

**UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS BÁSICOS PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA**

ANDREA CAROLINA JIMÉNEZ VERGARA

DANY JAIR MUÑOZ PINTO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

**UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS BÁSICOS PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA**

**ANDREA CAROLINA JIMÉNEZ VERGARA
DANY JAIR MUÑOZ PINTO**

Tesis presentada como requisito para obtener el título
de Ingeniero Químico

Director

Ingeniero Químico M. Sc. PhD Aristóbulo Centeno Hurtado

Codirector

Ingeniera Química M. Sc. PhD Sonia Azucena Giraldo

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

*A mis padres Omaíra y Ricardo
por su apoyo y comprensión,
a mis hermanos Camilo, David, Diego y Ricardo
por siempre poder contar con ellos.*

Carolina

*A mis padres Luzmila y Orlando,
a mi hermano Diego,
a toda mi familia
y para todos aquellos que se
sienten orgullosos de ser onzaqueños.*

Dany Jaír

AGRADECIMIENTOS

A nuestros calificadores, Prof. Viatcheslav Kafarov y Prof. Ramiro Salazar La Rota.

Centro de investigación en catálisis CICAT y a todos sus integrantes.

Centro de Investigación en Minerales, Metalurgia y Ambiente.

Al Químico Olger Mendoza.

Al Químico Fabián Castellanos.

Al Químico Fernando Hernández.

Al Ingeniero Guillermo Acero.

Y los técnicos del Laboratorio de Operaciones Unitarias Luis Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño.

CONTENIDO

	pag
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	19
2.1.1 Modificaciones	19
2.2 CARACTERIZACIÓN	20
2.2.1 Análisis termogravimétrico	20
2.2.2 Composición	20
2.2.3 Densidad y distribución de centros básicos	20
2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	22
2.3.1 Sistema de reacción	22
2.3.2 Carga al reactor	22

2.3.3	Procedimiento de reacción	23
2.3.4	Análisis de las muestras	24
2.3.5	Reacción con el acetato de etilo	25
3.	RESULTADOS	27
2.2	CARACTERIZACIÓN	27
3.1.1	Análisis termogravimétrico	27
3.1.2	Composición	28
3.1.3	Densidad y distribución de centros básicos	28
3.2	EVALUACIÓN CATALÍTICA	29
3.2.1	Efecto de la temperatura	29
3.2.2	Efecto del metal incorporado	30
3.2.3	Reacción con el acetato de etilo	32
4.	DISCUSIÓN	33
5.	CONCLUSIONES	39

6. RECOMENDACIONES	40
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	41
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	47

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Variación de la basicidad del MgO con la temperatura de calcinación.	12
Tabla 2. Algunos indicadores ácidos empleados para la medición de las propiedades básicas.	21
Tabla 3. Composición del aceite de palma.	23
Tabla 4. Resultados de absorción atómica.	28

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Principales aplicaciones de los ésteres metílicos.	4
Figura 2. Reacción general de transesterificación.	6
Figura 3. Compuestos presentes al finalizar la reacción.	7
Figura 4. Mecanismo de reacción de transesterificación en fase homogénea.	8
Figura 5. Incremento específico de la basicidad dada como adsorción irreversible de CO ₂ en los catalizadores A/MgO como función de la cara parcial negativa del oxígeno (-q ₀) en los A _x O.	10
Figura 6. Relación entre la carga básica de la superficie en el MgO y el radio iónico del ión metálico adicionado.	11
Figura 7. Variación de las diferentes fuerzas básicas del MgO calcinado a varias temperaturas en aire.	13
Figura 8. Dependencia del área superficial de soportes óxidos con la temperatura de calcinación.	14
Figura 9. Representación de la superficie de un óxido divalente.	14
Figura 10. Adsorción de un ácido de Bronsted sobre un óxido divalente.	15
Figura 11. Adsorción de un ácido de Bronsted sobre la superficie de un óxido divalente.	15
Figura 12. Adsorción de un alcohol sobre la superficie de un óxido divalente.	16
Figura 13. Reacción de transesterificación de acetato de etilo.	17
Figura 14. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.	18

Figura 15. Diagrama general de preparación de ZnO, MgO y sus modificaciones.	19
Figura 16. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) de los precursores de los catalizadores MgO, K/MgO 9%, Cu/MgO 9%, Ba/MgO 3% y ZnO.	27
Figura 17. Carga básica de los catalizadores determinada por el método de Hammett-Bertolacini para los catalizadores MgO, Ba/MgO 3%, Ba/MgO 6% y ZnO.	29
Figura 18. Influencia de la temperatura en la conversión a ésteres metílicos usando MgO como catalizador.	30
Figura 19. Actividad de los diferentes catalizadores dada como conversión a ésteres metílicos.	31
Figura 20. Actividad relativa de los catalizadores Ba/MgO 3% y Cu/MgO 3% frente al comportamiento del MgO en la reacción de transesterificación de acetato de etilo.	32
Figura 21. Modelo estérico de la molécula de trioleína.	35
Figura 22. Mecanismo de reacción de transesterificación en fase heterogénea.	37

LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo A. Perfil de metil ésteres de ácidos grasos. Muestra: patrones FAMES.	48
------------------------------------------------------------------------------------	----

TITULO. UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS BÁSICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA*

ANDREA CAROLINA JIMENEZ VERGARA, Y DANY JAIR MUÑOZ PINTO**

Palabras Claves: Biodiesel; Transesterificación; Sólidos básicos; Óxido de Magnesio; Triglicéridos.

Resumen

La mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) fue obtenida por transesterificación de triglicéridos de aceite de palma usando metanol y catalizadores sólidos. Los óxidos usados fueron MgO y ZnO. Se estudio el efecto de la basicidad sobre la actividad catalítica usando MgO modificandolo con la incorporación de potasio, bario y cobre denotados como K/MgO, Ba/MgO y Cu/MgO. Estos materiales fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (TGA); y espectroscopía de absorción atómica (AA). La basicidad y la fuerza de los centros básicos fueron determinadas por el método de Hammett Bertolacini.

Los resultados muestran que la actividad del MgO en la reacción de transesterificación de triglicéridos decrece con la introducción de K^+ , Ba^{++} , Cu^{++} aunque se incrementa el número de centros básicos y la fuerza de los mismos en el MgO. Al parecer se modifican las características texturales del óxido de magnesio por la adición de los metales y se presentan problemas difusionales durante la reacción. La distribución de los productos de reacción cambian con el tipo de metal incorporado. El MgO presenta la mayor actividad y el ZnO la más baja.

Por otra parte, la reacción de transesterificación usando acetato de etilo como sustrato se realizo con el fin de verificar la presencia de limitaciones difusionales en la reacción.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Aristóbulo Centeno Hurtado.

TITLE. UTILIZATION OF BASIC SOLIDS CATALYSTS TO PRODUCE BIODIESEL FROM PALM OIL*

ANDREA CAROLINA JIMENEZ, AND DANY JAIR MUÑOZ PINTO**

KEY WORDS: Biodiesel; Transesterification; Basic Solids; Magnesium Oxide; Triglycerides.

Abstract

A mixture of fatty acid methyl esters (biodiesel) was obtained by transesterification of palm oil triglycerides using methanol and solid catalysts. MgO, and ZnO were the oxides used. The effect of the basicity on activity was studied using MgO modified with alkaline, alkaline earth and transition metal ions like K^+ , Ba^{++} , Cu^{++} , as catalysts. Catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA); and atomic absorption espectrumetry (A.A). The basicity and the strength of basic sites were measured by the benzoic acid titration method using different Hammett indicators.

Results show that activity of MgO in the transesterification reaction decreased with the addition of K^+ , Ba^{++} , Cu^{++} , although the number and strength basic sites was increased. It seems that the textural characteristics of MgO are modified by the addition of metal ions and diffusion limitations are presents during the reaction. Further the metal ions modify the products distribution. The MgO shows the highest activity and the ZnO the less.

On the other hand, the transesterification reaction using ethyl acetate as substrate was used to verify the presence of diffusion limitations.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Aristóbulo Centeno Hurtado.

INTRODUCCIÓN

Las políticas de desarrollo agropecuario planteadas en nuestro país, muestran un incremento en la producción de aceite de palma que hace necesaria la búsqueda de alternativas de transformación, que permitan obtener productos de mayor valor agregado. Entre los productos básicos o de primera línea están los ésteres metílicos.

Los ésteres metílicos derivados de grasas vegetales son usados como materia prima para la fabricación de una gran variedad de productos industriales, tales como: Jabones (de cocina, lavandería y blancos), lubricantes, impermeabilizantes, tensoactivos aniónicos (ingrediente activo para productos de limpieza y lavado), producción de alcoholes insaturados y como alternativa de combustible (biodiesel), obteniéndose resultados satisfactorios en cuanto al rendimiento del motor y a la disminución de las emisiones. Los ésteres metílicos sugieren un renglón importante de la industria oleoquímica y por tanto una opción de generación de empleo.

La obtención de ésteres metílicos por la vía catalítica a partir de grasas vegetales se hace tradicionalmente usando el NaOH, KOH o metóxidos alcalinos en solución. Durante este proceso se requieren etapas de neutralización del catalizador, lavado y purificación de los productos (ésteres metílicos y glicerina), generándose efluentes contaminantes y obteniéndose glicerina con un bajo valor comercial por su alto contenido de agua, producto de las etapas de neutralización y lavado de las corrientes; además que esta operación implica pérdidas permanentes de catalizador.

