

**EVALUACIÓN DE ALÚMINAS SULFATADAS SINTETIZADAS VÍA SOL-GEL
EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO AL 79%
CON ETANOL**

**MILENA ÁLVAREZ SOTO Código. 2012090
MARLON JHOFREY ORTIZ ASCANIO Código. 2012085**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

**EVALUACIÓN DE ALÚMINAS SULFATADAS SINTETIZADAS VÍA SOL-GEL
EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO AL 79%
CON ETANOL**

**MILENA ÁLVAREZ SOTO Código. 2012090
MARLON JHOFREY ORTIZ ASCANIO Código. 2012085**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Químico**

**Directora. MARTHA EUGENIA NIÑO
Química, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

A Dios por la vida, por la familia que me ha regalado y por fortalecerme a lo largo del camino. A mis padres por su amor, confianza, paciencia y compañía. A Tavo por acompañarme en este proceso, por animarme y sobretodo por brindarme su amor. A mi sobrina por su alegría. A mis hermanos por su compañía.

Milena

A mi Madre por su apoyo, por que me brindó todo su amor, me enseñó el significado de la vida y por haber sido la mejor mamá,

A mi Padre por haberme dado el ser,

A mis Hermanas quienes son el motivo para vivir, mi apoyo y mi alegría,

A mi tío Neftalí por su respaldo y ejemplo,

A mi sobrina María Paula por ser la luz de la casa,

A mi abuela Faride por estar siempre a mi lado y por sus consejos, A mi abuelo Donaldó por que desde el cielo junto con mis padres, me guían por el sendero de la vida y me fortalecen,

A mi Familia por quererme y acompañarme en cada momento,

A DIOS por estar siempre conmigo y por haberme dado la oportunidad de conocer todos estos seres maravillosos.

Marlon

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Martha Eugenia Niño, directora de nuestro proyecto, por permitirnos culminar esta etapa de nuestra formación profesional en su grupo de investigación, brindándonos todos sus conocimientos y apoyándonos en cada momento.

Al Dr. Ricardo Gómez por suministrarnos los catalizadores a evaluar, por su confianza y por brindarnos todos sus conocimientos.

Al laboratorio del Centro de Investigación en catálisis (CICAT), por permitirnos desarrollar este proyecto en sus instalaciones.

A David Pérez por su colaboración en la etapa final de nuestra investigación.

A los profesores Claude Ewert y Ángela Montaña por su importante colaboración y asesoría en la presentación de nuestro proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander, nuestra querida institución, por entregarnos conocimientos, experiencias y sabiduría.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1 ÁCIDOS GRASOS	18
1.2 TRANSFORMACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS	20
1.2.1 Reacción de transesterificación	21
1.3 LA ALÚMINA	22
1.3.1 Generalidades	22
1.3.2 La alúmina como catalizador y soporte catalítico	22
1.3.3 Deshidratación térmica de la alúmina	22
1.4 SÓLIDOS SUPERÁCIDOS	24
1.4.1 Acidez de Hammett (Ho)	26
1.4.2 Adsorción de piridina	27
1.4.3 Descomposición del 2-propanol	27
1.5 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	28
1.7 ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS	30
1.7.1 Biodiesel	30
1.7.2 Surfactantes	32
1.8 ANTECEDENTES	32
2. METODOLOGÍA	36
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	36
2.1.1 Reactivos	36
2.1.2 Equipos	36
2.2 ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON METANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO	37

2.3	ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON ETANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO	37
2.4	REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN	38
2.4.1	Reacciones Preliminares	38
2.4.2	Reacciones Finales	39
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1	PROPIEDADES DE LA γ -ALÚMINA Y ALÚMINAS SULFATADAS UTILIZADAS EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	40
3.2	ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON METANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO	43
3.3	ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDO GRASOS CON ETANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO	46
3.4	REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN	48
3.4.1	Reacciones Preliminares	48
3.4.1.1	Influencia de la temperatura	50
3.4.1.2	Influencia de la cantidad de catalizador	51
3.4.1.3	Influencia de la relación molar de los sustratos	52
3.4.2	Reacciones finales	53
	CONCLUSIONES	60
	RECOMENDACIONES	61
	BIBLIOGRAFIA	62
	ANEXOS	70

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química de algunos aceites	18
Tabla 2. Ácidos grasos	19
Tabla 3. Composición química del aceite de palma proveniente de diferentes variedades	20
Tabla 4. Reactivos empleados	36
Tabla 5. Condiciones de las reacciones preliminares	38
Tabla 6. Características de las alúminas sintetizadas	41
Tabla 7. Deshidratación del isopropanol	42
Tabla 8. Tiempos de retención de los ácidos grasos en la mezcla a esterificar	45
Tabla 9. Tiempos de retención de los etil ésteres	47
Tabla 10. Actividad catalítica de la γ – alúmina comercial en diferentes sistemas	49

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacción general de transesterificación	21
Figura 2. Formación de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en el tratamiento térmico de la alúmina	23
Figura 3. Centros ácidos de Lewis o de Brønsted en la alúmina sulfatada	25
Figura 4. Iones sulfatos unidos por dos oxígenos a la superficie de la alúmina	26
Figura 5. Iones sulfatos unidos por dos oxígenos a la superficie de la alúmina	26
Figura 6. Reacción de esterificación	28
Figura 7. Mecanismo de la acción de sitios de ácidos de Lewis en la reacción de esterificación	29
Figura 8. Aplicaciones y reacciones de los ésteres grasos	30
Figura 9. Perfil de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados	42
Figura 10. Perfil cromatográfico de los ácidos grasos presente en la mezcla	44
Figura 11. Perfil cromatográfico de los metil ésteres de ácidos grasos presentes en la mezcla	44
Figura 12. Porcentajes de los ácidos grasos presente en la mezcla a esterificar	45
Figura 13. Perfil cromatográfico de los etil ésteres de ácidos grasos	47
Figura 14. Comparación del comportamiento de los sistemas 6 y 7	50
Figura 15. Influencia de la temperatura de reacción	51
Figura 16. Influencia de la cantidad de catalizador γ -Al ₂ O ₃ comercial	52
Figura 17. Influencia de la relación molar de los sustratos	53
Figura 18. Actividad catalítica de las alúminas sulfatadas y de la	54

γ – alúmina sintetizada en la conversión del ácido oleico comparada con el blanco.

Figura 19.	Espectro de masas del etil éster del ácido oleico	56
Figura 20.	Formación del carbocatión 264	57
Figura 21.	Formación del carbocatión 265	57
Figura 22.	Formación del carbocatión 222 y 88	57
Figura 23.	Formación del carbocatión 180	58
Figura 24.	Comparación de la actividad catalítica de $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fresco y usado	59
Figura 25.	Comparación de la actividad catalítica de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ fresco y usado.	59
Figura 26.	Comparación de la actividad catalítica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fresco y usado.	60

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Espectro infrarrojo del catalizador fresco $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	72
Anexo B. Espectro infrarrojo del catalizador usado $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	72
Anexo C. Espectro infrarrojo del catalizador fresco $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	73
Anexo D. Espectro infrarrojo del catalizador usado $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	73
Anexo E. Espectro infrarrojo del catalizador fresco $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$	74
Anexo F. Espectro infrarrojo del catalizador usado $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$	74

ABREVIATURAS

A5	γ -alúmina sintetizada
AS2	alúmina sulfatada con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
AS10	alúmina sulfatada con H_2SO_4
AS9	alúmina sulfatada con NiSO_4
DRX	Difracción de Rayos X
C16	Ácido palmítico
C16:1	Ácido palmitoleico
C18	Ácido esteárico
C18:1	Ácido oleico
C18:2	Ácido linoleico
ETE's	Ésteres etílicos
FFA's	<i>Free Fatty Acids</i> (Ácidos grasos libres)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionización en llama)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
H _o	Acidez de Hammett
L ⁺	Sitio ácido de Lewis
rpm	Revoluciones por minuto
DIPE	Isopropil éter

RESUMEN

TÍTULO

EVALUACIÓN DE ALÚMINAS SULFATADAS SINTETIZADAS VÍA SOL-GEL EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO[†].

AUTORES

Álvarez Soto, Milena. Ortiz Ascanio, Marlon Jhofrey^{††}.

PALABRAS CLAVES

Esterificación, alúminas, ácido oleico, ésteres alquílicos.

DESCRIPCIÓN

La esterificación es un proceso que permite convertir los ácidos grasos de aceites vegetales a ésteres alquílicos. La reacción de esterificación requiere un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la obtención del éster. Los ésteres son utilizados en la fabricación de aditivos alimenticios, surfactantes, emulsificantes y biocombustibles.

En este trabajo se llevó a cabo la reacción de esterificación del ácido oleico al 79% con etanol, utilizando catalizadores sólidos. En la primera fase del desarrollo experimental, se determinaron las posibles condiciones de reacción en las cuales las alúminas sintetizadas a evaluar exhibieran actividad catalítica. Para esto, la mezcla de ácidos grasos fue esterificada con γ -alúmina comercial, variando parámetros de temperatura, relación molar (ácido:alcohol) y cantidad de catalizador.

Después la actividad catalítica de la γ -alúmina sintetizada y las alúminas sulfatadas fue evaluada en la esterificación del ácido oleico al 79% a 86°C, usando una relación molar 1:10 y 3% de catalizador. Finalmente, se estudió la vida útil de la γ -alúmina y alúminas sulfatadas.

En el estudio se observó que la temperatura, relación molar y cantidad de catalizador empleados afectan considerablemente la conversión del ácido.

Las alúminas sulfatadas mostraron mayor actividad catalítica en la reacción de esterificación en comparación con la γ -alúmina.

[†] Trabajo de grado.

^{††} Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Martha Eugenia Niño.

SUMMARY

TITLE

EVALUATION OF THE SULFATED ALUMINAS SYNTHESIZED VIA SOL-GEL IN THE ESTERIFICATION REACTION OF THE OLEIC ACID[†].

AUTHORS

Álvarez Soto, Milena. Ortiz Ascanio, Marlon Jhofrey^{††}.

KEY WORDS

Esterification, aluminas, oleic acid, alkyl esters.

DESCRIPTION

The esterification is a process used in the vegetal oil modification to obtain alkyl esters of greasy acids. Esterification reactions an excess of alcohol is necessary to drive the equilibrium towards ester formation. The esters are widespread application in the production of food additives, surfactants, emulsifiers and biofuels.

In this work the reaction of esterification of oleic acid with ethanol was carried out using solid catalyst. First stage of the experimental development was the determination the possible reaction conditions in which the synthesized aluminas being evaluated showed catalytic activity. For this the mixture of fatty acid was initially esterified with commercial γ -alumina, varying parameters such as temperature, molar ratios, (oil:alcohol) and quantity catalyst.

Later, the catalytic activity of the synthesized γ -alumina and sulfated aluminas were evaluated in the esterification of the acid oleic (79%) at 86°C by using an acid:alcohol molar ratio 1:10 and a 3% of catalyst. Finally, it was evaluated the stability of γ -alumina and sulfated aluminas.

The present study showed that temperature, molar ratio (acid-alcohol) and quantity catalyst used during the esterification reaction have substantial effect on conversion of oleic acid.

Besides, sulfated aluminas showed increased catalytic activity during the esterification reaction when compared with γ -alumina.

[†] Trabajo de grado.

^{††} Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Martha Eugenia Niño.

INTRODUCCIÓN

La preocupación del hombre por la conservación del medio ambiente lo ha llevado a la búsqueda de nuevas alternativas que contribuyan a la solución de los problemas ambientales, aumentando así la utilización de recursos naturales renovables en la producción de energía y como materia prima en las industrias químicas.

Los científicos han creado la química verde para contribuir con la preservación del medio ambiente. A través de esta rama de la química se transforman materias primas naturales en productos químicos útiles, reduciendo o eliminando el uso y la generación de sustancias peligrosas [Anastas y col., 2000].

Los aceites naturales son una fuente importante de materias primas para la fabricación de productos oleoquímicos. En la actualidad, un gran porcentaje de la producción mundial anual de grasas y aceites se utiliza para este propósito [Mol., 2002]. En el año 2006, en Colombia había aproximadamente 303 mil hectáreas de palma africana cultivadas. Por lo tanto, nuestro país puede afianzarse como productor de diversos oleoquímicos, lo cual jugaría un papel muy importante en su desarrollo socio-económico.

Los ácidos grasos sufren diversas transformaciones. Algunos de estos cambios se dan por medio de reacciones de esterificación y transesterificación, y producen ésteres alquílicos que se emplean como aditivos alimenticios, surfactantes, emulsificantes, agentes aromatizantes y biocombustibles, o como compuesto de partida para sintetizar productos que posean estas características, tales como alcoholes grasos y ésteres α -sulfonados.

En la actualidad, a nivel industrial, las reacciones de esterificación de ácidos grasos ocurren en presencia de catalizadores homogéneos ácidos como ácido sulfúrico o ácido p-toluensulfónico. Sin embargo, el uso de estos catalizadores implican problemas ambientales [Takagaki y col., 2006].

Así mismo, en la reacción de transesterificación de aceites vegetales generalmente se emplea la catálisis homogénea, utilizando catalizadores básicos como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y el metóxido de sodio. Dichos catalizadores tienen la desventaja de experimentar la saponificación con los ácidos grasos libres (FFA) presentes en los aceites [Jackson y col., 2006; Arzamendi y col., 2006; Tanabe y col., 1999].

Los catalizadores sólidos ácidos pueden ser buenos sustitos de los catalizadores líquidos ácidos y básicos, siendo reutilizables, fáciles de separar y además, no afectan al medio ambiente. Por ende, diversas investigaciones han estudiado el comportamiento catalítico de diferentes sólidos ácidos en reacciones de esterificación y transesterificación [Garcia y col.; Sreeprasanth y col., 2006; Takagaki y col., 2006; Mbaraka y col., 2003; Kulkarni y col., 2006].

Este trabajo se desarrolló en el Centro de Investigación en Catálisis (CICAT). El objetivo principal de este estudio fue evaluar la actividad catalítica de la γ -alúmina y de las alúminas sulfatadas, en la reacción de esterificación del ácido oleico al 79,0% con etanol. Este ácido graso fue escogido por encontrarse en gran proporción en el aceite de palma, cuya producción ha aumentado en el país. Como alcohol, se escogió el etanol absoluto por su baja toxicidad y por obtenerse de fuentes naturales renovables.

Los catalizadores evaluados fueron sintetizados y caracterizados en el laboratorio de catálisis de la Universidad Autónoma de México (UNAM), por el grupo del profesor Ricardo Gómez.

El estudio se realizó en tres etapas, primero se caracterizó por cromatografía de gases la mezcla de ácidos grasos a esterificar. Segundo, se realizaron reacciones previas de esterificación del ácido oleico al 79,0% con etanol, utilizando como catalizador γ -alúmina comercial. Estas reacciones se hicieron con el fin de optimizar factores como temperatura, relación molar (ácido:alcohol) y cantidad de catalizador. Finalmente se llevó a cabo la evaluación de las alúminas sintetizadas en la esterificación del ácido oleico al 79,0%.

Las reacciones que mostraron mayor conversión del ácido oleico fueron las catalizadas con alúminas sulfatadas. La alta actividad catalítica de estas alúminas en comparación con la gamma alúmina se debe al incremento de la acidez por adición de iones sulfatos.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ÁCIDOS GRASOS

Los componentes principales de los aceites y grasas son los ácidos grasos. Se conocen más de 1000, pero solo una veintena se encuentra en cantidades significativas en aceites y grasas de importancia comercial. La tabla 1 muestra el porcentaje de ácidos grasos en algunos aceites [Scrimgeour., 2005; Hanna y col., 1999].

Tabla 1. Composición química de algunos aceites

Aceite vegetal	Composición de ácido graso						
	Palmítico	Estearico	Arquídico	Behenico	Oleico	Linoleico	Linolénico
	16:0	18:0	20:0	22:0	18:1	18:2	18:3
Maíz	11,67	1,85	0,24	0,00	25,16	60,60	0,48
Maní	11,38	2,39	1,32	1,32	48,28	31,95	6,85
Soya	11,75	3,15	0,00	0,00	23,26	55,53	6,31
Girasol	6,08	3,26	0,00	0,00	19,93	73,73	0,00

Fuente: Ma y col., 1999. Biodiesel production: a review.

