. Asignación de bandas IR del ARP.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Intensidad de absorción | Grupo atribuido |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 576 | Débil | -(CH ₂) _n |
| 706 | Medio | -(CH ₂) _n |
| 858 | Débil | -(CH ₂) _n |
| 968 | Débil | -(CH ₂) _n |
| 1102 | Débil | -(CH ₂) _n |

| Número de onda (cm ⁻¹) | Intensidad de absorción | Grupo atribuido |
|------------------------------------|-------------------------|------------------|
| 1159 | Medio | -CH ₂ |
| 1248 | Débil | -CH ₂ |
| 1369 | Débil | -CH |
| 1466 | Medio | -CH |
| 1641 | Muy débil | -C=C |
| 1773 | Fuerte | -C=O |
| 2851 | Medio | -C-H |
| 2923 | Fuerte | -C-H |
| 3012 | Débil | =C-H |

Tabla 16. Asignación de bandas IR del B100, muestra de referencia

| Número de onda (cm ⁻¹) | Intensidad de absorción | Grupo atribuido |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 584 | Débil | -(CH ₂) _n |
| 714 | Medio | -(CH ₂) _n |
| 851 | Débil | -(CH ₂) _n |
| 997 | Débil | -(CH ₂) _n |
| 1118 | Débil | -(CH ₂) _n |
| 1167 | Medio | -CH ₂ |
| 1200 | Débil | -CH ₂ |
| 1248 | Débil | -CH ₂ |
| 1345 | Débil | -CH |
| 1426 | Medio | -CH |
| 1475 | Medio | -CH |
| 1645 | Muy débil | -C=C |
| 1751 | Fuerte | -C=O |
| 2859 | Medio | C-H |
| 2915 | Fuerte | C-H |
| 3012 | Débil | =C-H |

6.3.2.1 Caracterización de los crudos de reacción. Los espectros de IR de la Figura 22 son similares al espectro de IR mostrado en la Figura 21 para la muestra de ARP. La región de los grupos funcionales 1300 a 4000 cm⁻¹ y de las huellas características 910 a 1300 cm⁻¹, son idénticas en las cuatro muestras analizadas. Lo anterior permitió demostrar que las reacciones realizadas en los ensayos T1, T2, T3 y T4 usando como catalizadores zeolitas básica, ácida, e intercambiada con cadmio y amonio no presentaron conversión hacia productos de biodiesel como se observa en el espectro IR de la Figura 21 realizado a una muestra B100.

En los espectros de la Figura 23 se muestra que los grupos funcionales ubicados en la región de 1300 a 4000 cm^{-1} se conservan después de la reacción de transesterificación, pero cercanos a la región de huellas características 700 y 1500 cm^{-1} se presentaron cambios similares a los obtenidos en el espectro de la muestra de referencia B100 de la Figura 21. Aparecen picos débiles en 851 y 910 cm^{-1} asignados a alcanos ((CH₂)_n), en la región de 1167 a 1475 cm^{-1} , aparecen picos débiles y medios atribuidos a grupos alquenos, ésteres. También se presentó un ensanchamiento en los picos 1426-1475 cm^{-1} atribuido a alcanos –CH₃ y –CH₂- con intensidad media.

Figura 22. Espectros IR de los crudos de reacción después de la transesterificación usando como catalizador zeolita, ensayo T1-FNa-24H, ensayo T2-FHCl-24H, ensayo T3-FNH4Cl-24H y ensayo T4-FCd-24H

