

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ÓXIDO DE  
ESTAÑO SULFATADO ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) Y EL ÓXIDO DE CIRCONIO SULFATADO  
( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS.**

**RONALD JAIMES PRADA  
JORGE ISAAC MORENO ALVAREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS-ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT  
BUCARAMANGA  
2008**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ÓXIDO DE  
ESTAÑO SULFATADO ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) Y EL ÓXIDO DE CIRCONIO SULFATADO  
( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS.**

**RONALD JAIMES PRADA  
JORGE ISAAC MORENO ALVAREZ**

**Trabajo de grado para optar al título de químico**

**DIRECTORA  
Dra. Martha Eugenia Niño Gomez, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS-ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT  
BUCARAMANGA**

**2008**

*A creador, que me dió la vida y todo lo necesario  
para alcanzar esta meta.*

*A Luis y Elsa, mis padres, quienes con su amor  
y sacrificio me han dado todo.*

*A mis hermanos, Holguer y Marcela, por su  
apoyo y compañía.*

*A Angie Rico, por los hermosos momentos y  
por enseñarme tantas cosas.*

*Jerje Isaac Moreno Álvarez*

*A mi hija Nicole Valeria por ser la luz y regalarme los momentos más felices de mi vida.*

*A mis padres por su paciencia y gran sacrificio durante mi carrera.*

*A Natali por su comprensión y amor, por su especial e incondicional apoyo, por estar conmigo en los buenos y malos momentos.*

*A Edith Maria y Diego por su colaboración y confianza depositada en mí.*

*Ronald Jaimes Prada*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a:

La profesora Martha Eugenia Niño, directora de nuestro proyecto, por permitirnos trabajar en el grupo de investigación en catálisis, por su colaboración, su apoyo, el tiempo invertido y por su contribución en nuestra formación profesional.

A la Universidad Industrial de Santander, por ser el alma mater que contribuyó en nuestra formación tanto académica como profesional.

Al laboratorio del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por permitirnos llevar a cabo nuestro proyecto en sus instalaciones.

Al laboratorio de Difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, especialmente a Jose Luis Pinto por su colaboración con los espectros.

Al laboratorio de síntesis orgánica de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración con los espectros de infrarrojo.

A nuestros compañeros y amigos de carrera que de alguna u otra forma nos colaboraron con el trabajo realizado.

## ABREVIATURAS

CICAT	Centro de Investigaciones en Catálisis
DRX	Difraccion de Rayos X
FT-IR	Fourier Transform InfraRed
BET	Brunauer-Emmett-Teller
H <sub>o</sub>	Acidez de Hammett
nm	Nanómetro
m	Metro
cm	Centímetro
KV	Kilovoltio
mA	Miliamperio
min	Minuto
µm	Micrómetro
mL	Mililitro
h	Hora
g	Gramo
rpm	Revoluciones por minuto
ICDD	International Center for Diffraction Data
mmol*g <sup>-1</sup>	Milimoles por gramo
ES3M673K	Óxido de estaño sulfatado con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M y calcinado a 673 K
ES3M773K	Óxido de estaño sulfatado con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M y calcinado a 773 K

ES3M873K	Óxido de estaño sulfatado con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 3M y calcinado a 873 K
ES2M773K	Óxido de estaño sulfatado con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2M y calcinado a 773 K
ES1M773K	Óxido de estaño sulfatado con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M y calcinado a 773 K
E773K	Óxido de estaño calcinado a 773 K
CS3M873K	Óxido de circonio sulfatado con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 3M y calcinado a 873 K
CS3M923K	Óxido de circonio sulfatado con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 3M y calcinado a 923 K
CS3M973K	Óxido de circonio sulfatado con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 3M y calcinado a 973 K
C923K	Óxido de circonio calcinado a 923 K

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEORICO	4
1.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA	4
1.1.1 Características del catalizador	5
1.1.2 Composición del catalizador	7
1.1.3 Tipos y clasificación de catalizadores sólidos	9
1.1.4 Adsorción sobre superficies sólidas	10
1.1.5 Área superficial total y distribución porosa de sólidos	10
1.1.6 Preparación de catalizadores	11
1.2 CATALIZADORES SÓLIDOS SUPERÁCIDOS	13
1.2.1 Naturaleza de los sitios activos	15
1.2.2 Acidez de los catalizadores sólidos	21
1.3 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	24
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	28
2.1.1 Reactivos	28
2.1.2 Equipos	28
2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	30
2.2.1 Preparación del catalizador $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ por impregnación con ácido sulfúrico	30

2.2.2	Preparación del catalizador $ZrO_2/SO_4^{2-}$ por Impregnación con ácido Sulfúrico	31
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS	31
2.3.1	Medida de la fuerza ácida	33
2.3.2	Determinación de la cantidad ácida	33
2.4	EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	34
2.4.1	Determinación del porcentaje del ácido oleico en la mezcla de ácidos grasos	34
2.4.2	Determinación de los tiempos de elución de los etil ésteres de ácidos grasos	35
2.4.3	Reacción de esterificación del ácido oleico con etanol utilizando como catalizador los sólidos ácidos preparados	35
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	36
3.1.1	Caracterización de los catalizadores $SnO_2/SO_4^{2-}$	36
3.1.1.1	Estudio FT-IR	36
3.1.1.2	Difracción de Rayos X	38
3.1.1.3	Medida del área superficial	40
3.1.1.4	Medida de la fuerza y número de sitios ácidos	41
3.1.2	Caracterización de los catalizadores $ZrO_2/SO_4^{2-}$	43
3.1.2.1	Estudio FT-IR	43
3.1.2.2	Difracción de Rayos X	45

3.1.2.3	Medida del área superficial	47
3.1.2.4	Medida de la fuerza y número de sitios ácidos	48
3.2	EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	50
3.2.1	Determinación del porcentaje del ácido oleico en la mezcla de ácidos grasos	50
3.2.2	Determinación de los tiempos de retención de los etil ésteres de ácidos grasos	52
3.2.3	Reacción de esterificación del ácido oleico con etanol utilizando como catalizador los sólidos ácidos preparados	54
3.2.3.1	Actividad catalítica de los catalizadores $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	54
3.2.3.2	Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	56
3.2.3.3	Efecto de la concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$ en la impregnación de los catalizadores $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	57
3.2.3.4	Actividad catalítica de los catalizadores $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	58
3.2.3.5	Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	60
3.2.3.6	Comparación de la actividad catalítica del $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la reacción de esterificación del ácido oleico	61
3.2.3.7	Reutilización de los catalizadores ES2M773K y CS3M873K en la reacción de esterificación de ácido oleico	63
	CONCLUSIONES	66

RECOMENDACIONES	67
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	68
ANEXOS	73

## LISTA DE TABLAS

	Pág
<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los catalizadores sólidos	9
<b>Tabla 2.</b> Reactivos empleados	29
<b>Tabla 3.</b> Catalizadores preparados	32
<b>Tabla 4.</b> Indicadores usados para la medida de la fuerza y cantidad acida	32
<b>Tabla 5.</b> Desplazamiento de bandas FT-IR de sólidos SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38
<b>Tabla 6.</b> Medida del área superficial específica (método BET), para los catalizadores SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41
<b>Tabla 7.</b> Distribución de la fuerza ácida con indicadores de Hammett, para los catalizadores SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	42
<b>Tabla 8.</b> Cantidad de sitios ácidos en mmol*g <sup>-1</sup> calculados de la titulación con n-butilamina, para los catalizadores SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	43
<b>Tabla 9.</b> Desplazamiento de bandas FT-IR de sólidos ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	44
<b>Tabla 10.</b> Medida del área superficial específica (método BET), para los catalizadores ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	48
<b>Tabla 11.</b> Distribución de la fuerza ácida con indicadores de Hammett, para los catalizadores ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	49
<b>Tabla 12.</b> Cantidad de sitios ácidos en mmol*g <sup>-1</sup> calculados de la titulación con n-butilamina, para los catalizadores ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	49
<b>Tabla 13.</b> Tiempos de retención de ácidos grasos en la mezcla	52

<b>Tabla 14.</b>	Tiempos de retención de los etil ésteres de ácidos grasos	53
<b>Tabla 15.</b>	Actividad catalítica de los catalizadores $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ para la esterificación del ácido oleico con etanol	56
<b>Tabla 16.</b>	Actividad catalítica de los catalizadores $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ para la esterificación del ácido oleico con etanol	59

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
<b>Figura 1.</b>	Modelo propuesto por Kumbhar 17
<b>Figura 2.</b>	Modelo propuesto por Yamaguchi 19
<b>Figura 3.</b>	Modelo propuesto por Davis 19
<b>Figura 4.</b>	Modelo propuesto por Arata 20
<b>Figura 5.</b>	Estructura de la superficie del oxido de estaño sulfatado 21
<b>Figura 6.</b>	Espectros FT-IR de los catalizadores. A(E773K), B(ES3M673K), C(ES3M773K), D(ES3M873K), E(ES2M773K), F(ES1M773K) 37
<b>Figura 7.</b>	Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> calcinados a 773 K 39
<b>Figura 8.</b>	Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> impregnados con ácido sulfúrico 3M y calcinados a 673, 773 y 873 K 40
<b>Figura 9.</b>	Espectros FT-IR de los catalizadores: A(C923K), B(CS3M873K), C(CS3M923K), D(CS3M973K) 44
<b>Figura 10.</b>	Patrones de difracción de rayos X del los catalizadores ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> calcinados a 923 K 45
<b>Figura 11.</b>	Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> impregnados con ácido sulfúrico 3M y calcinados a 873, 923 y 973 K 47

<b>Figura 12.</b>	Porcentaje de ácidos grasos en la mezcla	50
<b>Figura 13.</b>	Perfil cromatográfico de metil ésteres de ácidos grasos	51
<b>Figura 14.</b>	Perfil cromatográfico de ácidos grasos	52
<b>Figura 15.</b>	Perfil cromatográfico de etil ésteres de ácidos grasos	53
<b>Figura 16.</b>	Conversión del ácido oleico con etanol empleando catalizadores $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	55
<b>Figura 17.</b>	Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la conversión del ácido oleico. Tiempo de reacción = 4 h	57
<b>Figura 18.</b>	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la conversión del ácido oleico. Tiempo de reacción = 4 h	58
<b>Figura 19.</b>	Conversión del ácido oleico con etanol empleando catalizadores $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	59
<b>Figura 20.</b>	Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la conversión del ácido oleico. Tiempo de reacción = 4 h	60
<b>Figura 21.</b>	Conversión del ácido oleico con etanol empleando los catalizadores ES2M773K y CS3M873K	62
<b>Figura 22.</b>	Mecanismo de reacción para la esterificación del ácido oleico con etanol sobre sitios ácidos Lewis	63
<b>Figura 23.</b>	Mecanismo de reacción para la esterificación del ácido oleico con etanol sobre sitios ácidos Bronsted	64

<b>Figura 24.</b>	Comparación de la actividad catalítica del catalizador ES2M773K fresco y reutilizado	65
<b>Figura 25.</b>	Comparación de la actividad catalítica del catalizador CS3M873K fresco y reutilizado	65

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo 1.</b> Espectro FT-IR del catalizador SnO <sub>2</sub> 773K	75
<b>Anexo 2.</b> Espectro FT-IR del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-673K	75
<b>Anexo 3.</b> Espectro FT-IR del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-773K	76
<b>Anexo 4.</b> Espectro FT-IR del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-873K	76
<b>Anexo 5.</b> Espectro FT-IR del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2M-773K	77
<b>Anexo 6.</b> Espectro FT-IR del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 1M-773K	77
<b>Anexo 7.</b> Patrón de DRX del catalizador SnO <sub>2</sub> 773K	78
<b>Anexo 8.</b> Patrón de DRX del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-673K	78
<b>Anexo 9.</b> Patrón de DRX del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-773K	79
<b>Anexo 10.</b> Patrón de DRX del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-873K	79
<b>Anexo 11.</b> Patrón de DRX del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2M-773K	80
<b>Anexo 12.</b> Patrón de DRX del catalizador SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 1M-773K	80
<b>Anexo 13.</b> Espectro FT-IR del catalizador ZrO <sub>2</sub> 923K	81
<b>Anexo 14.</b> Espectro FT-IR del catalizador ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-873K	81
<b>Anexo 15.</b> Espectro FT-IR del catalizador ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-923K	82
<b>Anexo 16.</b> Espectro FT-IR del catalizador ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-973	82
<b>Anexo 17.</b> Patrón de DRX del catalizador ZrO <sub>2</sub> 923K	83
<b>Anexo 18.</b> Patrón de DRX del catalizador ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-873K	83
<b>Anexo 19.</b> Patrón de DRX del catalizador ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3M-923K	84

<b>Anexo 20.</b>	Patrón de DRX del catalizador $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 3M-973K	84
<b>Anexo 21.</b>	Cromatograma del catalizador $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 2M-773K a 4 horas de reacción	85
<b>Anexo 22.</b>	Cromatograma del catalizador $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 3M-873K a 4 horas de reacción	86

**TITULO: ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ÓXIDO DE ESTAÑO SULFATADO ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) Y EL ÓXIDO DE CIRCONIO SULFATADO ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS.\***

**Autores:**

Moreno Alvarez, Jorge Isaac. Jaimes Prada, Ronald. \*\*

**Palabras claves**

Catálisis heterogénea, Sólidos superácidos, acidez, esterificación.

**Resumen**

La esterificación del ácido oleico con etanol, para la producción de ésteres etílicos como sustituto del combustible diesel, es un proceso netamente catalítico. Generalmente la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos se hace por esterificación en fase homogénea utilizando como catalizador ácido sulfúrico. En este trabajo proponemos una vía alternativa empleando catalizadores sólidos ácidos. El empleo de estos catalizadores para remplazar la catálisis homogénea es una buena ruta desde el punto de vista ambiental y de mejoras en el proceso, pues evita la utilización de solventes, facilita la separación del catalizador y se obtiene un producto con menos impurezas.

Se prepararon óxidos de estaño y circonio sulfatado, se caracterizaron por DRX, FT-IR, BET, se analizó la acidez por titulación con indicadores de Hammett y se evaluaron en la reacción de esterificación del ácido oleico (79%) con etanol a 353K. El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo mediante la toma de muestras líquidas las cuales se analizaron por cromatografía de gases. Los resultados mostraron que la actividad catalítica del catalizador  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  es mayor que la del catalizador  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ .

En el estudio se observó que la temperatura de calcinación y la concentración de agente sulfatante influyen considerablemente en la acidez, área superficial específica y actividad catalítica en la esterificación del ácido oleico con etanol.

---

\* Trabajo de grado para optar el título de Químico

\*\* Directora: Martha Eugenia Niño Gómez, Ph.D. Centro de Investigaciones en Catálisis. Escuela de Química. Facultad de Ciencias.

**TITLE: COMPARATIVE STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF SULFATED TIN OXIDE ( $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ) AND SULFATED ZIRCONIUM OXIDE ( $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ) IN THE ESTERIFICATION REACTION OF FATTY ACIDS.\***

**Authors:**

Moreno Alvarez, Jorge Isaac. Jaimes Prada, Ronald \*\*

**Keywords**

Heterogeneous catalysis, solid superacids, acidity, esterification.

**Abstract**

The esterification of oleic acid with ethanol, for the production of ethyl esters as a substitute for diesel fuel, is a purely catalytic process. Generally the production of alkyl esters of fatty acids to make by esterification phase homogeneous using sulfuric acid as catalyst. In this paper we propose an alternative route using solid acid catalysts. The use of these catalysts to replace homogeneous catalysis is a good route from the environmental point of view and improvements in the process, avoiding the use of solvents, facilitates the separation of catalyst and yields a product with less impurity.

Were prepared sulfated tin oxides and zirconium, were characterized by XRD, FT-IR, BET, acidity was analyzed by titration with Hammett indicators and were evaluated in the reaction of esterification of oleic acid (79%) with ethanol at 353K. The monitoring of the reactions are carried out through sampling liquid which were analyzed by gas chromatography. The results showed that the catalytic activity of the catalyst  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  is greater than the catalyst  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ .

The study noted that the calcination temperature and sulfated content on the structure, significantly affects the acidity, specific surface area and catalytic activity in the esterification of oleic acid with ethanol.

---

\* Paperwork required to obtain chemist title

\*\* Director: Martha Eugenia Niño Gómez. Ph.D. Catalysis Research Center. Chemistry Department. Science Faculty.

## INTRODUCCIÓN

La esterificación de ácidos carboxílicos es una reacción ácido/base que puede ser catalizada bien sea por un ácido o por una base. Generalmente estas reacciones se realizan empleando ácidos convencionales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y HCl, estos catalizadores poseen riesgos significativos en el manejo, almacenamiento y desecho debido a su naturaleza tóxica y corrosiva.

Recientes estudios científicos se han enfocado en el desarrollo de nuevas rutas catalíticas encaminadas a la elaboración de catalizadores sólidos superácidos, la habilidad de disminuir la temperatura de reacción y evitar problemas presentes en catalizadores líquidos tales como su separación de la corriente del producto, la corrosión del sistema de reacción y del impacto ambiental asociado con desechos peligrosos son algunas de las ventajas que ofrecen este tipo de catalizadores [Bolis y col.,1997]. Debido a lo anterior, este trabajo de investigación sugiere la síntesis de óxidos de metales sulfatados, que son reportados en la literatura como catalizadores de tipo superácidos. En el caso particular de este estudio nos centramos en la preparación, caracterización y evaluación del óxido de estaño sulfatado y del óxido de circonio sulfatado.

Resulta interesante estudiar los óxidos de estaño y circonio sulfatados, ya que es una alternativa catalítica actual y que en el mundo se encuentra en auge. Además todo catalizador se diseña con el firme propósito de participar en una reacción de forma

específica, es por eso que queremos evaluarlo en la reacción de esterificación de ácidos grasos, más exactamente del ácido oleico (79%) con etanol.

Los ácidos fuertes están definidos como ácidos que son más fuertes que el ácido sulfúrico al 100 % en el caso de ácidos Bronsted y más fuertes que el  $\text{AlCl}_3$  anhidro en el caso de ácidos Lewis [Fuentes-Ramírez y col., 2006].

La importancia de esta investigación se ve reflejada en la contribución al desarrollo de catalizadores sólidos para la producción de oleoquímicos, específicamente de los esteres etílicos, mediante la búsqueda de catalizadores más eficientes, activos y selectivos que aquellos utilizados actualmente en fase líquida. Además se genera información que se puede aprovechar en el campo de la catálisis heterogénea de manera que permita el mejoramiento de los procesos de producción.

En el Centro de investigaciones en Catálisis CICAT se ha desarrollado experiencia en el campo de la investigación básica para la preparación de catalizadores sólidos bimetálicos para la obtención de alcoholes grasos insaturados, los cuales se emplean como surfactantes [Téllez y Olivar., 2005]. También se ha realizado investigación en la preparación de catalizadores sólidos para la oxidación selectiva de metil esteres de ácidos grasos con el fin de producir epóxidos de ácidos grasos, los cuales se emplean como plastificantes, en reacciones de polimerización y constituyen un intermediario importante en la producción de oleoquímicos [Díaz y Sarmiento., 2005].

El trabajo realizado se fundamenta en tres aspectos importantes dentro de la catálisis heterogénea, la preparación de los catalizadores, caracterización y evaluación. La preparación se llevó a cabo por precipitación, la caracterización se realizó con DRX, FT-IR, BET y su acidez se midió por titulación con indicadores de Hammett. Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción de esterificación de una mezcla de ácidos grasos (79 % de ácido oleico) con etanol. La actividad catalítica de los sólidos preparados fue mayor para el catalizador óxido de estaño sulfatado impregnado con una solución 2M de  $H_2SO_4$  y calcinado a una temperatura de 773K. Se analizó el efecto de la temperatura de calcinación y la concentración del agente sulfatante.

## **1. FUNDAMENTO TEORICO**

La esterificación es un proceso catalizado por un ácido o una base donde interactúa un ácido carboxílico y un alcohol. Esta reacción se lleva a cabo normalmente en fase líquida y los catalizadores comúnmente empleados son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o soluciones básicas como hidróxido de sodio o potasio.

El empleo de catalizadores sólidos para reemplazar la catálisis homogénea es una buena alternativa desde el punto de vista ambiental y de mejora en el proceso, pues evita la utilización de solventes, facilita su separación, se obtiene un producto con menos impurezas y de mayor selectividad.

### **1.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie, esto significa que la

interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se realiza en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido.

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante. Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción, pero en realidad se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso que en algunas oxidaciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos.

### **1.1.1 Características del catalizador**

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En otras palabras es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de catalizador sólido.

La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que

permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

a) Envejecimiento. Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (“sinterizado”). Esto ocurre principalmente por altas temperaturas de funcionamiento.

b) Ensuciamiento. Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de “cracking (craqueo) y “reforming” (Pirolisis). El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza.

c) **Envenenamiento.** Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre ( $\text{SH}_2$ ), de nitrógeno (aminas) y otros como monóxido de carbono y agua. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse.

### 1.1.2 Composición del catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

a) **Agente activo.** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química.

b) **El soporte.** Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Los metales y la mayoría de los óxidos tienen poca superficie por unidad de masa y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa, es necesario aumentar esta propiedad. Esto puede lograrse por ejemplo, reduciendo el material al tamaño de un grano muy pequeño, del orden de algunos micrómetros, pero este procedimiento además de ser costoso dificulta el manejo del catalizador en el reactor. La solución más apropiada ha consistido en cubrir una sustancia de gran área específica llamada soporte con

una delgada capa del agente activo. Por ejemplo un gramo de un metal, cuya superficie es de unos pocos centímetros cuadrados en estado puro, al extenderse sobre las caras de un material altamente poroso con un espesor de 10 nm, alcanza una superficie de 100 m<sup>2</sup> aproximadamente. En términos estrictos el agente activo no forma una lámina continua sobre el soporte, sino que se distribuye en pequeños gránulos o cristalitos, exponiendo una superficie aún mayor.

Respecto a la actividad catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores ella es mínima o inexistente, su participación se reduce a servir de base o esqueleto a la fase activa. Sin embargo algunos soportes como la gamma-alúmina o la sílico-alúmina usado en catalizadores de reformado desarrollan una acción importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional.

**c) Promotores.** Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo.

No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, o en otros casos, ha sido de tipo químico o

electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador [Droguet., 1983].

### 1.1.3 Tipos y clasificación de catalizadores sólidos

En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son metales (Pt, Ni, Ag, etc), óxidos ( $V_2O_5$ , NiO,  $Al_2O_3$ ) y ácidos ( $H_3PO_4$ , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados. Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica, se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1.** Clasificación de los catalizadores sólidos

Tipo	Conductividad	Ejemplos	Función principal
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones Deshidrogenaciones
Óxidos y sulfuros metálicos	Semiconductores	Ni, ZnO, $V_2O_5$ , CuO $Cr_2O_3$	Oxidaciones Reducciones Desulfuraciones
Óxidos metálicos	No conductores	$Al_2O_3$ , $SiO_3$	Deshidratación Isomerización
Ácidos	No conductores	$SiO_2-Al_2O_3$ , $H_3PO_4$	Cracking Isomerización Alquilación Polimerización

#### **1.1.4 Adsorción sobre superficies sólidas**

Se llama adsorción a la fijación (sorción) de moléculas de fluido en la superficie de un sólido, sin que haya penetración del fluido hacia el interior del sólido. La catálisis heterogénea presupone la adsorción de al menos, uno de los constituyentes del medio reaccionante, pero se trata de un tipo bien determinado de adsorción. Se distinguen, en efecto dos tipos de adsorción:

a) En el primer caso las ligaduras en el adsorbato (sustancia adsorbida) y el adsorbente, son ligaduras de Van Der Waals, poniendo en juego, en consecuencia energías débiles del orden de algunas kilo calorías por mol. Este tipo de adsorción es llamado adsorción física o fisisorción.

b) En el segundo tipo intervienen enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. Las energías puestas en juego son generalmente mucho más elevadas, ya que son del orden de las que intervienen en las reacciones químicas, es decir, algunas decenas de kilocalorías por mol (20-100 Kcal/mol). La adsorción correspondiente es llamada adsorción química o quimisorción.

#### **1.1.5 Área superficial total y distribución porosa de sólidos**

La adsorción física es una de las aplicaciones técnicas más importantes para conocer la estructura interna de los poros de un sólido (tamaño, forma y distribución de poros),

también sirve para determinar la contribución que aportan al valor del área superficial total. Es una técnica sencilla y confiable, está presente cuando un gas o un líquido (adsorbato) entra en contacto íntimo con el sólido (adsorbente), por ejemplo nitrógeno, argón, agua o alcoholes, el más usado y apropiado es el nitrógeno. El mecanismo de adsorción ocurre con el llenado del volumen de microporos (si están presentes), seguido por adsorción capa-por-capo en meso y macro poros, para obtener datos experimentales y reproducir isothermas de adsorción [Aguilar y Salmones., 2002].