Los ácidos grasos varían en la longitud de su cadena de carbono y en el número de enlaces dobles. La mayoría de los ácidos grasos naturales posee de 4 a 22 átomos de carbono pero, los más comunes tienen 16 y 18 átomos de carbono, como se ve en la tabla 2 [Scrimgeour., 2005; Hanna y col., 1999; Barnwal y col., 2005].

Tabla 2. Ácidos grasos

Nombre común del ácido graso	Nombre químico del ácido graso	Número de carbonos y posición dobles enlaces	Fórmula
Láurico	Dodecanoico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanoico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitico	Hexadecanoico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Estearico	Octadecanoico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arquídico	Eicosanoico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behénico	Docosanoico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Oleico	cis-9-Octadecenoico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	cis-9,cis-12-Octadecadienoico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolénico	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienoico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$

En la actualidad la mayor fuente de ácidos grasos en Colombia es el aceite de palma. El Consejo Nacional de Política Económica y Social de Colombia en el año 2007 hizo referencia al cultivo de palma: “El cultivo de palma ha tenido un gran crecimiento en el país, logrando abastecer la mayor parte del mercado nacional como materia prima para la fabricación de aceites y grasas comestibles, y manteniendo una presencia importante dentro de los rubros de exportación”. La tabla 3 describe las diversas composiciones químicas del aceite de palma producido en Colombia, según la variedad.

La palma de aceite se siembra en 42 países, nuestro país se ubica como el primer productor de América y como el quinto productor mundial después de Malasia, Indonesia, Nigeria y Tailandia. No obstante, su producción es mínima comparada con los de los países asiáticos, si se tiene en cuenta que tan solo alcanza el 2% de la producción mundial. Aún así, Colombia ha ganado participación en el mercado internacional, lo que se ve reflejado en un aumento de las exportaciones de aceite de palma pasando de 112 mil toneladas a 243 mil, en el periodo

comprendido entre los años 2002 y 2006 [Consejo Nacional de Política Económica y Social, 2007].

Tabla 3. Composición química del aceite de palma proveniente de diferentes variedades

Ácido graso	Elaeis Guineensis	Elaeis Oleífera	Elaeis Guineensis X Elaeis Oleífera
	Promedio	Promedio	Promedio
Oleico	42,50	47,50	53,70
Palmítico	39,96	27,10	28,20
Linoleico	10,30	14,10	12,30
Esteárico	4,960	2,000	3,500
Mirístico	0,780	0,500	0,600
Linolénico	0,110	0,600	0,200

Fuente: Centro de investigaciones en palma de aceite (CENIPALMA). Valor nutricional del aceite de palma. En línea: <www.cenipalma.org/aceysal.htm#v>

Durante los años 1996 – 2006 el cultivo de palma de aceite en Colombia ha aumentado en un 123%, al pasar de 134 mil a 303 mil hectáreas cultivadas. De las 303 mil hectáreas sembradas en el año 2006, sólo el 56% se encontraba en etapa productiva [Consejo Nacional de Política Económica y Social, 2007].

1.2 TRANSFORMACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS

Los ácidos grasos son transformados químicamente para modificar sus propiedades y hacerlos funcionales en diferentes áreas. La industria oleoquímica utiliza como materia prima aceites y ácidos grasos, a los cuales les da un valor agregado, produciendo sustancias como ésteres, alcoholes, entre otras, que se emplean en la elaboración de jabones, shampoo, detergentes, cosméticos, etc.

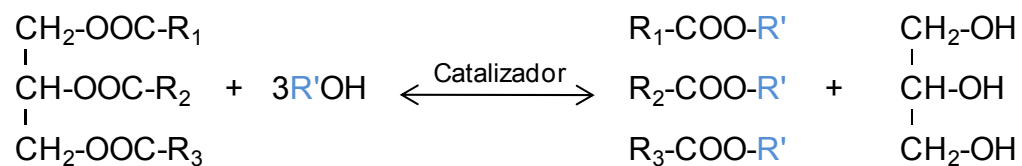
Entre las reacciones más utilizadas, a nivel industrial, para la modificación de aceites y ácidos grasos encontramos la transesterificación y la esterificación que producen ésteres alquílicos y la hidrogenación cuya producción final es el respectivo alcohol graso [Castellano y col., 2004; Cenipalma].

1.2.1 Reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación es conocida como alcoholísis, al igual que la esterificación. En la reacción de transesterificación de diferentes tipos de aceites, los triglicéridos reaccionan con un alcohol de manera reversible, para producir ésteres alquílicos y glicerina. Los alcoholes generalmente empleados son metanol y etanol. El proceso total de la transesterificación consta de tres pasos consecutivos que son reacciones reversibles. En el primer paso el triglicérido es convertido en diglicérido, en la segunda etapa el diglicérido es convertido en monoglicérido y por último este se convierte en glicerina, en todas estas reacciones se obtienen ésteres alquílicos [Karmee y col., 2005; Barnwal y col., 2005; Vicente y col., 2007; Srivastava y col., 2000]

La reacción química total del proceso de transesterificación se muestra en la figura 1. R_1 , R_2 y R_3 representan cadenas de hidrocarburos, las cuales pueden ser iguales o diferentes y R' la cadena hidrocarbonada del alcohol.

Figura 1. Reacción general de transesterificación



La relación estequiométrica alcohol y aceite en la reacción de transesterificación es 3:1. Sin embargo, se utiliza un exceso de alcohol para que el equilibrio de la reacción este desplazado hacia el producto. Para hacer posible la reacción se

utiliza un catalizador ya sea una base, un ácido ó una enzima [Barnwal y col., 2005; Marchetti y col., 2007a].

1.3 LA ALÚMINA

1.3.1 Generalidades

La alúmina es producida en grandes cantidades para ser utilizada como adsorbente, cerámica, catalizador, soporte catalítico, abrasivo y refractario. La alúmina posee alta estabilidad física y química, además, tiene una alta área superficial y se puede preparar fácilmente, lo que la hace atractiva en catálisis [Yang y col., 1997; Rinaldi y col., 2004]

1.3.2 La alúmina como catalizador y soporte catalítico

La alúmina es muy utilizada como soporte catalítico, permitiendo la dispersión de varios tipos de fases activas tales como sulfuros de metales de transición en catalizadores de hidrotratamiento y aleaciones metálicas en catálisis de reformación. Las alúminas catalizan diversas reacciones como la deshidratación del etanol, el proceso de Claus y una variedad de reacciones orgánicas para la obtención de productos químicos finos [Rinaldi y col., 2006].

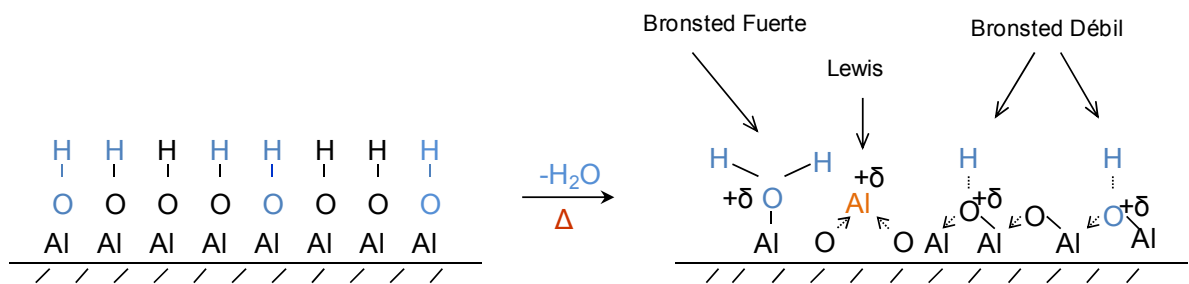
La alúmina, como catalizador, posee áreas superficiales grandes, altamente porosas, que están disponibles para los sustratos [Kabalkd y col., 1997].

1.3.3 Deshidratación térmica de la alúmina

La alúmina para su uso catalítico es sintetizada por deshidratación térmica del hidróxido de aluminio u oxi-hidróxido, en un rango de temperaturas de 200 a 1200°C. El tratamiento térmico causa una pérdida de agua a través de una desorción física del agua ligada o condensada a los grupos hidroxilos, dejando expuesto el ion Al^{3+} , que debido a su deficiencia electrónica se comporta como un

sitio ácido de Lewis. Sin embargo, algunos grupos hidroxilos permanecen en la superficie durante el tratamiento térmico del hidróxido de aluminio o del oxihidróxido y actúan como protones donadores, sitios ácidos de Brønsted (Figura 2) [Rinaldi y col., 2005].

Figura 2. Formación de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en el tratamiento térmico de la alúmina



En el tratamiento térmico no solo la superficie del hidróxido de aluminio u oxihidróxido experimenta un cambio progresivo. La estructura es también transformada durante el calentamiento en el rango 200 – 1200°C, obteniéndose diferentes alúminas de transición. Calentando a 600°C el hidróxido de aluminio u oxihidróxido se obtiene la serie γ -Al₂O₃ con γ -Al₂O₃·(H₂O)_n, donde $n < 0,6$. En el tratamiento térmico que comprende el rango de 800 – 1200°C se produce la serie δ -Al₂O₃, que contiene pocos grupos hidroxilos sobre la superficie ($n \sim 0$), esta serie es más cristalina que la serie γ -Al₂O₃. El punto final en la transición de la fase ocurre calentando a 1200°C para producir el corindón, α -Al₂O₃, una de las sustancias más dura y estable de la alúmina [Wang y col., 1999].

Entre todas las estructuras polimorfas de la alúmina la γ -Al₂O₃ es la más utilizada como catalizador debido a su alta área superficial, estabilidad mecánica y a su distribución del tamaño de poro con una gran parte mesoporosa [Uguina y col., 2006].

1.4 SÓLIDOS SUPERÁCIDOS:

Un sólido superácido posee una fuerza ácida mayor al 100% de la acidez del H_2SO_4 ($H_0 = -12$) [Yang y col., 1997]. Desde los años 1960 los superácidos se han desarrollado y utilizado en diferentes síntesis orgánicas. Más tarde, en los años 1980 se comenzó a estudiar la síntesis de catalizadores sólidos superácidos con una fuerza superior a $H_0 \leq -16,04$, debida a una fuerte coordinación de grupos sulfatos a la superficie de óxidos de Fe, Ti, Zr, Hf, Sn, Si, y Al. Los sólidos superácidos han sido empleados satisfactoriamente en sistemas heterogéneos, donde las reacciones son catalizadas por fuertes ácidos líquidos [Arata, 1996].

En la actualidad, el desarrollo de los catalizadores sólidos ácidos y superácidos se deriva de las consideraciones ambientales, asociadas a mejorar procesos industriales como la isomerización [Yang y col., 1997a; Marczewski y col., 2004], alquilación [Arata 1996], descomposición del 2-propanol [Mekhemer y col., 2005; Ortiz-Islas y col., 2005], eterificación [Furuta y col., 2004] y esterificación [Tanabe col., 1999]. Estas reacciones, por lo general, se llevan a cabo utilizando catalizadores ácidos como ácido sulfúrico [Ramadhas y col., 2005] y ácido p – toluensulfónico [Vieville y col., 1993]. No obstante, dichos catalizadores son corrosivos, lo que hace indispensable el uso de costosos materiales resistentes a la corrosión o la aplicación de un tratamiento anticorrosivo.

Los catalizadores ácidos líquidos son difíciles de separar de la mezcla de reacción y de reutilizar. Estos catalizadores generan problemas ambientales significativos debido a la disposición de los residuos ácidos [Kulkarni y col., 2006].

Los sólidos ácidos que contienen grupos sulfatos han sido propuestos como alternativa para resolver los problemas arriba expuestos. Algunos ejemplos de sólidos superácidos sulfatados son los óxidos de metales que contienen iones

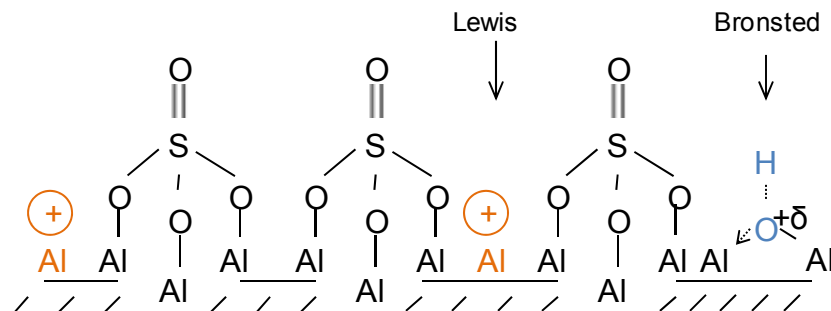
sulfatos ($\text{SO}_4^{-2}/\text{MO}_x$). Algunos de estos son: zirconia sulfatada, alúmina sulfatada, titania sulfatada, entre otros.

La fuerza ácida de los óxidos metálicos sulfatados depende del método utilizado para introducir los iones sulfatos, el cual puede ser in-situ o por impregnación. De los óxidos metálicos sulfatados la zirconia presenta la mayor acidez con $H_0 \leq -16,0$ [Yang y col., 1997a]. Guzmán y col., 2003 reportan para la alúmina sulfatada una acidez igual a $H_0 \leq -14,5$.

Marczewski y col., 2004 sintetizaron la alúmina sulfatada por impregnación de la alúmina con una solución de H_2SO_4 . Estos autores observaron la formación de grupos sulfatos en la superficie y la ausencia de fase cristalina formada por los iones. La presencia de iones sulfatos está enlazada con la formación de centros ácidos tipo Brønsted y Lewis.

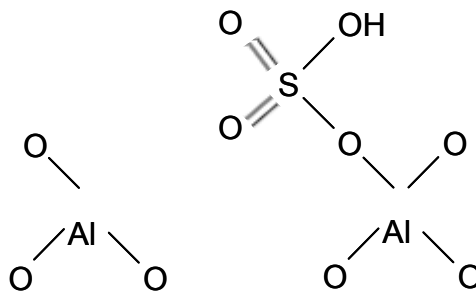
La estructura de la alúmina sulfatada, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{-2}$, que se presenta en la figura 3 es propuesta por Marczewski y col., 2004. En ella los sitios ácidos de Lewis están constituidos por iones Al^{3+} y los sitios ácidos de Brønsted conformados por los grupos hidroxilos.

Figura 3. Centros ácidos de Lewis o de Brønsted.



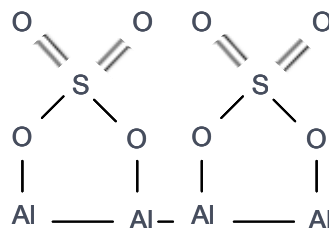
Guzmán y col., 2003 proponen que los grupos sulfatos están unidos a la superficie de la alúmina por un oxígeno, como lo muestra la figura 4. Cuando el área superficial de la alúmina esta constituida de esta forma, en el infrarrojo se observan las bandas correspondientes a la vibración del doble enlace azufre – oxígeno y la vibración de enlace azufre – hidroxilo.

Figura 4. Iones sulfatos unidos por un oxígeno a la superficie de la alúmina



En tanto, otro autores proponen que los grupos sulfatos se unen a la superficie de los óxidos por dos oxígenos [Babou y col., 1995]. En este caso la superficie de la alúmina sulfatada sería la que se muestra en la figura 5.

Figura 5. Iones sulfatos unidos por dos oxígenos a la superficie de la alúmina



Entre los métodos empleados para determinar la acidez, encontramos:

1.4.1 Acidez de Hammett (*H_o*)

La función ácida de Hammett expresada como *H_o* puede determinar la fuerza ácida total de los sólidos y la cantidad total de sitios ácidos en su superficie. La

fuerza ácida esta definida como la habilidad de la superficie para convertir una base neutra adsorbida en su ácido conjugado. Este método no distingue sitios ácidos de Lewis y de Brønsted [Tanabe y col., 1989; Gillespie y col., 1971].