El empleo de catalizadores sólidos básicos reduciría algunas etapas de separación y purificación en la producción de ésteres metílicos disminuyendo efluentes y consumo de reactivos, lo que constituye una alternativa atractiva desde el punto de vista ambiental y de mejora del proceso. Adicionalmente la glicerina obtenida es una glicerina anhidra la cual alcanzaría un mayor valor comercial que la actualmente producida.

En este trabajo se estudia la producción de ésteres metílicos a partir del aceite de palma mediante la utilización de catalizadores sólidos de naturaleza básica analizando la densidad y distribución de la fuerza básica y las características texturales del material. Para ello se estudiaron el óxido de zinc (ZnO), el óxido de magnesio (MgO) y modificaciones sobre la composición de este último con la introducción de diferentes cargas de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición. Dichas modificaciones en la composición del catalizador están orientadas a la consecución de una mayor densidad de centros básicos y una mayor fuerza básica en los mismos con el fin de incrementar la actividad catalítica.

Las modificaciones del MgO traen a su vez no solo cambios en la basicidad del material sino en las características texturales del mismo, por lo que, es importante entonces, analizar no solamente el efecto sobre el comportamiento catalítico del cambio en la basicidad sino también el efecto de las modificaciones en la textura.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

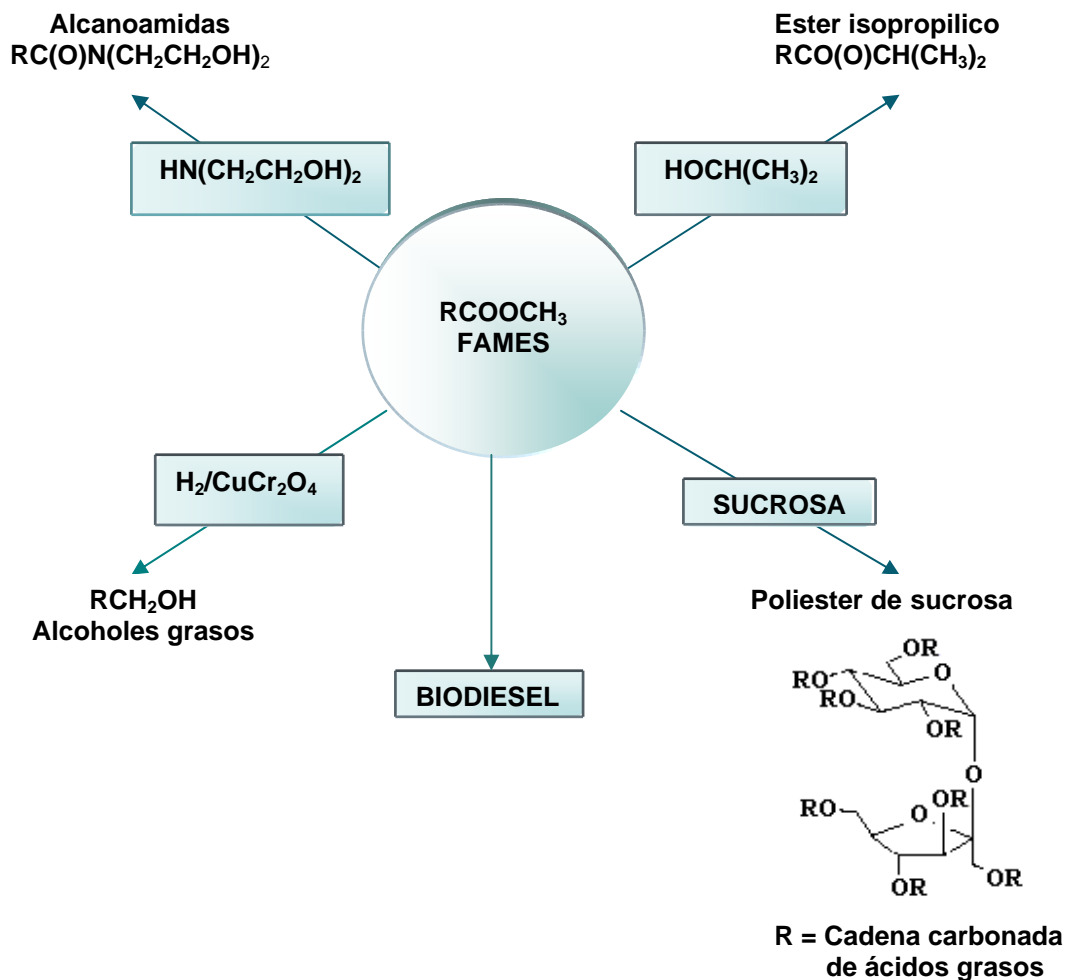
En este capítulo se pretende mostrar en primera instancia la importancia de los ésteres metílicos y los conceptos más relevantes relacionados con la reacción de transesterificación partiendo de los aceptados para la reacción catalizada en fase homogénea que permiten una aproximación al estudio de la misma con el uso de catalizadores sólidos. En la parte final se muestran los sólidos básicos más representativos y las diversas condiciones de preparación que influyen en su naturaleza básica y en sus características superficiales.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) son producidos generalmente por esterificación de ácidos grasos con alcohol o por transesterificación [1]. En la esterificación de ácidos grasos con metanol se utiliza un catalizador de naturaleza ácida como el ácido sulfúrico ó el trifluoruro de boro. La transesterificación se lleva a cabo a partir de triglicéridos (grasas vegetales o animales) y metanol, reacción que puede ser tradicionalmente catalizada bien sea en un medio ácido generalmente con ácido sulfúrico o bien en un medio básico con hidróxidos de sodio o potasio ó sus respectivos metóxidos, siendo preferidos los catalizadores básicos por su alta actividad.

Dentro de los ésteres alquílicos, los FAMES son preferidos debido entre otros al bajo costo del metanol anhidro comparado con otros alcoholes y por su alta reactividad ya, que el uso de otro alcohol implica que durante la síntesis de los ésteres se requieren varios ciclos de reacción, lo cual lleva a un aumento en los costos de producción.

Aunque los ésteres metílicos son generalmente usados como combustible pueden ser utilizados como materia prima de otras industrias de productos de mayor valor agregado.

Figura 1. Principales aplicaciones de los ésteres metílicos [2].



Las alcanoamidas cuya producción consume la mayor parte de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) tienen directa aplicación como tensoactivos no iónicos, emulsificantes y agentes plastificantes. Los alcoholes grasos son aplicados en la industria farmacéutica y cosmética (C₁₆-C₁₈) y como lubricantes y plastificantes (C₆-C₁₂) dependiendo de la longitud de la cadena carbonada [2].

Los ésteres isopropílicos no pueden ser producidos por transesterificación directa, debido al azeótropo formado por el agua y el alcohol isopropílico y deben ser sintetizados a partir de los ésteres metílicos. La sucrosa de poliéster es un carbohidrato de éster de ácido graso que es usado como tensoactivo no iónico [2].

Finalmente y como aplicación directa, los FAMES se emplean como sustituto total o parcial del combustible diesel, debido a que estos compuestos generan una disminución en la emisión de vapores y el contenido de partículas contaminantes [3].

Algunas de las características en cuanto a la emisión de partículas contaminantes durante la combustión son [4]:

- Monóxido de carbono: la emisión durante la combustión del biodiesel es del orden del 50% menor (comparada con aquella que produce el mismo motor con combustible diesel).
- Dióxido de azufre: no se producen emisiones por cuanto el biodiesel no contiene azufre.
- Material particulado: esta emisión se reduce hasta un 65% respecto al combustible diesel.
- Productos orgánicos aromáticos: no contiene productos aromáticos (benceno y derivados).
- Balance de dióxido de carbono: el dióxido de carbono emitido durante la combustión del biodiesel es totalmente reabsorbido por los vegetales. Por tanto se puede considerar como un combustible renovable.

Desde el punto de vista químico la transesterificación puede ser entendida como la reacción química en la cual un éster reacciona con otro compuesto para formar un éster diferente. El otro compuesto puede ser un ácido un alcohol, u otro éster. En

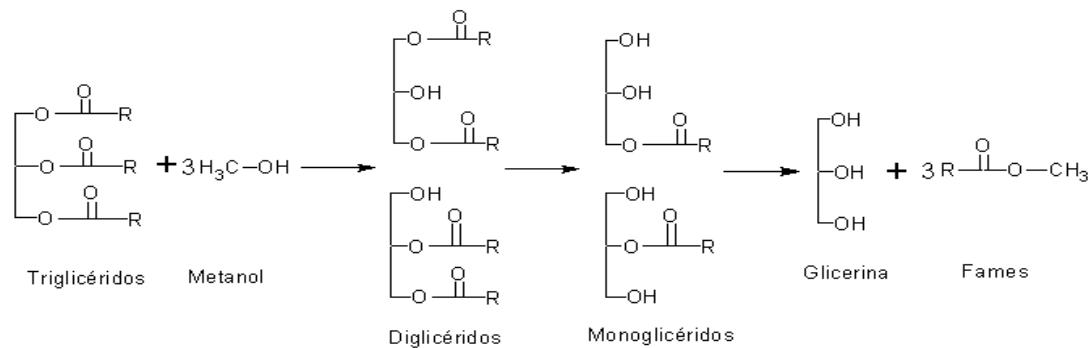
general, las reacciones de transesterificación de triglicéridos (ésteres glicéridos de ácidos grasos) son reversibles y están acompañadas de pequeños efectos térmicos [5].

Las condiciones de reacción para la transesterificación que se han estudiado, varían dependiendo del tipo de catalizador utilizado. Se han reportado condiciones moderadas como 50-60 °C y 1 atm y condiciones tan severas como 240 °C y 100 bar [6], teniendo en cuenta que se debe evitar la presencia de agua en la reacción debido a que esta provoca saponificación de los triglicéridos.