El acceso de los gases reaccionantes en la superficie del catalizador, es de considerable importancia en la selección de un material sólido. Para un catalizador dado, a mayor cantidad de superficie disponible a los reactivos mejor es la conversión a productos [Thomas y Thomas., 1967].

#### **1.1.6 Preparación de catalizadores**

Se conocen numerosos métodos para preparar catalizadores, pero la mayoría de ellos se encuentran inscritos en forma de patentes y la información al respecto es insuficiente. Los catalizadores puros o no soportados son sustancias químicas muy definidas como metales u óxidos y se obtienen en general utilizando algún método corriente de química o metalúrgica basado en la cristalización, la precipitación o la reducción.

La preparación de catalizadores soportados se efectúa comúnmente por alguno de los tres métodos siguientes:

**a) Impregnación.** Consiste en impregnar el soporte con la solución de algún compuesto de la especie catalítica. Se prepara primero una solución del compuesto de una concentración apropiada para lograr granos o cristalitas del tamaño deseado en la superficie. También se disuelve en la solución la proporción adecuada del promotor. En seguida se agrega el soporte formando una suspensión que se agita y evapora suavemente (60-80 °C) hasta lograr la deposición de los solutos sobre el soporte. El resto de líquido se separa por filtración y el sólido se seca y calcina.

**b) Cooprecipitación.** Consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo o del compuesto que lo genere, del promotor y del soporte. Para ello se prepara una solución de dichas especies y por modificación de alguna propiedad, como el pH, se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en la proporción que interese.

**c) Deposición o precipitación.** Consiste en depositar o precipitar el agente activo sobre el soporte a partir de una solución. Primero se prepara una solución del componente activo y el promotor (si lo hay) y a ella se le agrega el soporte sólido para formar una suspensión. Enseguida, se adiciona una tercera sustancia para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte [Droguet., 1983]

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente hoy en día los investigadores se han enfocado en la síntesis de nuevos materiales que aportan grandes resultados a la catálisis heterogénea, nuevos catalizadores sólidos de carácter ácido y básico son objeto de estudio en diversos lugares.

## 1.2 CATALIZADORES SÓLIDOS SUPERÁCIDOS

Los sólidos superácidos son catalizadores fascinantes pues exhiben mayor fuerza ácida que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 100% (índice de Hammett  $\leq -11.94$ ) Los químicos han creado estos nuevos compuestos en forma líquida y sólida, su fuerza ácida extraordinaria hace más fácil llevar a cabo reacciones difíciles bajo condiciones más favorables [Makoto y col., 1993]. Los sólidos superácidos han sido empleados satisfactoriamente en sistemas heterogéneos, cuyas reacciones normalmente son catalizadas por ácidos fuertes en fase líquida [Arata., 1996].

Sólidos ácidos como zeolitas, óxidos, aluminofosfatos y sus formas modificadas como óxidos sulfatados han sido ampliamente estudiados como posibles alternativas a catalizadores ácidos convencionales Lewis/Bronsted. Se ha encontrado que la acidez de los óxidos se incrementa con tratamiento de iones sulfato. El incremento en la acidez es debido a un aumento en el número y la fuerza ácida de sitios ácidos Lewis y Bronsted.

Se ha observado que sólidos ácidos tales como zeolitas y óxidos modificados catalizan eficientemente reacciones de esterificación y alquilación [Khodadadi y col., 2006]. Muchos estudios han reportado sólidos superácidos concernientes a óxidos de metales sulfatados tales como circonia sulfatada, estaño sulfatado, titania sulfatada, alúmina sulfatada, entre otros. Estos compuestos han sido estudiados en diversas reacciones químicas como isomerización [Arata y col., 2003; Hino y col., 1998; Kiyomi y col., 2003], alquilación [platon y col., 2005], acilación [Arata y col., 2000], descomposición de 2 propanol [Ortiz-Islas y col., 2005], esterificación [López y col., 2008, Meunier 2007; Takagaki y col.,

2006], transesterificación [Bournay y col., 2005; Garcia y col., 2007] entre otras. Estas reacciones generalmente se llevan a cabo empleando como catalizador ácido sulfúrico [Ramadhas y col., 2005] y ácido p-toluensulfónico [Vieville y col., 1993] pero dichos catalizadores como se ha mencionado anteriormente son corrosivos implicando una operación unitaria de tratamiento anticorrosivo.

El óxido de estaño sulfatado ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) es uno de los candidatos con acidez más fuerte en la superficie. Se ha reportado que la fuerza ácida es igual o mayor que la del óxido de circonio sulfatado ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) sin embargo la literatura concerniente al catalizador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  ha sido poca, debido a la dificultad en la preparación comparada con la relativa facilidad de preparación del  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  [Matsubishi y col., 2001].

El catalizador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  fue utilizado en la isomerización de pentano a isopentano a temperatura ambiente y se reportó su fuerza ácida ( $H_0 \leq -16.04$ ) [Matsubishi y col., 1990]. El óxido de estaño sulfatado como sólido superácido ha mostrado uso potencial como sensor de gas a niveles de partes por millón, para hidrocarburos,  $\text{NH}_3$  y etanol. También se ha mostrado como un catalizador eficiente en la transesterificación de cetoésteres [Subhash y col., 1996].

Por otro lado la circonia sulfatada es un catalizador superácido que ha mostrado una gran actividad en reacciones orgánicas especialmente en reacciones de alquilación e

isomerización, acetilación, esterificación, bencilación y reacciones de condensación [Yadav y col., 1999].

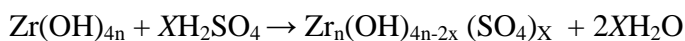
El óxido de circonio ha venido tomando interés, siendo ampliamente utilizado en las reacciones ácido-base. Sin embargo, una limitante de este óxido es su superficie específica y su facilidad de sinterización a temperaturas no muy drásticas.

Se ha obtenido  $ZrO_2$  por precipitación a partir de hidróxido de circonio y se ha observado que al variar el pH de síntesis se afectan las propiedades de los productos finales. Controlando el pH, la temperatura al inicio de cristalización y temperatura de calcinación, se puede estudiar la evolución de la fase tetragonal a la fase monoclinica. Por otro lado se ha obtenido  $ZrO_2$  a partir de n-propóxido de circonio en n-propanol obteniendo grandes áreas con fase tetragonal a bajas temperaturas. [Armendariz y col., 1998].

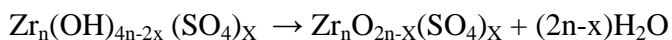
### **1.2.1 Naturaleza de los sitios activos**

Los avances tecnológicos a la fecha aún parecen ser insuficientes para completar la caracterización de la compleja naturaleza de estos sólidos superácidos, como resultado de ello, la estructura exacta de los sitios activos, así como su naturaleza (tipo Bronsted o Lewis), es un tema de debate, sin embargo se han hecho intentos por descubrir estas características de los catalizadores. Kumbhar ha especulado la estructura de lairconia sulfatada como se muestra en la figura 1, [Kumbhar y col., 1989].

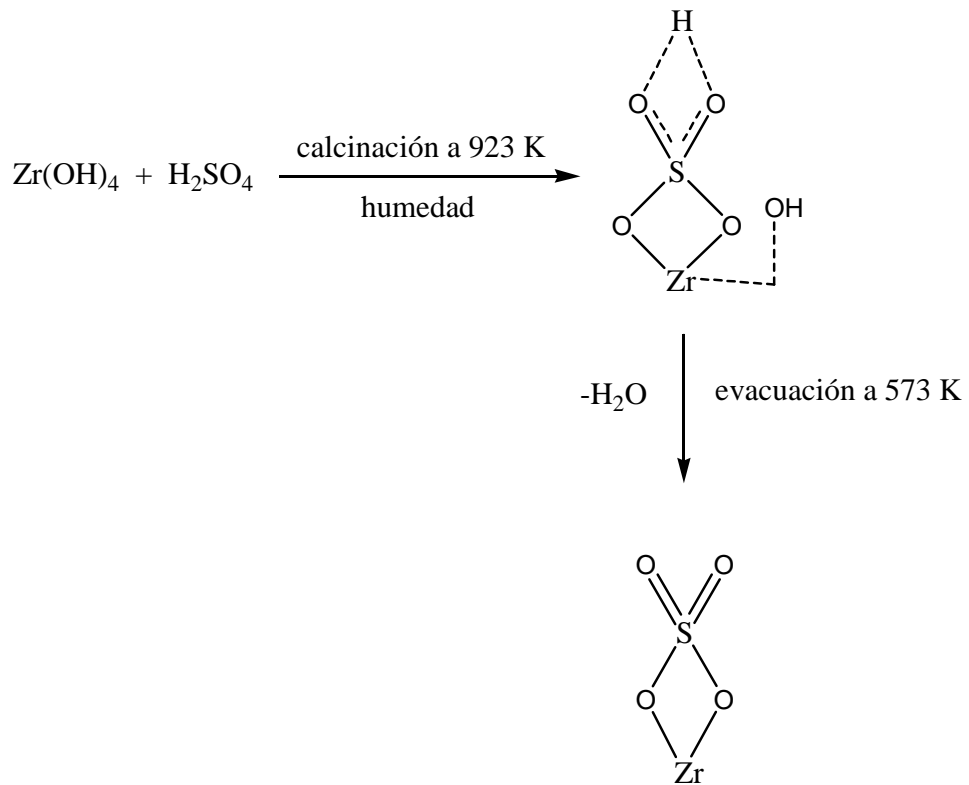
Chen ha propuesto un posible mecanismo para la generación de sitios ácidos en la superficie del óxido de circonio sulfatado, este mecanismo sugiere la formación de sitios ácidos que involucra dos pasos en la reacción química entre el grupo hidroxilo superficial y los aniones sulfato que están siendo adsorbidos. La primera reacción química ocurre durante la impregnación con sulfato y el subsecuente secado [Chen y col., 1993]:



La segunda parte de la formación ocurre durante la calcinación del catalizador



Varias observaciones tales como área superficial alta, incremento en la resistencia al sinterizado y estabilidad de la fase tetragonal y tamaño de cristal pequeño como resultado de la presencia de aniones sulfatos soportan este tipo de mecanismo.



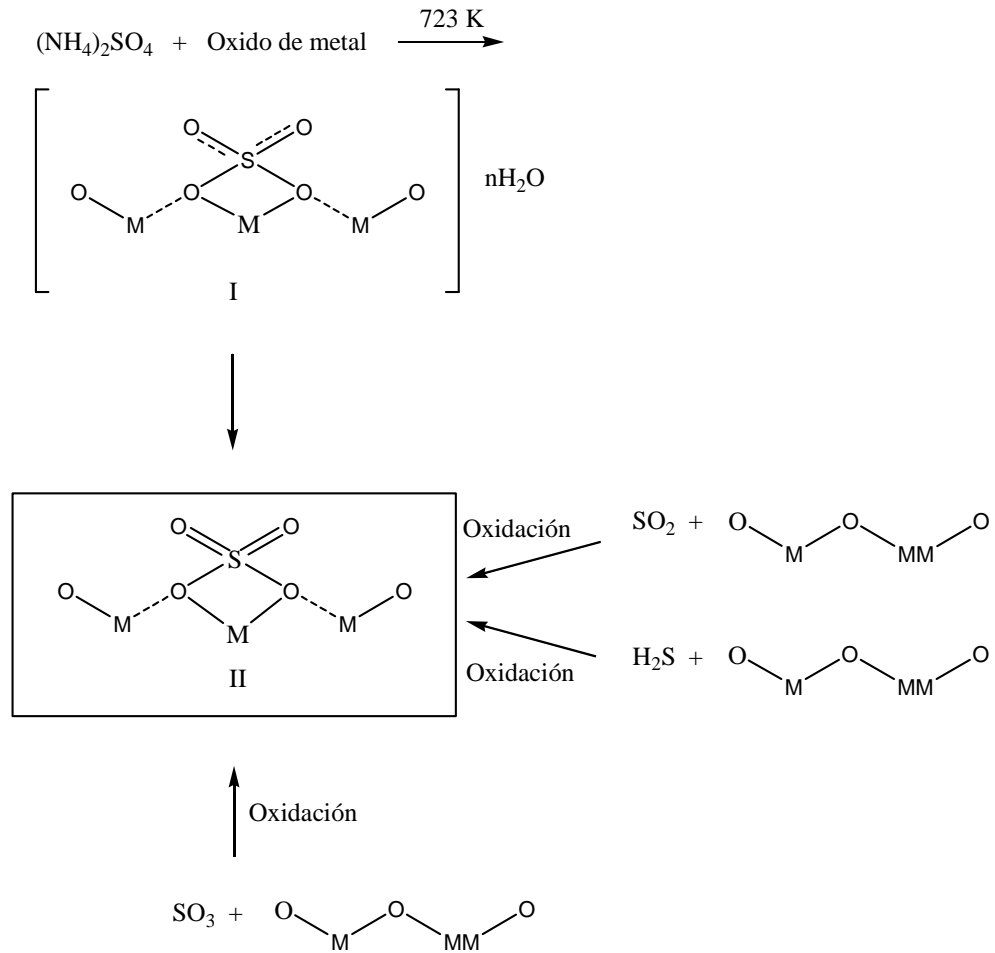
**Figura 1.** Modelo propuesto por Kumbhar

La incorporación de aniones sulfato en la superficie de los óxidos metálicos incrementa el número y la fuerza ácida de los sitios de Lewis. Yamaguchi ha propuesto un posible esquema para la formación de sitios ácidos (figura 2) [Yamaguchi., 1990]. De acuerdo con esta hipótesis cualquiera que sea el material de partida para la sulfatación, tiene lugar una oxidación durante el tratamiento térmico donde resulta la formación de la estructura II. Además se ha sugerido que dicha estructura se puede desarrollar en el borde o esquina de la superficie del óxido metálico, esta última opinión es soportada por el hecho de que la primera dosis de iones sulfato en el  $\text{ZrO}_2$  microcristalino, selectivamente forma grupos

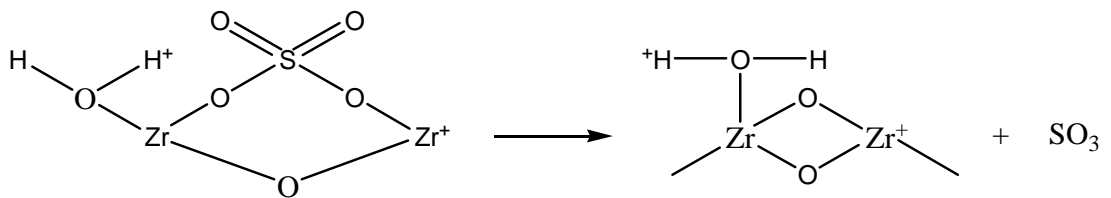
sulfatos tanto en los defectos del cristal como en los bordes o esquinas del sólido [Morterra y col., 1993].

Morterra y colaboradores han observado que los sulfatos en la superficie exhiben un alto carácter covalente, además se ha observado que la adsorción de moléculas básicas, como piridina en el catión metálico central, provoca un gran cambio en la banda IR para el S=O de 1370 a 1330  $\text{cm}^{-1}$ . Estas observaciones sugieren que los sulfatos de la superficie altamente covalente tienden, bajo la influencia de moléculas básicas a exhibir un carácter menos covalente. Además la rehidratación parcial (agua que actúa como una base débil de Lewis) del catalizador inicialmente tiende a convertir los sulfatos de la superficie a una forma menos covalente y luego a una forma iónica [Morterra y col., 1994]. Esto se traduce en la transformación de sitios ácidos fuertes de Lewis a sitios ácidos Bronsted. Estos iones sulfatos altamente covalentes en la estructura II del modelo de Yamaguchi poseen una fuerte habilidad para aceptar electrones de una molécula básica y por lo tanto son los responsables de la generación de sitios superácidos. Aunque este modelo para la estructura de sitios activos explica las observaciones mencionadas anteriormente, no proporciona una posible explicación para la descomposición de las especies sulfato como  $\text{SO}_2$  o  $\text{SO}_3$  de la estructura II a altas temperaturas (por encima de 923 K). En este contexto se ha sugerido que los cambios en la estructura ocurren durante la preparación del catalizador; de esta manera se ha propuesto [Davis y col., 1994] un esquema diferente que es capaz de explicar la pérdida de sulfatos en la superficie, como  $\text{SO}_3$ , con calentamiento por encima de 923 K. (figura 3). El modelo en la figura 3, sin embargo es incapaz de proporcionar una explicación para la pérdida de sulfatos como  $\text{SO}_2$ ,

porque esto involucra la reducción de  $S^{+6}$  a  $S^{+4}$  con una correspondiente oxidación de algunas especies de circonio u oxígeno.

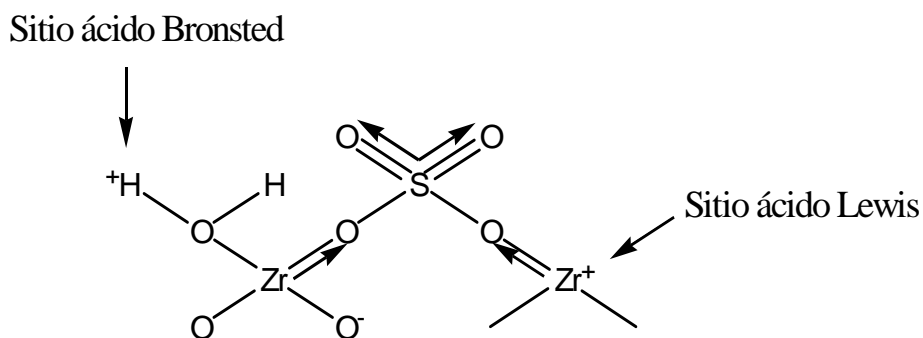


**Figura 2.** Modelo propuesto por Yamaguchi



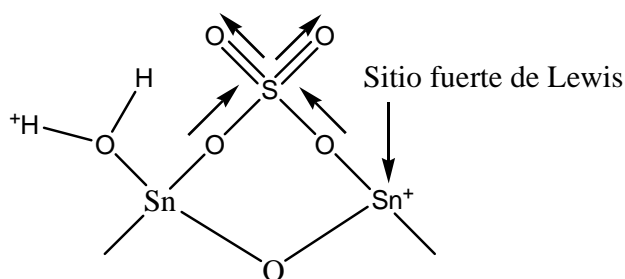
**Figura 3.** Modelo propuesto por Davis

Otro modelo ha sido propuesto por Arata para la estructura de los sitios activos, en la que el sulfato se enlaza a través de dos átomos de circonio (figura 4). El modelo tiene en cuenta la formación de sitios Bronsted como resultado de la captación de moléculas de agua como una base débil de Lewis, en el sitio ácido de Lewis, como se ha evidenciado por estudios de IR. El modelo mencionado en la discusión anterior para la estructura de sitios activos, describe la formación de sitios ácidos tipo Lewis debido al carácter altamente covalente de los sulfatos adsorbidos y la formación de sitios Bronsted como resultado de la interacción de moléculas de agua con estos sulfatos [Arata y col., 1990]. De hecho a una baja carga de sulfatos confirma la presencia de sitios ácidos Lewis como predominantes, dependiendo del grado de deshidratación. Sus estudios revelan la presencia de un número pequeño (aunque nunca nulo) de sitios Bronsted a deshidrataciones elevadas del catalizador, sin embargo se ha visto que la formación de sitios Bronsted es debido a la cantidad residual de agua [Morterra y col., 1994].



**Figura 4.** Modelo propuesto por Arata

Como se ha expresado anteriormente, los modelos planteados se pueden aplicar de igual forma al óxido de estaño sulfatado, de hecho la figura 5 muestra un esquema de la estructura del óxido de estaño sulfatado, donde la generación de sitios ácidos de Lewis por especies sulfato, puede ser debido a la presencia de complejos de azufre en la superficie, los cuales tienen un enlace covalente S=O, que actúan como atractores de densidad electrónica basado en el efecto inductivo. De esta manera el efecto inductivo del S=O hace a la fuerza ácida Lewis del  $\text{Sn}^{+4}$  más fuerte. [Furuta y col., 2004]. Si a esto se le suma la presencia de agua, el sitio ácido de Lewis es convertido a sitio ácido de Bronsted vía transferencia de protones.



**Figura 5.** Estructura de la superficie del óxido de estaño sulfatado

### 1.2.2 Acidez de los catalizadores sólidos

Otro detalle importante que hace referencia a la estructura de la superficie de estos sólidos ácidos, son las propiedades ácidas o básicas del sólido, importante en los productos de intercambio iónico y en catálisis heterogénea. Una completa descripción de la acidez

superficial requiere la determinación de un factor intensivo (la fuerza ácida), y un factor extensivo, (el número de centros ácidos).

La fuerza ácida de una superficie sólida es definida como la habilidad de la superficie de convertir una base en su ácido conjugado. Si la reacción procede por medio de transferencia protónica desde la superficie al adsorbato, la fuerza ácida es cuantitativamente expresada por la función ácida de Hammett y Deyrup [Yurdakoç y col., 1999].

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Donde [B] y [BH<sup>+</sup>] son las concentraciones de la base y su ácido conjugado respectivamente, y pK<sub>a</sub> es el pK<sub>BH<sup>+</sup></sub>.

Si la reacción toma lugar por medio de transferencia de pares de electrones a partir del adsorbato a la superficie, H<sub>0</sub> se expresa por:

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]}$$

Donde [AB] es la concentración de la base, la cual reacciona con el ácido Lewis o el par aceptor de electrones, A.

La cantidad de sitios ácidos en el sólido es usualmente expresada como el número o mili moles de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido. Existen dos métodos principales para la determinación de fuerza y cantidad ácida de un sólido. El método de titulación con una amina (titulación con n-butilamina) usando indicadores de Hammett y un método de adsorción gaseosa (adsorción de amonio y piridina).

En el método de titulación con n-butilamina usando indicadores, el color de los indicadores adecuados que se adsorbe en la superficie dará una medida de su fuerza ácida. Si el color adsorbido es de la forma ácida del indicador, entonces el valor de la función  $H_0$  del sólido es igual o menor del  $pK_a$  del ácido conjugado del indicador.

La cantidad de sitios ácidos en la superficie de un sólido puede ser medida por titulación con n-butilamina. El método consiste en la titulación de un sólido ácido suspendido en benceno con n-butilamina, usando indicadores de  $pK_a$  diferentes. Este método da la suma de la cantidad de ambos sitios ácidos, sitios Bronsted y sitios Lewis, y es poco aplicado a muestras coloreadas u oscuras donde el cambio de color es difícil de observar. Por otro lado, el método de espectroscopia infrarroja usando piridina como adsorbato es ampliamente usado y considerado como un método más fiable, aunque hay muchos otros métodos para distinguir entre sitios ácidos Bronsted y Lewis. En la adsorción de piridina la intensidad de las bandas mostradas en los espectros de infrarrojo se relaciona con la cantidad de sitios ácidos de Lewis y Bronsted. Las bandas asociadas a los sitios ácidos de

Lewis se dan en 1450, 1490, y 1610  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando se observa una banda a 1540  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a los sitios ácidos Bronsted.

Otra prueba catalítica importante utilizada para medir las propiedades acido-base es la reacción de deshidratación del isopropanol, en esta prueba una reacción de deshidratación, deshidrogenación y condensación ocurren simultáneamente. [Wang y col., 1999]. El análisis de los productos, propeno, acetona e isopropileter, proporcionan información para entender el papel de la fuerza ácida, densidad de sitios ácidos y propiedades ácido-base de los catalizadores. Es convencionalmente aceptado que los sitios activos tanto ácidos como básicos son los responsables para la deshidratación dando como producto propeno, donde los sitios ácidos fuertes y sitios básicos débiles se ven involucrados. En una ruta similar la formación del producto deshidrogenado acetona requiere de sitios ácidos moderadamente fuertes y sitios básicos fuertes. Por otro lado la formación de éter solo requiere sitios ácidos de fuerza ácida moderada. La formación de isopropileter depende entonces del número de sitios ácidos, preferentemente que de su fuerza [Manríquez y col., 2004].

### **1.3 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN**

La esterificación es un proceso industrialmente importante, donde se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los esteres de ácidos carboxílicos. Estos esteres son químicos esenciales ampliamente usados en la industria química. La esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes ha sido generalmente llevada a cabo sobre catalizadores ácidos en fase homogénea tales como ácido sulfúrico, sin embargo estos ácidos no son

ambientalmente amigables y requieren procesos especiales en la forma de neutralización y separación del catalizador en la mezcla de reacción homogénea. Muchos reportes están disponibles para la esterificación de ácidos carboxílicos con alcohol usando catalizadores sólidos ácidos [Palani y col., 2005].

Los metil ésteres y etil ésteres de ácidos grasos se han utilizado como sustituto del combustible diesel, debido a que éste compuesto genera una disminución en la emisión de vapores y el contenido de partículas contaminantes. También tienen diversas aplicaciones en la industria farmacéutica, alimenticia, cosmética y oleoquímica. Estos compuestos también se utilizan como solventes, aditivos, surfactantes, aromatizantes, emulsionantes y como precursores para la obtención de productos químicos. Los esterres más empleados son los metílicos, etílicos y butílicos [Yadav y col., 1994].