1.4.2 Adsorción de piridina:

La espectroscopía infrarroja por adsorción de piridina o de amonio en la superficie del sólido permite distinguir y cuantificar los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. La intensidad de las bandas mostradas en los espectros de infrarrojo se relaciona con la cantidad de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. La suma de las diferentes curvas ácidas obtenidas da como resultado la acidez total del sólido.

En la adsorción de piridina los sitios ácidos de Lewis están asociados a las bandas 1450, 1490 y 1610 cm^{-1} , estas se relacionan con la formación de un enlace coordinado entre la piridina y los sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie del sólido. Por otra parte, cuando se observa una banda a 1540 cm^{-1} se asocia con los sitios ácidos de Brønsted. Esta banda se forma por la adsorción del ion piridina en dichos sitios [Tanabe y col., 1989].

1.4.3 Descomposición del 2-propanol

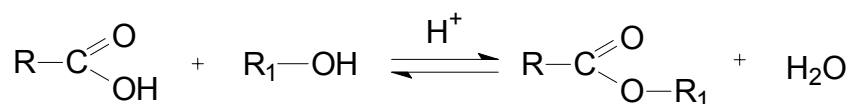
La descomposición del 2-propanol es usada como una reacción de prueba para determinar las propiedades ácido – base de los catalizadores sólidos. La descomposición del 2-propanol ocurre por dos reacciones paralelas: 1) la deshidratación: ocurre en sitios ácidos dando como productos la olefina y el éter, en particular propeno e isopropiléter (DIPE) y 2) la deshidrogenación: ocurre en sitios básicos ó sitios concertados de pares ácido-base, produciendo acetona [Mekhemer y col., 2005; Ortiz-Islas y col., 2005; Wang y col., 1999].

Tanabe y col., 1989 sugieren que la actividad catalítica para la deshidratación del isopropanol a propeno es proporcional a la acidez del catalizador.

1.5 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Las reacciones que convierten los ácidos grasos a ésteres son muy utilizadas, una de ellas es la esterificación (Figura 6). En la reacción de esterificación se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia el éster del ácido graso de partida.

Figura 6. Reacción de esterificación



En la actualidad, las reacciones de esterificación emplean catalizadores homogéneos constituidos por ácidos fuertes de Brønsted como el ácido sulfúrico y el ácido p-toluenosulfónico, los cuales son corrosivos y tienen un impacto negativo en el medio ambiente. Estos catalizadores líquidos ácidos requieren procesos especiales de neutralización, implican una separación costosa e incompleta del catalizador de la mezcla de reacción [Takagaki y col., 2006].

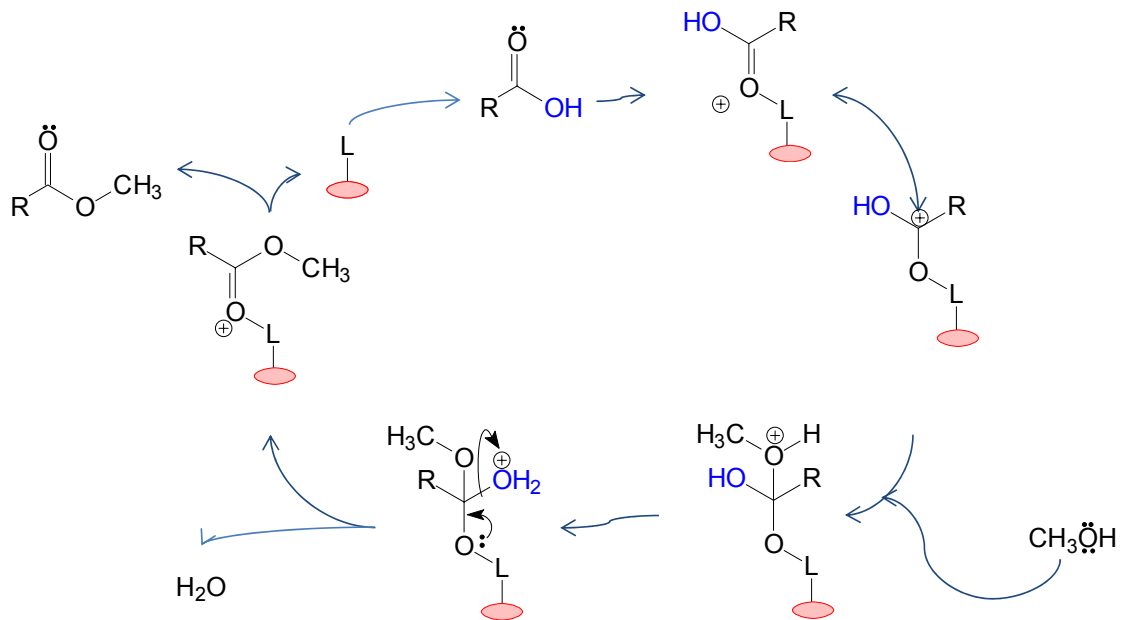
Los catalizadores líquidos pueden ser reemplazados en la reacción de esterificación por catalizadores sólidos ácidos y superácidos. Estos catalizadores disminuyen la contaminación química, el riesgo de enfermedades humanas y el peligro a la vida animal. Los catalizadores sólidos ácidos y superácidos pueden demostrar ser muy eficaces desde del punto de vista de la actividad, selectividad, estabilidad y de la economía en la fabricación de los ésteres.

Para lograr sintetizar catalizadores sólidos ácidos que posean buenas propiedades químicas y físicas se utiliza la técnica sol – gel. Este método posee la ventaja de dar como resultado sólidos de alta pureza con características estructurales, texturales y químicas bien definidas, deseables para el uso en catálisis

heterogénea. Los catalizadores sólidos sintetizados por medio de esta técnica muestran conversiones, selectividad y vida útil alta [Rinaldi y col., 2006a; de Farias y col., 2003].

Kulkarni y col., 2006 proponen el mecanismo que se muestra en la figura 7 para la reacción de esterificación de ácidos grasos libres con metanol utilizando sólidos con sitios ácidos de Lewis. La reacción se inicia por la interacción del oxígeno del grupo carbonilo del ácido graso con el sitio ácido del catalizador (L^+), formándose un carbocatión. El ataque nucleófilo del alcohol al carbocatión produce un intermedio tetraédrico, durante la esterificación el intermedio tetraédrico elimina una molécula de agua para producir una molécula de éster del ácido graso.

Figura 7. Mecanismo de la acción de sitios de ácidos de Lewis en la reacción de esterificación



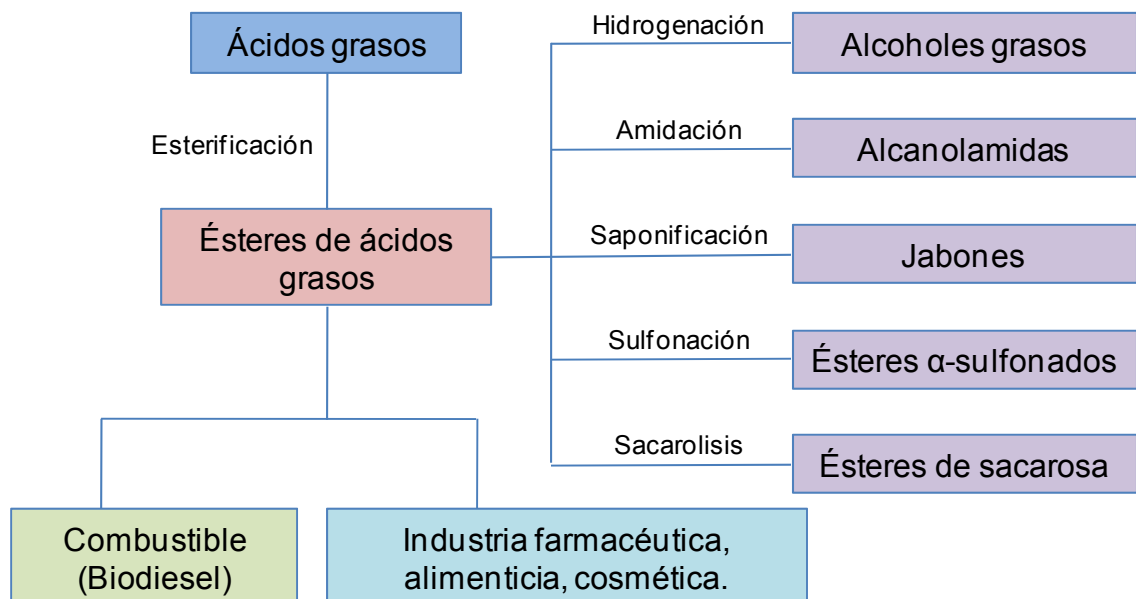
Otros catalizadores prometedores para ser usados en la reacción de esterificación son las enzimas. Estas necesitan condiciones poco drásticas de proceso (presión, temperatura, tiempo). Entre las enzimas que se utilizan en la reacción de

esterificación se destacan las lipasas [Castellanos y col., 2004; Foresti y col., 2005; Gulati y col., 2003; Oliveira y col., 2001; Cortés y col.].

1.6 ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS

Los ésteres de ácidos grasos tienen diversas aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética y oleoquímica. Dichos compuestos se utilizan como aditivos, solventes, aromatizantes, surfactantes, emulsionantes, biodiesel, además, como material de partida para la obtención de productos químicos (Figura 8). Los ésteres alquílicos mas utilizados son los metílicos, etílicos y butílicos [Yadav y col., 1994; Gulati y col., 2003].

Figura 8. Aplicaciones y reacciones de los ésteres grasos



1.6.1 Biodiesel

El biodiesel es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, donde el grupo alquilo típico es metilo ó etilo. Los ésteres alquílicos se obtienen por la

transesterificación de aceites vegetales o grasas animales y por la esterificación de ácidos grasos.

En la actualidad, el biodiesel es producido por la transesterificación de triglicéridos de aceites refinados/comestibles con metanol en presencia de catalizadores básicos homogéneos como hidróxidos de sodio o de potasio, carbonatos o alcóxidos metálicos. El biodiesel puede ser utilizado puro en motores diesel, o bien mezclado en cualquier proporción con la gasolina, teniendo un impacto ambiental positivo respecto al combustible fósil [Serio y col., 2007; Pisarello y col.; Vicente y col., 2007; Srivastava y col., 2000].

Una de las mayores desventajas en la producción de biodiesel es su elevado costo comparado con el de la obtención del diesel de petróleo. Este impacto puede disminuirse si se modifica los procesos de producción. El primer paso para este propósito puede estar representado por la utilización de un catalizador heterogéneo en lugar de los homogéneos. Los catalizadores heterogéneos son fáciles de separar y, pueden dar lugar a cantidades altas de ésteres. Por esta razón, muchos catalizadores heterogéneos sólidos básicos o ácidos han sido recientemente propuestos en la literatura [Serio y col., 2007; Srivastava y col., 1999].

El biodiesel limpio (100% biodiesel) reduce las emisiones de CO₂ en un 75% por encima del diesel de petróleo. Usando una mezcla de 20% de biodiesel se reducen las emisiones de CO₂ en 15%. El CO₂ es uno de los principales gases causantes del efecto invernadero que contribuye al calentamiento global [Ramadhas y col., 2005].

Por estas razones, se han planteado varias campañas en muchos países para introducir y promover el uso de este biocombustible. En la Unión Europea el biodiesel es considerado uno de los componentes más importantes del sector de

los biocombustibles en términos de producción (1.504.000 toneladas en el 2003) [Arzamendi y col., 2006]. En Alemania, según la comisión Europea se produjo un estimado de 715.000 toneladas en el 2003, Francia elaboró 357.000 toneladas e Italia obtuvo 273.000 toneladas [Bozbas y col., 2005].

El biodiesel es aproximadamente 50% más costoso que el diesel de petróleo. Un incremento en los precios de este último y la incertidumbre acerca de la disponibilidad de petróleo en el mercado, hace que se busquen nuevas alternativas de energía y es allí donde se renueva el interés por los combustibles de aceite vegetal para los motores diesel. [Arzamendi y col., 2006; Bozbas y col., 2005; Ma y col., 1999]

1.6.2 Surfactantes

Los surfactantes son sustancias que poseen una actividad o una acción sobre la tensión superficial o interfacial. Es decir, son agentes activos de la superficie que se caracterizan por presentar propiedades tanto hidrofóbicas como hidrofílicas [Fernandez y col., 2004].

Como materia prima para la producción de surfactantes se utilizan ésteres metílicos y etílicos. De estos últimos se obtienen alcoholes grasos, ésteres α -sulfonados, alcanolamidas, aminas grasas, ésteres de sacarosa, alcoholes etoxilados [Castellanos y col., 2004].

1.7 ANTECEDENTES

Las reacciones de esterificación de ácidos grasos libres y de transesterificación de triglicéridos para la obtención de ésteres alquílicos, son dos reacciones fundamentales en la oleoquímica [Jackson y col., 2006]. En varias investigaciones la esterificación de los ácidos grasos libres ha sido estudiada como paso previo

para llevar acabo la transesterificación, aumentando el rendimiento de la reacción [Marchetti y col., 2007; Warabi y col., 2003].

En las reacciones de alcoholólisis se utilizan alcoholes de cadena corta, debido a que los alcoholes con cadenas largas conducen a conversiones bajas [Sreeprasanth 2006]. Las reacciones de transesterificación y esterificación pueden ser catalizadas por enzimas, bases y ácidos [Jackson y col., 2006].

Dentro de los catalizadores enzimáticos las lipasas han sido muy utilizadas en la reacción de esterificación, ya sean inmovilizadas o en forma libre. Estas enzimas son capaces de catalizar la síntesis de ésteres a partir de triglicéridos o ácidos grasos libres si la cantidad de agua es mínima [Castellano y col., 2004]. Algunas lipasas estudiadas son: *Aspergillus terreus* [Gulati y col., 2003], *Rhizomucor miehei* libre e inmovilizada [Oliveira y col., 2001], *Lipasa B de Candida antártica B* [Foresti y Col., 2005].

A nivel nacional Cortés y col. han estudiado la actividad catalítica de la *Lipasa B de Candida antártica* libre e inmovilizada en diferentes cantidades sobre la resina comercial Lewatit 2431. Cortés empleó como sustratos glicerol y ácido esteárico. La conversión de este último disminuyó notablemente cuando la enzima fue inmovilizada.

Las lipasas libres por lo general se utilizan con un solvente para estabilizarlas y obtener una mayor conversión de los sustratos. Sin embargo, es necesario realizar procesos posteriores de extracción y purificación, para garantizar que el producto obtenido este libre de residuos o impurezas. Este proceso incrementa los costos de producción. Otro factor, que hace menos atractiva la escogencia de las enzimas como biocatalizadores en la reacción de esterificación, radica en su inhibición por los productos y/o los sustratos así como la desactivación térmica del biocatalizador [Foresti y col., 2005; Oliveira y col., 2001; Cortés y col.].

La transesterificación, por lo general, se desarrolla empleando catálisis homogénea básica. Pero, cuando hay presentes ácidos grasos libres el catalizador reacciona con ellos dando lugar a una reacción lateral de saponificación, dificultándose la separación de los productos y disminuyendo la actividad del catalizador [Vicente y col., 2007].

La catálisis ácida en fase homogénea ha tomado fuerza para reemplazar los catalizadores básicos líquidos en la reacción de transesterificación. La catálisis ácida muestra no ser susceptible a los ácidos grasos libres, catalizando de forma simultánea la esterificación y la transesterificación. No obstante, la catálisis ácida homogénea requiere altas relaciones molares de aceite y alcohol, altas temperaturas y una separación ineficaz del catalizador, que trae consigo problemas de corrosión de los equipos y serios problemas ambientales [Kulkarni y col., 2006].