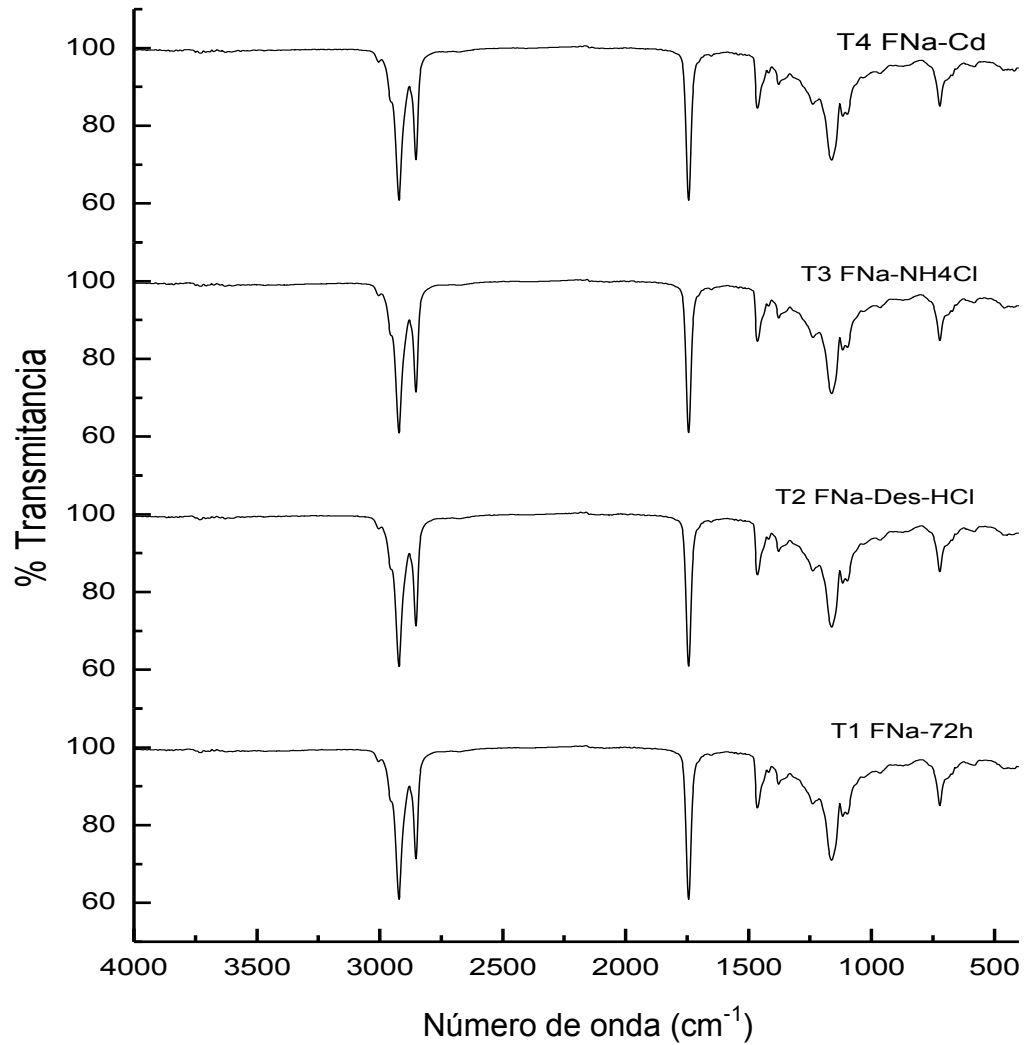
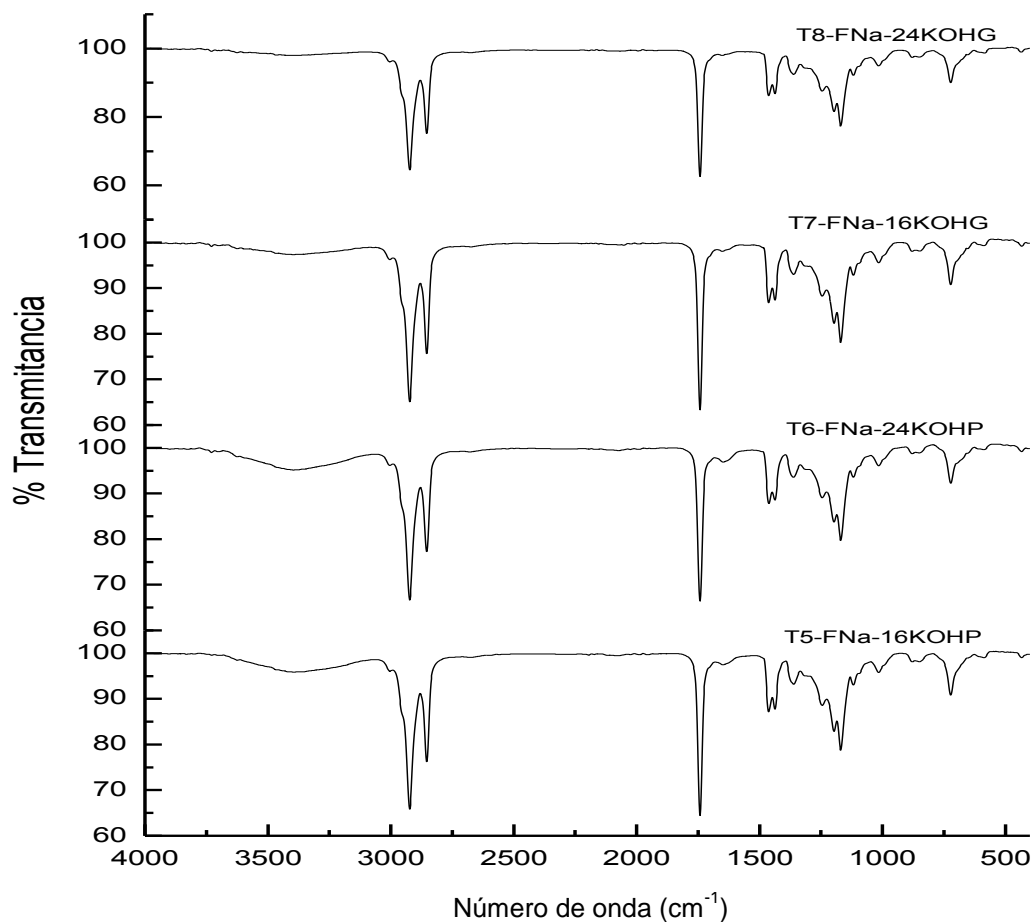