De acuerdo a la teoría de la colisión, son muy bajas las probabilidades que permitirían la transesterificación de las tres cadenas de forma simultánea ya que debería ocurrir que los tres carbonos carbonílicos activados al mismo tiempo por el catalizador deberían chocar de manera simultánea y de forma efectiva con una molécula de metanol [5].

Por tanto se puede considerar entonces que la transesterificación ocurre en tres etapas:

Figura 2. Reacción general de transesterificación [7].



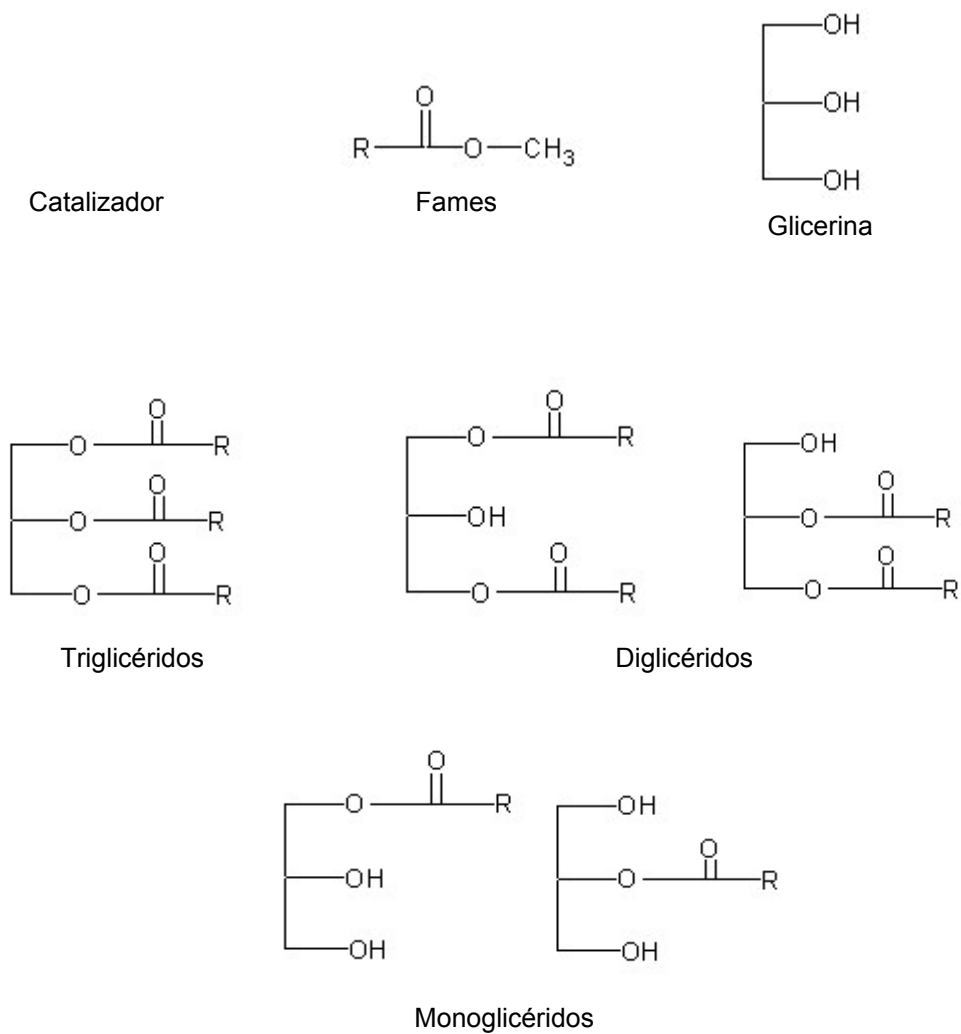
Triglicérido + Metanol → Ester Metílico + Diglicérido

Diglicérido + Metanol → Ester Metílico + Monoglicérido

Monoglicérido + Metanol → Ester Metílico + Glicerina

Los posibles compuestos presentes al final de la reacción son:

Figura 3. Compuestos presentes al finalizar la reacción [5].

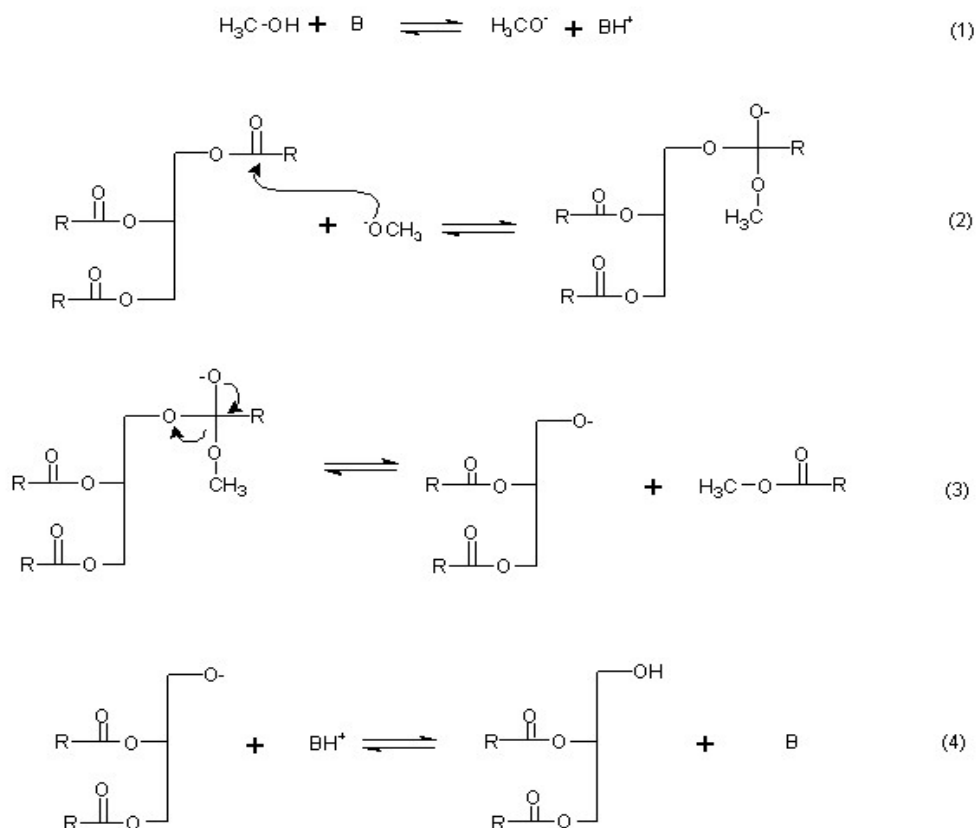


De una forma más específica, la reacción en fase homogénea se puede representar como se muestra en la figura 4.

En primera instancia, (Ec. 1) reaccionan la base con el metanol para formar el metóxido y el respectivo catalizador protonado. El ataque nucleofílico del metóxido al grupo carbonilo del triglicérido genera un intermedio tetraedral (Ec. 2), desde el cual el éster metílico y el correspondiente anión de diglicérido son

formados (Ec. 3). Después ocurre la deprotonación del catalizador formando el diglicérido y regenerándose la especie activa (Ec. 4), desde el cual se repite el ciclo de reacción hasta la obtención de glicerina y la mezcla de ésteres metílicos [2].

Figura 4. Mecanismo de reacción de transesterificación en fase homogénea [2].



Como se puede notar en la figura la reacción inicia luego de la aparición del metóxido proveniente de la interacción del metanol con la especie básica, esta es entonces la etapa crucial que impulsa el evento químico. Las mejoras que se deseen para el proceso deben estar orientadas en el uso de especies básicas más fuertes que sean capaces de abstraer el protón del metanol difícil de sustraer por ser los alcoholes ácidos débiles.

En la reacción con el empleo de un sólido como catalizador se pueden presentar eventos químicos análogos a los que se presentan con el uso de catalizadores en fase homogénea, pero teniendo en cuenta que dichos eventos no ocurren con la aparición de especies activas libres en la masa reaccionante; por el contrario las especies activas y las etapas de reacción deben ocurrir sobre la superficie del sólido y deben estar gobernadas por la quimisorción.

Tradicionalmente en la reacción se utilizan catalizadores solubles en metanol, sin embargo, es posible usar sólidos que de forma análoga puedan generar la especie activa que desencadene la reacción. Dentro del grupo de catalizadores sólidos que exhiben propiedades básicas en su superficie, se encuentran algunos carbonatos (CaCO_3 , MgCO_3), hidróxidos y óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, las arcillas aniónicas tipo hidrotalcitas y las zeolitas tipo Faujasita, o sus respectivos precursores.

Las propiedades básicas de este grupo de sólidos permiten la adsorción de moléculas con características ácidas como es el caso de los alcoholes y por tanto tienen el potencial para ser usados en reacciones de transesterificación. Dichas propiedades básicas, pueden ser modificadas por acción directa sobre su composición como en el caso de las hidrotalcitas al cambiar la relación Al/Mg [8] o con la introducción de metales alcalinos y alcalinotérreos o metales de transición en los materiales [9]. El tratamiento térmico de las muestras, también influye en las características del catalizador, modificando tanto el área superficial como la naturaleza y fuerza de los centros básicos [10].