Las reacciones de esterificación de ácidos grasos libres y transesterificación de triglicéridos para la obtención de esterres alquílicos son dos importantes reacciones en la oleoquímica [Jackson y col., 2006]. La esterificación de ácidos grasos libres ha sido estudiada como paso previo para llevar a cabo la reacción de transesterificación [Marchetti y col., 2007]. En las reacciones de transesterificación se han utilizado alcoholes de cadena corta, como metanol y etanol ya que alcoholes de cadena larga producen conversiones bajas [Sreeprasanth y col., 2006]. En este ámbito hay que resaltar que las reacciones de esterificación y transesterificación pueden ser catalizadas también por enzimas [Fukuda y col., 2001; Iso y col., 2001].

Dentro los catalizadores enzimáticos las lipasas han sido utilizadas en la reacción de esterificación, estas enzimas catalizan la producción de ésteres a partir de triglicéridos o ácidos grasos libres si la cantidad de agua es mínima [castellano y col., 2004]. Las lipasas libres generalmente se emplean con un solvente para generar su estabilidad y obtener mayor conversión de los sustratos, esto sugiere que es necesario llevar a cabo un proceso de extracción y purificación para garantizar que el producto obtenido este libre de impurezas, además se ha encontrado que algunas enzimas inhiben la producción de productos y/o sustratos así como la propia desactivación térmica del biocatalizador [Oliveira y col., 2001].

La transesterificación normalmente se lleva a cabo mediante catálisis básica homogénea, sin embargo esta condición puede generar saponificación cuando hay ácidos grasos libres presentes, dificultando la separación de los productos y disminuyendo la actividad del catalizador. De esta manera la catálisis ácida homogénea surge como alternativa a los catalizadores básicos líquidos en la reacción de transesterificación ya que no son susceptibles a los ácidos grasos libres. Sin embargo los catalizadores ácidos en fase homogénea presentan dificultades en su manejo, recuperación y desechos entre otros inconvenientes que ya se han mencionado. Por esta razón los catalizadores sólidos ácidos se han venido consolidando como buenos sustitutos de los catalizadores ácidos y básicos líquidos.

Se han utilizado diferentes sólidos ácidos en la reacción de esterificación entre los cuales se encuentran las sílicas mesoporosas [Mbaraka y col., 2003], óxido de circonio sulfatado

[López y col., 2008] y un catalizador a base de carbono mineral preparado a partir de D-glucosa [Takagaki y col., 2006].

La esterificación del ácido oleico se ha llevado a cabo empleando metanol como alcohol [García y col., 2008; Sreeprasanth y col., 2006] y utilizando como catalizador circonia sulfatada, mostrando altas actividades tanto para la transesterificación del aceite de soya como para la esterificación del ácido oleico, con conversiones del 92 y 96 % respectivamente a una hora de reacción y 443 K.

## **2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS**

#### **2.1.1 Reactivos**

Todos los reactivos empleados en la preparación, caracterización y evaluación fueron suministrados por el Centro de Investigaciones en Catálisis y la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. La marca, pureza y fórmula de los reactivos se describen en la tabla 2.

#### **2.1.2 Equipos**

Los espectros de infrarrojo (IR) fueron tomados en un espectrofotómetro NICOLET AVATAR 360 FTIR en pastillas de KBr.

La estructura cristalina se analizó mediante estudios de difracción de rayos X utilizando un equipo RIGAKU D/MAX III B, con radiación  $\text{CuK}\alpha_1$ , 40 KV de voltaje y 20 mA de corriente, rango de  $2\theta$  desde 2 a  $70^\circ$  usando una velocidad de barrido de  $1.2^\circ/\text{min}$ .

La superficie específica de los catalizadores fue medida por isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K usando el método BET en un equipo Nova1200 marca Quantachrome.

**Tabla 2.** Reactivos empleados

Reactivo	Pureza (%)	Marca	Fórmula
Cloruro estañoso	99	Mallinckrodt	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Oxícloruro de circonio	99	Merck	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ácido sulfúrico	95-97	Merck	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Hidróxido de amonio	25	Carlo Erba	$\text{NH}_4(\text{OH})$
Acetato de amonio	100	Carlo Erba	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$
n-Hexano	$\geq 96,0$	Merck	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
Ácido oleico	79	Carlo Erba	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Etanol	99,9	J.T. Baker	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Metanol	99,8	J.T. Baker	$\text{CH}_3\text{OH}$
Acetona	99,57	J.T. Baker	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Benceno	99,7	Riedel-de-Haën	$\text{C}_6\text{H}_6$
n-Butilamina	99	Merck	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$
Rojo de metilo	100	J.T. Baker	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$
Violeta cristal	100	Merck	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$
Azul de timol	100	Merck	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$
Antraquinona	100	Merck	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$

El seguimiento de las reacciones de esterificación del ácido oleico con etanol, se hizo en un cromatógrafo HEWLETT-PARKARD con detector FID y columna capilar HP 19091N-113 de 30m de longitud, 320 $\mu\text{m}$  de diámetro interno y 0.25 $\mu\text{m}$  de fase estacionaria. La temperatura del detector y del inyector se mantuvo a 250°C y 240°C respectivamente.

## 2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 2.2.1 Preparación del catalizador $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ por impregnación con ácido sulfúrico

Se pesaron 22.82 gramos de  $\text{SnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , se disolvieron en 600 ml de agua destilada seguida por la adición de 25 ml de una solución al 25% de  $\text{NH}_3$  con agitación hasta ajustar el pH a 8. El producto precipitado se filtró y se suspendió en 200 ml de solución de acetato de amonio al 4% por 30 min. El precipitado se filtró por succión y se secó a 373K por 24h. El polvo obtenido (óxido de estaño) se colocó en un erlenmeyer con 150 mL de ácido sulfúrico 3M con agitación durante 2h, se filtró por succión y se secó a 373K por 2 horas, finalmente se calcinó en presencia de aire a 673K, 773K y 873K por 3 horas obteniendo así los óxidos de estaño sulfatados (ES3M673K, ES3M773K, ES3M873K) respectivamente [Furuta y col., 2004].

La impregnación con ácido sulfúrico también se llevó a cabo con solución 2M y 1M siguiendo el mismo procedimiento anterior pero estas muestras fueron calcinadas a 773K (ES2M773K, ES1M773K).

Para propósitos de comparar los catalizadores, se preparó  $\text{SnO}_2$  y se calcinó a 773K, el procedimiento seguido es el mismo que el anterior pero sin el paso de sulfatación. (E773K).

### **2.2.2 Preparación del catalizador $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ por Impregnación con ácido sulfúrico**

Se disolvió en agua destilada 25 g de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a ésta solución se adicionó una solución acuosa de hidróxido de amonio gota a gota hasta alcanzar un pH de 8, el precipitado obtenido se lavó con agua destilada hasta eliminación de iones cloruro, seguido por un secado del gel  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  resultante a temperatura ambiente y luego a 373K por 2 horas.

Para preparar el  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ , el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  obtenido se puso inmerso en 30 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3M) por 1 hora bajo agitación constante. La muestra resultante se secó a temperatura ambiente y luego a 373K por 2 h horas, seguidamente se calcinaron las muestras a 873 K, 923 K y 973 K por 3 h. (CS3M873K, CS3M923K, CS3M973K) [Reddy y col., 2005].

Para propósitos de comparar los catalizadores sintetizados, también se preparó el  $\text{ZrO}_2$ , calcinando el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  precipitado a una temperatura de 923K por 3 horas. (C923K).

Los catalizadores preparados se resumen en la tabla 3.

## **2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS**

Para la caracterización de los catalizadores preparados se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo y BET.

**Tabla 3.** Catalizadores preparados

Nombre del Catalizador	Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol*L <sup>-1</sup> )	Temperatura Calcinación (K)	Fórmula Molecular
ES3M673K	3	673	SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ES3M773K	3	773	SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ES3M873K	3	873	SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ES2M773K	2	773	SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ES1M773K	1	773	SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
E773K	0	773	SnO <sub>2</sub>
CS3M873K	3	873	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CS3M923K	3	923	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CS3M973K	3	973	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
C923K	0	923	ZrO <sub>2</sub>

Se utilizó el método de titulación con indicadores de Hammet para determinar la fuerza ácida y número de sitios ácidos. Los indicadores empleados para dicha titulación fueron rojo de metilo, azul de timol, violeta cristal y antraquinona (tabla 4), siguiendo el procedimiento que se escribe a continuación.

**Tabla 4.** Indicadores usados para la medida de la fuerza y cantidad acida

Indicador	color forma básico	color forma ácida	pK <sub>a</sub>	intervalo de pH
Rojo metilo	amarillo	rojo	+6.80	4.2-6.3
Azul de timol	amarillo	rojo	+1.65	1.2-1.8
Violeta cristal	azul	amarillo	+0.80	2.5-3.5
Antraquinona	Incoloro	Amarillo	-8.20	-

### **2.3.1 Medida de la fuerza ácida**

La prueba de color se determinó, transfiriendo 0.05 g de cada uno de los catalizadores preparados a un tubo de ensayo, se adicionó una solución 0.1 % de indicador en benceno. De esta manera se puede determinar cual de los sólidos bajo estudio es básico a los indicadores, ácidos a los indicadores o tiene un  $H_0$  entre dos  $pK_a$  de indicadores adyacentes.

### **2.3.2 Determinación de la cantidad ácida**

La cantidad de sitios ácidos en las muestras se midieron por medio de una titulación con n-butilamina inmediatamente después de la medición de la fuerza ácida. La metodología que se llevo a cabo se describe a continuación: 0.05 g de muestra seca, 2.3 mL de benceno y 0.7 mL de de solución de indicador en benceno se transfirieron a un erlenmeyer de 50 mL. Luego se adicionó gota a gota una solución de n-butilamina 0.01 N hasta alcanzar el cambio de color en la superficie de los sólidos [Yurdakoç y col., 1999].

## **2.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

### **2.4.1 Determinación del porcentaje de ácido oleico en la mezcla de ácidos grasos**

Para la determinación de la composición de ácido oleico en la mezcla de ácidos grasos se llevó a cabo la esterificación con metanol, catalizada con ácido sulfúrico teniendo en cuenta el siguiente procedimiento:

En un balón de 50 mL se adicionaron 5.0 mL de aceite en 10.0 mL de n-hexano, seguidamente se adicionó una solución de ácido sulfúrico al 2 % en metanol, la mezcla resultante se colocó en reflujo durante 2 h a 50 °C. la fase orgánica (contenido de ésteres) se separó en un embudo de decantación y se lavó con dos porciones de una solución acuosa al 5 % de cloruro de sodio y una porción de bicarbonato de sodio al 2 %, finalmente se secó con sulfato de sodio anhidro. La solución obtenida se filtró y el solvente se removió en un rotoevaporador a 70 °C y 55 rpm, obteniéndose la mezcla de metil ésteres. Los metil ésteres obtenidos se identificaron por cromatografía de gases [Alvarado., 2005].

Después de obtener la composición del ácido oleico se determinó el perfil cromatográfico de la mezcla de ácidos grasos con el fin de identificar los tiempos de elución de dichos ácidos.

#### **2.4.2 Determinación de los tiempos de elución de los etil ésteres de ácidos grasos**

Se llevó a cabo la esterificación de los ácidos grasos con etanol y ácido sulfúrico como catalizador para obtener los tiempos de elución de los etil ésteres de los ácidos grasos. El procedimiento realizado es el mismo descrito en el numeral 2.4.1, pero utilizando como alcohol etanol. Los etil ésteres obtenidos se identificaron por cromatografía de gases.

#### **2.4.3 Reacción de esterificación del ácido oleico con etanol utilizando como catalizador los sólidos ácidos preparados**

La reacción de esterificación se realizó de la siguiente manera: en un sistema de reflujo con agitación, se adicionó la mezcla de ácidos grasos, el alcohol (etanol) y el catalizador, se agregaron 11.7 mL, 21 mL y 0.3 g respectivamente. Se trabajó con una relación molar 1:10 y con una relación catalizador/sustrato igual a 3%. La temperatura de reacción fue de 353K, la velocidad de agitación y tiempo de reacción se determinaron mediante ensayos preliminares hasta realizar las evaluaciones finales con 250 rpm y 4 horas de reacción como parámetros de la reacción.

La actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada después de utilizados. Para esto se lavaron los sólidos después de la reacción con n-hexano y se calcinaron a 673 K con el fin de eliminar trazas orgánicas posiblemente adheridas a la superficie de los sólidos.

El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo mediante la toma de muestras líquidas las cuales se analizaron por cromatografía de gases.

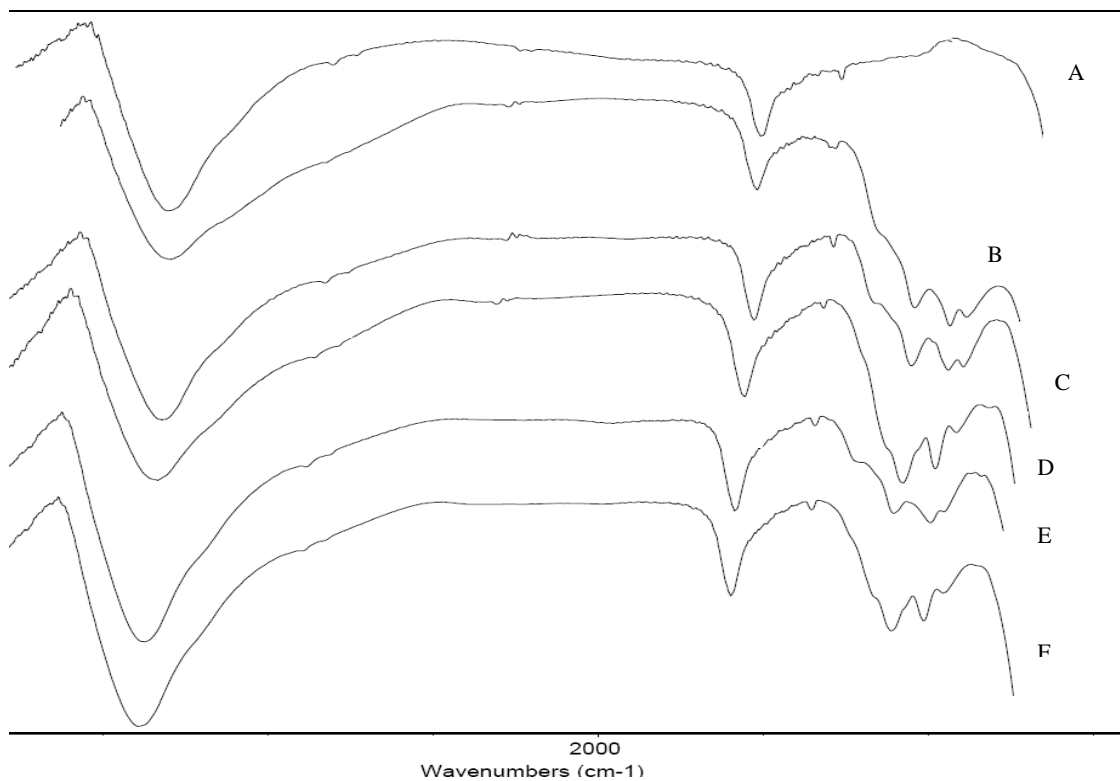
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

##### 3.1.1 Caracterización de los catalizadores SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

###### 3.1.1.1 Estudio FT-IR

Los espectros de FT-IR de óxidos de estaño sulfatados calcinados a las temperaturas mencionadas mostraron las bandas IR del grupo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en la región comprendida entre 1200-900 cm<sup>-1</sup>, estas bandas corresponden al ión sulfato quelante bidentado coordinado al catión Sn<sup>+4</sup> y son asignadas a la tensión simétrica y asimétrica de los enlaces S=O y S-O. La naturaleza iónica parcial del enlace S=O es responsable de los sitios ácidos Bronsted generando una estructura más fuerte que la de los sulfatos metálicos y se debe al efecto inductivo del enlace azufre- oxígeno [Yadav y col., 1999]. Una banda ancha alrededor de 3440 cm<sup>-1</sup> y otra intensa entre 1622 y 1630 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a la tensión simétrica y asimétrica del grupo OH que corresponde a los modos de desdoblarse el agua respectivamente (figura 6) [Mishra y col., 2004].



**Figura 6.** Espectros FT-IR de los catalizadores. A(E773K), B(ES3M673K), C(ES3M773K), D(ES3M873K), E(ES2M773K), F(ES1M773K)

En el espectro correspondiente al catalizador E773K (catalizador sin sulfatar) no aparecen las bandas características del ion sulfato como en los demás catalizadores, solo se evidencian las bandas asignadas a las tensiones del grupo OH.

La tabla 5 resume el desplazamiento de las bandas principales de los catalizadores preparados.

**Tabla 5:** Desplazamiento de bandas FT-IR de sólidos SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

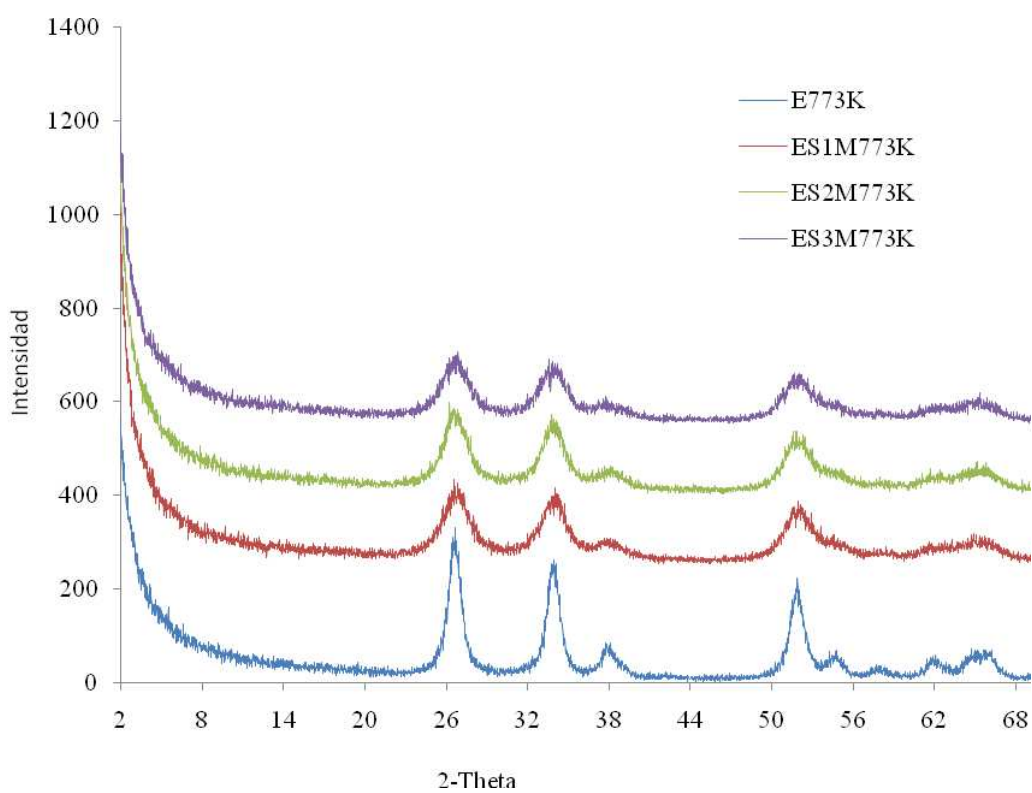
Nombre del catalizador	grupos OH en cm <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en cm <sup>-1</sup>	SnO <sub>2</sub> en cm <sup>-1</sup>
ES3M673K	3398 1622	1251 1145 1038 992	602
ES3M773K	3477 1622	1244 1147 1036 990	608
ES3M873K	3402 1623	1254 1144 1046 983	615
ES2M773K	3415 1627	1260 1145 1035 990	611
ES1M773K	3424 1628	1260 1142 1044 985	611
E773K	3425 1629	-----	625

### 3.1.1.2 Difracción de Rayos X

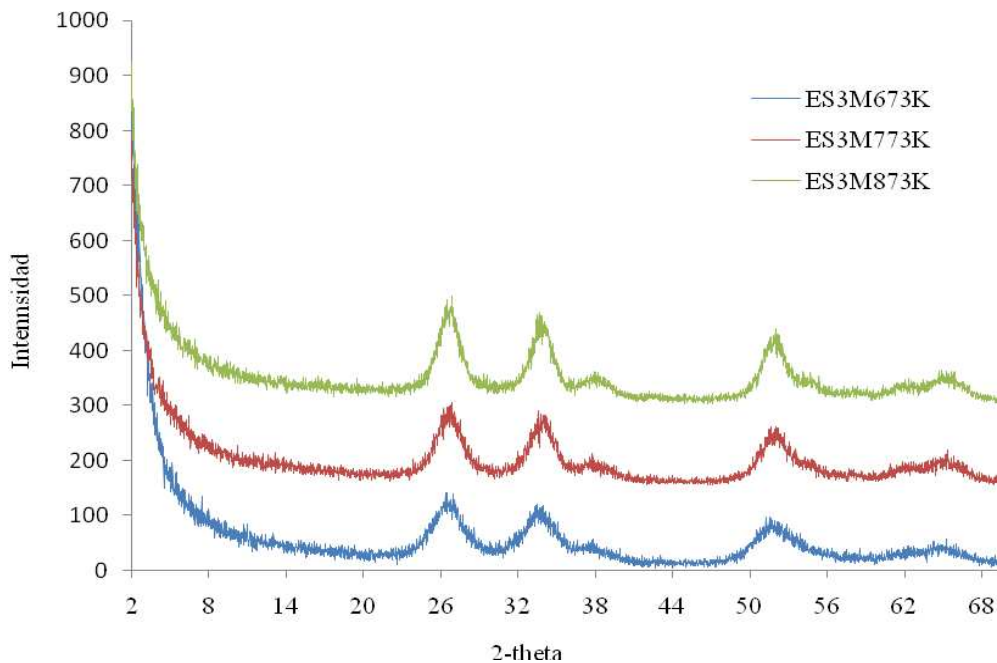
Los difractogramas de Rayos X de las muestras SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinadas a 773 K son mostrados en la figura 7. Todos los patrones son característicos de la fase SnO<sub>2</sub> puro con estructura casiterita tetragonal a  $2\theta = 26.57, 33.79$  y  $51.77$  (ICDD). Los difractogramas muestran que el grado de cristalización de los óxidos de estaño sulfatados fue mucho más pequeño que el óxido de estaño, el cual no experimentó un tratamiento de sulfatación. Fenómenos análogos se observan con los catalizadores TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> [pârvulescu y col., 1999; Mantilla y col., 2005]. El resultado indica que los iones sulfato adsorbidos tienen una influencia sobre el cambio tanto en la estructura interna como en la parte superficial del SnO<sub>2</sub> [Matsuhashi y col., 1990].

El efecto de la temperatura de calcinación en la cristalinidad de los catalizadores SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> impregnados con ácido sulfúrico 3M se muestra en la figura 8. Se puede

observar un aumento progresivo en la intensidad y disminución del ancho de las bandas principales conforme aumenta la temperatura para la estructura casiterita tetragonal. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación puede inducir la pérdida de especies sulfato enlazadas al SnO<sub>2</sub> y por tal motivo un aumento en la cristalinidad [Zhang y col., 2004].



**Figura 7.** Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinados a 773 K



**Figura 8.** Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  impregnados con ácido sulfúrico 3M y calcinados a 673, 773 y 873 K

### 3.1.1.3 Medida del área superficial

En la tabla 6 se puede observar que el área superficial específica del  $\text{SnO}_2$  aumenta al ser impregnado con iones sulfato, además el área superficial específica del  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  aumenta gradualmente con el aumento de la concentración del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la preparación de los catalizadores. Es evidente que los iones sulfato en la superficie del  $\text{SnO}_2$  pueden oponerse eficazmente a su cristalización, impidiendo así la pérdida de área superficial específica.

Los análisis de difracción de Rayos X y los resultados del BET confirman que, la adición de iones sulfato disminuyen la cristalinidad de  $\text{SnO}_2$  y da lugar a un notable aumento de su área superficial específica.

El aumento de la temperatura de calcinación hasta 873 K fue acompañada por una notable disminución del área superficial específica y aumento en la cristalinidad. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación puede inducir la pérdida de especies sulfato enlazadas al SnO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.** Medida del área superficial específica (método BET), para los catalizadores SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Nombre del catalizador	Área superficial específica m <sup>2</sup> /g
E773K	62.14
ES3M773K	98.68
ES3M873K	87.82
ES2M773K	86.69
ES1M773K	85.26
ES3M673K	91.67

#### 3.1.1.4 Medida de la fuerza y número de sitios ácidos

La medida de acidez de los catalizadores por medio de titulación empleando indicadores de Hammett con n-butilamina permitió estimar el número de sitios ácidos y su relativa fuerza ácida para cada uno de los indicadores utilizados (tabla 4). La fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos en las muestras están dadas en las tablas 7 y 8, respectivamente. Todos los catalizadores sulfatados mostraron colores ácidos con los indicadores de Hammett, de esta manera presentan una fuerza ácida de  $H_o \leq -8.2$  ya que la prueba no se realizó con indicadores cuyos pK<sub>a</sub> sean menores a -8.2.