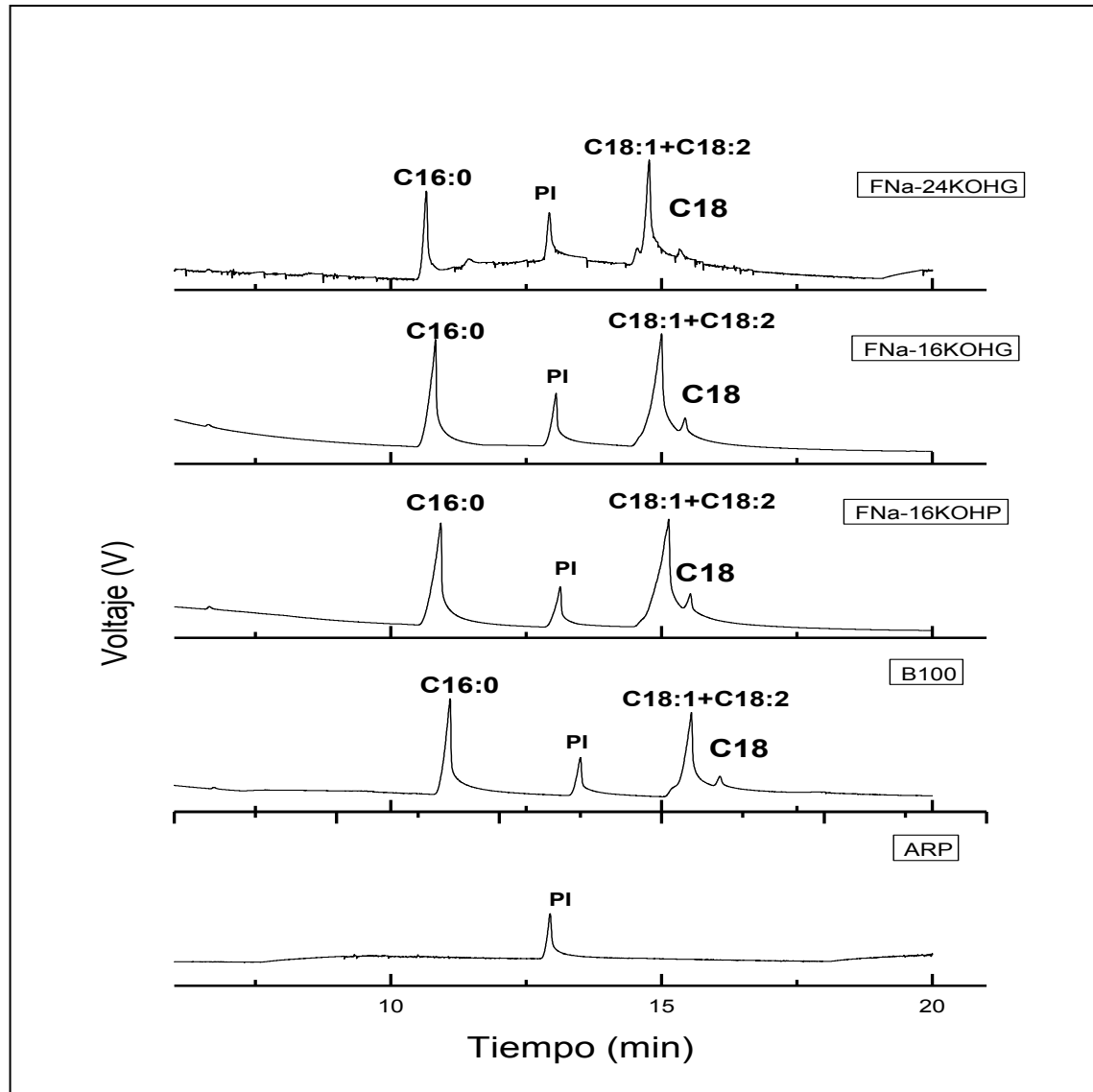
Figura 23. Espectro IR de los crudos de reacción después de la transesterificación usando como catalizador zeolita impregnada con KOH, T5-FNa-16KOHP, T6-FNa-24KOHP, T7-FNa-16KOHG y T8-FNa-24KOHG



La Figura 24 muestra los cromatogramas realizados a una muestra de aceite refinado de palma (ARP), biodiesel (B100) y de los crudos de reacción identificados como FNa-16KOHP, FNa-16KOHG y FNa-24KOHG, los cuales fueron analizados siguiendo los procedimientos descritos en la norma UNE EN 14103-2003.