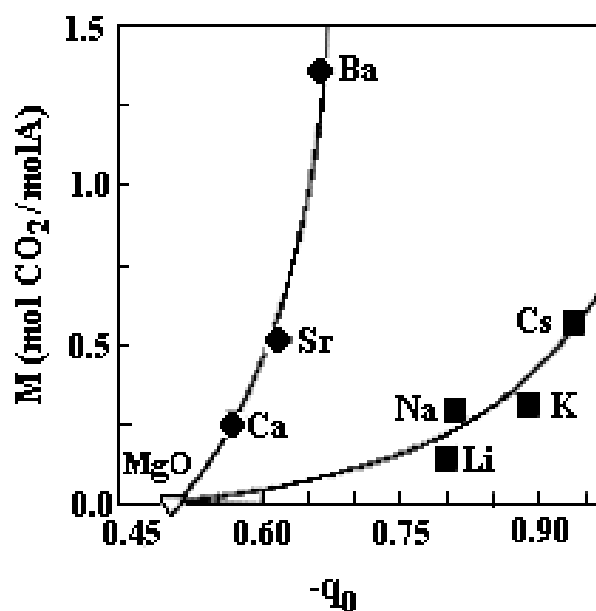
En los sólidos básicos típicos se puede encontrar MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, siendo en particular el MgO el más representativo por sus propiedades básicas [10] y su capacidad para alcanzar altos valores de área superficial comparado con otros óxidos del mismo grupo [11]; adicionalmente las propiedades del MgO pueden ser manipuladas por modificación en su composición o por tratamiento

térmico. En contraste, el ZnO posee las características básicas más bajas dentro de este grupo y una baja área superficial [10].

En general la basicidad de un óxido está relacionada con la capacidad de electrodonación del anión de oxígeno combinado en la superficie del óxido, la medida de dicha capacidad se ve reflejada por los valores de la carga parcial negativa ($-q_0$) que presente el oxígeno en el óxido [9]. Así, valores altos de ($-q_0$) indican alta capacidad de electrodonación y por ende alta basicidad.

El incremento del valor de ($-q_0$) puede lograrse introduciendo metales alcalinos, alcalinotérreos y algunos metales de transición por impregnación húmeda y posterior calcinación hasta la obtención de los óxidos respectivos. En la figura 5 se muestra como se incrementa la basicidad específica del MgO como función de la carga parcial negativa de los óxidos del metal adicionado.

Figura 5. Incremento específico de la basicidad dada como adsorción irreversible de CO_2 en los catalizadores A/MgO como función de la carga parcial negativa del oxígeno ($-q_0$) en los óxidos $A_x\text{O}$ [9].

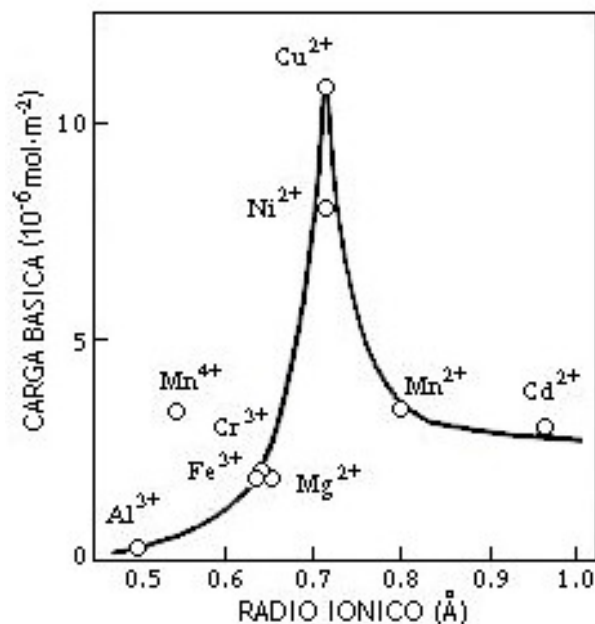


Con la introducción de metales de transición en el MgO, se modifican las propiedades ácido base del material; con metales con un radio iónico mayor que el correspondiente al Mg^{2+} (Cu^{2+} , Ni^{2+}), se presenta un incremento muy significativo sobre el total de centros básicos y con metales con un radio iónico menor al Mg^{2+} como el aluminio (Al^{3+}), se induce a la formación de centros ácidos.

Cuando se incorpora un metal con un radio iónico mayor al del Mg^{2+} en la red cristalina, ocurre una distorsión de la misma alrededor del ión metálico adicionado. Se obtiene como resultado de dicha distorsión la expansión de la longitud del enlace Mg-O y la localización de los electrones sobre el átomo de oxígeno consecuentemente las propiedades básicas aparecen o se incrementan [12].

En la figura 6 se muestra la relación entre la basicidad del MgO impregnado con algunos metales de transición y el radio iónico del metal adicionado.

Figura 6. Relación entre la carga básica de la superficie en el MgO y el radio iónico del ión metálico adicionado [12].



En cuanto al tratamiento térmico, la temperatura de calcinación puede incrementar o disminuir las propiedades de la superficie, así se observa que el incremento de la temperatura de calcinación genera centros básicos fuertes pero acarrea un decrecimiento sobre el área superficial.

Experimentalmente se ha encontrado un excelente comportamiento en cuanto a la basicidad y el área superficial del MgO para una temperatura de calcinación de 773 K a partir del hidróxido respectivo [13].

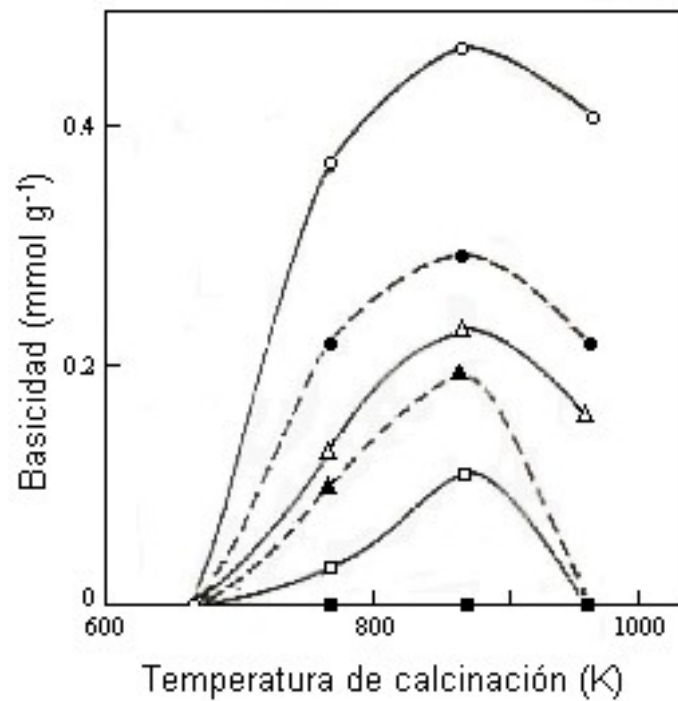
En la siguiente tabla aparecen los valores de basicidad evaluados por titulación en Benceno por el método de Hammett–Bertolacini usando como indicador azul de bromotimol.

Tabla 1. Variación de la basicidad de la superficie del MgO con la temperatura de calcinación [13].

TEMPERATURA DE CALCINACIÓN (K)	BASICIDAD (mmol/g)
Sin tratamiento	0.033
573	0.036
773	0.069
973	0.051

Un estudio más detallado con el uso de varios indicadores muestra la variación de la cantidad de centros básicos de diferente fuerza con la temperatura de calcinación entre 676 K y 973 K con incrementos de 100 grados, la función de Hammett (H_{-}) muestra en la figura 7 el valor numérico de la fuerza de los diferentes centros básicos presentes en e MgO.

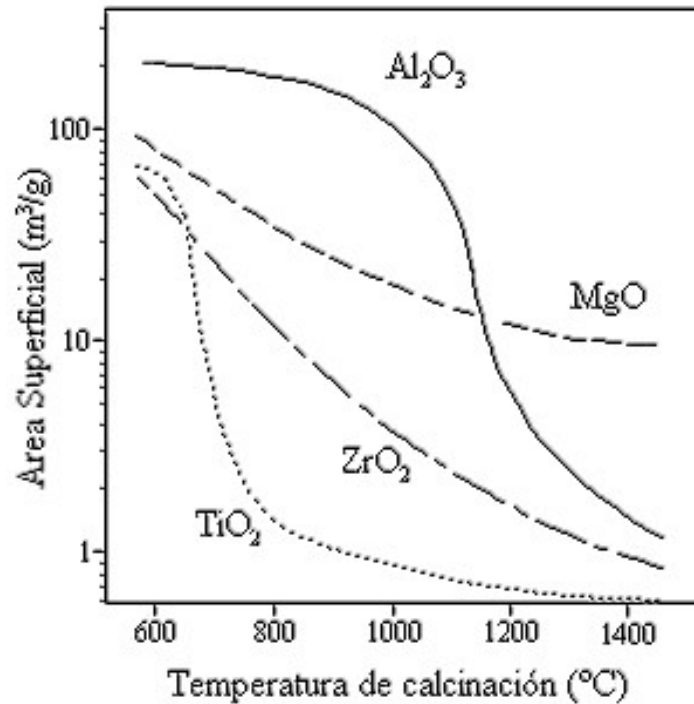
Figura 7. Variación de las diferentes fuerzas básicas del MgO calcinado a varias temperaturas en aire [10].



○; $H_{2}O \geq 7.1$, ●; $H_{2}O \geq 12.2$, △; $H_{2}O \geq 15.0$, ▲; $H_{2}O \geq 17.2$, □; $H_{2}O \geq 18.4$, ■; $H_{2}O \geq 26.5$

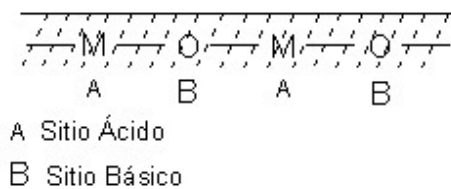
Como se muestra en la figura 8 el incremento de la temperatura de calcinación para el MgO, acarrea un decrecimiento en el área superficial específica del mismo; adicionalmente es necesario notar que dentro del grupo de soportes óxidos, el óxido de magnesio por poseer un alto punto de fusión (2850°C) y por su alta estabilidad térmica puede mantener valores de área superficial relativamente altos comparados con otros soportes, y en general el MgO también es preferido por ser uno de los soportes más baratos [14].