La mayor cantidad de sitios ácidos fueron observados en el catalizador ES2M773K como  $2.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . Por otro lado puede verse que el catalizador E773K no dio cambio de color para los indicadores violeta cristal y antraquinona, lo cual indica que su fuerza ácida es menor que la de los catalizadores impregnados con ácido sulfúrico ( $H_o > +0.8$ ).

**Tabla 7.** Distribución de la fuerza ácida con indicadores de Hammett, para los catalizadores  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

Indicador	E773K	ES3M673K	ES3M773K	ES3M873K	ES2M773K	ES1M773K
Rojo metilo $\text{pK}_a = +4.8$	+	+	+	+	+	+
Azul de timol $\text{pK}_a = +1.6$	+	+	+	+	+	+
Violeta cristal $\text{pK}_a = +0.8$	-	+	+	+	+	+
Antraquinona $\text{pK}_a = -8.2$	-	+	+	+	+	+

**Tabla 8.** Cantidad de sitios ácidos en  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  calculados de la titulación con n-butilamina, para los catalizadores  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

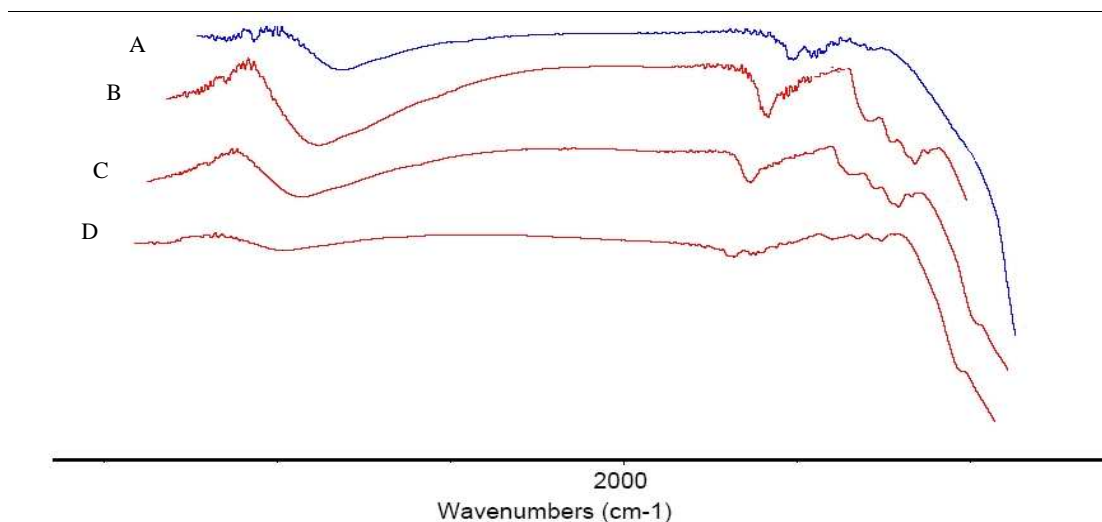
Indicador	E773K	ES3M673K	ES3M773K	ES3M873K	ES2M773K	ES1M773K
Rojo metilo $\text{pK}_a = +4.8$	0.48	0.46	0.52	0.60	0.98	0.48
Azul de timol $\text{pK}_a = +1.6$	0.36	0.30	0.33	0.44	0.74	0.32
Violeta cristal $\text{pK}_a = +0.8$	-	0.18	0.20	0.36	0.52	0.18
Antraquinona $\text{pK}_a = -8.2$	-	0.16	0.20	0.24	0.36	0.18

### 3.1.2 Caracterización de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

#### 3.1.2.1 Estudio FT-IR

Los espectros FT-IR fueron tomados en la región de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  en los catalizadores de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ . La tabla 9 muestra las bandas de los catalizadores  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  en la región entre  $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$  que son características para las vibraciones de los iones sulfatos covalentes bidentados  $\text{SO}_4^{2-}$ , sin embargo el catalizador CS3M973K muestra una disminución de la intensidad de las bandas de los grupos OH y las bandas correspondientes a los iones sulfato, indicando el efecto de la temperatura de calcinación como fuente de disminución de los iones sulfatos en la superficie del sólido, mientras que el espectro del catalizador  $\text{ZrO}_2$  presentan las bandas propias de este sólido con cristalografía

monoclínica. Una banda ancha cerca de  $3400\text{ cm}^{-1}$  y otra intensa alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  se observa en todos los espectros y se atribuye a la tensión simétrica y asimétrica del grupo OH como consecuencia de aguas de hidratación (figura 9) [Mishra y col., 2004].



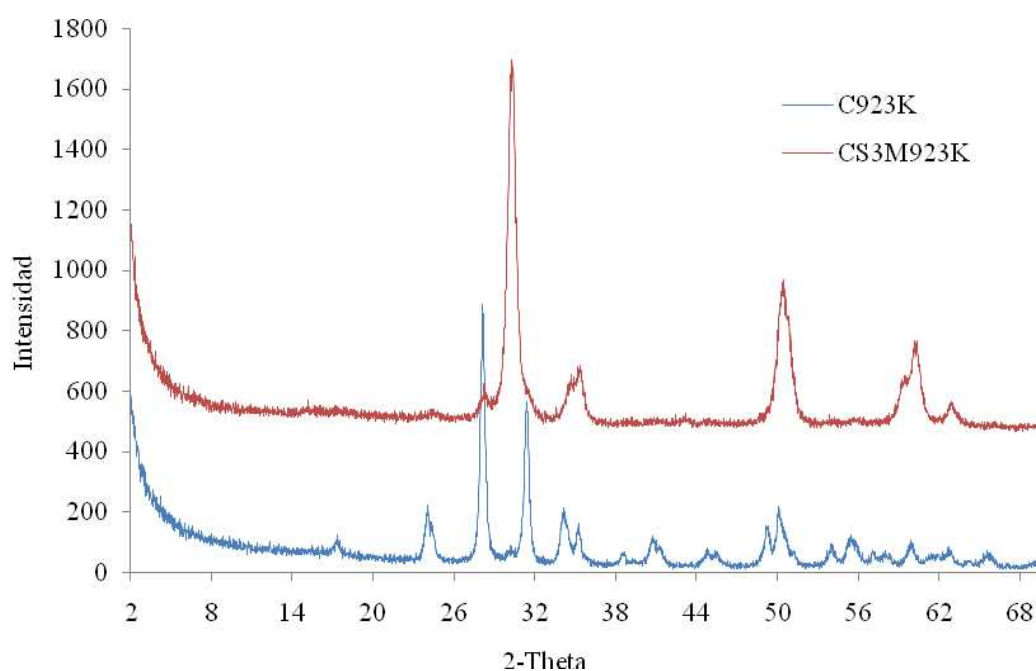
**Figura 9.** Espectros FT-IR de los catalizadores: A(C923K), B(CS3M873K), C(CS3M923K), D(CS3M973K)

**Tabla 9:** Desplazamiento de bandas FT-IR de sólidos  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

Nombre del catalizador	grupos OH en $\text{cm}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-}$ en $\text{cm}^{-1}$	$\text{ZrO}_2$ en $\text{cm}^{-1}$
C923K	3399 1632	-----	743 572 500 417
CS3M873K	3386 1621	1218 1139 1043 987	736 582 498 439
CS3M923K	3388 1622	1233 1137 1044 992	733 580 492 433
CS3M973K	3393 1621	1237 1132 1045 986	736 585 500 449

### 3.1.2.2 Difracción de Rayos X

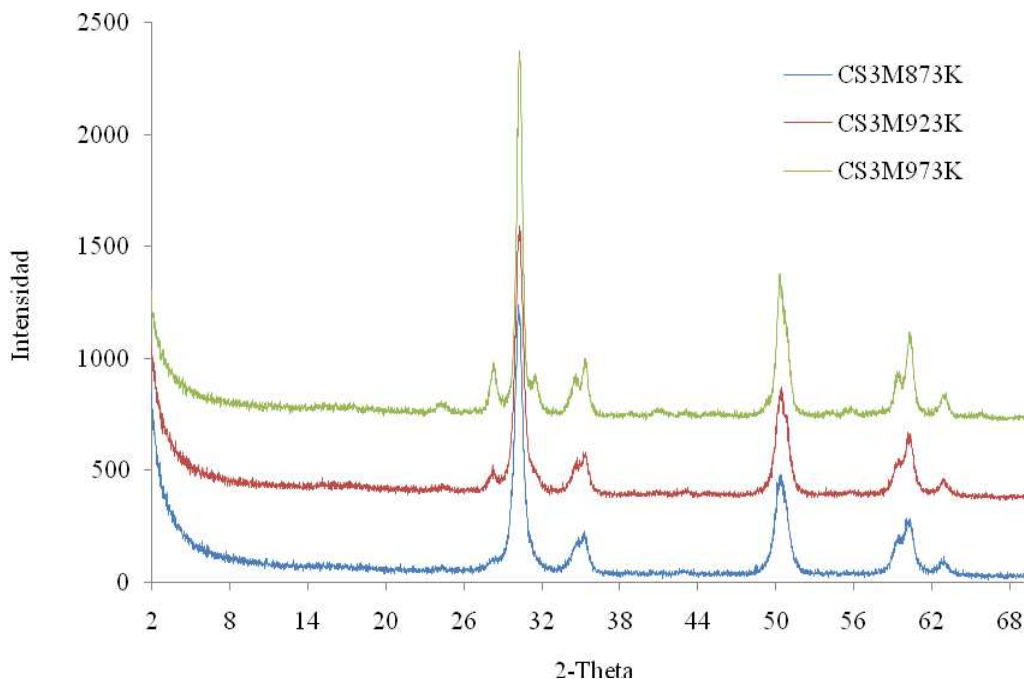
Los patrones de difracción de Rayos X del  $\text{ZrO}_2$  y del  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  calcinados a 923 K se muestran en la figura 10 y presentan bandas características de la fase tetragonal que están dadas a  $2\theta = 30.2, 35.3, 50.3$  y  $60.2$ , y bandas correspondientes a la fase monoclinica en  $2\theta = 24.2, 28.1, 31.4, 41.0$  y  $55.4$  [Reddy y col., 2005]. El catalizador C923K muestra una forma poco cristalina con una mezcla de fase monoclinica y un porcentaje pequeño de fase tetragonal.



**Figura 10.** Patrones de difracción de rayos X del los catalizadores  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  calcinados a 923 K

Por otro lado en la figura 11 se observa que los catalizadores sulfatados a 873, 923 y 973K exhiben líneas pronunciadas debido a la fase tetragonal y líneas menos pronunciadas que corresponden a la fase monoclinica, indicando que los iones sulfato impregnados muestran una fuerte influencia en la modificación de la fase de la circonia, de una monoclinica termodinámicamente mas estable a la fase metaestable tetragonal. Sin embargo la muestra CS3M873K presenta únicamente la fase metaestable tetragonal lo cual podría atribuirse a una mayor cantidad de iones sulfato en la superficie del catalizador.

La comparación de las muestras de  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  calcinadas a 873, 923 y 973 K indican que el aumento de la temperatura de calcinación favorece la aparición de la fase monoclinica, esto puede ser corroborado con el crecimiento de bandas que pertenecen a la fase monoclinica ( $2\theta = 24.2, 28.1, 31.4, 41.0, \text{ y } 55.4$ ) en los catalizadores CS3M923K y CS3M973K. Además se puede observar un aumento progresivo en la intensidad y disminución del ancho de las bandas principales de la fase tetragonal conforme aumenta la temperatura de calcinación. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación puede inducir la pérdida de especies sulfato enlazadas al  $\text{ZrO}_2$  y por consiguiente un aumento en la cristalinidad de la fase tetragonal [Zhang y col., 2004].



**Figura 11.** Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  impregnados con ácido sulfúrico 3M y calcinados a 873, 923 y 973 K

### 3.1.2.3 Medida del área superficial

En la tabla 10 se muestran los valores de área superficial específica, las cuales se incrementan al impregnar con sulfato el  $\text{ZrO}_2$  y disminuye al incrementar la temperatura de calcinación. El aumento de la temperatura de calcinación lleva al crecimiento de los cristales debido a la pérdida de iones sulfato, lo que conduce a la inestabilidad de la fase tetragonal [Ahmed y col., 2008].

La adición del sulfato al  $\text{ZrO}_2$  aumenta el área específica posiblemente debido a que los iones sulfato estabilizan las transformaciones estructurales del oxihidróxido de circonio con tamaño de partícula mas pequeño [Parera., 1992].

**Tabla 10.** Medida del área superficial específica (método BET), para los catalizadores  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

Nombre del catalizador	Área superficial específica $\text{m}^2/\text{g}$
C923K	20.03
CS3M873K	88.23
CS3M923K	30.22
CS3M973K	27.47

#### 3.1.2.4 Medida de la fuerza y número de sitios ácidos

La fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos en las muestras están dadas en las tablas 11 y 12 respectivamente. Todos los catalizadores probados mostraron una fuerza ácida de  $1.6 \geq \text{Ho} > 0.8$  debido a que solo presentaron colores ácidos para los indicadores rojo de metilo y azul de timol.

La cantidad máxima de sitios ácidos cuya fuerza ácida es 4.8 y 1.6, fueron observados en el catalizador CS3M873K, con un valor de  $1.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Tabla 11.** Distribución de la fuerza ácida con indicadores de Hammett, para los catalizadores  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

Indicador	C923K	CS3M873K	CS3M923K	CS3M973K
Rojo metilo $\text{pK}_a = +4.8$	+	+	+	+
Azul de timol $\text{pK}_a = +1.6$	+	+	+	+
Violeta cristal $\text{pK}_a = +0.8$	-	-	-	-
Antraquinona $\text{pK}_a = -8.2$	-	-	-	-

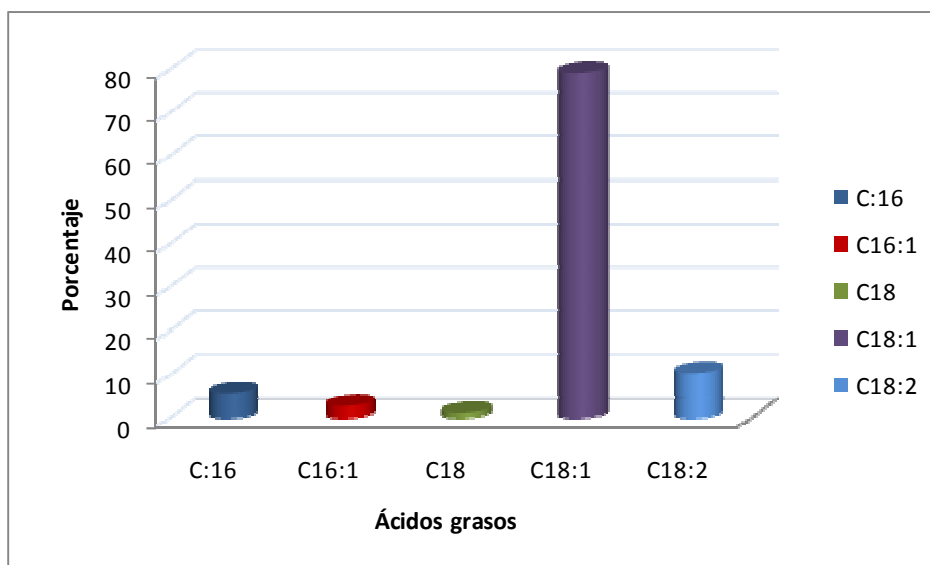
**Tabla 12.** Cantidad de sitios ácidos en  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  calculados de la titulación con n-butilamina, para los catalizadores  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

Indicador	C923K	CS3M873K	CS3M923K	CS3M973K
Rojo metilo $\text{pK}_a = +4.8$	0.2	0.6	0.5	0.4
Azul de timol $\text{pK}_a = +1.6$	0.16	0.52	0.48	0.4
Violeta cristal $\text{pK}_a = +0.8$	-	-	-	-
Antraquinona $\text{pK}_a = -8.2$	-	-	-	-

## 3.2 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 3.2.1 Determinación del porcentaje de ácido oleico en la mezcla de ácidos grasos

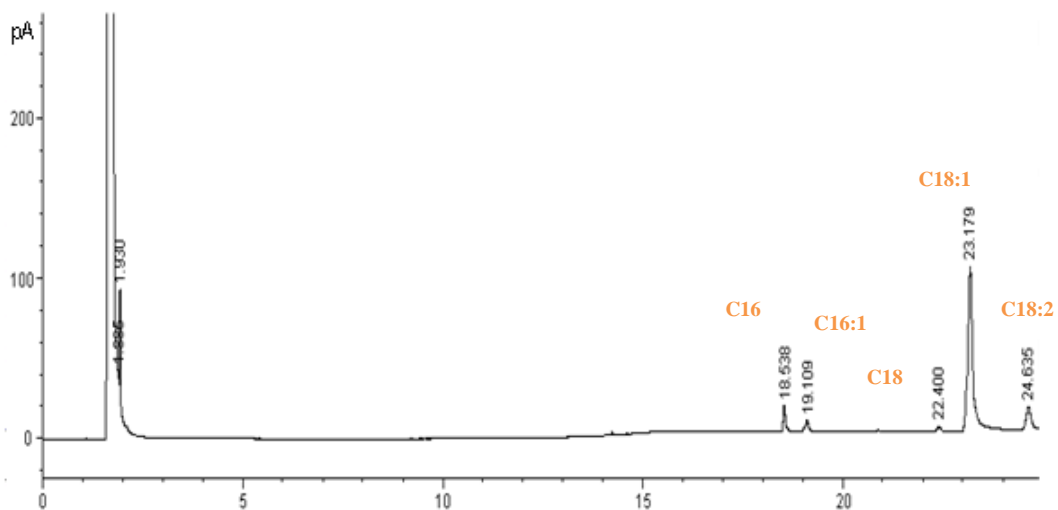
El porcentaje de ácido oleico se determinó en la esterificación del aceite con metanol empleando como catalizador ácido sulfúrico. Se utilizó metanol ya que se contaba con patrones de metil ésteres, de esta manera permitió obtener los tiempos de retención y porcentaje de dichos ésteres en la mezcla. Como la conversión con ácido sulfúrico es del 100 % se pudo determinar directamente el porcentaje de ácido oleico a partir del oleato de metilo generado. La figura 12 muestra el porcentaje de ácidos grasos presentes en la mezcla.



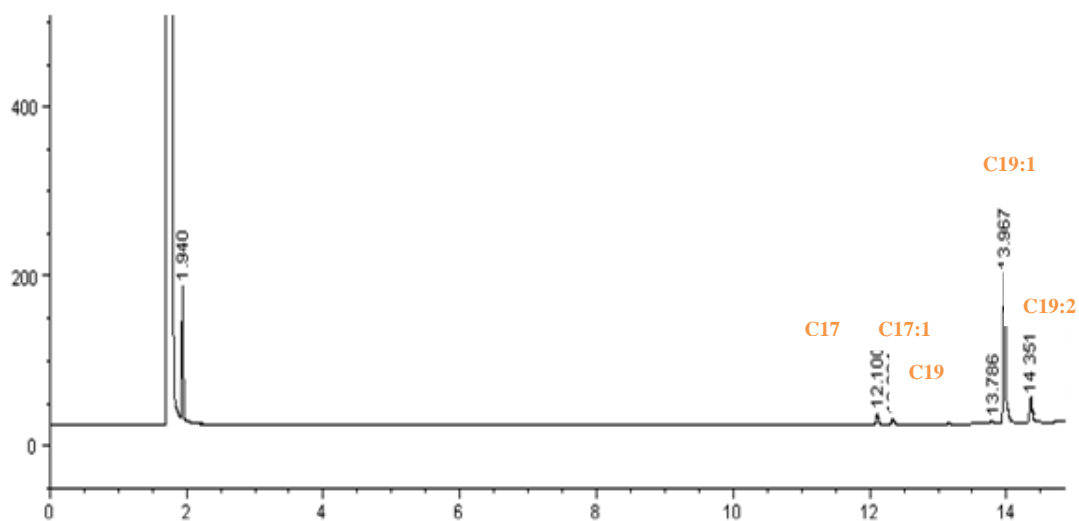
**Figura 12.** Porcentaje de ácidos grasos en la mezcla

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.

Las figuras 13 y 14 muestran los perfiles cromatográficos de los metil ésteres y la mezcla de ácidos grasos respectivamente. Los ácidos grasos poseen el mismo patrón de salida de los metil ésteres, pero diferentes tiempos de retención. Este patrón de salida se debe a la estructura molecular tanto de los metil ésteres como de los ácidos grasos, diferenciados por un grupo metilo y algunas insaturaciones en la cadena carbonada. Los tiempos de retención de los ácidos grasos se muestran en la tabla 13.



**Figura 13.** Perfil cromatográfico de metil ésteres de ácidos grasos



**Figura 14.** Perfil cromatográfico de ácidos grasos

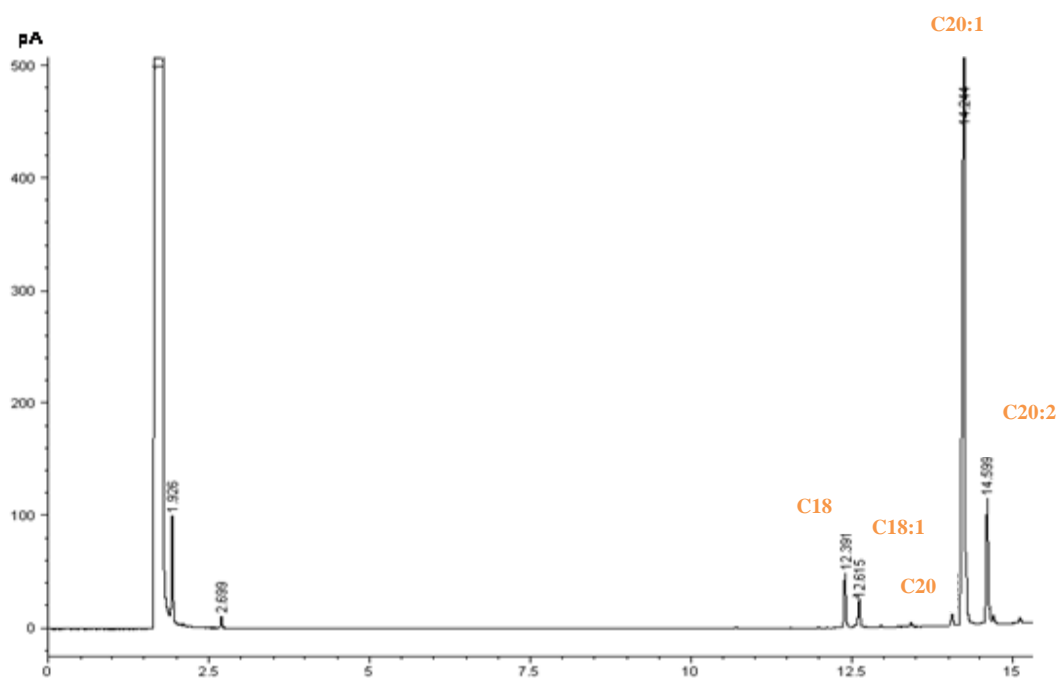
**Tabla 13.** Tiempos de retención de ácidos grasos en la mezcla

Componente	Tiempo de Retención (min)	# de carbonos e insaturaciones
Ácido palmítico	18.5	C 16
Ácido palmitoleico	19.1	C 16:1
Ácido esteárico	22.4	C 18
Ácido oleico	23.2	C 18:1
Ácido linoleico	24.6	C 18:2

### 3.2.2 Determinación de los tiempos de retención de los etil ésteres de ácidos grasos

Como no se contaba con patrones de etil ésteres, se realizó 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. La figura 15 muestra el perfil cromatográfico de los etil ésteres producidos en esta reacción de esterificación. Los tiempos de retención de los etil ésteres se resumen en la tabla 14.