Los catalizadores sólidos ácidos se han consolidado como buenos sustitutos de los catalizadores líquidos básicos y ácidos, eliminando problemas ambientales, de separación y corrosión [Kulkarni y col., 2006; Arzamendi y col., 2006; Serio y col., 2007]

Diferentes catalizadores sólidos ácidos han sido utilizados en la reacción de esterificación, entre los cuales encontramos silicas mesoporosas con grupos orgánicos funcionales [Mbaraka y col., 2003], el ácido 12-tungstofosforico soportado en alúmina, zirconia, sílica y carbón activado [Kulkarni y col., 2006], complejos de doble metal de cianuro de Fe-Zn [Sreeprasanth y col., 2006], silicas mesoporosas multifuncionales [Mbaraka y col., 2003 y 2005], zirconia sulfatada [García y col.] y un catalizador a base de carbón sulfatado [Takagaki y col., 2006].

La esterificación del ácido oleico con metanol ha sido realizada por García y col. y Sreeprasanth y col., 2006. García y col. utilizaron como catalizador zirconia

sulfatada, mostrando una alta actividad tanto en la transesterificación del aceite de soya con etanol como en la esterificación del ácido oleico, con conversiones de 92,0 y 96,0% después de una hora de reacción, respectivamente.

En tanto, Sreepersanth y col., 2006 emplearon un catalizador sólido e hidrofóbico a base de un complejo de doble metal de cianuro de Fe-Zn. Este catalizador contiene solo sitios ácidos de Lewis, los sitios ácidos de Brønsted están ausentes según análisis de adsorción de NH_3 y de piridina. El catalizador mostró ser muy activo en la transesterificación de triglicéridos y en la esterificación de ácidos grasos libres (FFA's). La conversión obtenida de ácido oleico a metil oleato fue del 92,2% y la actividad del catalizador se relaciona con la concentración de los sitios ácidos de Lewis en su superficie.

Por otro parte, Takagaki y col. 2006 realizaron la esterificación del ácido oleico utilizando etanol. El catalizador sólido ácido usado fue preparado por la carbonización incompleta a baja temperatura de la D-glucosa, formando pequeñas capas de anillos policíclicos aromáticos de carbón. Los cuales fueron modificados por adición de grupos ácidos sulfónicos, SO_3H . Este catalizador amorfo de carbón con grupos pequeños SO_3H demostró un fuerte potencial en la esterificación de ácidos grasos.

Otros catalizadores ácidos sintetizados a base de silicas mesoporosas han sido evaluados por Mbaraka y col., 2003 - 2005 en la reacción de esterificación con metanol utilizando una mezcla del 15% en peso de ácido palmítico en aceite de soya refinado.

2. METODOLOGÍA

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS:

2.1.1 Reactivos

Los catalizadores sólidos γ -alúmina y alúminas sulfatadas ácidas fueron suministrados por el Laboratorio de Catálisis de la Universidad Autónoma de México (UNAM). Estos catalizadores fueron sintetizados y caracterizados por el grupo del profesor Ricardo Gómez. Los demás reactivos empleados fueron de grado analítico y se describen en la tabla 4.

Tabla 4. Reactivos empleados

Reactivo	Pureza (%)	Marca	Fórmula
Etanol	99,9	J.T. Baker	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
n-Hexano	$\geq 96,0$	Merck	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
Ácido oleico	79	Carlo Erba Reagenti	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Metanol	99,8	J.T. Baker	CH_3OH
Acetona	99,57	J.T. Baker	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
γ -Alúmina	---	Protocatalyse	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.1.2 Equipos:

El seguimiento de las reacciones de esterificación del ácido oleico al 79,0% con etanol, se hizo en un cromatógrafo HEWLETT – PARKARD con detector FID y columna capilar HP 19091N – 113 de 30 m de longitud, 320 μm de diámetro interno y 0.25 μm de fase estacionaria. La temperatura del detector y del inyector se mantuvo entre 240 y 250 $^\circ\text{C}$ respectivamente.

2.2 ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON METANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO:

Con el fin de establecer cual era el porcentaje del ácido oleico en la mezcla de ácidos grasos, se llevó a cabo una reacción de esterificación con metanol. Esta reacción fue catalizada con ácido sulfúrico, el procedimiento empleado fue el siguiente:

Se disolvieron 0,5 mL de aceite en 10 mL de n-hexano, a esta solución se le agregó otra de ácido sulfúrico al 2% la cual fue preparada disolviendo 0,4 mL de ácido sulfúrico en 20 mL de metanol. La solución final obtenida se colocó en reflujo por 2 horas, luego se realizó una extracción líquido – líquido en un embudo de decantación, la parte oleosa se lavó con dos porciones de una solución acuosa al 5% de cloruro de sodio y con una porción de bicarbonato de sodio al 2%. Para recuperar el n-hexano se rotoevaporó a 70°C y 55 rpm, obteniéndose la mezcla de metil ésteres. Los metil ésteres obtenidos se identificaron por cromatografía de gases HP 6890 con detector FID. [Alvarado, 2006]

2.3 ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON ETANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO:

Ya identificados los porcentajes de los diferentes ácidos grasos presentes en la mezcla. Estos se esterificaron con etanol y ácido sulfúrico como catalizador. Esta reacción se realizó para obtener y determinar los tiempos de retención de los etil ésteres de los ácidos grasos. El procedimiento realizado es el descrito en el numeral 2.2, reemplazando el metanol por etanol.

2.4 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN:

Las reacciones de esterificación se realizaron empleando como sustratos ácido oleico y etanol. Estas reacciones se llevaron a cabo en reflujo durante 5 horas. Para su calentamiento, se utilizó un baño termostataado que permitió mantener la temperatura constante, con un margen de error de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. La agitación en todas las reacciones realizadas se mantuvo constante, 250 rpm. El estudio se dividió en dos etapas: reacciones preliminares y reacciones finales.

2.4.1 Reacciones Preliminares:

Para determinar las mejores condiciones de reacción, en la cual se lograra un alto porcentaje de conversión del ácido oleico en su esterificación con etanol. La mezcla de ácidos grasos se esterificó utilizando como catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Estas reacciones se realizaron bajo las condiciones mostradas en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de las reacciones preliminares

Sistema	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		Cantidad de catalizador (%)		Relación molar	
	78	86	3	5	1:5	1:10
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						

Las reacciones preliminares sirvieron también para establecer la influencia de variables como la temperatura, la cantidad de catalizador y la relación molar de los sustratos en la reacción.

2.4.2 Reacciones Finales:

En estas reacciones se evaluó la actividad catalítica de las alúminas sulfatadas y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas. Las condiciones de reacción escogidas para evaluar las alúminas son las que presenta el sistema 7 de la tabla 5.

La actividad catalítica de las diferentes alúminas sintetizadas fue evaluada también después de utilizadas. Para esto los catalizadores se lavaron con n-hexano y se secaron con acetona, siendo empleados de nuevo en la reacción de esterificación bajo las condiciones iniciales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta en primer lugar, las propiedades de los diferentes catalizadores utilizados en las reacciones de esterificación. En segundo lugar, se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de la mezcla a esterificar. En tercer lugar, se expone el estudio preliminar de la reacción de esterificación del ácido oleico al 79,0% utilizando como catalizador γ – alúmina comercial. Para este estudio se variaron parámetros del sistema como la temperatura, relación molar de los sustratos y cantidad de catalizador. De las reacciones preliminares se seleccionaron las condiciones de reacción de esterificación, con las cuales se evaluaron los catalizadores sintetizados, alúminas sulfatadas y γ – alúmina. Además, se muestra como la actividad de los catalizadores sintetizados se afecta al utilizarlos de nuevo.

3.1 PROPIEDADES DE LA γ -ALÚMINA Y ALÚMINAS SULFATADAS UTILIZADAS EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

La γ -Al₂O₃ comercial utilizada como catalizador en las reacciones preliminares de esterificación posee las siguientes características: diámetro de poro 116Å; volumen de poro 0,6cm³g⁻¹; superficie específica de área 215 m² g⁻¹; acidez total 324 meq NH₃/g.

Por otro lado, la gamma alúmina y las alúminas sulfatadas sintetizadas y caracterizadas por el grupo de investigación del profesor Ricardo Gómez poseen las propiedades descritas en la tabla 6.

Las alúminas fueron sintetizadas vía sol-gel. La acidez de estas fue modificada por adición de iones SO_4^{-2} , con excepción de A5 que corresponde a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin sulfatar. Los catalizadores abreviados como AS2, AS10 Y AS9 representan alúminas sulfatadas con diferentes precursores ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , NiSO_4).

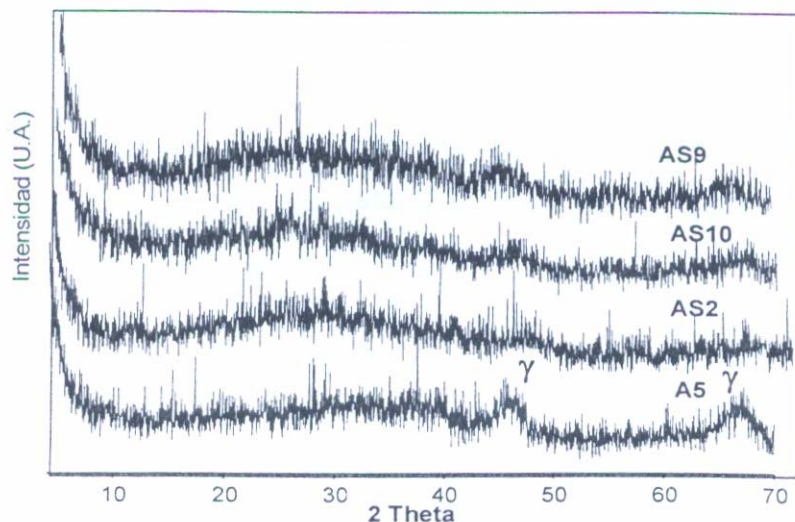
Tabla 6. Características de las alúminas sintetizadas

Catalizador	Precursor de SO_4^-	% de mol de SO_4^-/g de Al_2O_3	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
A5	---	---	324	336
AS2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,4	593	250
AS10	H_2SO_4	1,4	403	200
AS9	NiSO_4	1,4	394	132

La distribución del diámetro poro promedio de las alúminas sintetizadas es superior a los 200 Å. Sin embargo, para las alúminas sulfatadas AS10 y AS9 la distribución de poro se ve ligeramente desplazada a diámetros de poro menores, lo cual puede ser un efecto del precursor utilizado.

La figura 9 muestra el perfil de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados.

Figura 9. Perfil de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados.



Las alúminas sulfatadas no presentan cristalinidad, tal como se muestra en el difractograma DRX.

La descomposición del 2-propanol usando como catalizadores las diferentes alúminas sintetizadas mostró la existencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. La selectividad a los diferentes productos obtenidos y la velocidad de descomposición se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Deshidratación del isopropanol.

Catalizador	%Se a propeno	%Se a DIPE	Velocidad (mol/gs)
A5	77,0	22,9	0,20
AS2	93,8	6,20	10,2
AS10	87,2	12,8	3,60
AS9	82,7	17,2	1,50

Según los datos mostrados en la tabla 7, todos los catalizadores poseen sitios ácidos y ausencia de sitios básicos, puesto que no hay formación de acetona. Los

sitios ácidos de Lewis y de Brønsted son los responsables de la deshidratación del alcohol a propeno e isopropil éter (DIPE). El catalizador más ácido es la alúmina sulfatada AS2 $[Al_2O_3/(NH_4)_2SO_2]$, la cual exhibe la mayor velocidad en la deshidratación del isopropanol.

3.2 ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON METANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO

Para establecer la composición de la mezcla de ácidos grasos a utilizar en las diferentes reacciones, se llevo acabo su esterificación con metanol empleando como catalizador ácido sulfúrico. En esta reacción se obtuvieron los metil ésteres de los diferentes ácidos grasos presentes. Lográndose determinar los ácidos grasos y el orden de elución de cada uno de ellos empleando como técnica de análisis la cromatografía de gases.

Los ácidos grasos poseen el mismo patrón de salida de los metil ésteres pero, distintos tiempos de retención (ver figura 10 y 11). La diferencia en los tiempos de retención de los ácidos grasos y sus respectivos metil ésteres radica en su estructura molecular, diferenciadas por un grupo metilo.

La figura 8 muestra el perfil cromatográfico de los diferentes ácidos grasos, eluidos bajo las mismas condiciones de los metil ésteres. En esta figura se aprecia que la zona correspondiente a los ácidos grasos presentes en la mezcla, esta constituida por tiempos de retención que van desde 18,2 hasta 24,6 minutos aproximadamente.

Figura 10. Perfil cromatográfico de los ácidos grasos presente en la mezcla

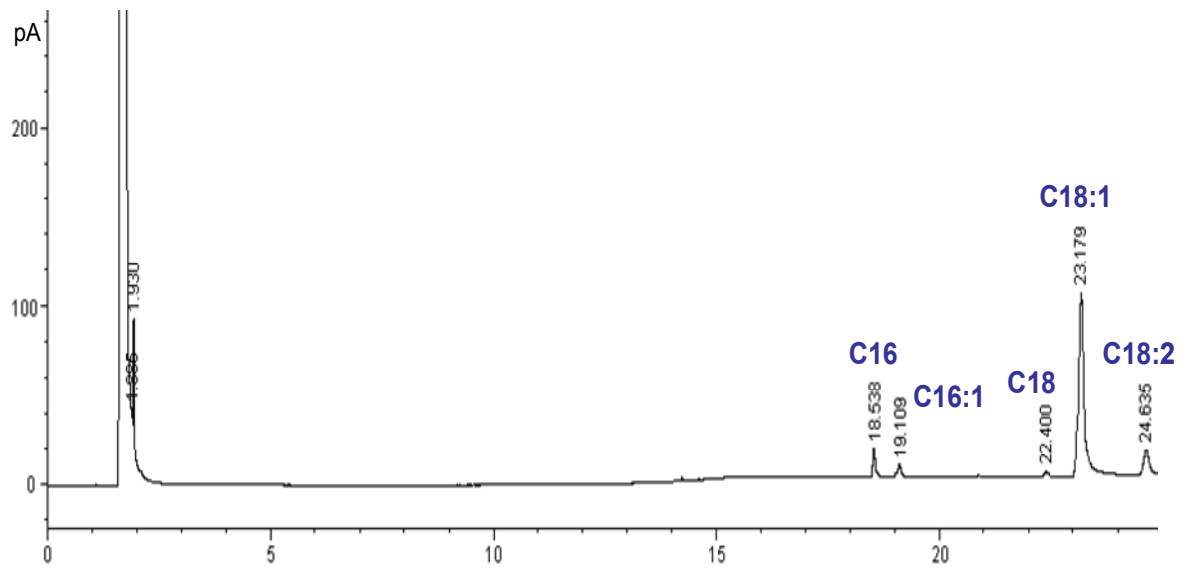
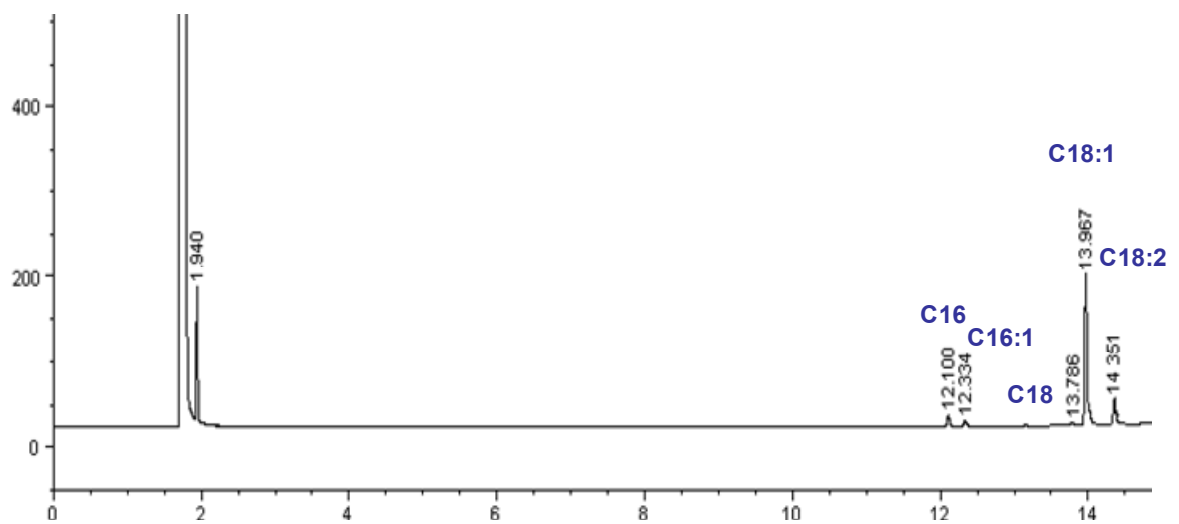


Figura 11. Perfil cromatográfico de los metil ésteres de ácidos grasos presente en la mezcla.