Figura 8. Dependencia del área superficial de soportes óxidos con la temperatura de calcinación [14]



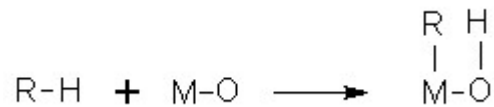
En cuanto a las características superficiales hay que considerar que los óxidos de metales alcalinoterreos como MgO, CaO, SrO y el BaO presentan estructuras cristalinas del tipo cúbico centrada en las caras [14], y que su superficie al igual que la presente en algunos óxidos de metales de transición como el ZnO, CuO, y en general óxidos de metales divalentes puede ser representada como se muestra en la figura 9 en donde los cationes y aniones expuesto sobre la superficie del óxido se pueden describirse como pares de sitios ácido-base [15,16].

Figura 9. Representación de la superficie de un óxido divalente [15].



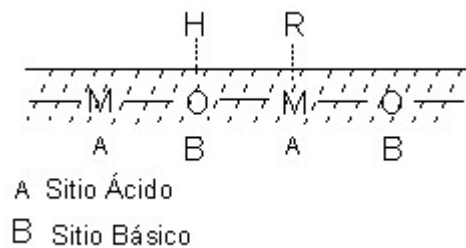
Los aniones de oxígeno pueden actuar ya sea como sitios básicos de Bronsted o Lewis mientras, que los cationes metálicos constituyen centros ácidos de Lewis. Cuando dicha superficie es expuesta a la acción de un ácido de Bronsted, los aniones de oxígeno expuestos son protonados con la consecuente coordinación de la base conjugada del ácido hacia los cationes superficiales, como se muestra a continuación [14,16].

Figura 10. Adsorción de un ácido de Bronsted sobre un óxido divalente [14,15].



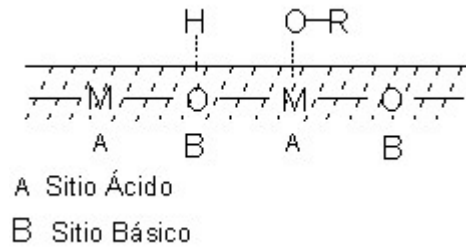
A nivel superficial, este fenómeno puede representarse de la siguiente manera:

Figura 11. Adsorción de un ácido de Bronsted sobre la superficie de un óxido divalente [14].



En el caso de los alcoholes estos pueden considerarse como ácidos débiles de Bronsted, por consiguiente, lo anteriormente expuesto es válido para estos, con lo cual la superficie estaría recubierta por protones y por grupos alcóxido, como se muestra en el siguiente esquema.

Figura 12. Adsorción de un alcohol sobre la superficie de un óxido divalente [14].



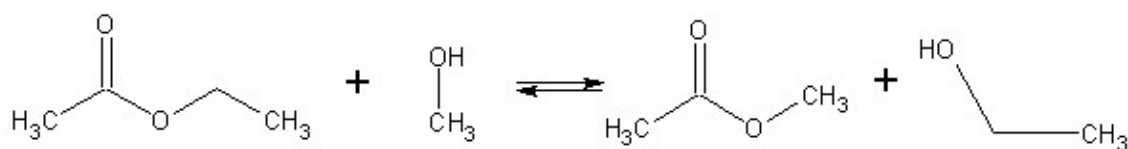
Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto es posible considerar como una buena opción el uso de un sistema catalítico basado en el MgO, material altamente básico y con excelentes propiedades texturales que permiten incrementar las propiedades básicas con la introducción ya sea de metales alcalinos, alcalinotérreos o metales de transición por impregnación húmeda con posterior calcinación con el fin de estudiar el efecto de la basicidad. Como contra parte, el empleo del ZnO (Material de menores propiedades básicas) como catalizador complementará la hipótesis de que el aumento en la basicidad incrementará la actividad catalítica.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el fin de estudiar principalmente el efecto de la basicidad sobre la actividad catalítica en la reacción de transesterificación de triglicéridos de aceite de palma, se seleccionaron como catalizadores el MgO y el ZnO, los cuales se modificaron con el fin de obtener materiales de diferente naturaleza básica. Adicionalmente se analizó una molécula modelo más pequeña de la misma naturaleza funcional, en cuya estructura está presente el grupo carbonilo, el cual al igual que en los triglicéridos es el punto de ataque de la reacción en el sustrato para evidenciar los problemas de tipo difusional que pueden presentarse en la reacción de transesterificación de moléculas grandes, y así, separar el efecto de las modificaciones de la basicidad y de las limitaciones difusionales, sobre la reactividad de los grupos carbonilos presentes en los triglicéridos.

La reacción de transesterificación de acetato de etilo puede ser representada por la figura 13.

Figura 13. Reacción de transesterificación de acetato de etilo.



Como se puede apreciar al igual que en la transesterificación de aceite de palma en la cual un éster glicérico de ácidos grasos se transforma en otros ésteres y un alcohol, el acetato de etilo al reaccionar con el metanol se convierte en acetato de metilo y etanol.

Las modificaciones en las propiedades básicas se efectuaron sobre el MgO el cual por su capacidad de alcanzar altos valores de área superficial puede ser impregnado con metales más electropositivos que el magnesio, dichos metales pueden ser alcalinos, alcalinotérreos y de transición; del grupo de metales alcalinos se seleccionó el potasio, de los alcalinotérreos el bario, y de de los metales de transición el cobre, los cuales dentro de sus respectivos grupos contribuyen de forma más significativa sobre la basicidad y cuyos precursores son de fácil y económica consecución en el mercado.

En la figura 14 se muestra las diferentes etapas desarrolladas durante el estudio del uso de catalizadores sólidos de naturaleza básica sobre la reacción de transesterificación.

Figura 14. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.

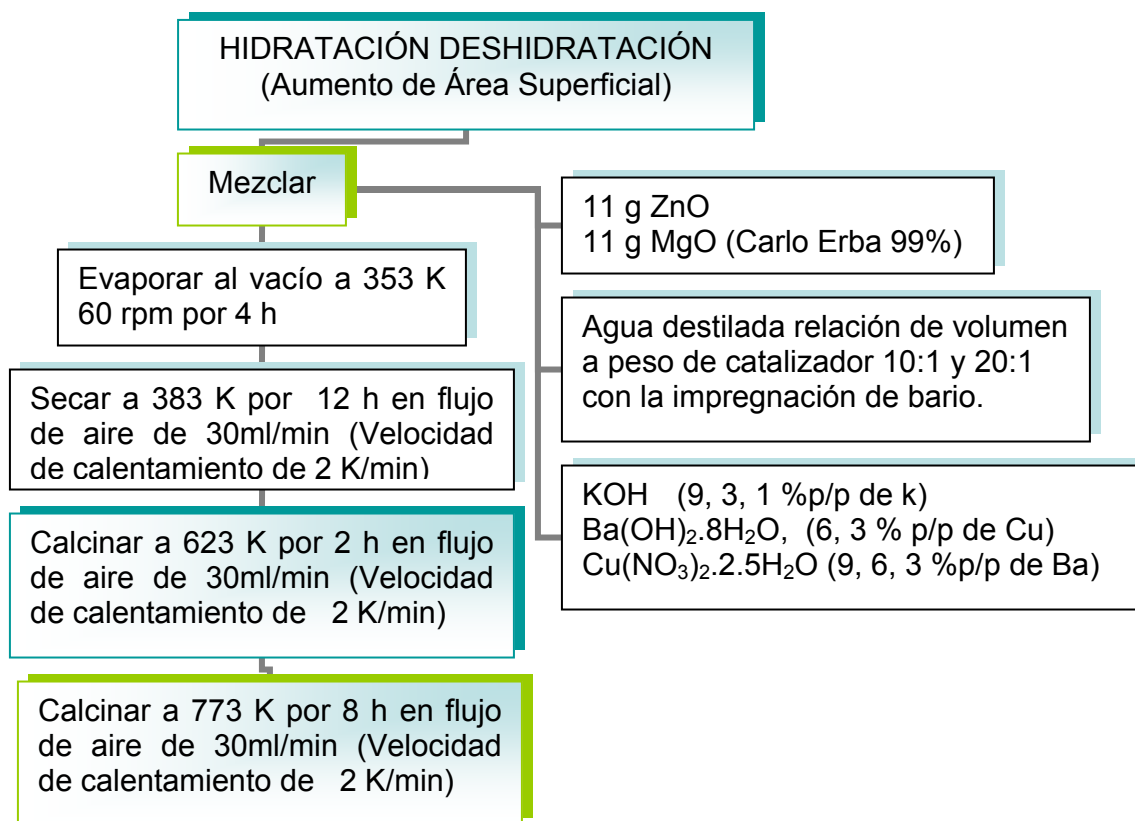


2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Teniendo en cuenta lo expuesto en el numeral uno, se eligieron el óxido de magnesio (Carlo Erba, 99%) y el óxido de zinc (Carlo Erba 99.3%). A estos materiales se les sometió a una hidratación y un posterior tratamiento térmico para incrementar el área superficial [9, 18, 19].