**Figura 15.** Perfil cromatográfico de etil ésteres de ácidos grasos

**Tabla 14.** Tiempos de retención de los etil ésteres de ácidos grasos

Componente	Tiempo de Retención (min)	# de carbonos e insaturaciones
Etil éster del ácido palmítico	12.4	C 18
Etil éster del ácido palmitoleico	12.6	C 18:1
Etil éster del ácido esteárico	14.1	C 20
Etil éster del ácido oleico	14.2	C 20:1
Etil éster del ácido linoleico	14.6	C 20:2

### 3.2.3 Reacción de esterificación del ácido oleico con etanol utilizando como catalizador los sólidos ácidos preparados

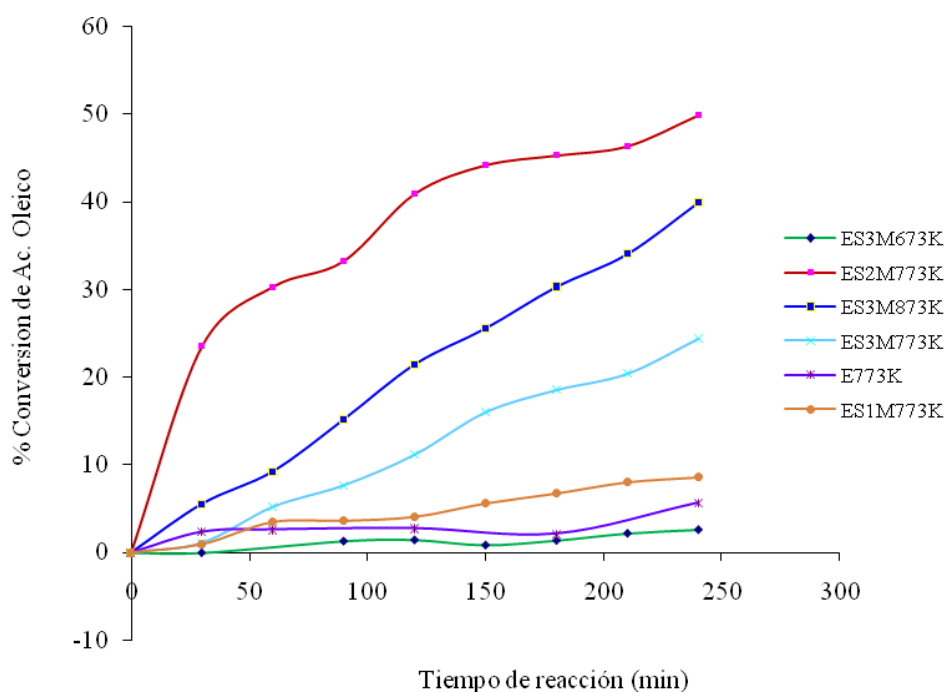
La actividad catalítica de los catalizadores sólidos ácidos preparados, fue evaluada en la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol, manteniendo constante los parámetros de operación. La conversión fue calculada con base en el porcentaje de sustrato; el porcentaje de ácido oleico al tiempo  $t$  se determinó dividiendo el área de éste en el área total (ácidos grasos y sus respectivos ésteres formados) teniendo en cuenta los registros de cromatografía de gases. La conversión fue calculada basada en la siguiente relación [Mishra y col., 2004]:

$$\% \text{ Conversión} = 100 * \left[ \frac{\% \text{ Ac.Oleico}_i - \% \text{ Ac.Oleico}_t}{\% \text{ Ac.Oleico}_i} \right]$$

#### 3.2.3.1 Actividad catalítica de los catalizadores $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

La conversión del ácido oleico después de 4 h de reacción empleando cada uno de los catalizadores preparados se muestra en la figura 16.

De acuerdo con la figura mostrada el catalizador de  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  impregnado con una solución 2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y calcinado a 773 K presenta mayor actividad catalítica frente a los demás catalizadores  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SnO}_2$ .



**Figura 16.** Conversión de ácido oleico con etanol empleando catalizadores  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

La conversión del ácido oleico con el catalizador ES2M773K puede relacionarse con la cantidad apropiada de iones sulfato que permiten generar la acidez Lewis y Bronsted en la estructura del sólido, cuando hay iones sulfato en exceso se produce un taponamiento de los sitios activos que inhibe la reacción. La alta actividad catalítica se puede corroborar con la mayor cantidad de sitios ácidos mostrados frente a los demás catalizadores. La tabla 15 resume la conversión mostrada por los catalizadores y las condiciones de preparación.

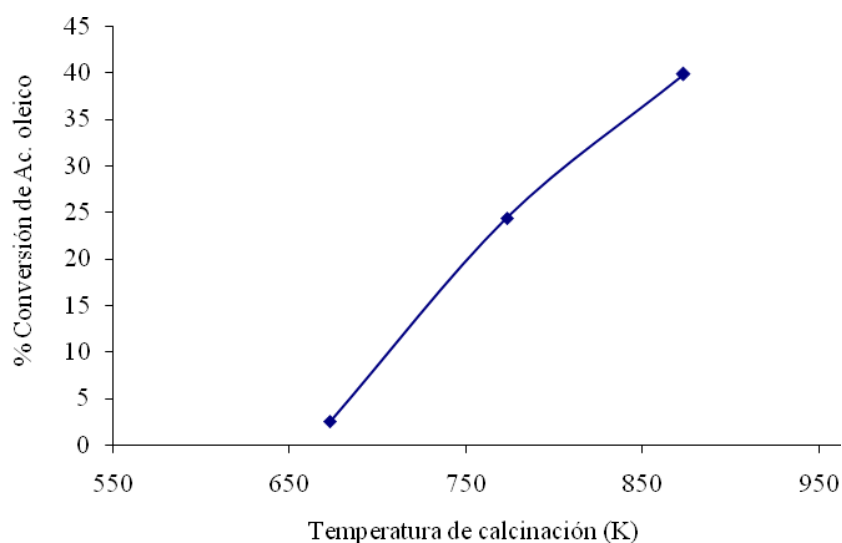
**Tabla 15.** Actividad catalítica de los catalizadores  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  para la esterificación del ácido oleico con etanol a 4 h de reacción

Nombre del Catalizador	Concentración $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Temperatura Calcinación (K)	% Conversión de ácido oleico
ES3M673K	3	673	2.55
ES3M773K	3	773	24.36
ES3M873K	3	873	39.87
ES2M773K	2	773	49.83
ES1M773K	1	773	5.67
E773K	0	773	8.55

### 3.2.3.2 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

El efecto de la temperatura de calcinación en la actividad catalítica se muestra en la figura 17. En los resultados se puede observar que la actividad catalítica aumenta con el aumento de la temperatura de calcinación hasta 873 K. Estudio realizado por Khder y col., 2007 muestran que el catalizador  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  calcinado a 1023 K tiene menor actividad catalítica que el calcinado a 823 K, esto puede ser debido a la pérdida de iones sulfato y por lo tanto disminución de los sitios ácidos.

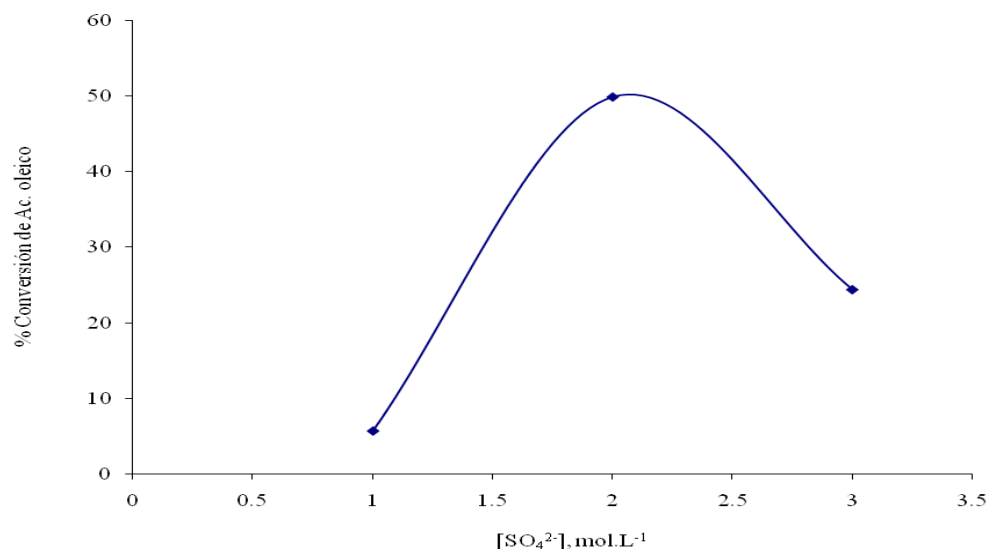
La actividad catalítica del ES3M673K es muy baja, hecho relacionado a la cristalinidad del catalizador ( $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  amorfo no es activo) [Comelli y col., 1995].



**Figura 17.** Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  en la conversión de ácido oleico. Tiempo de reacción = 4 h

### 3.2.3.3 Efecto de la concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$ en la impregnación de los catalizadores $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

La figura 18 muestra la influencia de la concentración de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para la impregnación de los catalizadores  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  en la actividad catalítica de dichos sólidos. La conversión del ácido oleico se incrementa con el incremento de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en un rango de concentraciones bajas y alcanza el máximo cuando  $[\text{SO}_4^{2-}] = 2\text{M}$ , después decrece con el incremento de concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ . La disminución de la actividad catalítica a concentraciones por encima de 2 M es ocasionada por el exceso de iones sulfato en la superficie, que cubren los sitios activos del catalizador.



**Figura 18.** Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la conversión de ácido oleico.  
Tiempo de reacción = 4 h

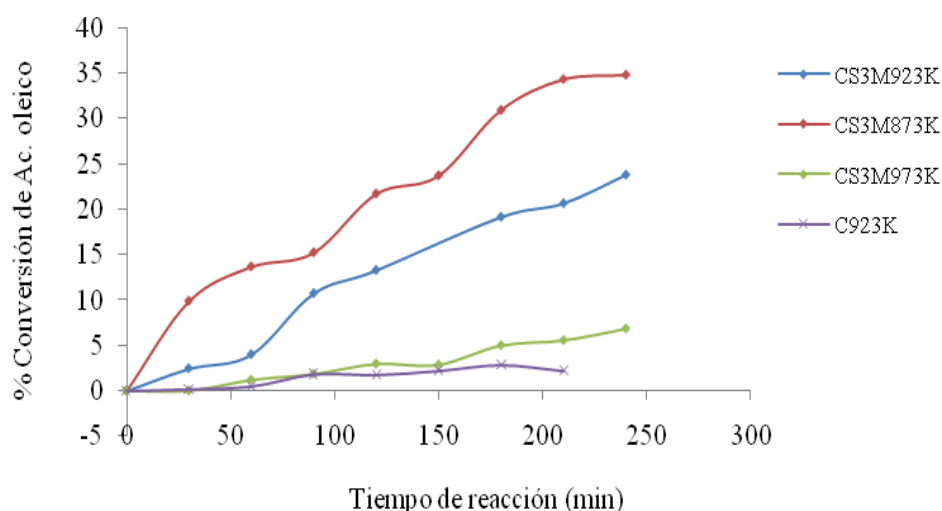
### 3.2.3.4 Actividad catalítica de los catalizadores ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

La conversión de ácido oleico después de 4 h de reacción empleando cada uno de los catalizadores de ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> preparados, se muestra en la figura 19.

De acuerdo con la figura mostrada el catalizador de ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> impregnado con una solución 3 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y calcinado a 873 K presenta mayor actividad catalítica frente a los demás catalizadores ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y ZrO<sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas.

La conversión del ácido oleico con el catalizador CS3M873K se debe a que su superficie contiene una mayor cantidad de iones sulfatos que permiten generar la acidez Lewis y Bronsted en la estructura del sólido. Además su alta actividad catalítica puede deberse a

que el CS3M873K presenta una mayor cantidad de sitios ácidos y área superficial específica comparada con los catalizadores calcinados a 923 y 973 K. De esta manera su fuerza ácida afecta directamente en la conversión de ácido oleico. La tabla 16 resume la conversión mostrada por los catalizadores y las condiciones de preparación.



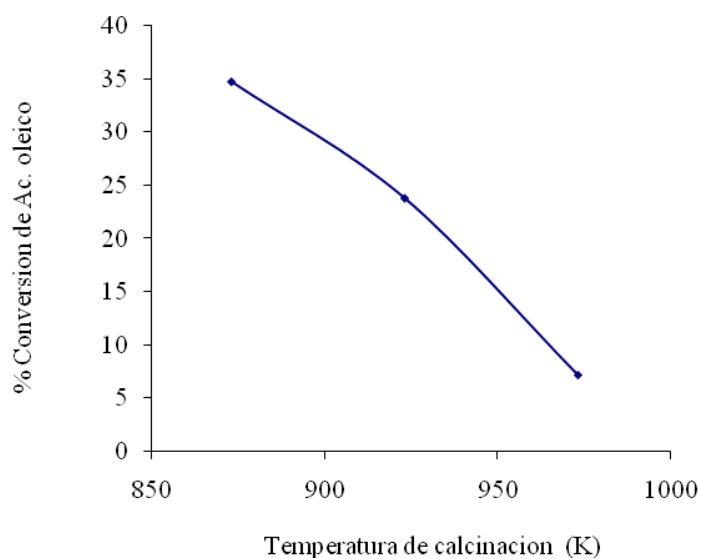
**Figura 19.** Conversión de ácido oleico con etanol empleando catalizadores  $ZrO_2$  y  $ZrO_2/SO_4^{2-}$

**Tabla 16.** Actividad catalítica de los catalizadores  $ZrO_2$  y  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  para la esterificación del ácido oleico con etanol

Nombre del Catalizador	Concentración $H_2SO_4$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	Temperatura Calcinación (K)	% Conversión de ácido oleico
CS3M873K	3	873	34.78
CS3M923K	3	923	23.82
CS3M973K	3	973	7.17
C923K	0	923	2.23

### 3.2.3.5 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

El efecto de la temperatura de calcinación en la actividad catalítica se muestra en la figura 20. En los resultados se puede observar que la actividad catalítica disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación hasta 973 K. La variación de la actividad catalítica puede explicarse basado en el hecho de que a temperaturas altas de calcinación se impide la formación de sulfato en la superficie y por tanto disminución de la acidez superficial.



**Figura 20.** Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  en la conversión de ácido oleico. Tiempo de reacción = 4 h

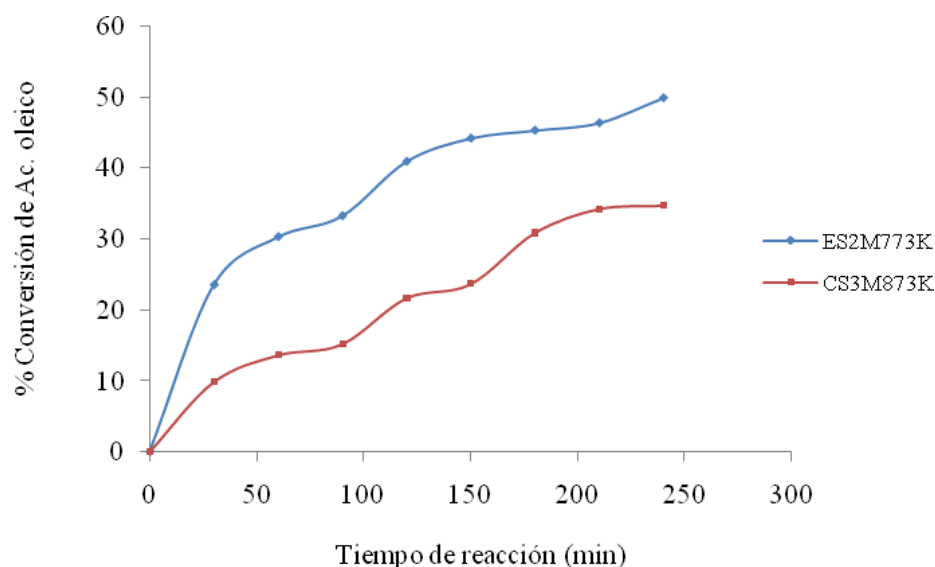
### **3.2.3.6 Comparación de la actividad catalítica del $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la reacción de esterificación del ácido oleico**

La conversión de ácido oleico después de 4 h de reacción empleando los catalizadores ES2M773K y CS3M873K (con mayor actividad catalítica) se muestra en la figura 21.

El catalizador ES2M773K muestra actividad catalítica más alta que el catalizador CS3M873K a pesar de que este último presenta un área superficial más grande, sin embargo el óxido de estaño tiene mayor fuerza ácida y número de sitios ácidos.

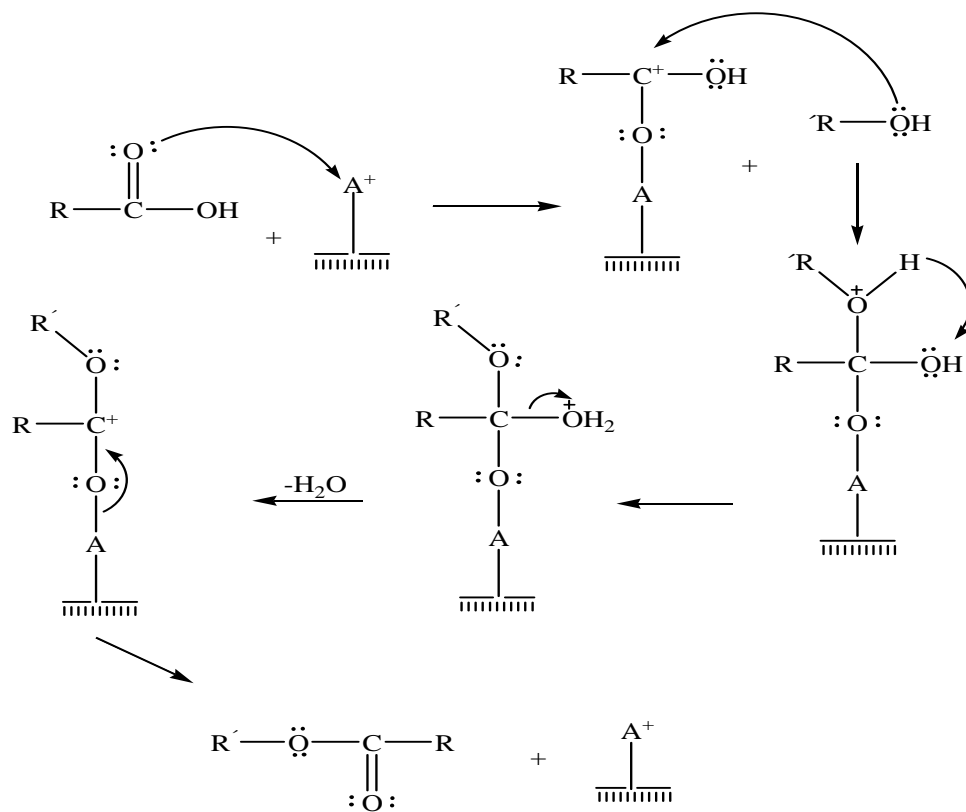
Con la caracterización realizada a los sólidos ácidos se comprobó que es mucho más importante la fuerza ácida de la superficie del sólido que el área superficial específica de estos, ya que el catalizador CS3M873K presentó una mayor área superficial específica que el ES2M773K pero con menor fuerza ácida.

Furuta y colaboradores, prepararon  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  y midieron su fuerza ácida por temperatura programada de desorción de amonio (TPD-Amonio) obteniendo como resultado que la cantidad de amonio adsorbido en el catalizador de estaño es constante durante el calentamiento a temperaturas de 373 a 673 K en contraste a la rápida disminución de amonio en el material de circonio a temperatura de 373 a 573 K, indicando que la fuerza ácida del óxido de estaño sulfatado es mucho más alta que el óxido de circonio sulfatado [Furuta y col., 2004].



**Figura 21.** Conversión de ácido oleico con etanol empleando los catalizadores ES2M773K y CS3M873K

Como se ha dicho anteriormente los catalizadores sólidos ácidos presentan sitios ácidos Bronsted y Lewis, generalmente los sitios ácidos Bronsted pueden catalizar la reacción de esterificación. Sin embargo de acuerdo con otros autores [Barbosa y col., 2006] la esterificación también puede ser catalizada por sitios ácidos Lewis (iones metálicos en baja coordinación). Por otro lado muchos autores [Wang y col., 2004; Samantaray y col., 2003] reportan que ambos sitios tanto Bronsted como Lewis son los responsables para catalizar la reacción de esterificación. De acuerdo con lo anterior el mecanismo de reacción se lleva a cabo a través de la adsorción del ácido oleico sobre los sitios ácidos Bronsted y Lewis formando ácido protonado como intermediario. Este intermediario protonado reacciona con el alcohol para formar el correspondiente éster y agua [Khder y col., 2007]. Las figuras 22 y 23 muestran el mecanismo de la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol, para sitios ácidos Lewis y Bronsted.



R = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

R' = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-

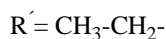
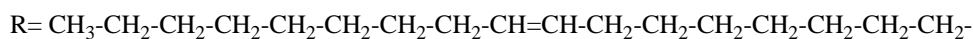
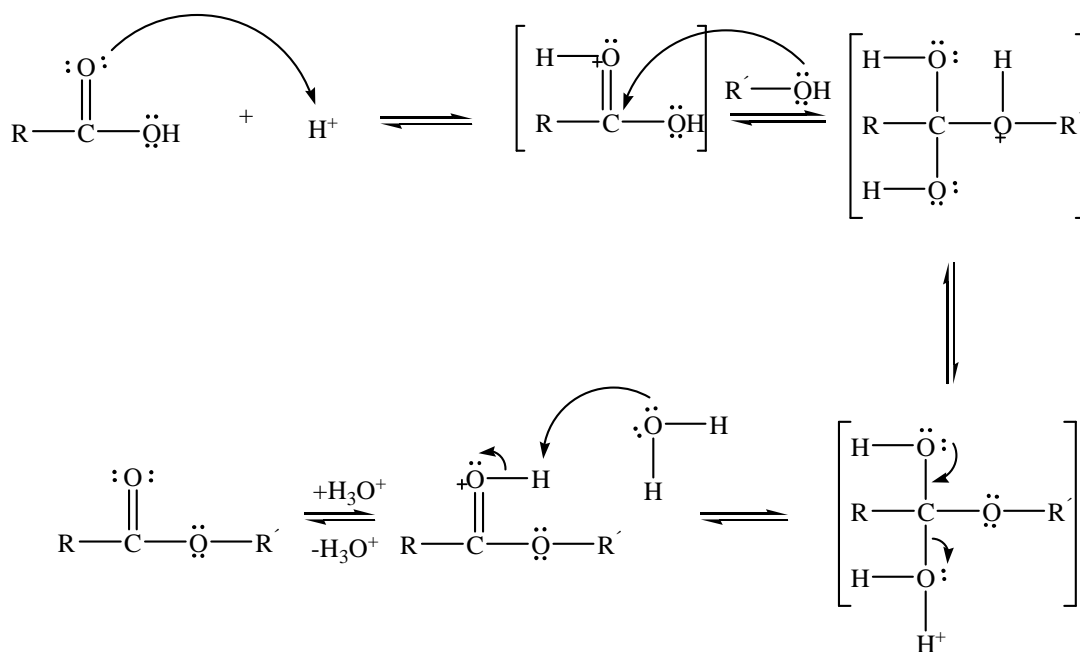
A<sup>+</sup> = Sitio ácido de Lewis.

**Figura 22.** Mecanismo de reacción para la esterificación de ácido oleico con etanol sobre sitios ácidos Lewis

### 3.2.3.7 Reutilización de los catalizadores ES2M773K y CS3M873K en la reacción de esterificación de ácido oleico

Los catalizadores que presentaron mayor actividad catalítica fueron nuevamente evaluados, con el fin de determinar que tanto se afecta su actividad después de ser utilizados. Se evaluaron por segunda vez en la reacción del ácido oleico (79%) con etanol bajo las mismas condiciones iniciales. Como se puede observar en las figuras 24 y 25, la

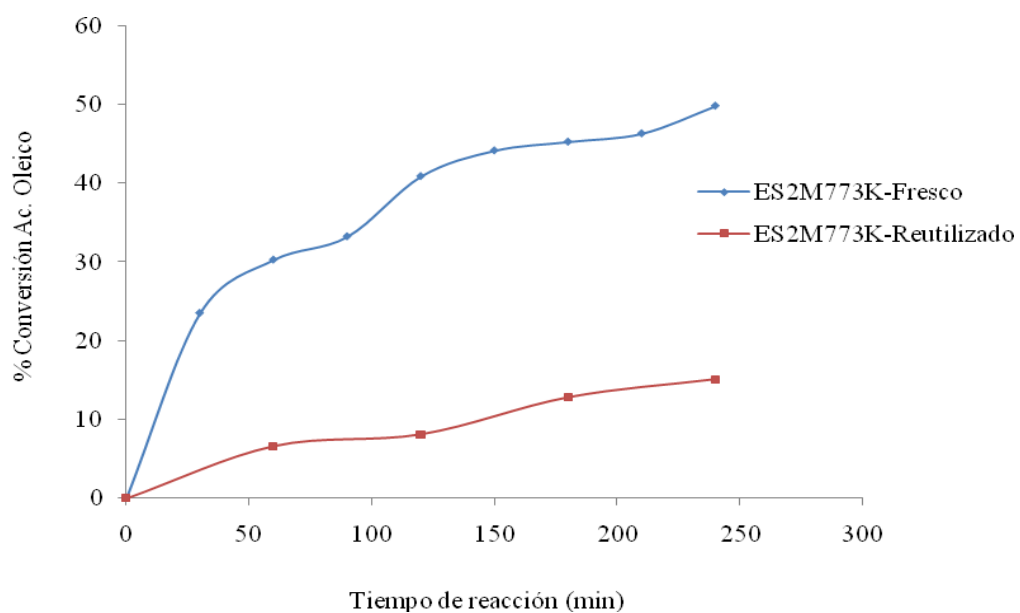
actividad catalítica de los catalizadores ES2M773K y CS3M873K disminuyó notablemente después de la primera evaluación.