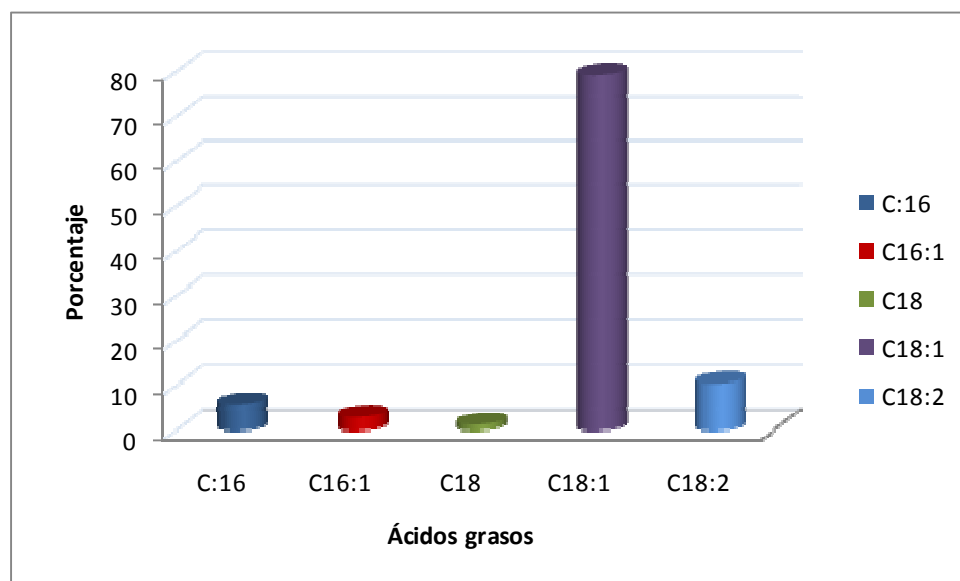
La tabla 8 recoge los resultados obtenidos en el análisis cualitativo realizado por cromatografía de gases. Esta tabla muestra los componentes presentes en la mezcla a esterificar y sus respectivos tiempos de retención.

El porcentaje de cada ácido graso presente en la mezcla fue determinado por cromatografía de gases, obteniéndose los datos mostrados en la figura 12. Los porcentajes expuestos en la figura se hallaron por relación de áreas.

Tabla 8. Composición de ácidos grasos en la mezcla a esterificar

Tiempo de retención	Componente	Número de carbonos y posición dobles enlaces
18,5	Ácido palmítico	C16
19,1	Ácido palmitoleico	C16:1
22,4	Ácido esteárico	C18
23,2	Ácido oleico	C18:1
24,6	Ácido linoleico	C18:2

Figura 12. Porcentajes de los ácidos grasos presente en la mezcla a esterificar.



El mayor porcentaje de ácido graso corresponde al ácido oleico con un 79,0%, seguido del ácido linoleico con un 10,5%. Mientras los ácidos palmítico (5,87%), palmitoleico (2,98%) y esteárico (1,33%) se encuentran en porcentajes mínimos.

3.3 ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON ETANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO:

Este estudio tuvo como finalidad evaluar la actividad catalítica de alúminas en la esterificación del ácido oleico al 79,0% con etanol, para esto se utilizó como técnica analítica la cromatografía de gases. En esta reacción se obtienen como productos etil ésteres. Por ello, es indispensable conocer los tiempos de retención de cada uno de estos en el método cromatográfico empleado.

Como no se contaba con patrones de etil ésteres, fue necesario realizar la esterificación del ácido oleico al 79,0% con etanol y ácido sulfúrico como catalizador. La identificación y los tiempos de retención para cada uno de los etil ésteres obtenidos se determinó por analogía con el orden de elución de los metil ésteres producidos con anterioridad.

Según la figura 13, la zona que corresponde a los ésteres etílicos de los ácidos grasos presentes en la mezcla a esterificar esta constituida por tiempos de retención que van desde 12,4 hasta 14,6 minutos aproximadamente.

La tabla 9 recoge los resultados obtenidos en el análisis cualitativo realizado por cromatografía de gases. En ella se muestra los etil ésteres de los diferentes ácidos grasos presentes en la mezcla y sus respectivos tiempos de retención.

Figura 13. Perfil cromatográfico de los etil ésteres de ácidos grasos.

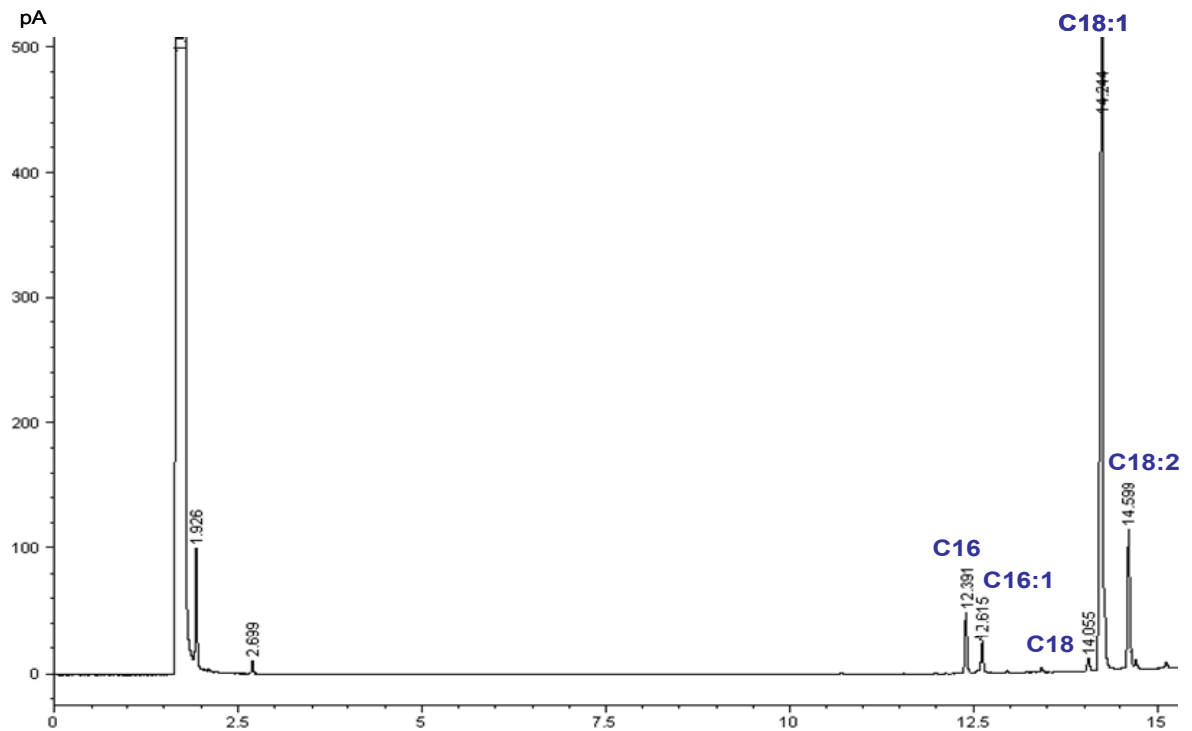


Tabla 9. Tiempos de retención de los etil ésteres

Tiempo de retención	Componente	Número de carbonos y posición dobles enlaces
12,4	Etil éster del ácido palmítico	C16
12,6	Etil éster del ácido palmitoleico	C16:1
14,1	Etil éster del ácido esteárico	C18
14,2	Etil éster del ácido oleico	C18:1
14,6	Etil éster del ácido linoleico	C18:2

3.4 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN:

La cuantificación del porcentaje de conversión del ácido oleico se determinó teniendo en cuenta la variación de las áreas del ácido oleico en los registros de cromatografía de gases. Los porcentajes de conversión se hallaron utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(\text{Área del ácido oleico})_i - (\text{Área del ácido oleico})_f}{(\text{Área del ácido oleico})_i}$$

3.4.1 Reacciones Preliminares

En este trabajo se realizaron reacciones de esterificación previas del ácido oleico al 79,0% con etanol para la obtención de su respectivo éster etílico. El propósito de realizar estos ensayos preliminares fue establecer las condiciones de reacción para evaluar las alúminas sulfatadas [$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] y la γ – alúmina sintetizada.

En las reacciones preliminares se utilizó como catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. En estas reacciones se variaron parámetros de temperatura, relación molar de los sustratos (ácido – alcohol) y cantidad de catalizador. Mientras, la velocidad de agitación se mantuvo constante durante todas las reacciones realizadas, 250 rpm.

El seguimiento de las reacciones preliminares por CG permitió demostrar la formación del etil oleato y cuantificar la conversión de ácido oleico.

Los resultados obtenidos en las reacciones preliminares se relacionan en la tabla 10, donde se presenta el tiempo de reacción de cada sistema para alcanzar la máxima conversión.

Tabla 10. Actividad catalítica de la γ – alúmina comercial en diferentes sistemas

Número	Sistema	% Conversión	Tiempo de reacción (horas)
1	Relación molar 1:5; cantidad de catalizador 3%; Temperatura 86°C	9,20	4
2	Relación molar 1:5; cantidad de catalizador 3%; Temperatura 78°C	10,7	5
3	Relación molar 1:5; cantidad de catalizador 5%; Temperatura 86°C	13,2	3
4	Relación molar 1:5; cantidad de catalizador 5%; Temperatura 78°C	13,9	5
5	Relación molar 1:10; cantidad de catalizador 3%; Temperatura 78°C	14,8	5
6	Relación molar 1:10; cantidad de catalizador 5%; Temperatura 78°C	15,0	3
7	Relación molar 1:10; cantidad de catalizador 3%; Temperatura 86°C	16,3	4
8	Relación molar 1:10; cantidad de catalizador 5%; Temperatura 86°C	12,3	1

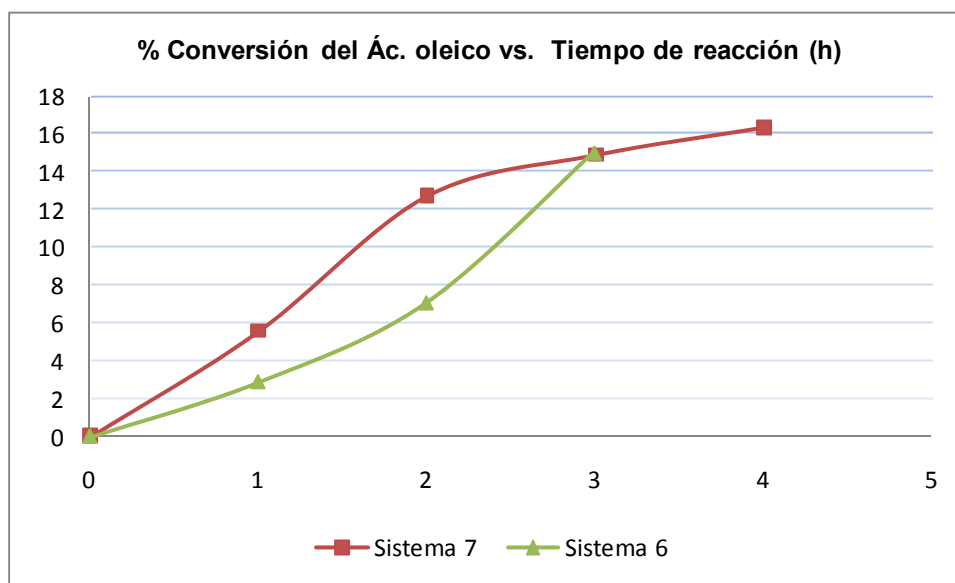
En la tabla 10 se observa que la actividad catalítica de la γ – alúmina comercial en las reacciones de esterificación depende de las condiciones del sistema. Es decir, la cantidad utilizada de catalizador, la temperatura y la relación molar de los sustratos.

Los sistemas que presentan mayor porcentaje de conversión del ácido oleico son el 6, 7 y 8. Este último presenta las condiciones más óptimas de reacción para una alta conversión del ácido oleico. No obstante, el sistema 8 no se escogió para evaluar las alúminas sulfatadas y la γ - alúmina sintetizada, debido a que la cantidad con que se contaba de estos catalizadores era mínima.

En la figura 14, se compara el comportamiento de los sistemas 6 y 7. Este último es más activo que el sistema 6, el cual presenta un periodo de inducción mayor.

Por esta razón, las condiciones de reacción seleccionadas para evaluar las alúminas sulfatadas y la γ - Al_2O_3 sintetizada son las del sistema 7. Además, el sistema 6 utiliza una alta cantidad de catalizador.

Figura 14. Comparación del comportamiento de los sistemas 6 y 7



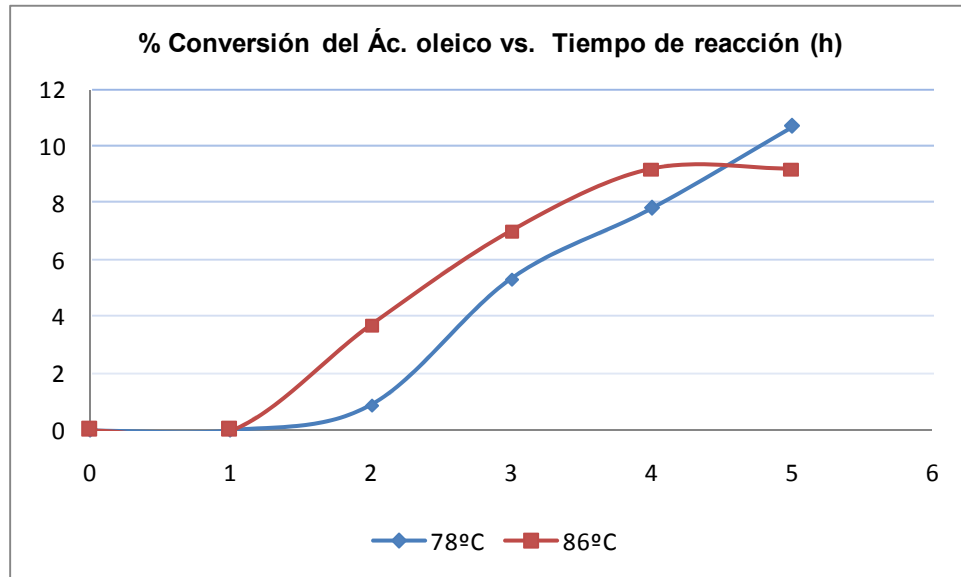
Las reacciones preliminares también fueron de utilidad para determinar la influencia de parámetros como la temperatura, relación molar de los sustratos y cantidad de catalizador en la conversión del ácido oleico. La influencia de estos parámetros se presenta a continuación:

3.4.1.1 Influencia de la temperatura:

Las temperaturas empleadas en este estudio se seleccionaron buscando condiciones poco drásticas de reacción. Las temperaturas de las reacciones preliminares se establecieron teniendo en cuenta la investigación de Takagaki y col., 2006, quienes realizaron la esterificación del ácido oleico con etanol a 80°C, con un catalizador sólido fuertemente ácido.

En la Figura 15 se muestran los porcentajes de conversión del ácido oleico obtenido cuando la reacción esterificación se realiza a diferentes temperaturas.

Figura 15. Influencia de la temperatura de reacción. (Relación molar ácidos grasos – alcohol, 1:5; Cantidad de catalizador, 3%; Velocidad de agitación, 250 rpm).