2.1.1 Modificaciones. Para mejorar las propiedades básicas y aprovechando los altos valores de área superficial del óxido de magnesio, éste se modificó por impregnación húmeda de las cantidades apropiadas de: potasio a partir de KOH (Carlo Erba 99%), bario a partir de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (MERCK 98%) y cobre a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Baker Analyzed 98.9%), bajo las mismas condiciones a las cuales fue tratado el del óxido de magnesio como se resume en la figura 15.

Figura 15. Diagrama general de preparación de ZnO, MgO y sus modificaciones.



2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Análisis termogravimétrico. Las curvas termogravimétricas fueron obtenidas para los precursores de los catalizadores MgO, K/MgO 9%, Ba/MgO 3%, Cu/MgO 9% y ZnO. Las muestras se analizaron en un analizador termogravimétrico TA Instruments TGA 2050 en una cápsula de platino con calentamiento desde 298 K hasta 873 K, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min en una atmósfera de aire.

2.2.2 Composición. La carga de metales impregnados (potasio, bario y cobre) sobre el MgO se determinó por Espectroscopía de Absorción atómica con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380 bajo condiciones estándares para cada uno de los elementos impregnados antes y después de la reacción para todas las muestras. Las muestras de los catalizadores una vez utilizados se filtran al vacío y se calcinan durante 6 horas a 773 K para eliminar la materia orgánica del catalizador.

2.2.3 Densidad y distribución de centros básicos. La densidad y distribución de centros básicos se determinó para los catalizadores MgO, Ba/MgO 3%, Ba/MgO 6% y ZnO por medio del método de Hammett–Bertolacini con el uso de los indicadores ácido-base apropiados [10] el cual consiste en la titulación de 0.4 g de muestra de catalizador en una suspensión en benceno (Carlo Erba, 99.8%) con una solución titulante de ácido benzoico (Carlo Erba 99.5%) $5.732 \cdot 10^{-3}$ M.

Por este método es posible determinar la fuerza básica por observación del cambio en la coloración del indicador empleado sobre la superficie del catalizador en el rango de valores de pK_a del indicador.

La reacción entre el indicador ácido BH y la superficie básica \underline{B} puede ser representada por:



Y la función de fuerza básica H_- como se muestra a continuación:

$$H_- = pK_a + \log [B^-]/[BH] \quad \text{Función de Hammett (Fuerza Básica)}$$

[BH] es la concentración de la forma ácida del indicador

[B⁻] la concentración de la forma básica del indicador.

Si se supone que en el punto de viraje la concentración de la forma básica y ácida del indicador son iguales entonces:

$$H_- = pK_a$$

De esta forma se cuantifica la fuerza (dada por el valor del pKa del indicador) y la cantidad de centros como las milimoles de agente titulante por unidad de masa o de superficie [10].

Tabla 2. Algunos indicadores ácidos empleados para la medición de las propiedades básicas [10].

Indicador	Color		pKa
	Forma Ácida	Forma Básica	
Azul de bromotimol	Amarillo	Verde	7.2
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	9.3
4-Nitroanilina	Amarillo	Naranja	18.4
Cumeno	Incoloro	Rosado	37.0

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La actividad catalítica se determinó analizando el comportamiento de los catalizadores frente a la reacción de transesterificación de triglicéridos de aceite de palma y de acetato de etilo como molécula modelo con el fin de verificar si el aumento en la basicidad mejora el desempeño catalítico. La reacción utilizando la molécula modelo por otra parte permite observar la existencia de posibles problemas difusionales.

La influencia de la temperatura sobre la reacción de transesterificación de triglicéridos de aceite de palma se estudió usando el MgO como catalizador considerando que es el material base del estudio catalítico. Los valores de temperatura estudiados fueron 313 K, 323 K y 333 K.

2.3.1 Sistema de reacción. La reacción se llevó a cabo en un sistema discontinuo, adaptado con un condensador, que mantiene a reflujo el metanol, un sistema eléctrico de agitación, y un termómetro para medir la temperatura de reacción, el calor de reacción se suministró por medio de una plancha de calentamiento en un baño que permitió mantener la temperatura constante sobre el total de la masa reaccionante, la reacción se siguió por cromatografía gaseosa.

2.3.2 Carga al reactor. Los reactivos utilizados fueron metanol anhidro Mallinckrodt 99.9% de pureza, humedad <0.08% densidad de 0.8131 g/ml a 298 K, acetato de etilo Merck 99.5% de pureza y aceite de palma refinado (donado por Saceites S.A.) de densidad 0.9434 g/ml a 313 K y con la siguiente composición de ácidos grasos.

Tabla 3. Composición del aceite de palma refinado.

Ácido Graso	Composición [%p/p]
Láurico (C12:0)	0.25
Mirístico (C14:0)	1.23
Palmítico (C16:0)	43.14
Palmitoléico (C16:1)	0.17
Estearico (C18:0)	3.99
Oléico (C18:1)	42.00
Linoléico (C18:2)	9.23

En la reacción de transesterificación de triglicéridos de aceite de palma, las condiciones de reacción fueron establecidas teniendo en cuenta las condiciones usadas en el proceso tradicional con el uso de catalizadores en fase homogénea con los correspondientes cambios en la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción que permitieron obtener una conversión cuantificable.

Masa de aceite [g]	200
Relación molar metanol a aceite	10
Cantidad de Catalizador [% masa de aceite]	1
Tiempo de reacción [h]	4
Temperatura de reacción [K]	333
Presión [KPa]	90.7
Agitación [rpm]	1100

2.3.3 Procedimiento de reacción. Una vez preparado el catalizador, 2 g de este fueron mezclados en las proporciones establecidas anteriormente con la introducción de 93 ml de metanol y 212 ml de aceite de palma refinado previamente precalentado a 313 K en un balón de 500 ml como reactor operando de forma discontinua con agitación magnética y mantenido en reflujo durante el tiempo estimado para la reacción una vez alcanzada la temperatura de reacción.

Al finalizar la reacción la masa reaccionante se decantó en una probeta de 500 ml durante 1 h, tiempo para el cual se separan las fases de reacción. Seguidamente se realizó una extracción líquido-líquido de los FAMES de la fase liviana (rica en metanol) con ciclohexano en relación 1:3; del extracto obtenido se tomaron 0.4 ml y se aforó a 1 ml con ciclohexano.

2.3.4 Análisis de las muestras. El análisis de las muestras fue llevado a cabo por cromatografía gaseosa y las condiciones de operaciones fueron fijadas teniendo en cuenta la norma ASTM 1983 – 90 (“Standar Test Method for Fatty Acid Composition by Gas-Liquid Chromatography of Methyl Esters”) con un cromatógrafo gaseoso HP 6890 serie GC system con detectores FID y TCD, computador y software con una columna capilar modelo No HP 123-70322 DB-WAX (30.0 m x 320 μ m x 0.25 μ m nominal), en modo split, flujo en la válvula split de 144 ml/min (523 K, relación split 100:1), helio como fase móvil, temperatura en el detector de 523 K, temperatura en el horno mantenida a 453 K por 3 min una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 523 K manteniendo este valor por 2 min, y con inyección manual de 1 μ l de muestra previamente preparada.

Los ésteres metílicos analizados fueron el estearato, palmiato, oleato y linoleato de metilo derivados de los ácidos grasos presentes en mayor proporción en el aceite de palma refinado los cuales fueron identificados por el método de comparación de sus tiempos de retención con los patrones de FAMES (Fatty Acid Methyl Ester Mix, SUPELCO, Cat. No. 18918-1AMP) ver anexo A.

La actividad catalítica es reportada como la conversión a FAMES de los ácidos grasos seleccionados, para ello una vez identificados los tiempos de retención de los mismos se compararon las áreas de pico de cada uno de los ésteres metílicos con las obtenidas por catálisis homogénea bajo las siguientes condiciones:

Masa de aceite [g]	200
Relación molar metanol: aceite	10
Cantidad de Catalizador [KOH % masa de aceite]	0.1
Tiempo de reacción [h]	1
Temperatura de reacción [K]	333
Presión [KPa]	90.7
Agitación [rpm]	1100

Al terminar la reacción con el catalizador en fase homogénea, la muestra fue preparada para el análisis cromatográfico de igual forma pero con la toma de solo 0.1 ml del extracto y posterior aforo a 1 ml.

2.3.5 Reacción con el acetato de etilo. Con el propósito de verificar la existencia de problemas difusionales como se mencionó anteriormente, y analizar si realmente el incremento en la basicidad de los sólidos conlleva al mejoramiento de la actividad en reacciones de transesterificación, se seleccionó como molécula modelo el acetato de etilo, para llevar a cabo la reacción.

Las condiciones de reacción establecidas fueron las siguientes:

Masa de acetato de etilo [g]	4.5
Relación molar metanol: acetato	10
Cantidad de Catalizador [% acetato de etilo]	3
Tiempo de reacción [h]	4
Temperatura de reacción [K]	333
Presión [KPa]	90.7
Agitación [rpm]	500

Para la reacción con acetato de etilo se mezclaron 0.13 g de cada uno de los catalizadores MgO, Ba/MgO 3% y Cu/MgO 3% con 5 ml de acetato de etilo y 20 ml de metanol, en un balón de 100 ml como reactor operando de forma discontinua

con agitación magnética y mantenido en reflujo durante el tiempo estimado para la reacción una vez alcanzada la temperatura de reacción.

Los acetatos de etilo y de metilo fueron analizados con las mismas condiciones expuestas para la reacción principal pero a temperatura constante en el horno de 333 K por 5 min. Las muestras de la reacción de acetato de etilo fueron preparadas de igual forma sin previa decantación de la masa reaccionante.

Los tiempos de retención del acetato de etilo y de metilo fueron determinados mediante la inyección de los componentes puros.