Los cromatogramas B100, FNa-16KOHP, FNa-16KOHG y FNa-24KOHG presentados en la Figura 24, muestran la presencia de FAME, los cuales fueron identificados de acuerdo al tiempo de retención de 10 hasta 17,5 minutos; el metil Palmitato (C16:0), metil Heptacanoato (PI), metil Oleato (C18:1)+metil Linoleato (C18:2) y metil estereato (C18:0), fueron identificados de acuerdo con la norma UNE EN 14103-2003 y la norma UNE EN 14105-2003.

Figura 24. Cromatogramas realizados las muestra identificadas como; de abajo hacia arriba Aceite Refinado de Palma (ARP), Biodiesel (B100), y muestra de ensayo FNa-16KOHP, FNa-16KOHG y FNa-24KOHG.



Los porcentajes de conversión de los ácidos grasos a metilésteres son mostrados en la Tabla 17. En esta Tabla se observa que los resultados de conversión van de 61,4 hasta 91,9%.

Las técnicas de índice de refracción (nD), infrarrojo (IR) y cromatografía de gases (CG) usadas en la caracterización de los crudos de reacción confirmaron la conversión del aceite refinado de palma (ARP) a biodiesel (B100) en las muestras

denominadas como FNa-16KOHP, FNa-16KOHG y FNa-24KOHG cuando se usó zeolita básica impregnadas con KOH como catalizador en la reacción de transesterificación, de acuerdo a las condiciones descritas en la Tabla 2.

6.3.2.2 Determinación del contenido de éster. El contenido de éster, C, expresado en porcentaje, se calcula con la siguiente ecuación:

$$C = \left(\frac{\sum A - AEI}{AEI} \right) * \frac{CEI * VEI}{m} * 100\% \quad (4)$$

Dónde:

$\sum A$: Área total de los picos desde el éster metílico C14-C24.

AEI: Área de pico correspondiente al Heptacanoato de metílico.

VEI: Volumen de la disolución del Heptacanoato de metilo (mL).

m: Masa de la muestra (mg).

CEI: Concentración del solución de Heptacanoato de metilo 8,84 mg/mL.

C: Contenido del éster, expresado en fracción de masa en tanto por ciento.

Tabla 17. Porcentaje de metilésteres determinados mediante CG.

| Muestra | m (mg) | VEI (mL) | $\sum A$ | CEI (mg/mL) | AEI | C (%) | Observaciones |
|------------|--------|----------|----------|-------------|-------|-------|----------------|
| B100 | 32,0 | 0,6 | 24,98 | 8,84 | 3,59 | 98,6 | - |
| FNa-16KOHP | 28,0 | 0,5 | 89,95 | 8,84 | 15,45 | 91,9 | - |
| FNa-24KOHP | - | - | - | - | - | ND | No determinada |
| FNa-16KOHG | 27,0 | 0,5 | 49,49 | 8,84 | 8,43 | 79,7 | - |
| FNa-24KOHG | 27,0 | 0,5 | 25,13 | 8,84 | 4,91 | 67,4 | - |

6.3.2.3 Caracterizaciones de las zeolitas impregnadas con KOH después de ser usadas como catalizadores. Las zeolitas impregnadas con KOH usadas como catalizador, fueron evaluadas comparando el catalizador antes y después de ser utilizadas en la reacción de transesterificación mediante las técnicas DRX e IR como se muestra en la Figura 25 (a) y la Figura 25 (b).

Los perfiles de DRX de la Figura 26 (a) son similares antes y después de la reacción. Los difractogramas de la Figura 26 (b) muestran que las fases con PDF 79-1127, 16-605, 47-162, 39-1380, 45-437, 78-190 se mantienen. Lo anterior demuestra que el material zeolítico impregnado con KOH después de ser utilizado, mantiene sus propiedades cristalinas iniciales sin mayores modificaciones.

Los espectros de IR comparados de la Figura 27 muestran bandas similares en las zeolitas antes FauNa-16KOHP, FauNa-24KOHP y después FauNa-16KOHPD, FauNa-24KOHPD. Las vibraciones fuertes se mantienen en la zeolita FauNa-24KOHP pero aumenta para la zeolita FauNa-24KOHPD cercana a los 1000 cm^{-1} . La región del espectro infrarrojo que corresponde a la huella digital de las zeolitas se encuentra en la región entre $400\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$. En esta región, el espectro es similar en las cuatro zeolitas. Se observan vibraciones bajas en los grupos hidroxilo y grupos funcionales, posiblemente se debe a la presencia de compuestos que quedaron adheridos al material. Los espectros IR complementan la información suministrada en los perfiles de DRX de la Figura 25 demostrando la estabilidad cristalina del material después de ser usado como catalizador.