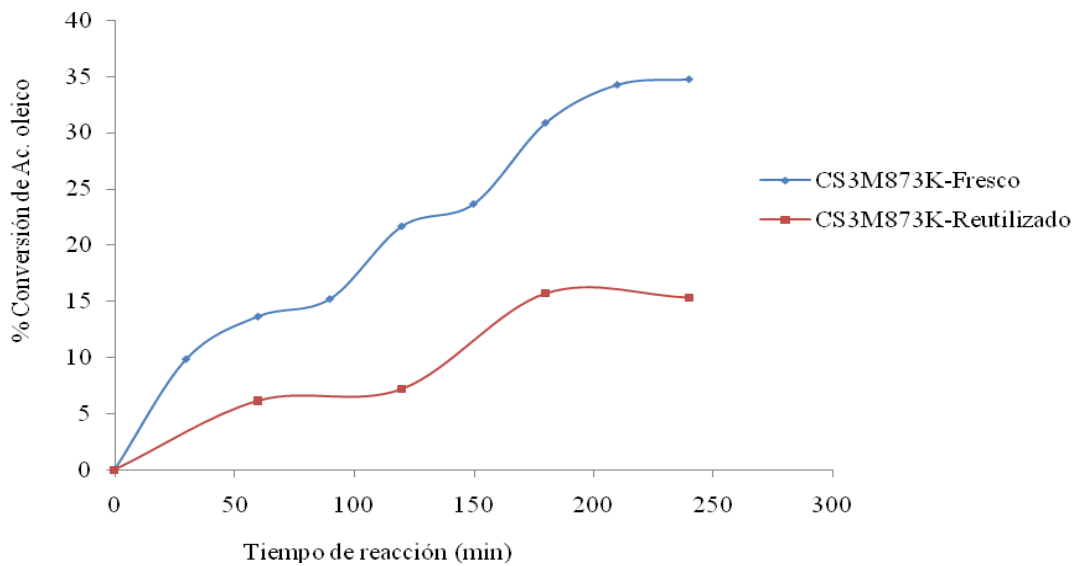
H<sup>+</sup> = Sitio ácido de Bronsted.

**Figura 23.** Mecanismo de reacción para la esterificación de ácido oleico con etanol sobre sitios ácidos Bronsted

Para ambos catalizadores reutilizados la actividad catalítica mostró una nueva conversión alrededor del 15% de ácido oleico. Esta disminución en la actividad catalítica puede relacionarse con la presencia de residuos orgánicos en la superficie o la lixiviación de iones sulfato, que afectan a los sitios activos generando una disminución de la fuerza ácida de los catalizadores.



**Figura 24.** Comparación de la actividad catalítica del catalizador ES2M773K fresco y reutilizado



**Figura 25.** Comparación de la actividad catalítica del catalizador CS3M873K fresco y reutilizado

## CONCLUSIONES

Los iones sulfato adicionados a la superficie de los óxidos de estaño, presentan una fuerte influencia en la propiedades cristalinas, aumentando su amorficidad. Los óxidos de circonio sulfatados sufren un cambio en el sistema de cristalización de monoclinica a tetragonal.

Los sólidos  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  muestran bandas de FT-IR características del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  cuya coordinación a la superficie del óxido es de una forma bidentada.

El óxido de estaño sulfatado presenta mayor fuerza ácida que el óxido de circonio sulfatado. El oxido de estaño sulfatado tiene una fuerza ácida de  $H_0 \leq -8.2$ , mientras que la fuerza ácida del óxido de circonio es  $1.6 \geq H_0 > 0.8$ .

A temperaturas bajas de calcinación, la actividad catalítica de los sólidos es pequeña, ya que temperaturas por debajo de 773K, generan una estructura poco cristalina. Por otro lado al aumentar la temperatura por encima de 873K la actividad catalítica también disminuye debido a que las especies sulfato en la superficie pueden perderse a altas temperaturas, mostrando de esta manera un rango de temperaturas de calcinación adecuado comprendido entre 773 y 873K.

## RECOMENDACIONES

Como recomendación proponemos preparar los óxidos de estaño y circonio sulfatados empleando el método de sol gel y comparar la actividad catalítica de estos catalizadores con la sulfatación in situ y por impregnación.

Emplear técnicas instrumentales como termodesorción de amonio y piridina para realizar un estudio más riguroso de la acidez de los catalizadores preparados, de esta manera obtener el número de sitios ácidos tanto Lewis como Bronsted.

Estudiar un método apropiado para la reactivación de los catalizadores, de manera que se obtenga una actividad catalítica significativa en la reutilización de estos catalizadores.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Aguilar, G. y Salmones, J. *Fundamentos de catálisis*. México, D.F. Alfaomega, 2002, p. 44-46.

Ahmed, A.I.; El-hakam, S.A.; Samra, S.E.; El-khouly, A.A. and Khder, A.S. *Coll. Surf. A: Phychem. Eng. Asp.*, 2008, 317, 62-70.

Alvarado, L. *Síntesis, caracterización y evaluación del catalizador Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> en la hidrogenación del oleato de metilo*. Bucaramanga, 2005. Trabajo de grado (químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de química.

Arata, K. *Appl. Catal. A.*, 1996, 146, 3-32.

Arata, K.; Matsushashi, H.; Hino, M.; Nakamura, H. *Catal. Today.*, 2003, 81, 17-30.

Arata, K.; Nakamura, H. and Shouji, M. *Appl. Catal. A.*, 2000, 197, 213-219.

Arata, K. and Hino, M. *Appl. Catal. A.*, 1990, 59, 197-204.

Armendariz, H.; Coq, B.; Tichit, D.; Dutartre, R. and Figuéras, F. *J. Catal.*, 1998, 173, 345-354.

Barbosa, S.L.; Dabdoub, M.J.; Hurtado, G.R.; Klein, S.I.; Baroni, A.C. and Cunha, C. *J. Appl. Catal. A.*, 2006, 313, 146-150.

Bolis, V.; Magnacca, G.; Cerrato, G. and Morterra, C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 888-894.

Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G. and Chodorge, J.A. *Catal. Today.*, 2005, 106 , 190-192.

Castellanos, F. y Gonzales, R. *Síntesis de ésteres alquílicos mediante alcoholisis del aceite de palmiste utilizando como catalizador lipasa de Mucor miehei*. Trabajo de grado (químico) Bucaramanga, 2005. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química.

Chen, F.R.; Coudurier, G.; Joly, J.F. and Vedrine, J.C. *J. Catal.*, 1993, 143, 616-626.

Comelli, R.A.; Vera, C.R. and Parera, J.M. *J. Catal.*, 1995, 151, 96-101.

Davis, B.H.; Keogh, R.A. and Srinivasan, R. *Catal. Today.*, 1994, 20, 219-256.

Droguet, S. *Elementos de catálisis heterogénea*. Washington, D.C. Secretaria general de la organización de los estados americanos, 1983, p. 35-40.

Fuentes-Ramírez, R.; Romero-Ledesma, F.; Martínez-Rosales, M. y Romero, J. *Langmuir.*, 2005, 5, 79-83.

Fukuda, H.; Kondo, A. and Noda, H. *J. Bio. Bioeng.*, 2001. 92, 405-416.

Furuta, S.; Matsubishi, H. and Arata, K. *Appl. Catal. A.*, 2004, 269, 187-191.

Garcia, C.; Teixeira, S.; Marciniuk, L. and Schuchardt, U. *Bio. Tech.*, 2008, 1-6.

Hino, M. and Arata, K. *Appl. Catal. A.*, 1998, 173, 121-124.

Iso, M.; Chen, B.; Eguchi, M.; Kudo, T. and Shrestha, S. *J. Mol. Catal. B.*, 2001, 16, 53-58.

Jackson, M.; Mbaraka, I. and Shanks, B. *Appl. Catal. A.*, 2006, 310, 48-53.

Kdher, A.S.; El-Sharkawy, E.A.; El- Hakam, S.A. and Ahmed, A.I. *Catal. Commun.*, 2007, 9, 769-777.

Khodadadi, M. and Gholami, M.R. *Mater Lett.*, 2006, 60, 715-719.

Kiyomi, L.; Monteiro de Almeida, R.; Sanches, N.; Diaz, F. and Sala, O. *Catal. Today.*, 2003, 85, 69-74.

Kumbhar, P.; Yadav, V.M. and Yadav, G.D. *D.E. Leyden, W.T. Collins (Eds.)*, Chemically Modified Oxide, Surfaces, Gordon and Breach, 1989, p. 81.

López, D.; Goodwin, J.; Bruce, D. and Furuta, S. *Appl. Catal. A.*, 2008, 339, 76-83.

Makoto, M. and Okuhara, T. *J. Am Chem. Soc.*, 1993, 23-29.

Manríquez, M.E.; López, T.; Gómez, R. and Navarrete, J. *J. Mol. Catal. A.*, 2004, 220, 229-237.

Mantilla, A.; Ferrat, G.; López-Ortega, A.; Romero, E.; Tzompantzi, F.; Torres, M.; Ortiz-Islas, E. and Gómez, R. *J. Mol. Catal. A.*, 2005, 228, 333- 338.

Marcheti, J.M; Miguel, V.U. and Errazu, A.F. *Ren. Sust. Ener. Rev.*, 2007, 11, 1300-1311.

Matsubishi, H.; Miyazaki, H.; Kawamura, Y.; Nakamura, H. and Arata, K. *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3038-3042.

Matsubishi, H.; Hino, M. and Arata, K. *Appl. Catal. A.*, 1990, 59, 205-212.

Meunier, F.C. and Ni, J. *Appl. Catal. A.*, 2007, 333, 122-130.

Mishra, M.K.; Tyagi, B. and Jasra, R. *J. Mol. Catal. A.*, 2004, 223, 61- 65.

Morterra, C.; Cerrato, G. and Bolis, V. *J. Catal.*, 1993, 17, 505-515

Morterra, C.; Cerrato, G.; Pinna, F.; Signoreto, M. and Strukul, G. *J. Catal.*, 1994, 149, 181-188.

Mbaraka, I.; Radu, D.; Lin, V. and Shanks, B. *J. Mol. Catal.*, 2003, 219, 329-336.

Oliveira, A.C.; Rosa, M.F.; Aires-Barros, M.R. and Cabral. J.M. *J. Mol. Catal, B.*, 2001, 11, 999-1005.

Ortiz-Islas, E.; Lopez, T.; Navarrete, J.; Bokhimi, X. and Gómez, R. *J. Mol. Cata. A.*, 2005, 228, 345-350.

Palani, A. and Pandurangan, A. *J. Mol. Catal. A.*, 2006, 245, 101-105.

Parera, J.M. *Catal. Today.*, 1992, 15, 481-490.

Pârvulescu, V.; Coman, S.; Grange, P. and Pârvulescu, V.I. *Appl. Catal. A.*, 1999, 176, 27-43.

Platon, A. and Thomson, W.J. *Appl. Catal. A.*, 2005, 282, 93-100.

Ramadhas , A.S.; Muraleedharan, C. and Jayaraj, S. *Ren. Ener.*, 2005, 30, 1789-1800.

Reddy, B.M.; Sreekanth, P.M. and Lakshmanan. P. *J. Mol. Catal. A.*, 2005, 237, 93-100.

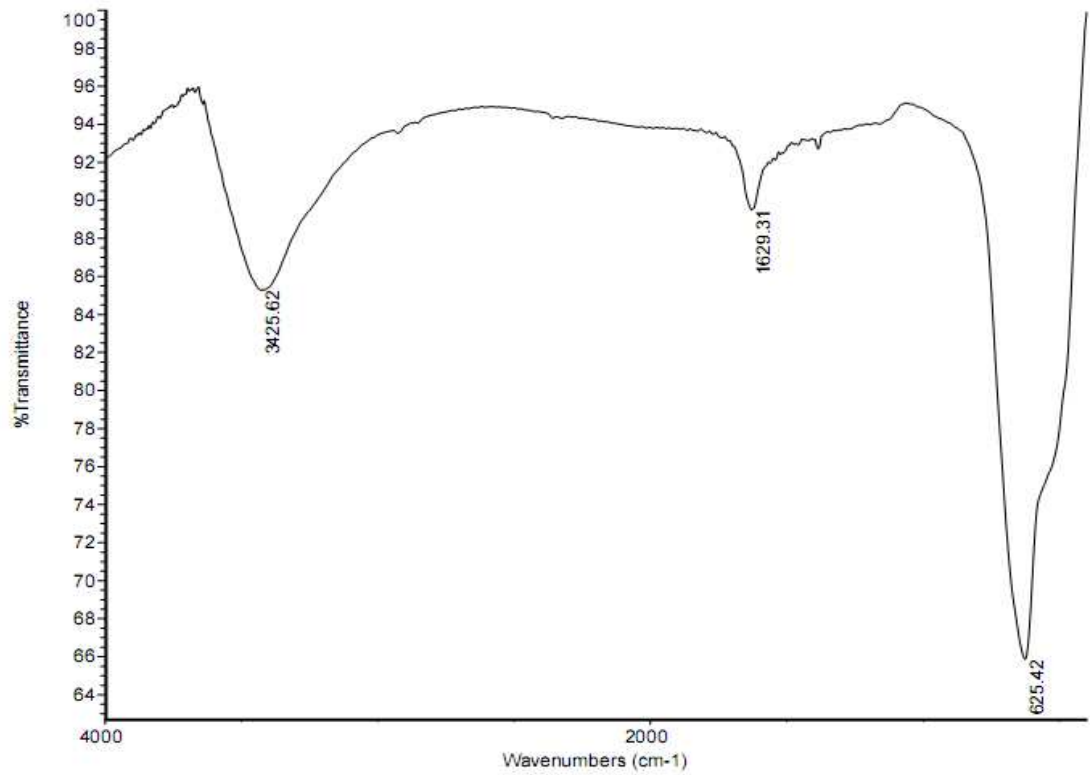
Sarmiento, M. y Diaz, C. *Actividad catalítica de la ftalocianina de cobalto (II) intercalada en A-fosfato de circonio en la oxidación del oleato de metilo con ácido M-cloroperbenzoico*. Bucaramanga, 2005. Trabajo de grado (químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de química.

- Samantaray, S.K. and Parida, K. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 2003, 78, 381-386.
- Sreeprasanth, P.S.; Srivastava, R.; Srinivas, D. and Ratnasamy, P. *Appl. Catal. A.*, 2006, 314, 148-159.
- Subhash, P.; Zubaidha, P.K.; Shubhada, W.; Dantale, A.; Keshavaraja, A.; Ramaswamy, A. and Ravindranathan, T. *Tet. Lett.*, 1996, 37, 233-236.
- Takagaki, A.; Toda, M.; Okamura, M.; Kondo, J.; Hayashi, S.; Domen, K. and Hara, M. *Catal. Today.*, 2006, 116, 157-161.
- Tellez, L. y Olivar, F. *Síntesis y caracterización del catalizador Pt-Sn/ZrP y su evaluación en la hidrogenación del oleato de metilo*. Bucaramanga, 2005. Trabajo de grado (químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de química.
- Thomas, J.M. and Thomas, W.J. *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*. London. Academic Press, 1967, p. 14.
- Vieville, C.; Mouloungui, Z. and Gaset, A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 2065-2068.
- Wang, J.A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; López, T.; Tzompantzi, F.; Gómez, R.; Navarrete, J.; Llanos, M.E. and López-Salinas, E. *J. Mol. Catal. A*. 1999, 137, 239-252.
- Wang, M.; Wang, Z.; Sun, Z. and Jiang, H. *Kinect. Catal.Lett.*, 2005, 84, 223-232.
- Yadav, G. and Mentha, P. *Ind. Eng. Chem.* 1994, 33, 2198-2208.
- Yadav, G. and Nair, J. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 33, 1- 48.
- Yamaguchi, T. *Appl. Catal. A.*, 1990, 60, 1-25.

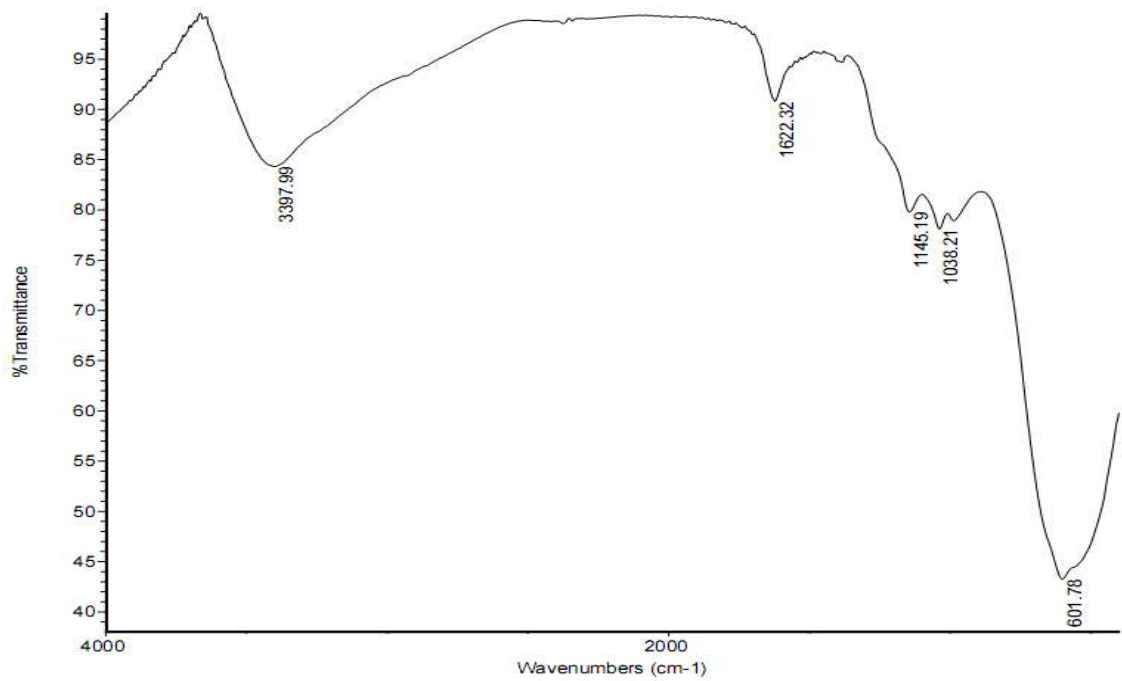
Yurdakoç, M.; Akçay, M.; Tonbul, Y. and Yurdakoç, K. *J. Chem.*, 1999, 23, 319-327.

Zhang, J. and Gao, L. *J. Solid. State. Chem.*, 2004, 177, 1425- 1430.

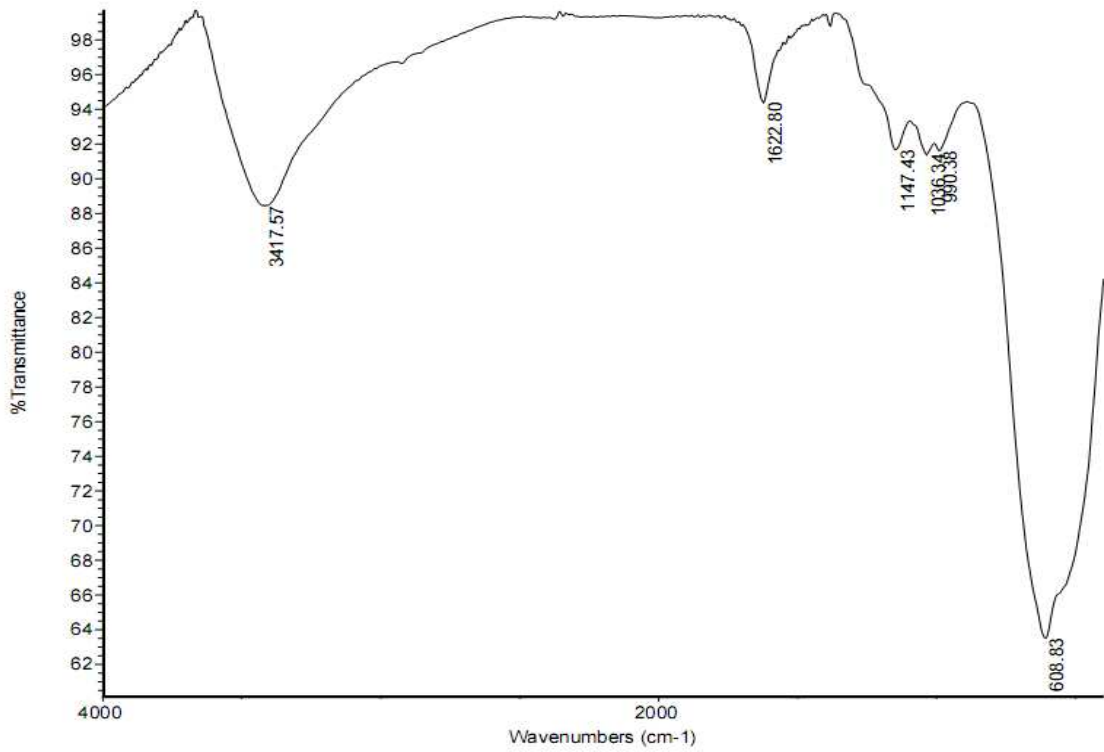
**ANEXOS**  
**(ESPECTROS DE INFRARROJO,**  
**DIFRACCION DE RAYOS-X Y**  
**CROMATOGRAMAS)**



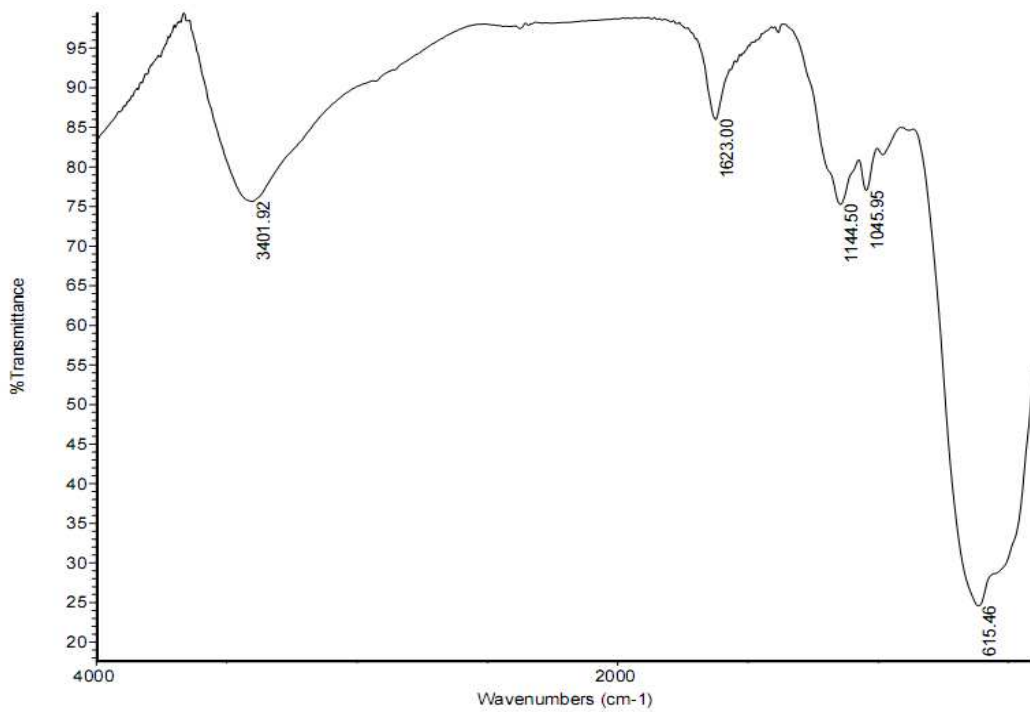
**Anexo 1.** Espectro FT-IR del catalizador SnO<sub>2</sub> 773K