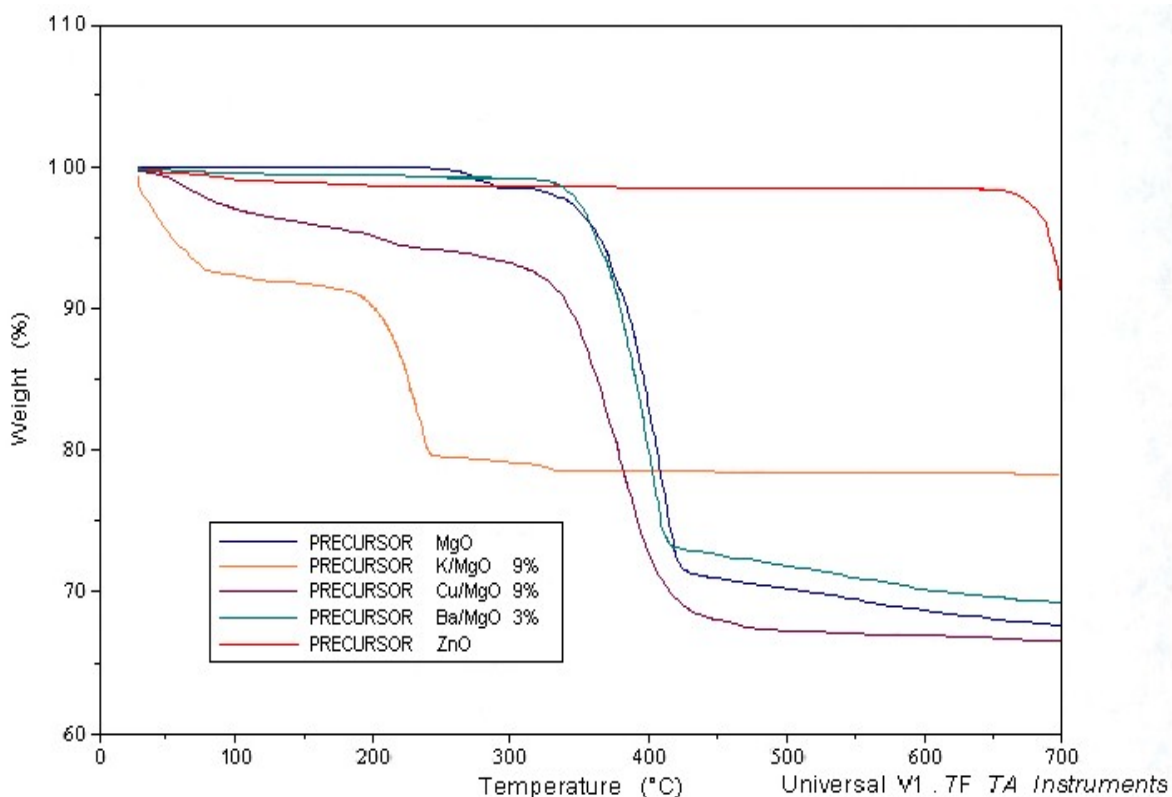
La cuantificación de los productos de reacción en la reacción de transesterificación de acetato de etilo, se llevó a cabo de igual forma por el método de área de pico.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN

3.1.1 Análisis termogravimétrico. En la figura 16 se muestran los perfiles del comportamiento frente a la temperatura de los precursores de los catalizadores MgO, K/MgO 9%, Ba/MgO 3%, Cu/MgO 9%, ZnO en los cuales se observa diferencias significativas en la pérdida de peso entre precursores de las modificaciones y el correspondiente al MgO y una clara estabilidad para el ZnO.

Figura 16. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) de los precursores de los catalizadores MgO, K/MgO 9%, Cu/MgO 9%, Ba/MgO 3% y ZnO.



3.1.2 Composición. Los resultados del análisis elemental por espectroscopía de absorción atómica consignados en la tabla 4, muestran de forma clara la inestabilidad del potasio durante la reacción y la pérdida casi total de éste sobre la superficie del catalizador sin importar la carga adicionada sobre el mismo; las impregnaciones hechas con bario y cobre muestran estabilidad durante la reacción para las diferentes cargas del metal adicionado y una pequeña pérdida aparente de la carga del metal que puede obedecer a la presencia de material carbonoso residual sobre el catalizador después de la reacción.

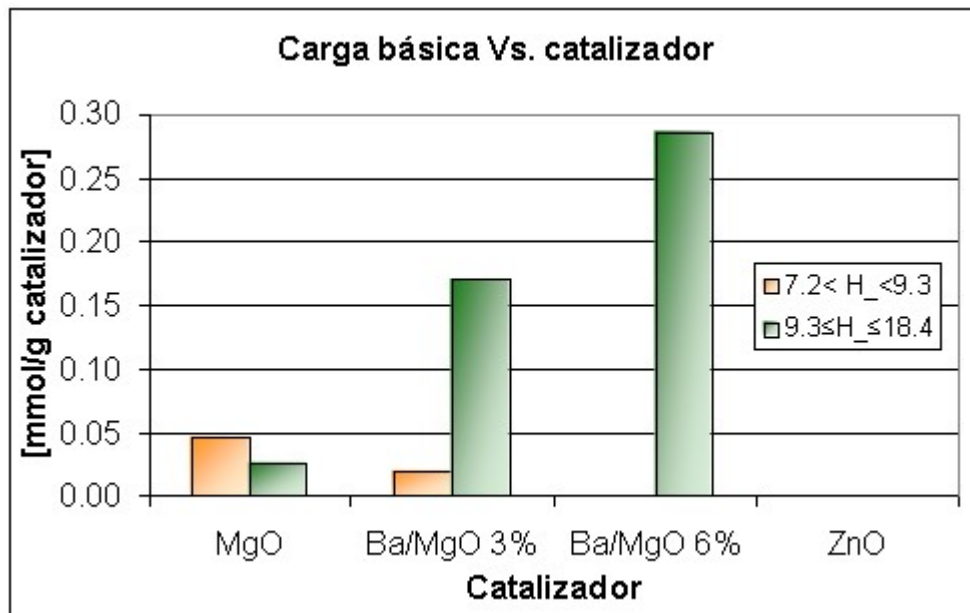
Tabla 4. Resultados de absorción atómica.

Catalizador	Carga de metal adicionado % p/p	
	Antes de la reacción	Después de la reacción
MgO	-	-
K/MgO 9%	8.99	0.51
K/MgO 3%	3.85	0.50
K/MgO 1%	0.82	0.38
Ba/MgO 6%	6.39	6.28
Ba/MgO 3%	3.14	3.08
Cu/MgO 9%	8.88	8.13
Cu/MgO 6%	5.91	5.74
Cu/MgO 3%	3.21	2.99
ZnO	-	-

3.1.3 Densidad y distribución de centros básicos. Los datos de densidad y distribución de centros básicos se encuentran reportados en la figura 17 en donde se puede apreciar un incremento en la carga para los centros básicos con fuerza $9.3 \leq H_{-} \leq 18.4$ y un decrecimiento para los centros con $7.2 \leq H_{-} \leq 9.3$ con el incremento en el porcentaje de bario impregnado. Para el catalizador ZnO no se detectaron centros básicos en el rango de fuerza básica estudiada.

No se reportan datos para la serie de catalizadores Cu /MgO, ya que esta técnica no puede ser aplicada debido a la coloración parda en las muestras que impiden observar los cambios de color de los indicadores empleados.

Figura 17. Carga básica de los catalizadores determinada por el método de Hammett–Bertolacini para los catalizadores MgO, Ba/MgO 3%, Ba/MgO 6% y ZnO.



Los resultados muestran que efectivamente las modificaciones efectuadas sobre el MgO incrementaron las características básicas de la superficie del sólido.

3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

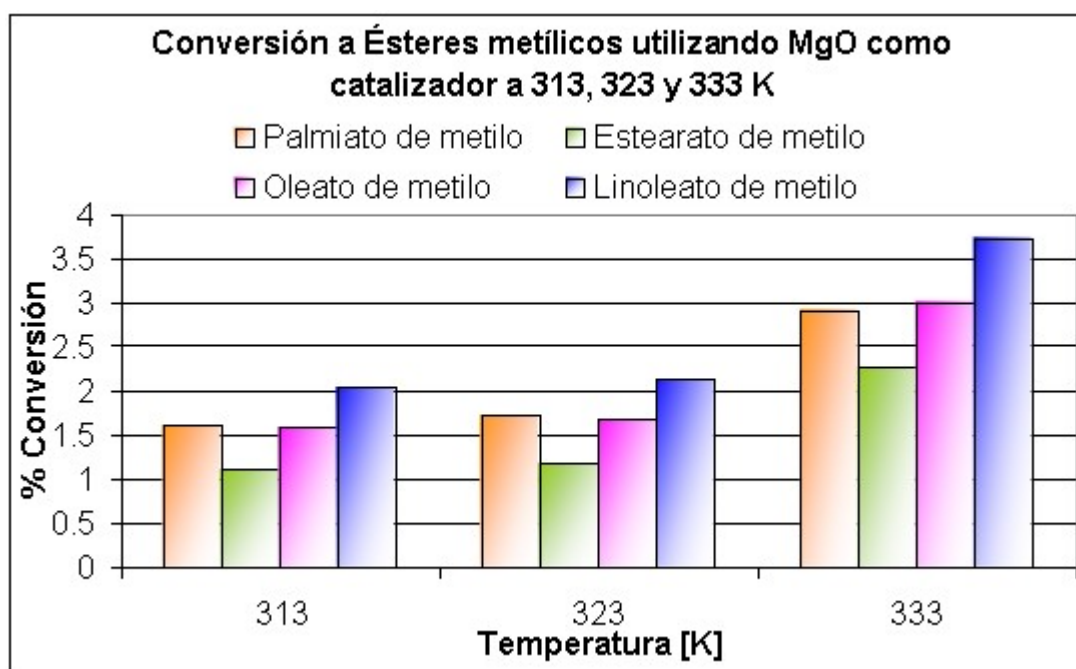
Los resultados presentados en la evaluación catalítica excluyen las modificaciones hechas por impregnación de potasio al MgO, por presentarse inestabilidad química en la reacción de transesterificación como se mostró en la caracterización de los materiales.