Figura 25. Perfiles comparativos de DRX realizado a la zeolita utilizada como catalizador, los DRX a) corresponden a zeolitas antes de la reacción y las b) corresponden a las zeolitas después de la reacción

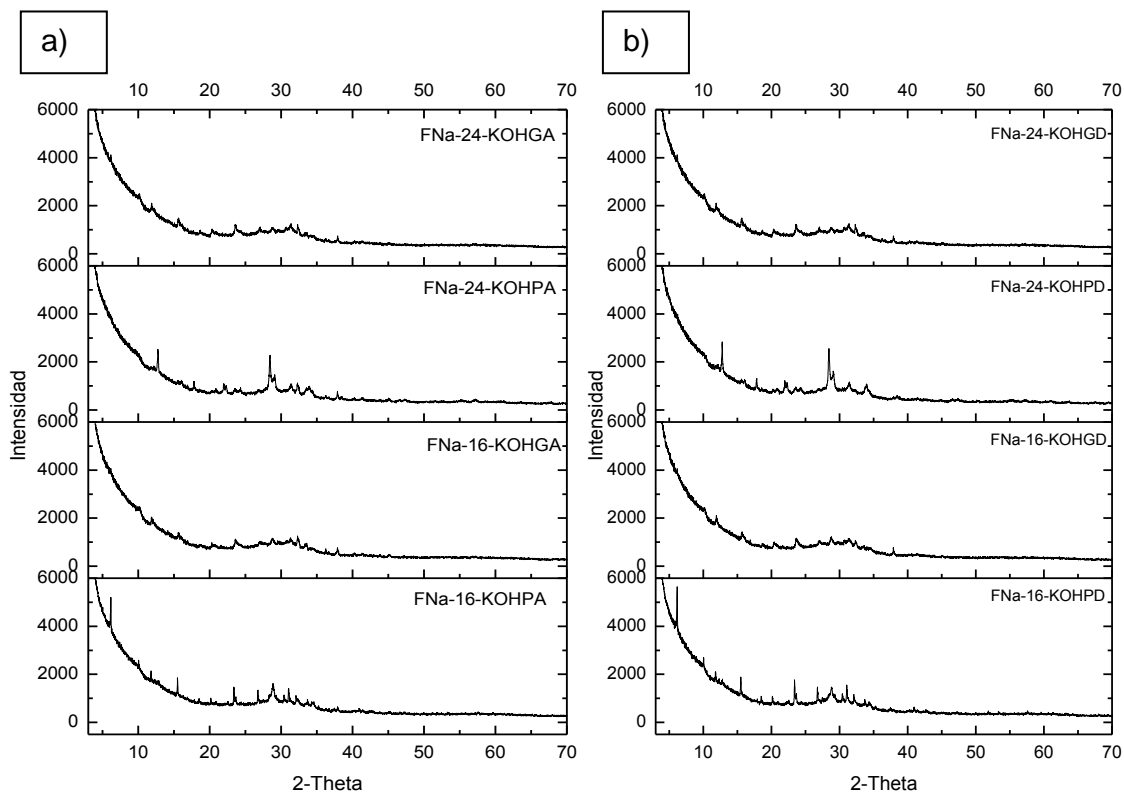
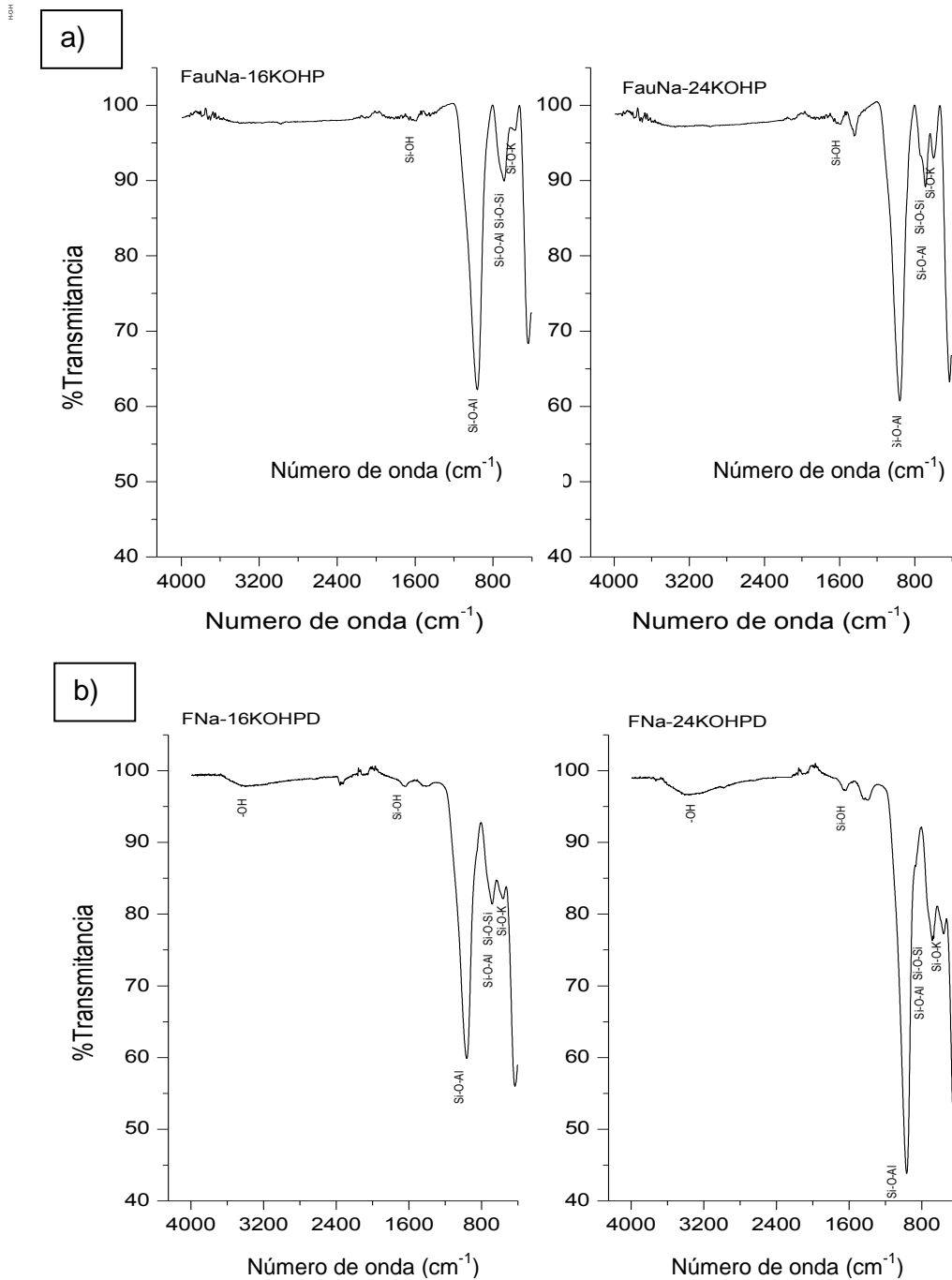