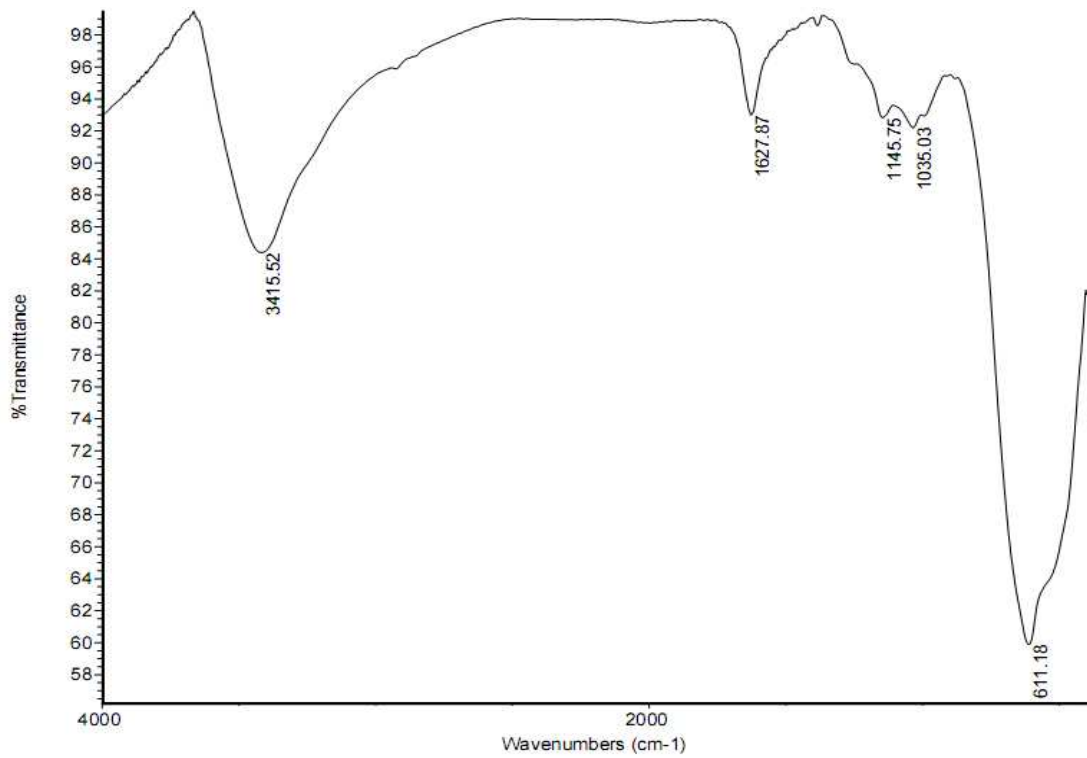
**Anexo 2.** Espectro FT-IR del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-673K



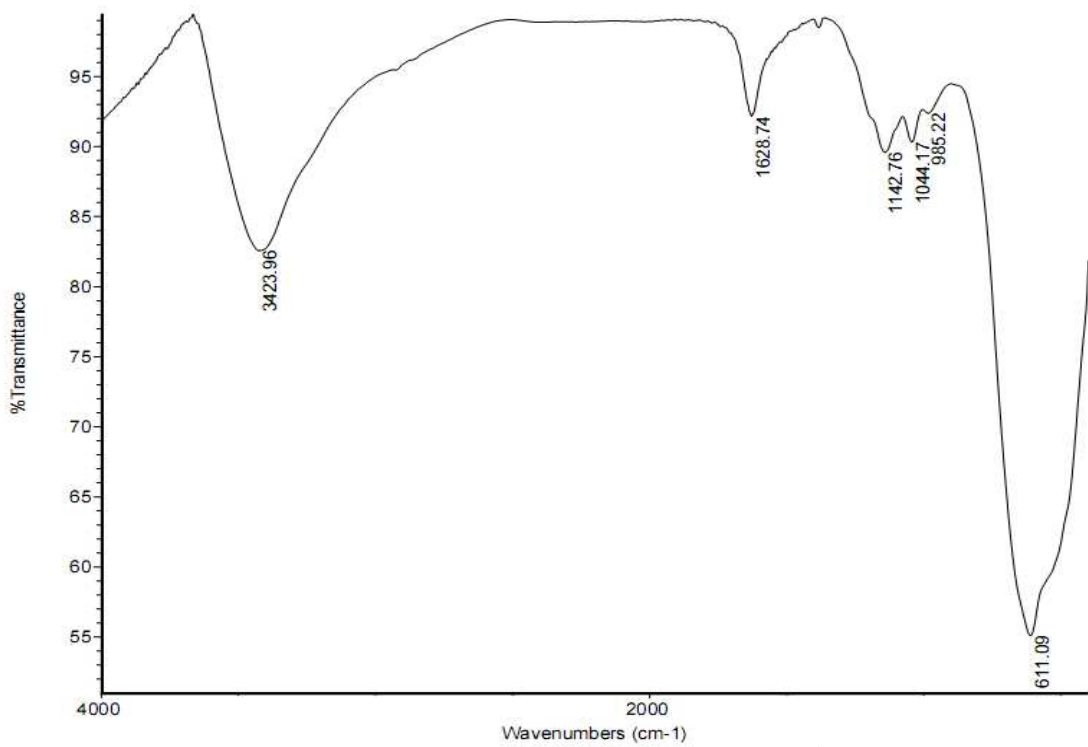
**Anexo 3.** Espectro FT-IR del catalizador  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  3M-773K



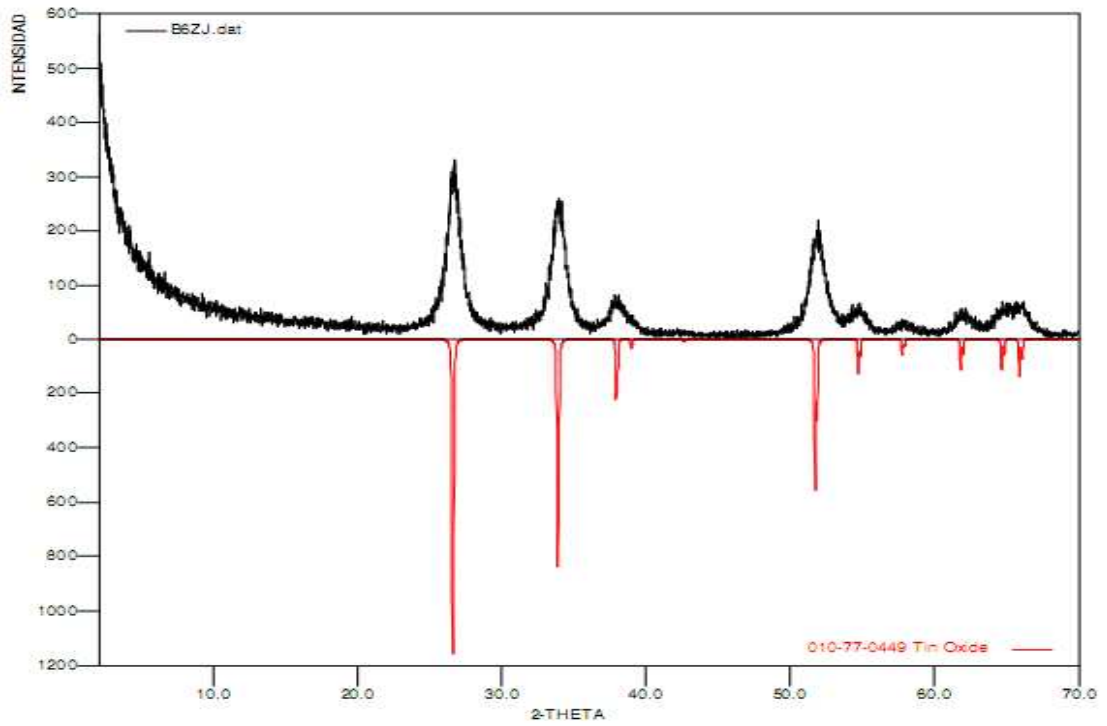
**Anexo 4.** Espectro FT-IR del catalizador  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  3M-873K



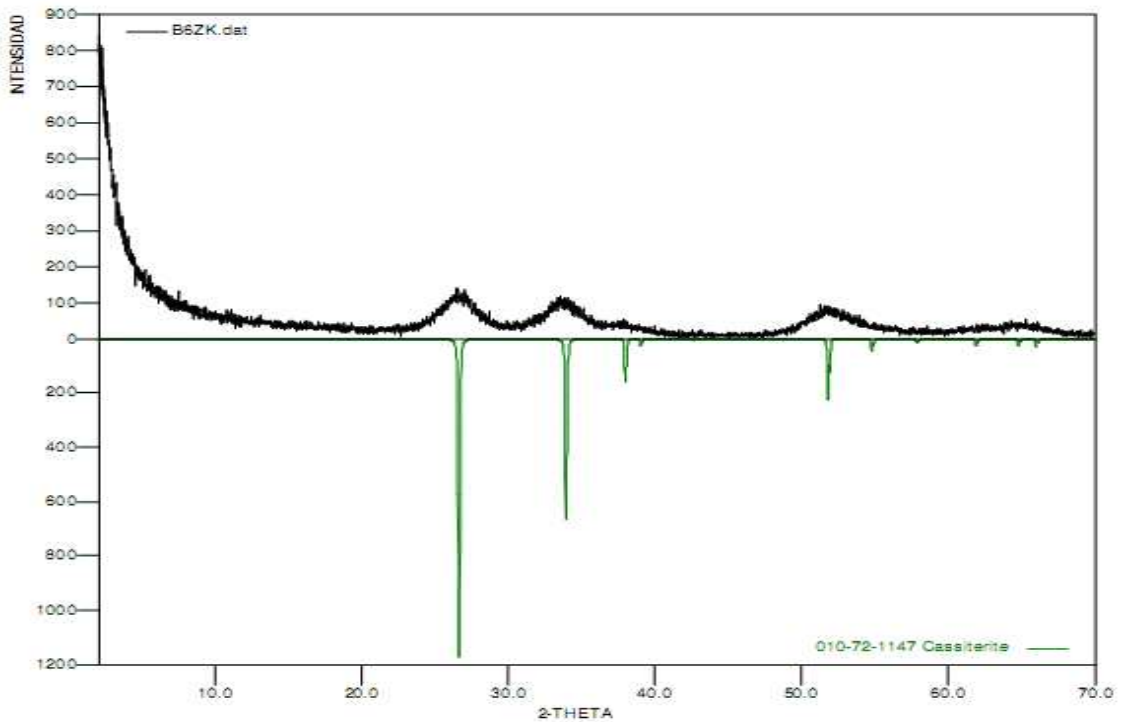
**Anexo 5.** Espectro FT-IR del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2M-773K



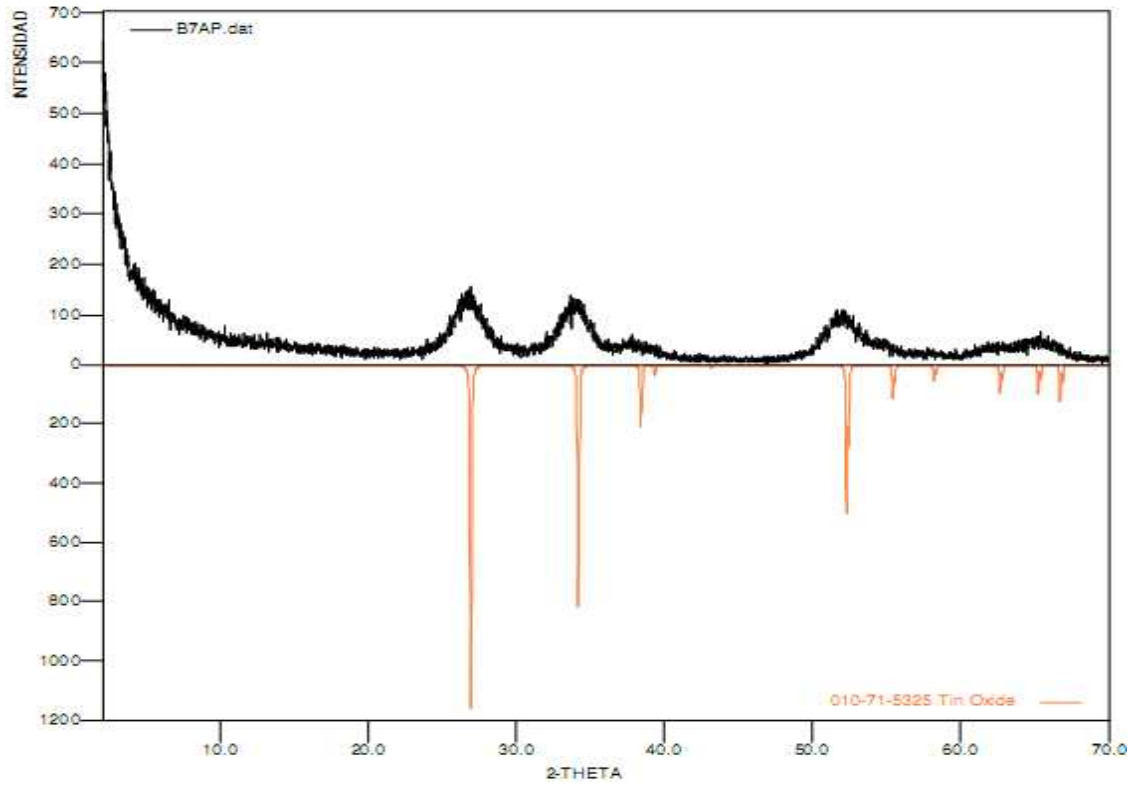
**Anexo 6.** Espectro FT-IR del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1M-773K



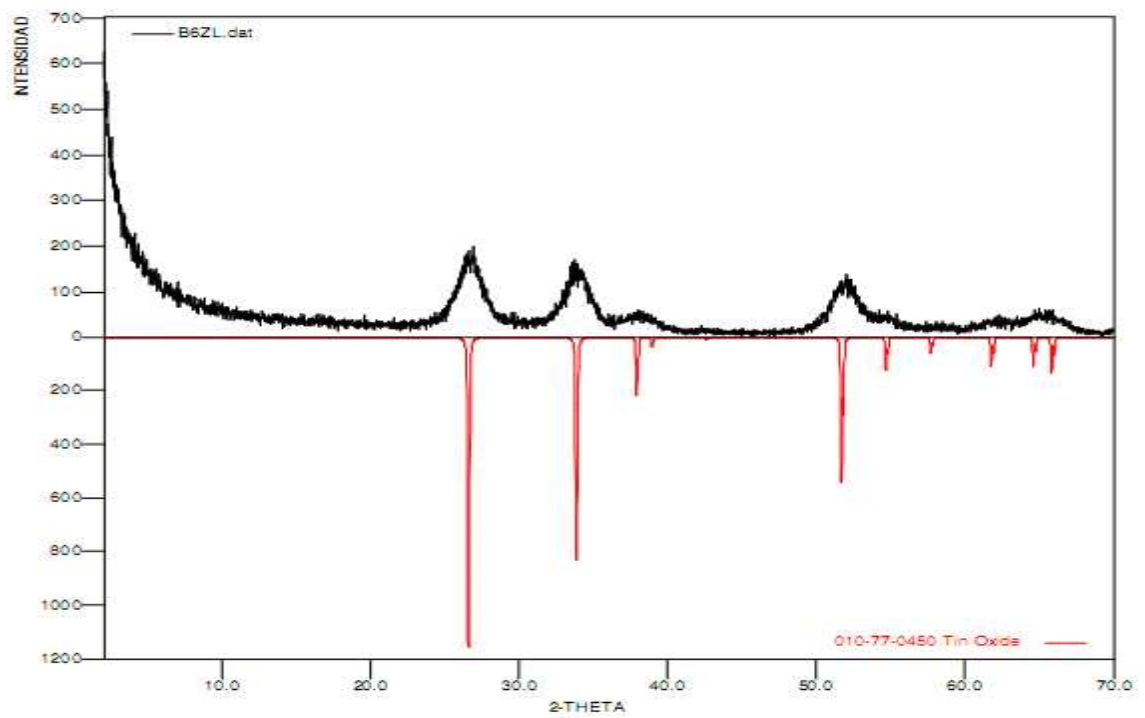
**Anexo 7.** Patrón de DRX del catalizador SnO<sub>2</sub> 773K



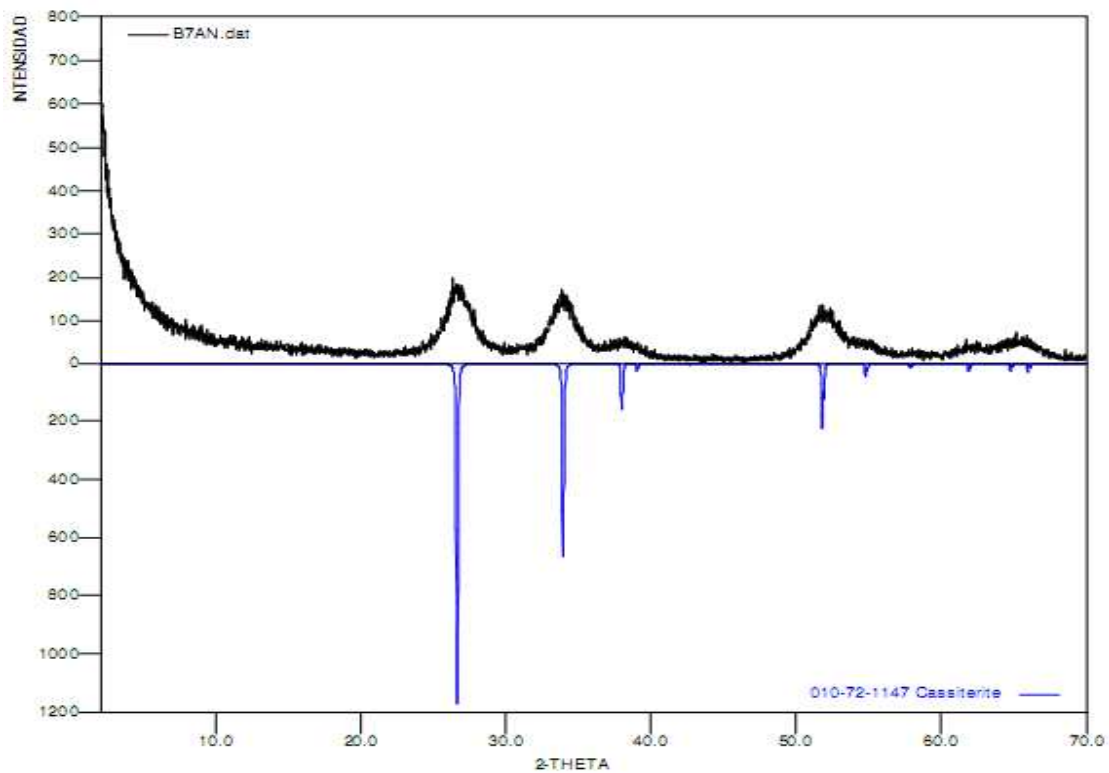
**Anexo 8.** Patrón de DRX del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-673K



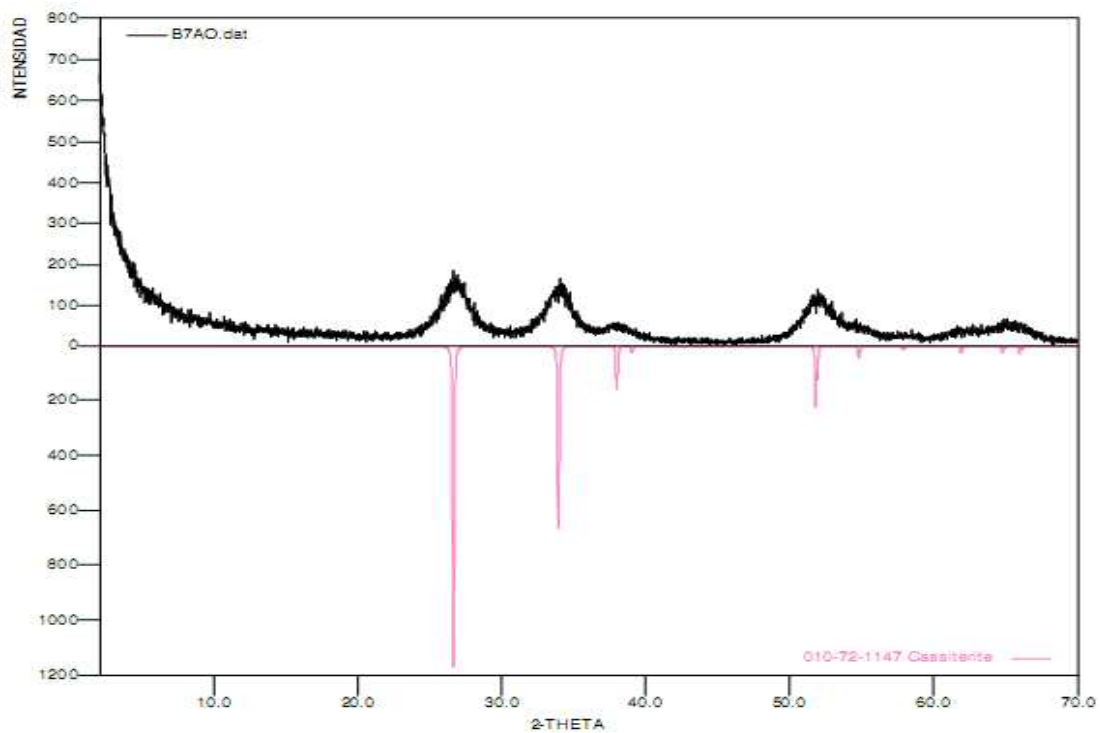
**Anexo 9.** Patrón de DRX del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-773K



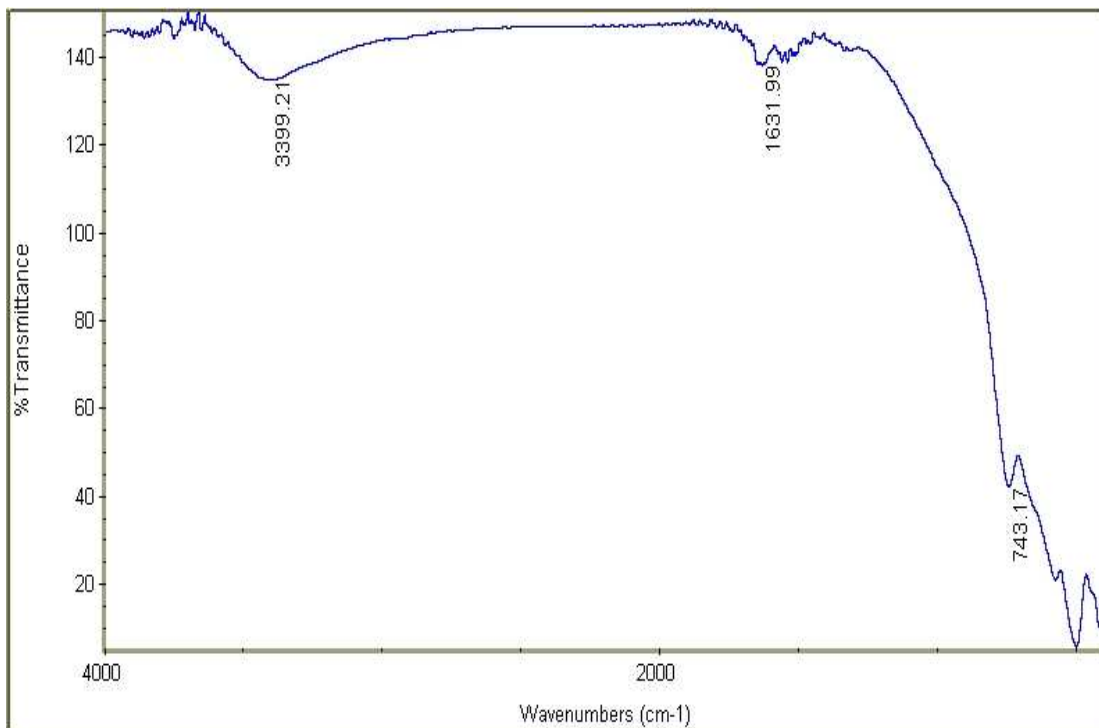
**Anexo 10.** Patrón de DRX del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-873K



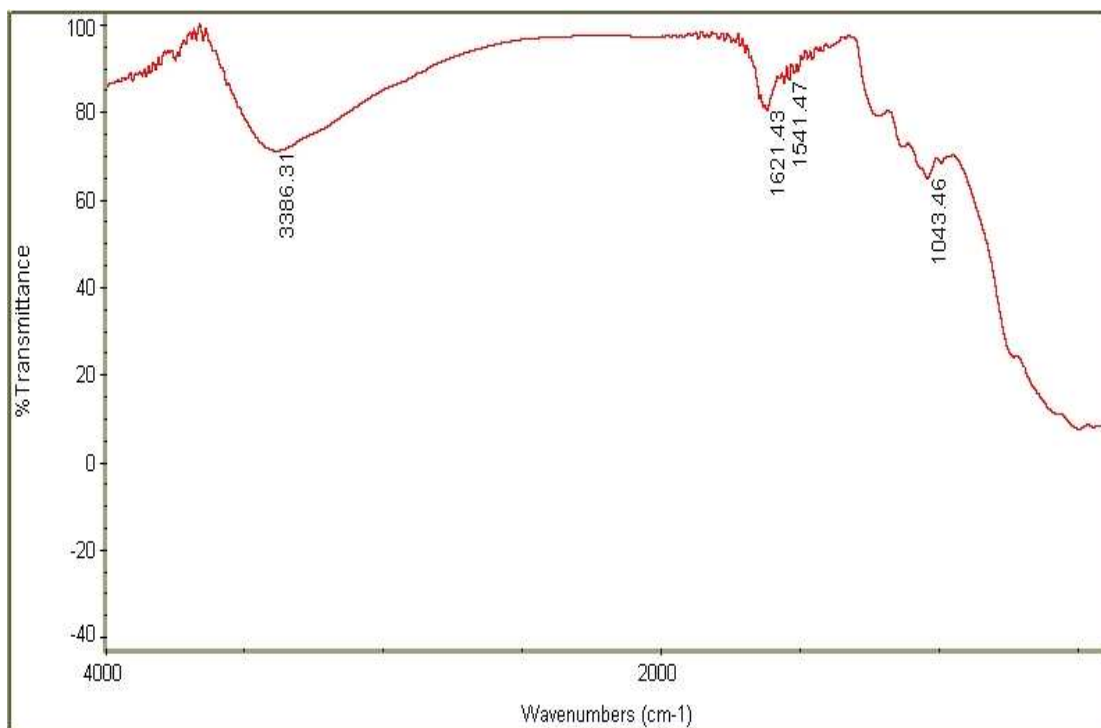
**Anexo 11.** Patrón de DRX del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2M-773K