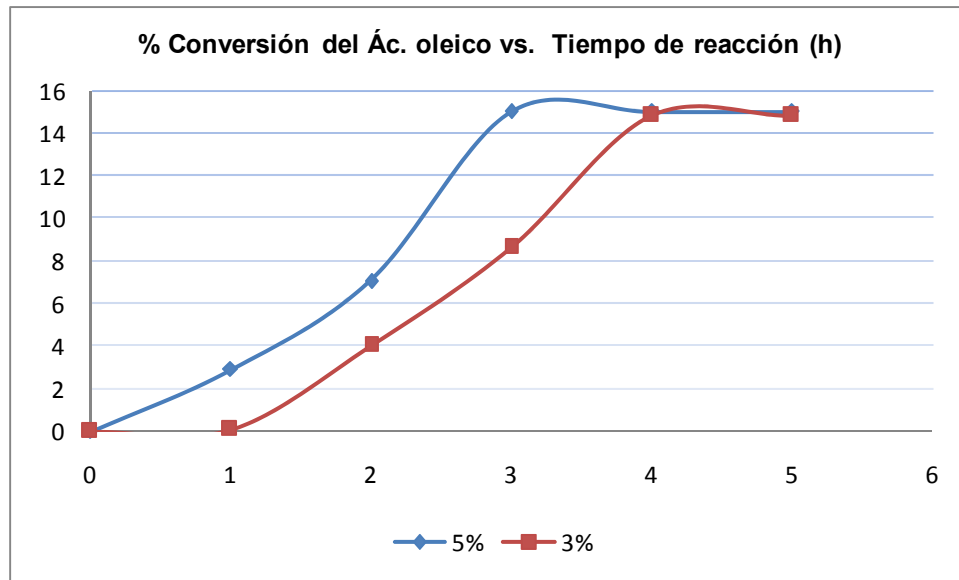


En la figura 15 se observa que la temperatura de 86 °C arroja mayores porcentajes de conversión de ácido oleico en comparación con los obtenidos a 78 °C. Por lo anterior, se puede afirmar que la reacción de esterificación es endotérmica, dado que un aumento en la temperatura incrementa la conversión del ácido oleico.

3.4.1.2 Influencia de la cantidad de catalizador:

En este trabajo, el efecto de la cantidad de catalizador se estudió empleando 3 y 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las reacciones de esterificación. Estos porcentajes se tomaron con respecto a la cantidad de ácido oleico empleado. En la Figura 16 se comparan dos sistemas diferenciados en la cantidad de catalizador empleado.

Figura 16. Influencia de la cantidad de catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. (Relación molar ácidos grasos – alcohol, 1:10; Temperatura 78 °C; Velocidad de agitación, 250 rpm).



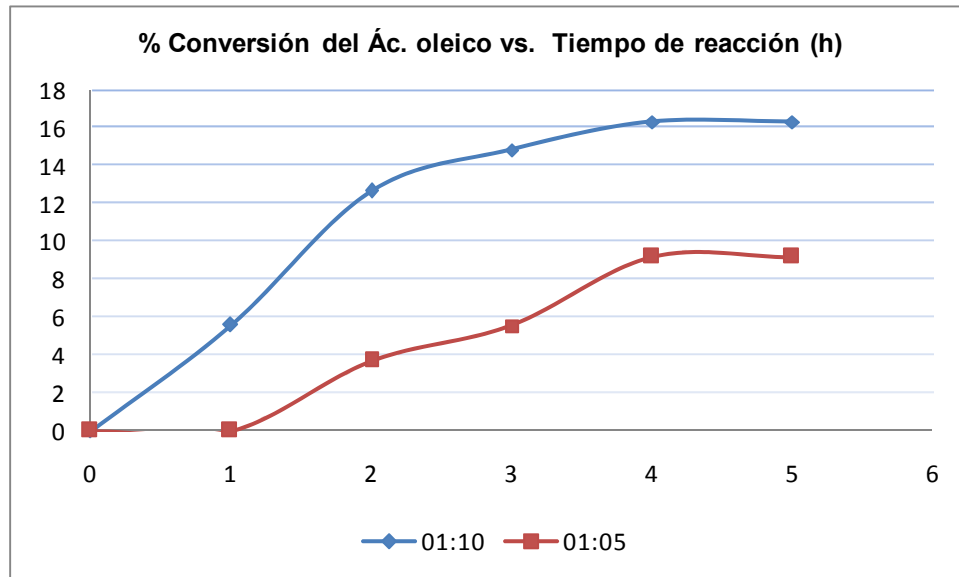
En la figura 16 se observa que un incremento en la cantidad de catalizador, de 3 a 5% muestra un significativo aumento en la conversión del ácido oleico.

Sreepasanth y col., 2006 realizaron la esterificación del ácido oleico con metanol usando 3% de un catalizador sólido e hidrofóbico a base de un complejo de doble metal de cianuro de Fe-Zn. En tanto, Garcia y col. llevaron a cabo la misma reacción empleando 5% de ZrO_2/SO_4 . Ambos autores reportaron altos porcentajes de conversión, 92 y 96% respectivamente.

3.4.1.3 **Influencia de la relación molar de los sustratos:**

En teoría, la esterificación de ácidos grasos requiere un mol de etanol por cada mol de ácido. Sin embargo, la esterificación de ácidos grasos es una reacción reversible. Por esta razón, se utiliza un exceso de etanol para desplazar el equilibrio hacia la formación de los ésteres. La Figura 17 muestra un aumento en la conversión del ácido oleico al incrementar la cantidad de etanol en la reacción.

Figura 17. Influencia de la relación molar de los sustratos. (Cantidad de catalizador, 3%; Velocidad de agitación, 250 rpm; Temperatura 86 °C).



En la figura 17 se observa que al emplear una relación molar 1:10 (ácido graso – alcohol) la conversión a las 4 horas de reacción es casi el doble a la obtenida al utilizar una relación molar 1:5.

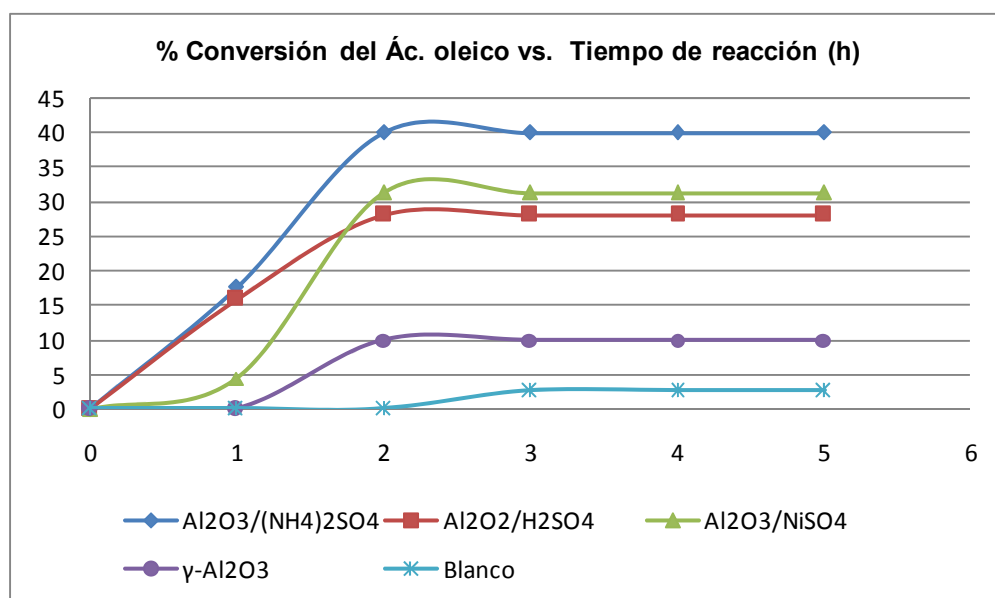
Mbaraka y col., 2003 llevaron acabo la esterificación del ácido palmítico con metanol empleando una relación molar ácido graso – alcohol 1:20. Mientras, Garcia y col. utilizaron una relación molar 1:3. Las conversiones obtenidas a 120°C fueron 85% y 96% respectivamente.

3.4.2 Reacciones finales:

Durante estas reacciones se evaluaron los catalizadores alúminas sulfatadas y γ -alúmina sintetizada. En las reacciones finales se emplearon las condiciones del sistema 7 descrito en la tabla 10.

En la figura 18 se compara la conversión del ácido oleico en la reacción de esterificación sin catalizador y, la obtenida al emplear como catalizadores las alúminas sulfatadas con diferentes precursores y la γ -alúmina. El tiempo de reacción empleado para alcanzar la mayor conversión de ácido oleico fue 2 horas para casi todos los sistemas catalíticos mostrados en la figura, con excepción del sistema en el que el catalizador está ausente. Después de este tiempo la conversión permaneció constante.

Figura 18. Actividad catalítica de las alúminas sulfatadas y de la γ – alúmina sintetizada en la conversión del ácido oleico comparada con el blanco.



Al llevar a cabo la reacción de esterificación del ácido oleico al 79,0% en ausencia de catalizador, se observó un periodo de inducción de dos horas y una conversión del 2,61%. Esta conversión es superada cuando se utiliza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ como catalizadores en la reacción.

Para las alúminas sulfatadas la conversión del ácido oleico se observó desde la primera hora de reacción, mientras que con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador se notó un

periodo de inducción de 1 hora. La conversión obtenida al emplear las alúminas sulfatadas es mayor a la obtenida al utilizar la γ – alúmina sin sulfatar. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor acidez de las alúminas sulfatadas, convirtiéndose en potenciales catalizadores para la reacción de esterificación.

La alúmina sulfatada utilizando como precursor sulfato de amonio presentó la mayor actividad catalítica en la reacción de esterificación, 39,8%. Cuando se evaluó la alúmina sulfatada con el precursor sulfato de níquel esta mostró un periodo de inducción de una hora, mayor al presentado por las alúminas sulfatadas con sulfato de amonio y ácido sulfúrico.

La alta actividad del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en comparación con los demás catalizadores sulfatados se relaciona con el efecto del precursor empleado para sulfatar. Este último, afecta las propiedades texturales y ácidas del catalizador (ver tablas 6 y 7).

El catalizador sulfatado con sulfato de amonio posee un diámetro de poro mayor en comparación con los catalizadores sulfatados con ácido sulfúrico y sulfato de níquel. Esta propiedad facilita la adsorción de los sustratos en los sitios activos y la inmediata desorción de los productos, lo que puede dificultarse en los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

La acidez es un factor determinante en la actividad catalítica exhibida por los catalizadores en la reacción de esterificación. La alúmina sulfatada con sulfato de amonio tiene una acidez mayor comparada con la de los otros catalizadores sulfatados como se muestra en la tabla 7, volviéndose más activa en la reacción de esterificación.

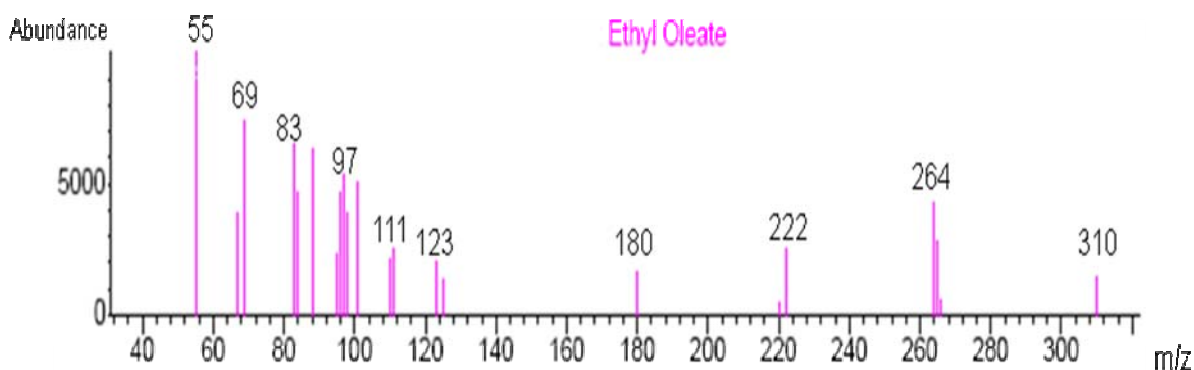
El porcentaje de conversión del ácido oleico obtenido con la $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 39,8%, es inferior a los alcanzados por Garcia y col. a 120°C y por Sreeprasanth y

col., 2006 a 170°C, quienes reportan una conversión del 96% y 92,2% respectivamente. Ambos autores utilizaron metanol y relaciones molares bajas, 1:3 y 1:2 respectivamente. Cabe resaltar que la temperatura utilizada en estudio fue de 86°C muy por debajo de las reportadas por Garcia y col. y por Sreepasanth y col., 2006.

En cuanto a la cantidad de catalizador Garcia y col. emplean 5% de zirconia sulfatada, porcentaje superior al utilizado en esta investigación. En tanto, la utilizada por Sreepasanth y col. es 3%. El catalizador empleado por este último autor contiene solo sitios ácidos de Lewis.

El éster etílico del ácido oleico formado en las diferentes reacciones de esterificación utilizando los catalizadores alúminas sulfatadas, γ -alúmina sintetizada y en ausencia de catalizador, se evidenció en el seguimiento de la reacción por cromatografía de gases y en el análisis de los productos obtenidos por CG-MS. El espectro del éster etílico del ácido oleico obtenido por CG-MS se muestra en la figura 19.

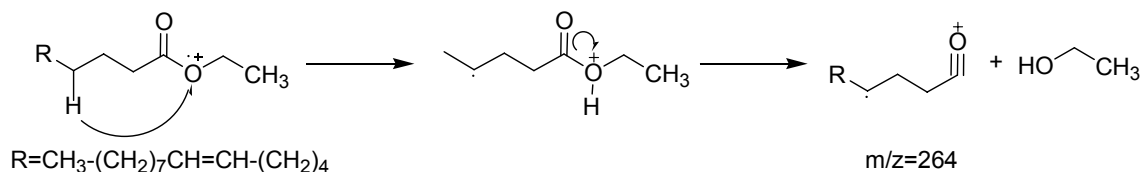
Figura 19. Espectro de masas del etil éster del ácido oleico



La señal que aparece en 310 en el espectro de masa corresponde al ion molecular, etil oleato. Por migración de un hidrógeno del ion molecular al átomo

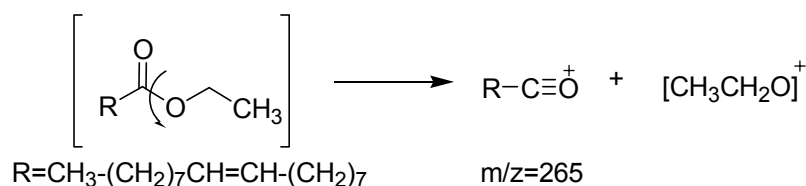
del oxígeno del enlace carbono - oxígeno – carbono, se forma el carbocatión que aparece en la figura 20, generándose la señal que aparece en 264.

Figura 20. Formación del carbocatión 264



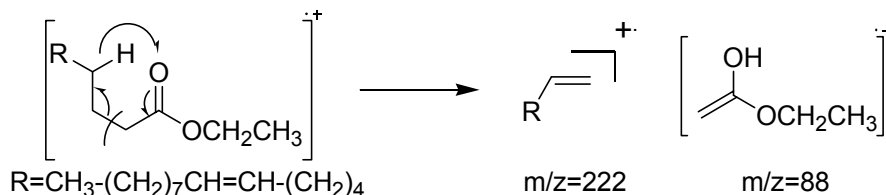
Cuando ocurre la ruptura que muestra la figura 21 se genera la señal que aparece en 265. Esta ruptura evidencia la presencia del grupo éster.