Figura 26. Comparativo de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas impregnadas antes y después de la reacción de transesterificación

| Antes de la reacción | | Después de la reacción | |
|---|------------|---|------------|
| Fórmula | Número PDF | Fórmula | Número PDF |
| $\text{Na}_{17.28} \text{Na}_{30.72} (\text{Al}_{92} \text{Si}_{100} \text{O}_{384})$ $(\text{H}_2\text{O})_{69.06}$ | 79-1127 | $\text{Na}_{17.28} \text{Na}_{30.72} (\text{Al}_{92} \text{Si}_{100} \text{O}_{384})$ $(\text{H}_2\text{O})_{69.06}$ | 79-1127 |
| $\text{K}_{5.7} \text{Al}_{5.7} \text{Si}_{10.3} \text{O}_{32} .8 \text{H}_2 \text{O}$ | 16-605 | $\text{K}_{5.7} \text{Al}_{5.7} \text{Si}_{10.3} \text{O}_{32} .8 \text{H}_2 \text{O}$ | 16-605 |
| $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} .27 \text{H}_2 \text{O}$ | 47-162 | $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} .27 \text{H}_2 \text{O}$ | 47-162 |
| $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} .8 \text{H}_2 \text{O}$ | 39-1380 | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} .8 \text{H}_2 \text{O}$ | 39-1380 |
| $\text{Na}_2 \text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2 \text{O}_3$ | 45-437 | $\text{Na}_2 \text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2 \text{O}_3$ | 45-437 |
| KOH | 78-190 | KOH | 78-190 |

Figura 27. Espectros IR comparativo de la zeolita impregnada; a) antes (FauNa-16KOHP, FauNa-24KOHP) y b) después (FauNa-16KOHPD, FauNa-24KOHPD) de ser utilizada como catalizador en la reacción de transesterificación



7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES

Se sintetizó zeolita Faujasita NaX con relación molar Si/Al de 1,25, mezclando bajo una relación molar Si/Al de 2,4, una solución de aluminato de Sodio de 47245,45mg/L de Al y silicato de Sodio extraído de cenizas de tamo de arroz a 51577,68mg/L de Si (con un 97,925% de eficiencia en la extracción de Silicio desde las cenizas).