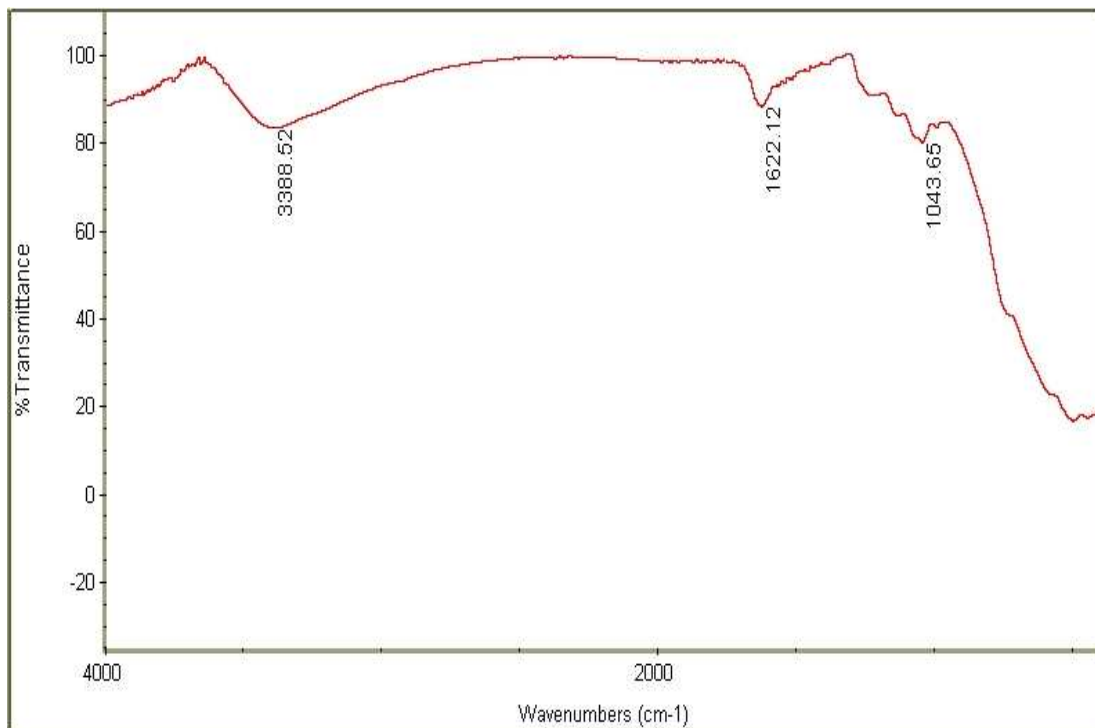
**Anexo 12.** Patrón de DRX del catalizador SnO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1M-773K



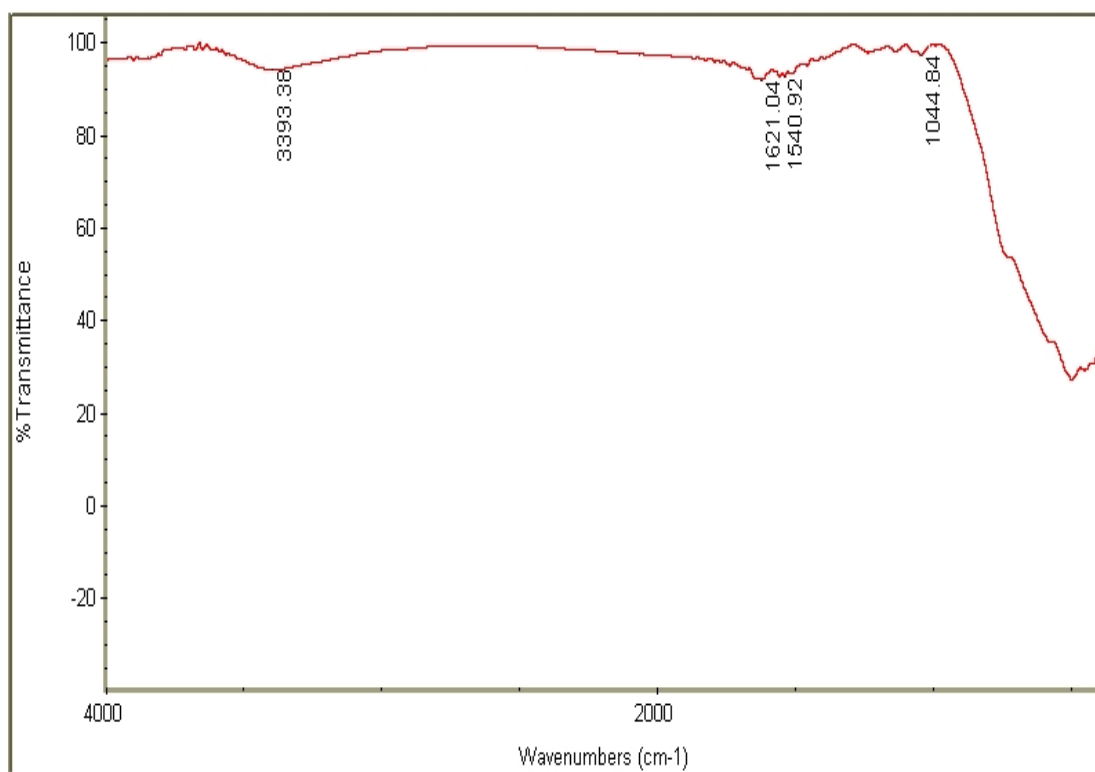
**Anexo 13.** Espectro FT-IR del catalizador ZrO<sub>2</sub> 923K



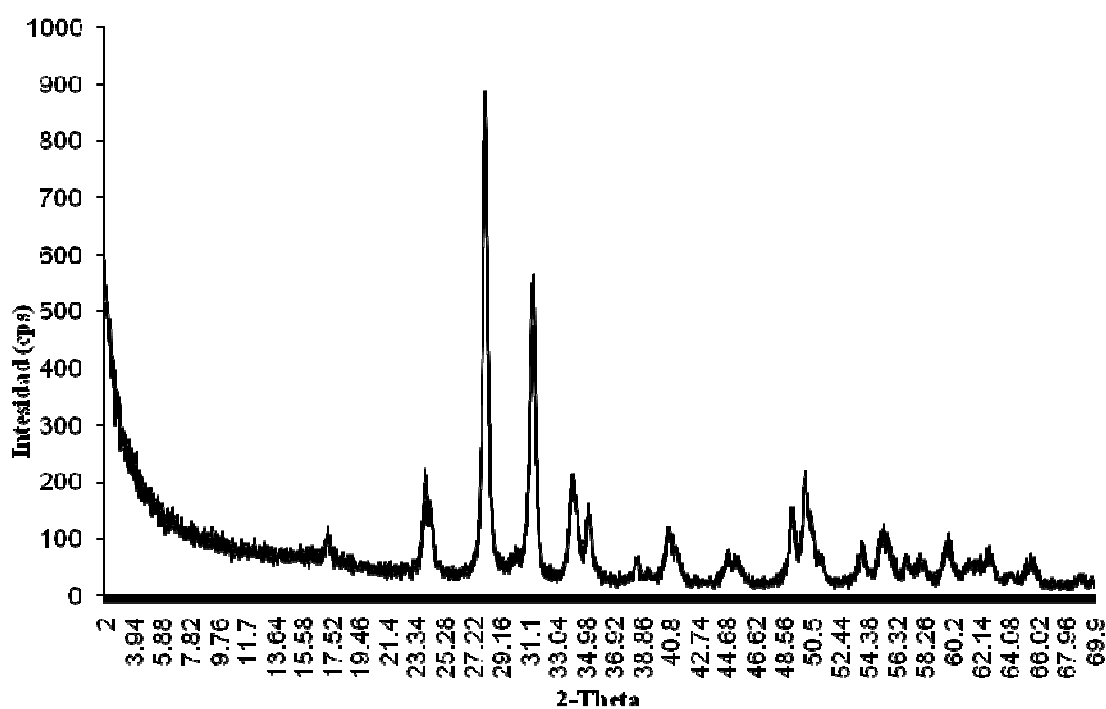
**Anexo 14.** Espectro FT-IR del catalizador ZrO<sub>2</sub>/ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-873K



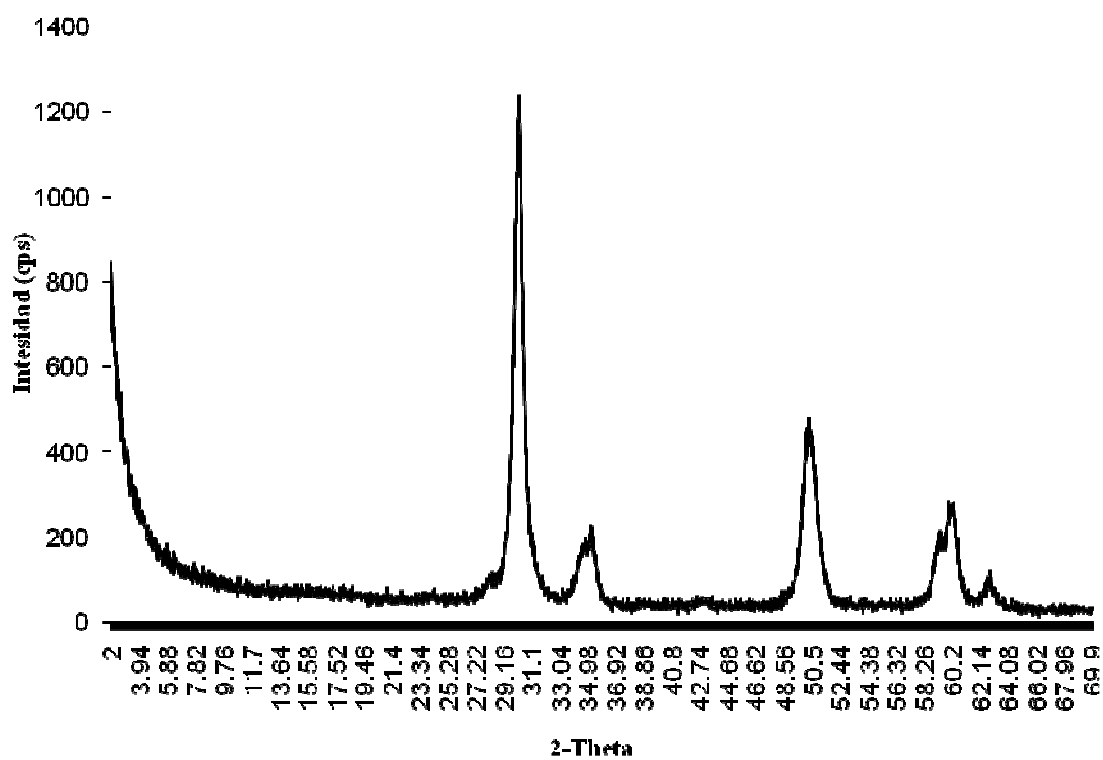
**Anexo 15.** Espectro FT-IR del catalizador ZrO<sub>2</sub>/ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-923K



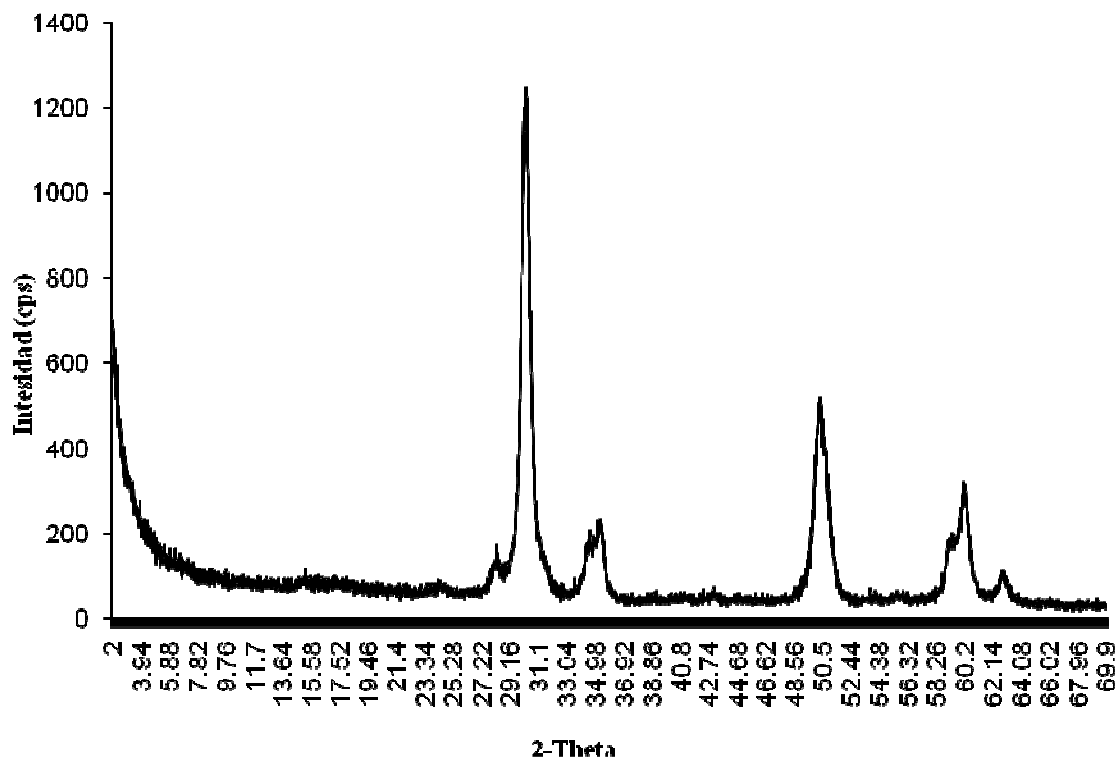
**Anexo 16.** Espectro FT-IR del catalizador ZrO<sub>2</sub>/ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-973



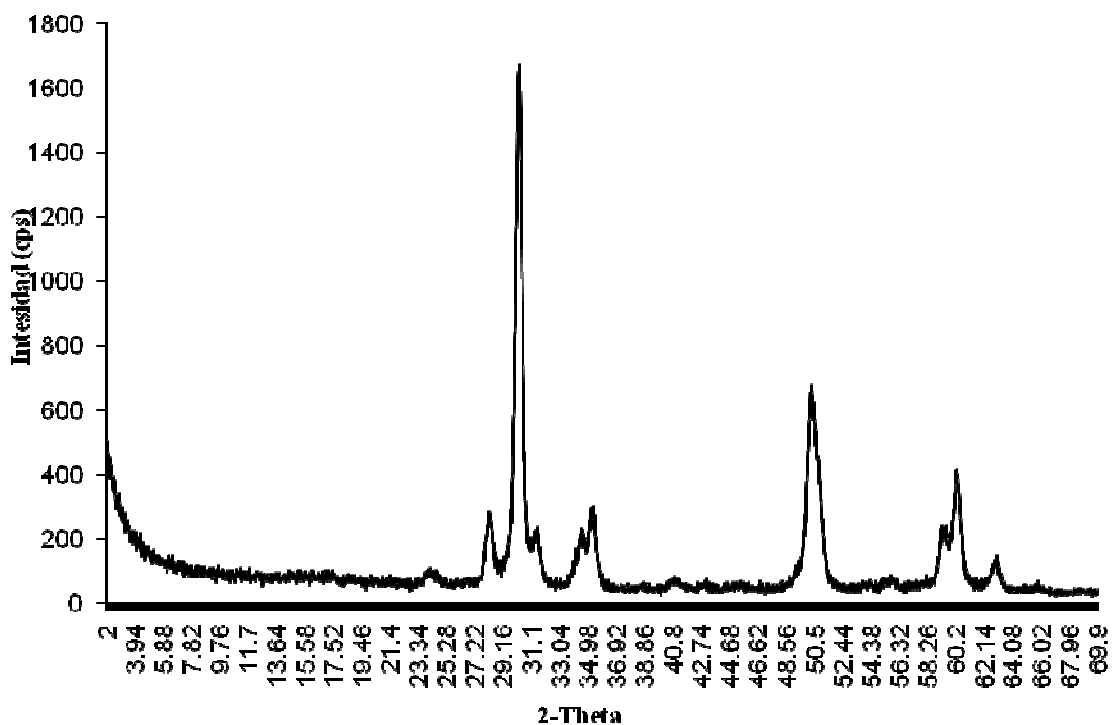
Anexo 17. Patrón de DRX del catalizador ZrO<sub>2</sub> 923K



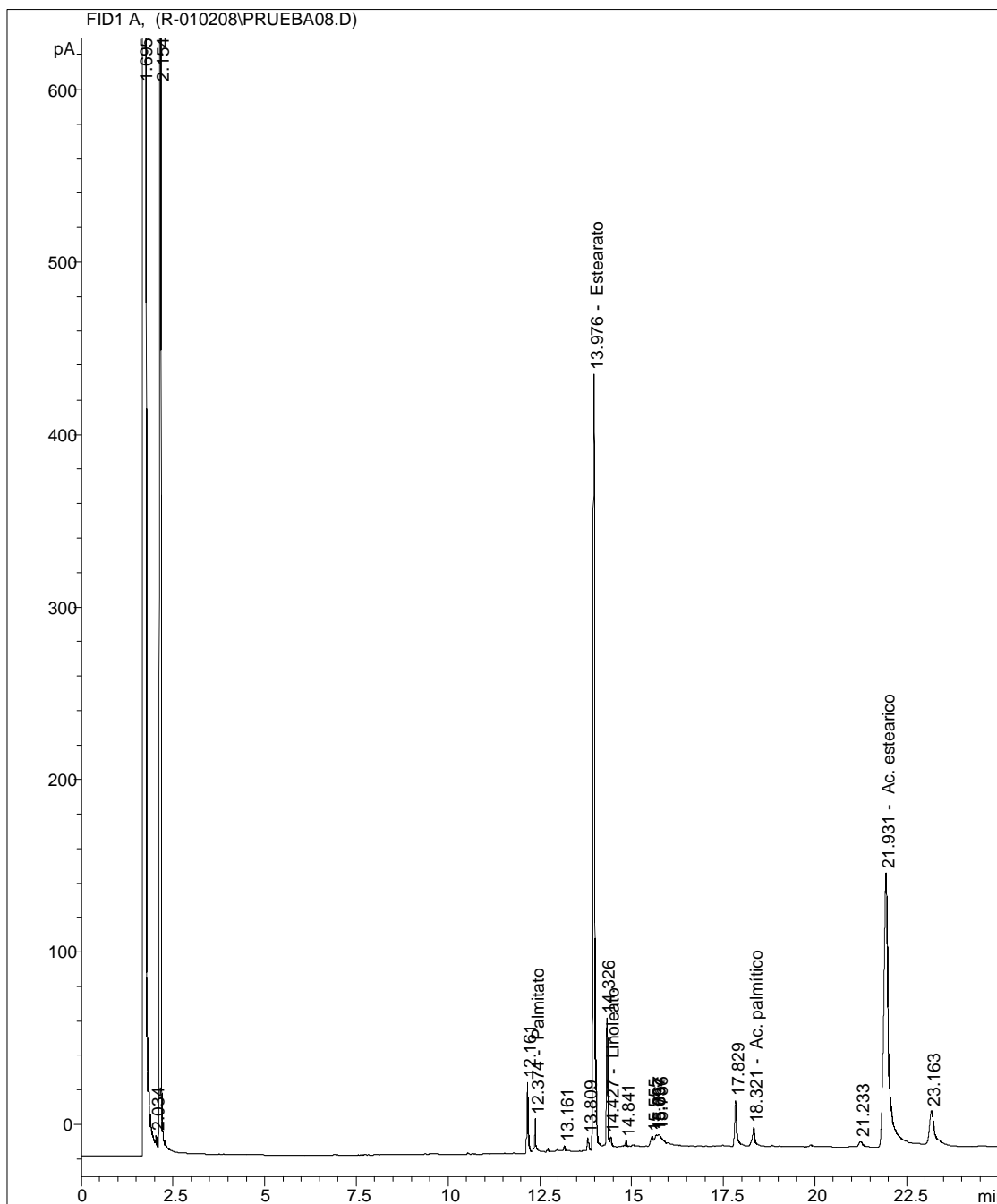
Anexo 18. Patrón de DRX del catalizador ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3M-873K



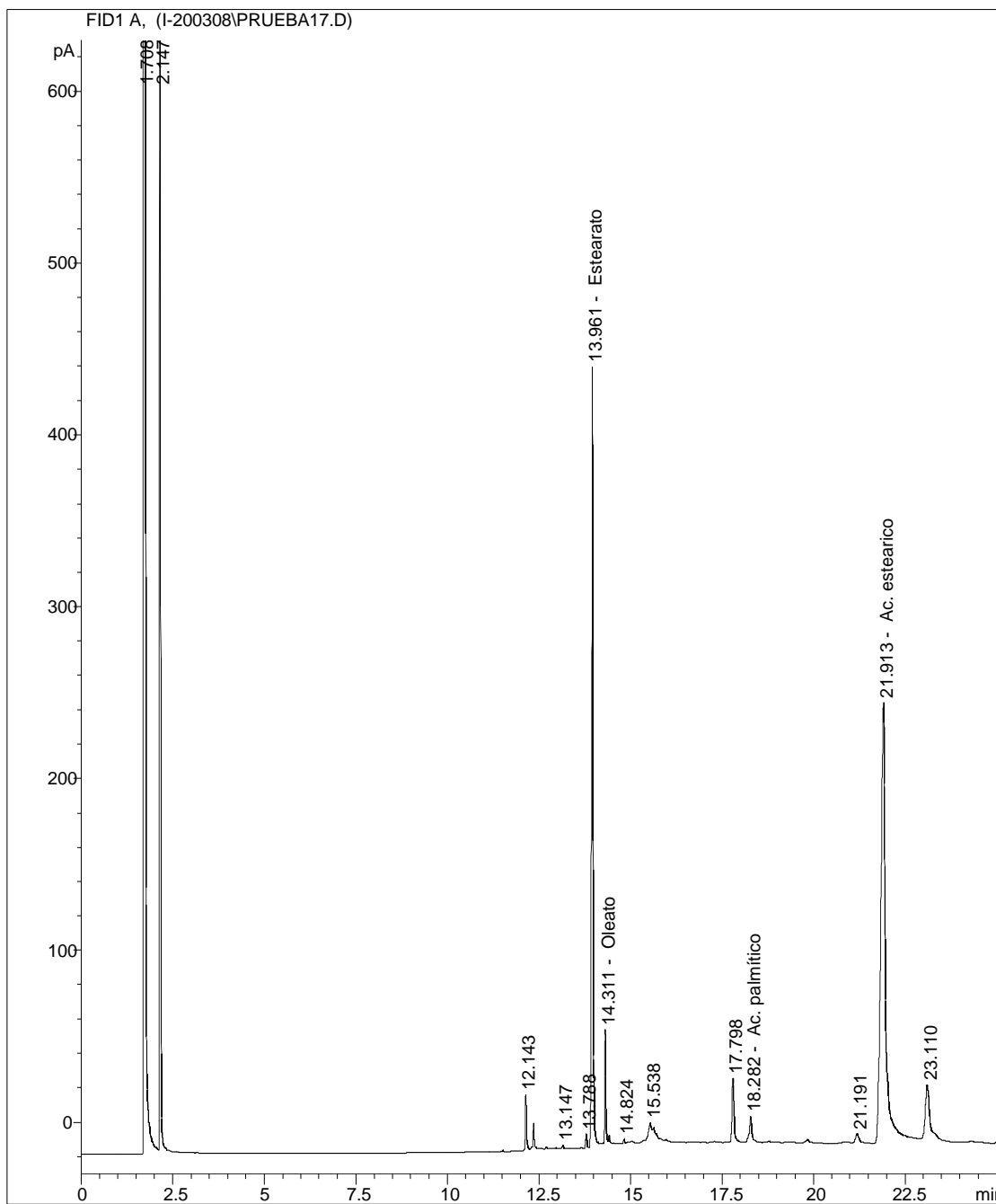
Anexo 19. Patrón de DRX del catalizador  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  3M-923K



Anexo 20. Patrón de DRX del catalizador  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  3M-973K



**Anexo 21.** Cromatograma del catalizador  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  2M-773K a 4 horas de reacción



**Anexo 22.** Cromatograma del catalizador  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  3M-873K a 4 horas de reacción