Figura 21. Formación del carbocatión 265



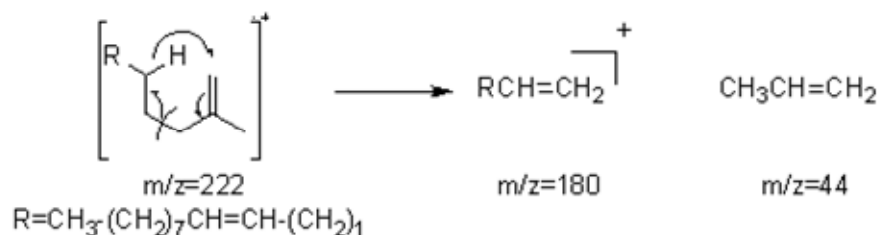
La figura 22 muestra que por una migración a través de un estado hexacíclico, un hidrógeno del ion molecular migra al oxígeno del grupo carbonilo. Seguido de un reordenamiento se pueden formar dos carbocationes, uno que genera la señal 222 y otro que genera la señal 88.

Figura 22. Formación del carbocatión 222 y 88



La señal que aparece en 180 se forma por una migración de un hidrógeno en el carbocatión 222, como lo muestra la figura 23.

Figura 23. Formación del carbocatión 180

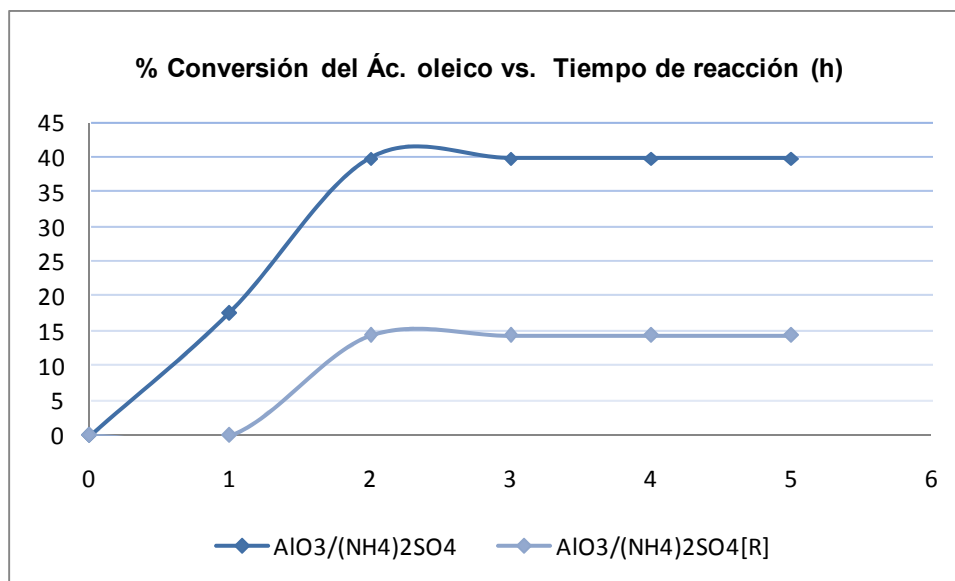


Por otro lado, con el fin de determinar que tanto se afectaba la actividad catalítica de los catalizadores después de ser utilizados. Estos fueron evaluados por segunda vez en la reacción de esterificación del ácido oleico al 79,0%, bajo las condiciones planteadas inicialmente. Las reacciones llevadas a cabo reutilizando el catalizador fueron estudiadas por CG. Esto permitió hallar el porcentaje de conversión del ácido oleico, mostrando la formación del etil oleato.

La actividad catalítica de los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al ser reutilizados en la reacción de esterificación disminuyó, tal como lo muestran las figuras 24, 25 y 26 respectivamente. Mientras el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$ no presentó actividad catalítica al ser usado por segunda vez.

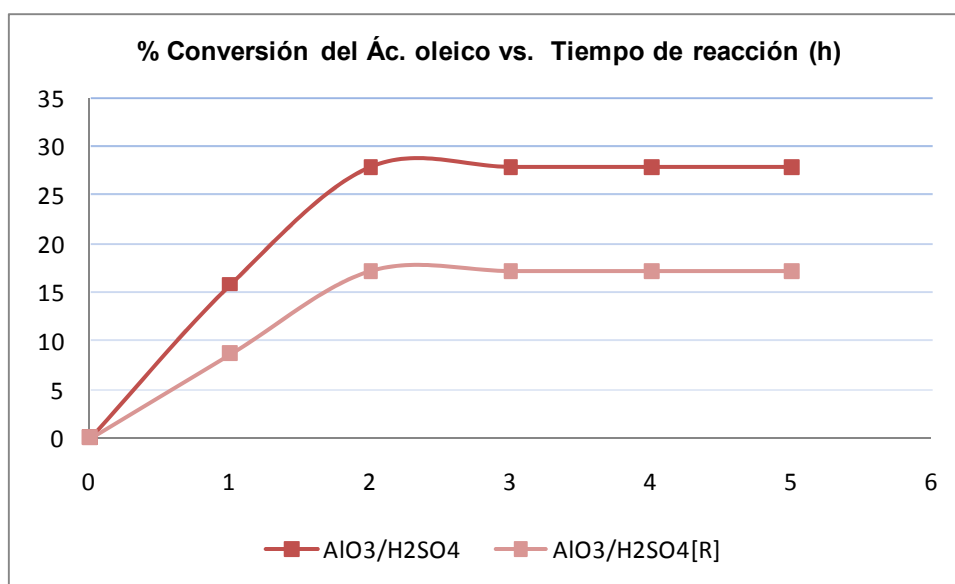
La actividad catalítica de la alúmina sulfatada con sulfato de amonio se vio bastante afectada cuando se utilizó por segunda vez. La conversión del ácido oleico disminuyó un 64,2%, siendo necesario un periodo de inducción de 1 hora, como lo muestra la figura 24.

Figura 24. Comparación de la actividad catalítica de $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fresco y usado.



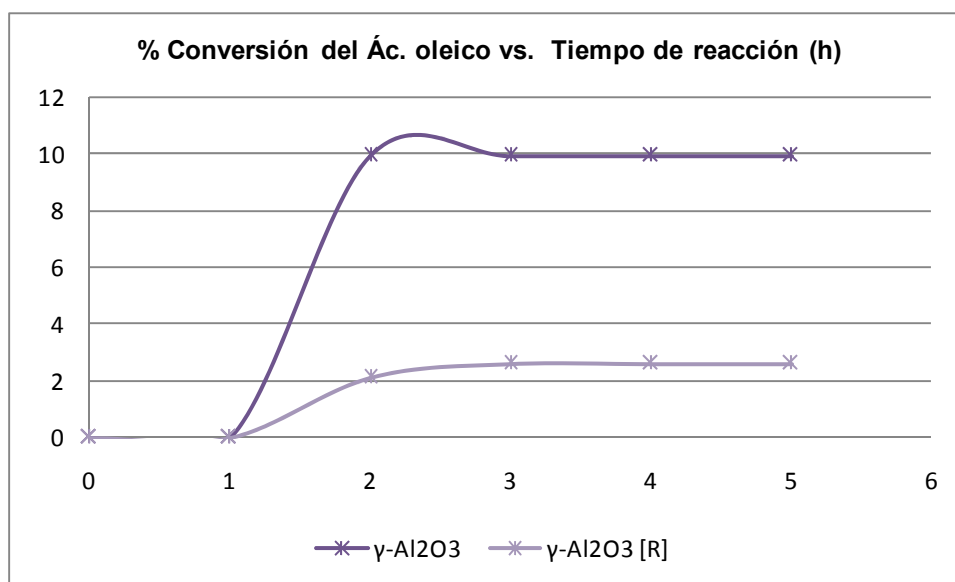
En el caso del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ la actividad catalítica se afectó menos. Pero aun así, la conversión del ácido oleico disminuye al pasar de 28,0 a 17,2%. Lo que representa un descenso del 38,7% en la actividad catalítica, como se muestra en la figura 25.

Figura 25. Comparación de la actividad catalítica de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ fresco y usado.



Por otro lado, al utilizar por segunda vez la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ su actividad catalítica se afecta considerablemente. La conversión del ácido oleico disminuye un 74,4% en la reacción de esterificación, como se aprecia en la figura 26.

Figura 26. Comparación de la actividad catalítica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fresco y usado.



La disminución en la actividad catalítica de los catalizadores reutilizados se relaciona con la presencia de residuos orgánicos en su superficie. Los infrarrojos de las alúminas sulfatadas usadas muestran la presencia de dichos residuos, a los cuales corresponden las bandas que aparecen en 2925 y 2856 cm^{-1} (ver anexos B, D, F). Así mismo, la pérdida de la actividad catalítica se puede relacionar con una posible disminución de la acidez de los catalizadores.

En los infrarrojos de las alúminas sulfatadas frescas y usadas se observa la presencia de los iones sulfatos. Las bandas que aparece en 1122 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace S-(OH), mientras las que aparecen en 1384 y 1471 corresponden a la vibración asimétrica del enlace S=O, ver (ver anexos A - F) [Guzmán y col., 2003].

CONCLUSIONES

- Las alúminas a las cuales se les ha incrementado la acidez por adición de iones sulfatos, empleando diferentes precursores, presentan una mayor actividad catalítica en la conversión del ácido. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial y la alúmina sin sulfatar son menos activas.
- La presencia de los residuos orgánicos sobre la superficie del catalizador afectó considerablemente su actividad.
- Los iones sulfatos permanecen en la superficie del catalizador después de usado.
- Las propiedades texturales y de acidez son determinadas por el precursor empleado para sulfatar.

RECOMENDACIONES

- Evaluar la acidez de la γ -alúmina sintetizada y alúminas sulfatadas después de su utilización en las reacciones de esterificación.
- Comparar la actividad catalítica en la reacción de esterificación de las alúminas sulfatadas por impregnación con alúminas sulfatadas in-situ. Estos últimos catalizadores fueron evaluados en este trabajo.
- Optimizar la conversión del ácido oleico en la reacción de esterificación catalizada con alúminas sulfatadas, empleando temperaturas mayores a 86°C.
- Remover en su totalidad los residuos orgánicos presentes en las alúminas usadas. Para que su actividad catalítica no se afecte considerablemente al ser reutilizadas.

BIBLIOGRAFIA

1. Alvarado L. Síntesis, caracterización y evaluación del catalizador Pt-Sn/TiO₂ en la hidrogenación del oleato de metilo. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Bucaramanga 2005.
2. Anastas P; Bartlett L; Kirchoff M; Williamson T.; The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry. En: Catalysis Today. Vol. 55 (2000); p. 11 – 22.
3. Arata K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 146 (1996); p. 3-32
4. Arzamendi G; Arguiñarena E; Campo I; Gandía L.M. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. En: Chemical Engineering Journal. Vol. 122 (2006); p. 31–40.
5. Barnwal B.K; Sharma M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. En: Renewable Sustainable Energy Reviews. Vol. 9 (2005); p. 363–378.
6. Bozbas K, Mah C, Sok H. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2005.

7. Castellanos F; Gonzáles R; Síntesis de ésteres alquílicos mediante alcoholisis del aceite de palmiste utilizando como catalizador Lipasa de *Mucos miehei*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Bucaramanga 2004.
8. CENIPALMA. Oleoquímica on line. Bogotá (Colombia). [Consultado: 01 febrero 2007]. Disponible en: <http://www.cenipalma.org/oleoq>
9. Consejo Nacional de Política Económica y Social. Departamento Nacional de Planeación. Estrategia para el desarrollo competitivo del sector palmero colombiano. Bogotá, 9 de julio de 2007. [Consultado: 25 julio 2007]. Disponible en: <http://www.sena.edu.co/downloads/2007Portal/Planeacion/Compes/Compes%203477%20para%20el%20sector%20Palmero.pdf>
10. Cortés A; Mora R; Vargas J. Inmovilización de lipasas: estudio de la actividad catalítica en la esterificación de ácidos grasos. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia. [Consultado: 7 abril 2007]. Disponible en: http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/I/2/1.2.11.pdf
11. de Farias R.; Arnold U.; Martinez L.; Schuchard U.; Jannini M.; Airoldi C. Synthesis, characterization and catalytic properties of sol-gel derived mixed oxides. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 64 (2003); p. 2385 – 2389.
12. Fernandez A; Salager J; Scorzza C. Surfactantes. IV surfactantes no iónicos. Universidad de los Andes. Mérida Venezuela 2004. [consultado el: 5 de agosto 2007]. Disponible en: <http://www.firp.ula.ve/cuadernos/S303.pdf>

13. Foresti M.L.; Ferreira M.L.; Solvent-free ethyl oleate synthesis mediated by lipase from *Candida antarctica* B adsorbed on polypropylene powder. En: *Catalysis Today*. Vol. 107 – 108 (2005) p. 23 – 30.
14. Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia. En: *Applied Catalysis A*. Vol. 269 (2004); p. 187-191.
15. Garcia C; Teixeira S; Balbinot L; Schuchardt U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. Universidad Estadual de Campinas – Unicamp. [consultado: 1 marzo 2007]. Disponible en: http://dpi.eq.ufrj.br/ciaiq_22/CD/formCrCongreso/papers/01f/01f_459.pdf
16. Gillespie R; Peel T; Robinson E. The Hammett acidity function for some super acid systems. I. The systems $H_2SO_4-SO_3$, $H_2SO_4-HSO_3F$, $H_2SO_4-HSO_3Cl$, and $H_2SO_4-HB(HSO_4)_4$. En: *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 93 (1971); p. 5083.
17. Gulati R; Arya P; Malhotra B; Prasad A; Saxena R; Kumar J; Watterson A; Parmar V. Novel biocatalytic esterification reactions on fatty acids: synthesis of sorbitol 1(6) – monostearate. En: *ARKIVOC*, Issue in Honor of Prof. Sukh Dev. Vol. iii (2003) p. 159-170. [consultado: 1 marzo 2007]. Disponible en: http://content.arkat-usa.org/ARKIVOC/JOURNAL_CONTENT/manuscripts/2003/SD-654CP%20as%20published%20mainmanuscript.pdf
18. Guzmán-Castillo M; López-Salinas E; Fripiat J.J; Sánchez-Valente J; Hernández-Beltrán F; Rodríguez-Hernández A; Navarrete-Bolaños J. Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment. En: *Journal of Catalysis*. Vol. 220 (2003); p. 317–325

19. Hanna M; Ma F. Biodiesel production: a review En: Bioresource Technology Vol. 70 (1999) 1-15.
20. Jackson M.; Mbaraka I.; Shanks B.; Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 310 (2006), p. 48–53.
21. Kabalkd G; Pagni R. Organic Reactions on Alumina. En: Tetrahedron. Vol. 53 No. 24 (1991), p. 7999-8065. 1991
22. Karmee S.K.; Chadha A. Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata. En: Bioresource Technol. Vol. 96 (2005) 1425–1429.
23. Kulkarni M; Gopinath R; Meher L; Dalai A. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. En: Green Chemistry. Vol. 8 (2006); p. 1056–1062.
24. Marczewski M; Jakubiak A; Marczewska H; Frydrych A; Gontarz M; Śnieguła A. Acidity of sulfated oxides: Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 . Application of test reactions. En: Phys. Chem. Vol. 6 (2004); p. 2513 – 2522.
25. Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F. Possible methods for biodiesel production. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 11 (2007) 1300–1311.
26. ----- . Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. En: Fuel Vol. 86 (2007) 906–910.