La zeolitas tipo Faujasita NaX sintetizada presentó relación molar Si/Al a nivel estructural de 1 a 1,5, con una estabilidad térmica superior a 500°C, buena cristalinidad y morfología homogénea con un tamaño de poro de 8,46nm y área BET superficial de 827,2m²/g, lo cual la postula como buen material para ser empleado como intercambiador ionio, catalizador heterogéneo y/o soporte catalítico.

Las zeolitas Faujasitas NaX sintetizadas que fueron usadas como soportes catalíticos de KOH mostraron porcentajes de conversión de metil ésteres del 67,4 al 98,6%, realizando la reacción a 60°C por 6h, empleando 7% peso del catalizador con respecto al aceite y un relación molar aceite metanol de 15.

Los catalizadores impregnados Faujasita NaX-KOH al ser caracterizados por DRX y ATR-IR permitieron evidenciar su estabilidad estructural después de ser empleados en cada una de las reacciones de transesterificación.

7.2 RECOMENDACIONES

Se deben modificar y evaluar las condiciones de la reacción de transesterificación cuando se usen zeolitas impregnadas con KOH, disminuyendo los tiempos de reacción, porcentajes de catalizador y relaciones de alcohol:aceite de palma, con el fin de aumentar la eficiencia del proceso.

La eficiencia del catalizador debería ser evaluada nuevamente usándolo en varias reacciones de transesterificación hasta conocer su punto máximo de actividad.

8. DIVULGACIÓN

Parte de este trabajo fue divulgada participando en un congreso internacional de química en Cuba en el año 2012.

VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica. La Habana (Cuba), 9-12 de Octubre del 2012 con el trabajo titulado “SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA A PARTIR DE CENIZAS DE TAMO DE ARROZ Y ALUMINIO POST-CONSUMO” en modalidad de presentación oral.

BIBLIOGRAFÍA

APARICIO, A. "Estudio de las propiedades microestructurales y su relación con el intercambio iónico en la zeolita tipo Faujasita NaX obtenida a partir de Aluminio post-consumo y silicato derivado de tamo de arroz y diatomita", Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2013.

ATADASHI, I.; AROUA, M.; ABDUL, A.; SULAIMAN, N. "Refining technologies for the purification of crude biodiesel". *Appl Energ*, 88, 2011, pp. 4239-4251.

AVENDAÑO, Lina. "Síntesis de zeolita LTA a partir de tamo de arroz caracterización y aplicación como suavizante en aguas residuales industriales", Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2011.

BABAJIDE, O.; MUSYOKA, N.; PETRIK, L.; AMEER, F. "Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production". *Catalysis Today*, 2012, 190, pp. 54-60.

BERREZUETA, E.A.; DOMINGUEZ, M.J. Técnicas aplicadas a la caracterización y aprovechamiento de recursos geológicos y mineros. España, Vol. I., 2010, pp. 172.

BHAVORNTHANAYOD, C.; RUNGROJCHIPON, P. "Synthesis of Zeolite A Membrane from Rice Husk Ash". *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2009, 19, pp. 79-83.

BORGES, M.; DÍAZ, L. "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, pp. 2839-2849.

BORUGADDA, V.; GOUD, V. "Biodiesel production from renewable feed stocks: Status and opportunities". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, pp. 4763-4784.

CHEW, T.L.; BHATIA, S. Catalytic process towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. *Bioresour Technol*, 2008, pp. 7911-22.

COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN. "Norma Española: Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metálicos ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de ésteres y de ésteres metálicos de ácido linoleico". AENOR: España, 2003, pp. 1-14.

"Norma Española: Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metálicos ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de los mono-, di y triglicéridos". AENOR: España, 2003, pp. 1-14.

DATABASE OF ZEOLITES STRUCTURE. [Disponible en]: <http://www.iza-structure.org/databases/> [Consultado en]: Octubre 10 de 2013.

DEMIRBAS, A. "Progress and recent trends in biodiesel fuels". Energy Conversion and Management, 2009, 50, pp. 14-34.

ENCINAR, J.; GONZÁLEZ, J.; PARDAL, A.; MARTÍNEZ, G. "Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts". Fuel Processing Technology, 2010, 91, pp. 1530-1536.

ENDALEW, A.; KIROS, Y.; ZANZI, R. "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils". Biomass and Bioenergy, 2011, 35, pp. 3787-3809.

FONDO NACIONAL DE CULTIVADORES DE PALMA DE ACEITE (FEDEPALMA). [Disponible en]: <http://portal.fedepalma.org/> [Consultado en]: Julio 23 de 2014.

FONDO NACIONAL DE CULTIVADORES DE PALMA DE ACEITE (FEDEPALMA). Fondo de estabilización de precios. Acuerdo N° 251. Colombia, 2012, pp. 3.

GARCÍA, M.; RONQUILLO, G. Estados Unidos Petróleo y Geopolítica. "Las estrategias petroleras como un instrumento de reconfiguración geopolítica". México, 2005, pp. 111, 117, 128.

GÓMEZ, J. "Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas". España: Universidad Complutense de Madrid, 2001.

INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. "Transesterification of palm oil over KOH/NaY zeolite in a packed-bed reactor". IJRER, 2011, 1, N° 4, pp. 271-280.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Contribuido por: GINTER, David. Pp. 156. [Disponible en]: <http://www.iza-online.org/> [Consultado en]: Octubre 10 de 2012.

JAIRUROB, P.; PHALAKORNKULE, C.; NA-UDOM, A.; PETIRAKSAKUL, A. "Reactive extraction of after-stripping sterilized palm fruit to biodiesel". Fuel, 2013, 107, pp. 282-289.

JANAUN, J.; ELLIS, N. "Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14, pp. 1312-1320.

JUN, H.; KIM, J.; AHMED, F.; YEO, Y. "Life-cycle greenhouse gas emissions and energy balances of a biodiesel production from palm fatty acid distillate (PFAD)". *Applied Energy*, 2013, 111, pp. 479-488.

JURADO, M.; MERCADO, I. "Eliminación de Aluminio de una zeolita tras su síntesis". *Tecnologías de sólidos 2008*, 457, 108-111. Reference to: ZHANG, W., et al., "Bronsted and Lewis Acid Sites in Dealuminated ZSM -5 and Zeolites Characterized by NH₃-ST PD, FT -IR , and MAS NMR spectroscopy", *J. Phys. Chem-US*, 2008, pp. 4122-4129.

LOBO, F., Raúl "In Zeolites: Chapter 3: Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites"; Marcel Dekker: United States of America, Vol. Ilustrada, 2003.

MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A.; GIUFFRE, A. "Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid–base catalyst". *Applied Catalysis A: General*, 2010, 378, pp. 160-168.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCÍA, H. "Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99, pp. 1-26.

NIBOU, D.; AMOKRANE, S.; MEKATEL, H.; LEBAILI, N. "Elaboration and Characterization of Solid Materials of Types Zeolite NaA and Faujasite NaY Exchanged by Zinc Metallic ions Zn²⁺". *Physics Procedia*, 2009, 2, pp. 1433-1440.
NORMA ASTM D 1218. Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids, 2007.

OMAHÑA, A.; ROZO M. "Aprovechamiento de las cenizas volantes obtenidas de la combustión del carbón para la síntesis de zeolitas tipo Faujasita". *Floridablanca: Universidad Santo Tomas*, 2012.

ONG, H.; MAHLIA, T.; MASJUKI, H.; NORHASYIMA, R. "Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, pp. 3501-3515.

PAIRA, P.; DUTTA, P. "In Zeolites: A Primer; Handbook of Zeolite Science and Technology". Marcel Dekker: United States of America, Vol. Ilustrada, 2003, pp. 1-19.

PARRA, L. "Síntesis de zeolita tipo LTA a partir de diatomita. Caracterización y aplicación en la remediación de efluentes industriales". Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2011.

PEREGO, C.; BOSETTI, A. "Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials". Microporous and Mesoporous Materials, 2011, pp. 144, 28-39.

PETUSHKOV, A. "Synthesis and characterization of nanocrystalline and mesoporous zeolites", The University of Iowa, Iowa City, The United States of America, 2011.

QUIÑONES, J. "Síntesis de hidróxidos dobles laminares del tipo $[Ni_{1-x}^{+3}Ni_x^{+3}(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ como catalizadores para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma refinado". Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2013.

SANDOVAL, M. "Estudio de los procesos de zeolitización del Clinker natural del Cerrejón Guajira". Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.

SHERRY H. Ion Exchange. 2003. "In Zeolites: Chapter 21: Ion Exchange"; Marcel Dekker: United States of America, 2003, Vol. Ilustrada, pp 56.

SINGH, R.; DUTTA, P. "In Zeolites: Chapter 2: MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis"; Marcel Dekker: United States of America, Vol. Ilustrada, 2003, pp 1-39.

SINGH. A.; SARMA, A. "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15, pp. 4378-4399.

VALDIVIESO, I. "Síntesis de zeolita LTA a partir de clinker natural de el cerrejón (La Guajira – Colombia) y Aluminio post consumo". Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2013.

VALVERDE, A.; SARRIA, B.; MONTEAGUDO, J. "Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz". Scientia et Technica. Año XIII 2007, 37, pp. 255-260.

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. "Soybean oil methyl ésters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst". Bioresource Technology, 2007, 98, pp. 936-939.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S.; SIMON, K. "Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis". Top Catal, 2010, 53, pp. 721-736.