27. Mbaraka I.; Radu D.; Lin V.; Shanks B. Organosulfonic acid – functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. En: Journal of Catalysis. Vol. 219 (2003); p. 329 – 336.
28. ----- . Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid. En: Journal of Catalysis. Vol. 229 (2005); p. 365 – 373.
29. Mekhemer G; Khalaf H; Mansour S; Nohman A. Sulfated Alumina Catalysts: Consequences of Sulfate Content and Source. En: Monatshefte für Chemie. Vol. 136 (2005); p. 2007 - 2016.
30. Mol J. C. Application of olefin metathesis in oleochemistry: an example of green chemistry En: Green Chemistry, 2002, p. 5 – 13.
31. Oliveira A.C; Rosa M.F; Aires-Barros M.R; Cabral J.M.S. Enzymatic esterification of ethanol and oleic acid — a kinetic Study. En: Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic Vol. 11 (2001) 999–1005.
32. Ortiz-Islas E; López T; Navarrete J; Bokhimi X; Gómez R. High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition. En: Journal of Molecular Catalysis A. Vol. 228 (2005); p. 345-350.
33. Pisarello M. L., Querini C. A. Esterificación con etanol para la producción de biodiesel a partir de materias primas de alta acidez. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). Santa Fe, Argentina. [Consultado 10 agosto]. Disponible en:
http://dpi.eq.ufrj.br/ciaiq_22/CD/formCrCongreso/papers/07c/07c_446.pdf

34. Ramadhas A.S; Muraleedharan C; Jayaraj S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. En: Renewable Energy. Vol. 30 (2005); p.1789–1800.
35. Rinaldi R; Schuchardt U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂. En: Journal of Catalysis. Vol. 227 (2004); p. 109–116.
36. Rinaldi R.; Schuchardt U. On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. En: Journal of Catalysis. Vol. 236 (2005); p. 335–345.
37. Rinaldi R.; Fujiwara F.; Hölderich W.; Schuchardt U. Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide. En: Journal of Catalysis. Vol. 244 (2006); p. 92 – 101.
38. Rinaldi R; Fujiwara L; Schuchardt U. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 315 (2006); p. 44–51
39. Rios L.A.; Weckes P.; Schuster H.; Hoelderich W.F.; Mesoporous and amorphous Ti–silicas on the epoxidation of vegetable oils. En: Journal of Catalysis. Vol. 232 (2005); p. 19–26.
40. Scrimgeou C. Chemistry of Fatty Acids. Bailey's Industrial Oil and Fat Products Dundee. Scotland: Fereidoon Shahidi, 2005. p. 1 -5.

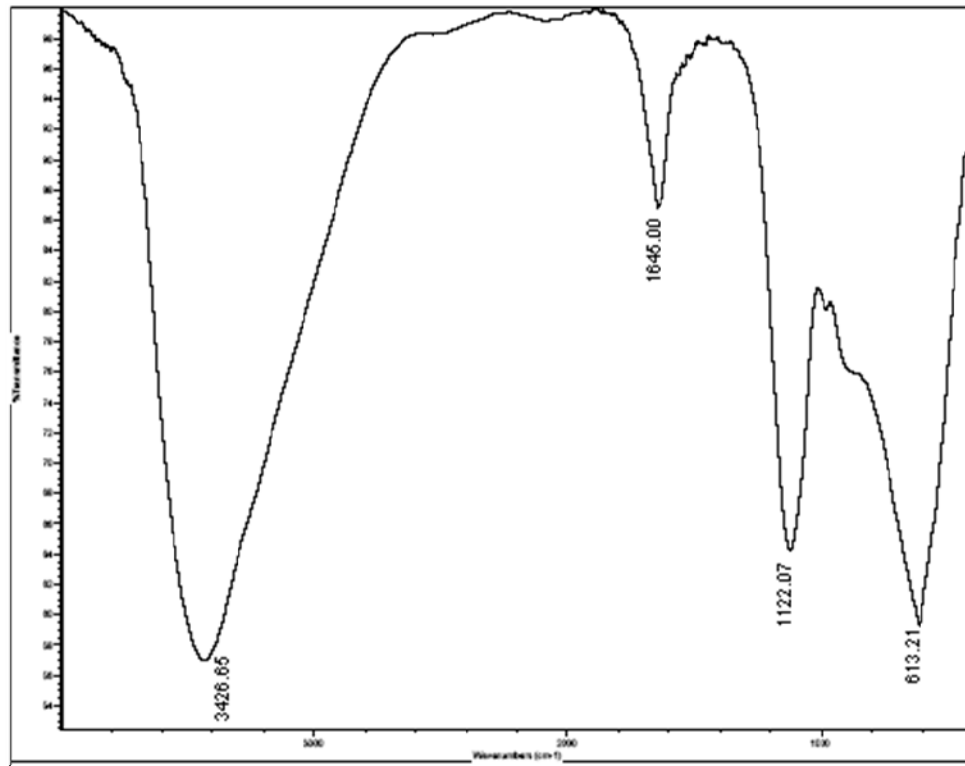
41. Serio D; Cozzolino A; Tesser R; Patrono B; Pinzari F; Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. En: Applied Catalysis A. Napoli, Italy. Vol. 320 (2007); p. 1-7.
42. Sreeprasanth P.S.; Srivastava R.; Srinivas D.; Ratnasamy P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 314 (2006); p. 148 – 159.
43. Srivastava A; Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 4 (2000); p. 111–33.
44. Takagaki A.; Toda M.; Okamura M.; Kondo J.; Hayashi S.; Domen K.; Hara M.; Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. En: Catalysis Today. Vol. 116 (2006); p157 – 161.
45. Tanabe K; Misono M; Ono Y; Hattori H. New solid acid and basic: their catalytic properties. Tokio: Kodansha and Elsevier. Vol. 51 (1989); p. 5 – 18; 199 – 205.
46. Tanabe K; Hölderich W. Industrial application of solid acid-base catalysts. En: Applied Catalysis A: General Vol. 181 (1999) 399-434.
47. Uguina M.A; Delgado J.A; Rodríguez A; Carretero J; Gómez-Díaz D. Alumina as heterogeneous catalyst for the regioselective epoxidation of terpenic diolefins with hydrogen peroxide. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 256 (2006); p. 208–215.
48. Vieville C; Mouloungui Z; Gaset A. Esterification of Oleic Acid by Methanol Catalyzed by p-Toluenesulfonic Acid and the Cation-Exchange Resins K2411

and K1481 in Supercritical Carbon Dioxide. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 32 (1993); p. 2065-2068

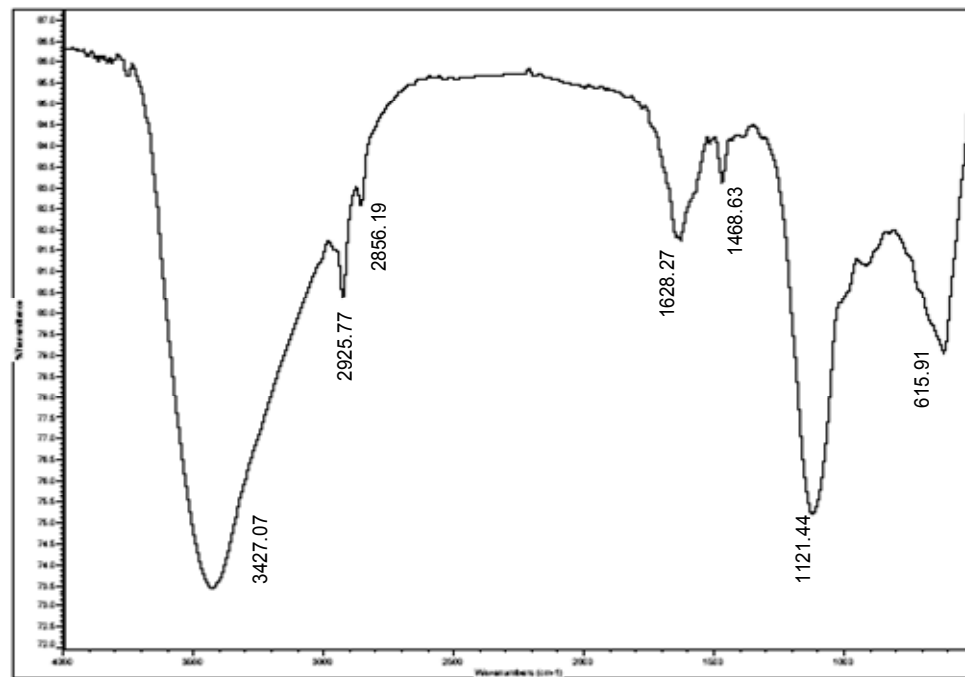
49. Vicente G.; Martínez M.; Aracil J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I: A study of the biodiesel purity and yield. En: Bioresource Technology. Vol. 98 (2007); p. 1724–1733.
50. Vicente G.; Martínez M.; Aracil J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance. En: Bioresource Technology. Vol. 98 (2007); p. 1754–1761.
51. Wang J. A.; Bokhimi X.; Morales A.; Novaro O.; Lopez T.; Gomez R. Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst. En: J. Phys. Chem. Vol. 103 (1999); p. 299 - 303.
52. Warabi Y; Kusdiana D; Saka S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. En: Bioresource Technology. Vol. 91 (2004); p. 283–287.
53. Yadav G; Mehta P. Heterogeneous Catalysis in Esterification Reactions: Preparation of Phenethyl Acetate and Cyclohexyl Acetate by Using a Variety of Solid Acidic Catalysts. En: Ind. Eng. Chem. Vol. 33 (1994); p. 2198 - 2208.
54. Yang T., Chang T., Yeh C. Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 115 (1997) 339-346.
55. ----- Influence of precursors on the sulfated alumina superacid: Support and impregnating solution effect. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 123 (1997), p. 163-169.

ANEXOS

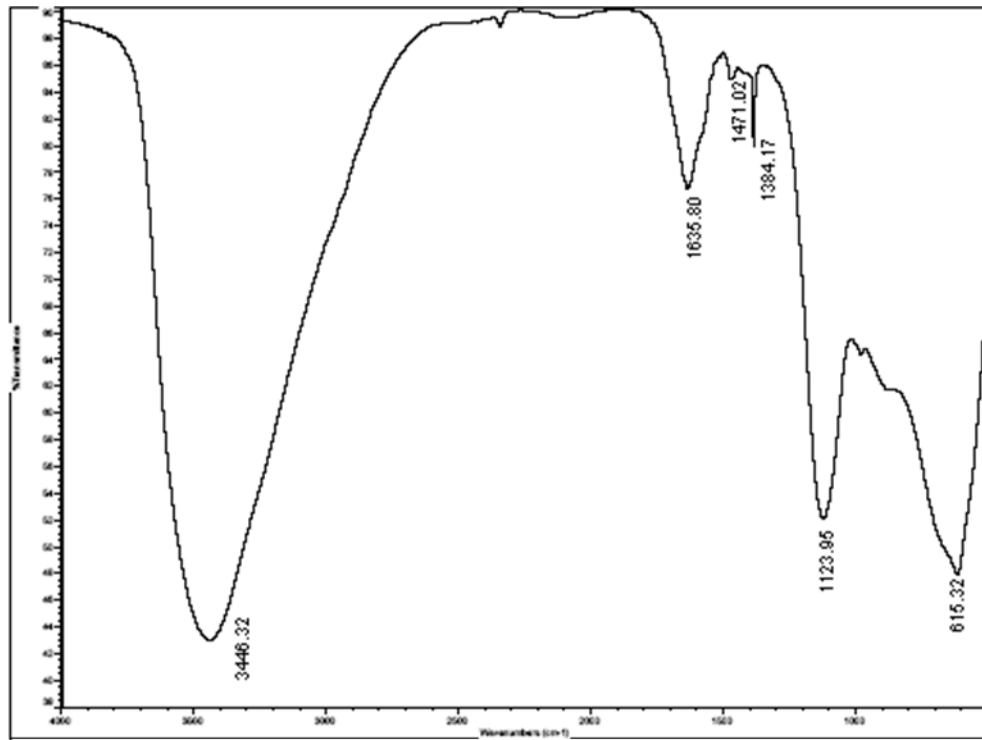
Anexo A. Espectro infrarrojo del catalizador fresco $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



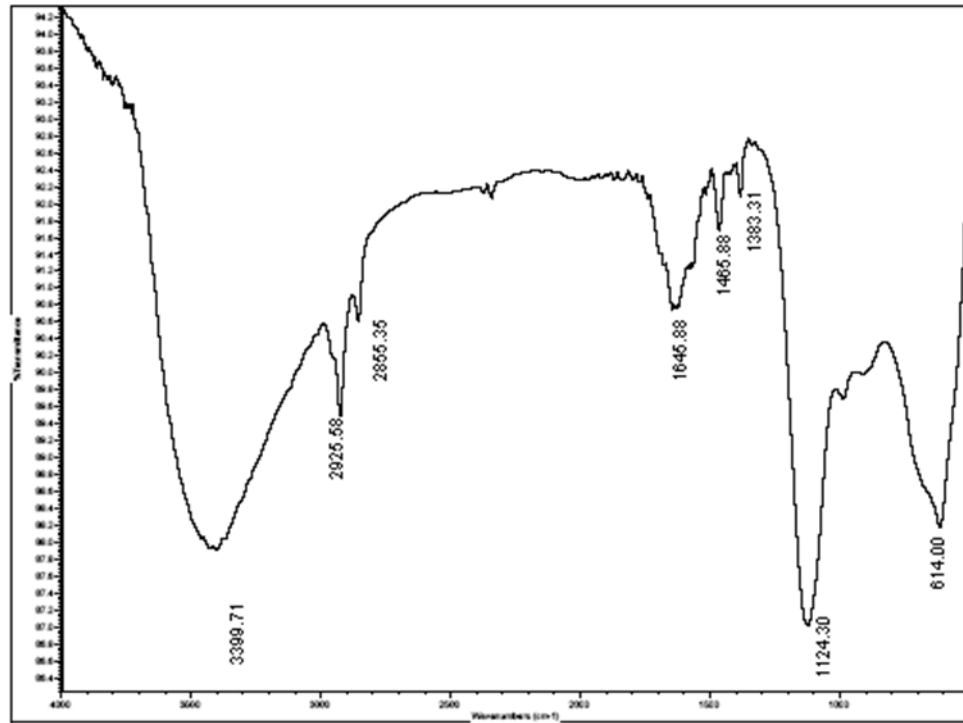
Anexo B. Espectro infrarrojo del catalizador usado $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



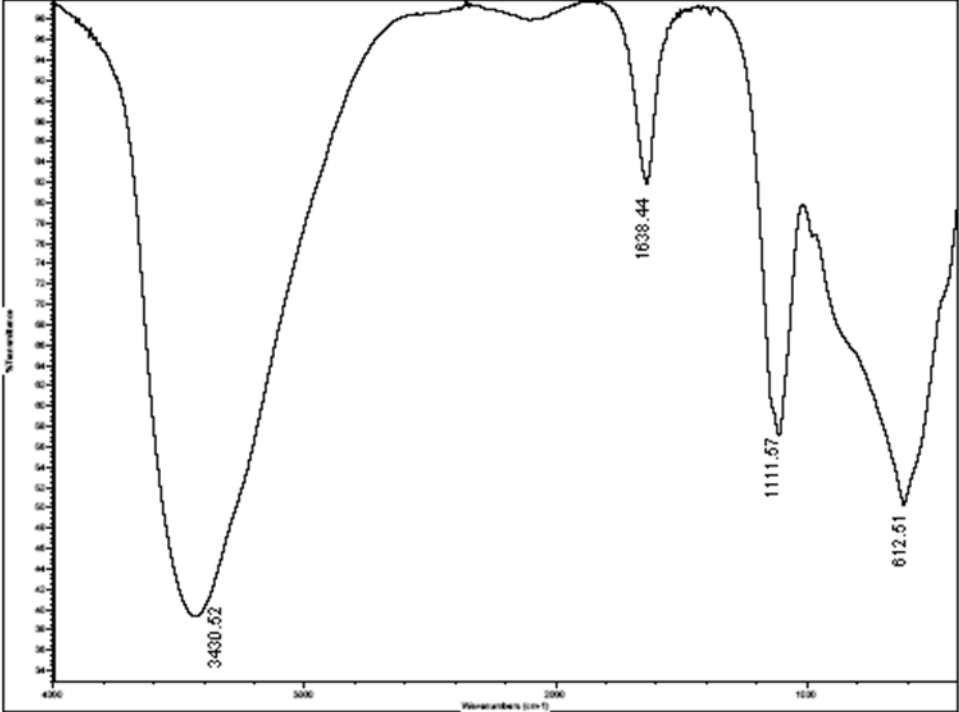
Anexo C. Espectro infrarrojo del catalizador fresco $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$



Anexo D. Espectro infrarrojo del catalizador usado $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$



Anexo E. Espectro infrarrojo del catalizador fresco $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$



Anexo F. Espectro infrarrojo del catalizador usado $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiSO}_4$