3.2.1 Efecto de la temperatura. La influencia de la temperatura fue estudiada a 313 K, 323 K y 333 K con el uso de MgO como catalizador, los resultados se encuentran consignados en la figura 18 en la cual se puede apreciar la mayor

conversión para la temperatura de 333 K temperatura máxima a la cual se puede operar a 90.7 KPa de presión debido al cambio de fase del metanol.

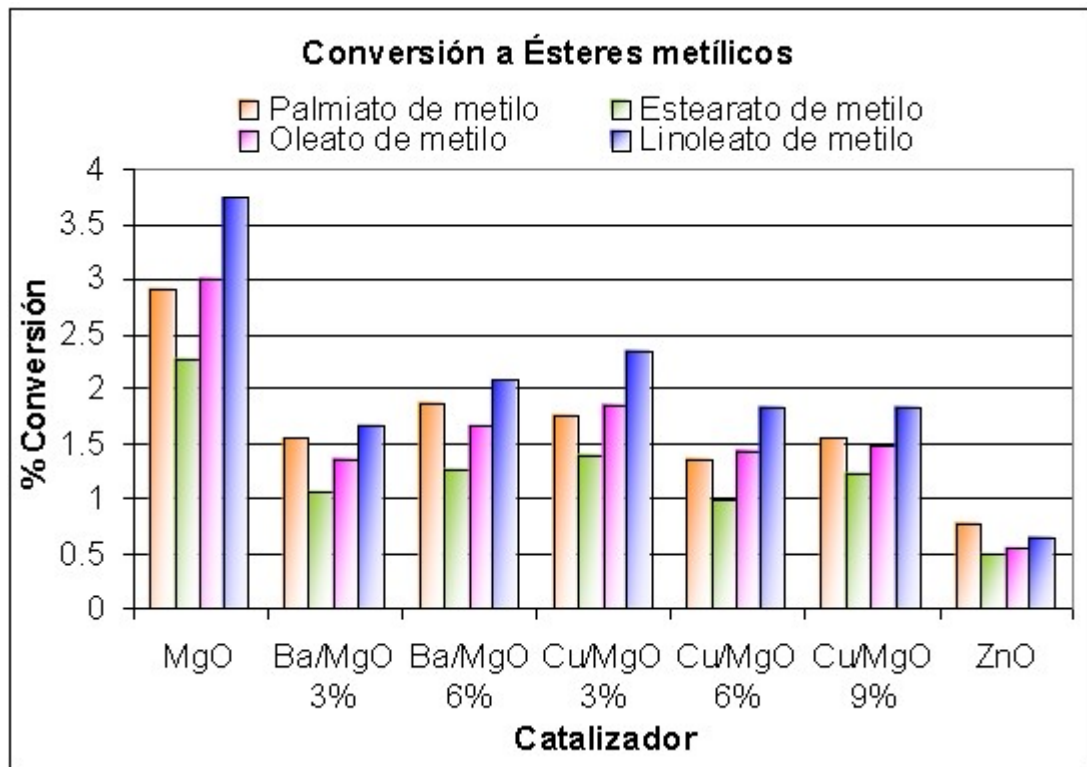
La mayor conversión observada para cada una de las temperaturas se presenta hacia la obtención del linoleato de metilo seguido del oleato, palmiato y en todos los casos los datos más bajos de conversión, son los reportados para el estearato de metilo.

Figura 18. Influencia de la temperatura en la conversión a ésteres metílicos usando MgO como catalizador.



3.2.2 Efecto del metal incorporado. En figura 19 se muestra la actividad catalítica a 333 K y a las condiciones de reacción, dada como la conversión a ésteres metílicos de los triglicéridos de aceite de palma. Se puede apreciar en general la disminución de la actividad catalítica del MgO con la carga de metales impregnados para todos los ésteres metílicos analizados y la más baja actividad con el ZnO.

Figura 19. Actividad de los diferentes catalizadores dada como conversión a ésteres metílicos



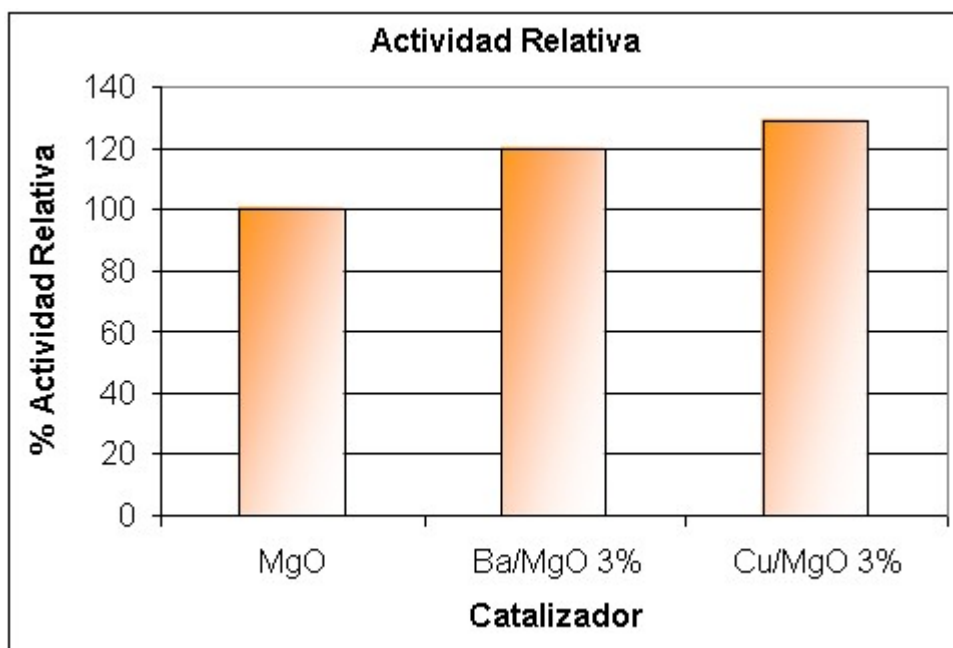
De la figura 19 se puede destacar que en los catalizadores MgO y sus modificaciones, se presenta la mayor conversión hacia el linoleato de metilo, en las modificaciones con bario existe una selectividad hacia la conversión al palmiato de metilo comparado con el oleato, mientras que en la modificaciones con cobre ocurre lo contrario; por último se puede destacar la menor conversión hacia el estearato de metilo en todos los sistemas. El empleo de ZnO como catalizador mostró la mayor actividad hacia la conversión del palmiato, seguida de la conversión a linoleato, oleato y por último a estearato de metilo.

Con la impregnación de bario se observa para las dos cargas de metal una reducción en la actividad catalítica respecto a la presentada por el MgO puro, pero un incremento en la misma con el aumento en la carga del metal. La impregnación de cobre acarrea de forma progresiva una reducción en la actividad catalítica con

el incremento en la carga del metal para cargas inferiores al 6% y una ligera recuperación en la actividad con una carga del 9%. En el ZnO se presenta la más baja actividad.

3.2.3 Reacción con el acetato de etilo. En la reacción de transesterificación de acetato de etilo con metanol la actividad catalítica se reporta comparando las conversiones de los catalizadores de más baja carga de bario y cobre con el del óxido de magnesio puro como se muestra en la figura 20 y donde se puede apreciar un incremento significativo en la actividad para las dos modificaciones. Para el catalizador Ba/MgO 3% el incremento en la actividad catalítica corresponde a un 19.6% mientras que para el catalizador Cu/MgO 3% el incremento en la actividad catalítica alcanza un valor del 29% comparado con el MgO puro.

Figura 20. Actividad relativa de los catalizadores Ba/MgO 3% y Cu/MgO 3% frente al comportamiento del MgO en la reacción de transesterificación de acetato de etilo.



4. DISCUSIÓN

La selección de los sistemas catalíticos estuvo orientada principalmente al estudio del efecto de la basicidad sobre la actividad catalítica. En esa medida fueron estudiados el ZnO el cual exhibe dentro del grupo de sólidos básicos las menores propiedades básicas y el MgO puro que presenta las mejores características texturales y de basicidad con la posibilidad de un fácil incremento en las mismas [10].

El análisis termogravimétrico (TGA) de los precursores muestra los diferentes fenómenos que tienen lugar durante el tratamiento térmico de las muestras. La pérdida de peso entre 25 °C y 250 °C, puede ser atribuida a la humedad y el agua estructural del sólido. En el intervalo de 250 °C a 450 °C, la pérdida de peso obedece a la deshidroxilación y a la descomposición en óxidos de nitrógeno de los nitratos en el caso del Cu/MgO 9%. En el intervalo final de 450°C a 500°C la poca pérdida de peso tiene lugar por la deshidroxilación de los grupos -OH remanentes sobre la superficie con la obtención final de un óxido mixto.

Las modificaciones efectuadas sobre el MgO con la impregnación de metales alcalinotérreos (bario) y de transición (cobre) muestran el aumento en la basicidad como se reporta en este trabajo para las modificaciones con bario y como se ilustra en los trabajos de J.I. Di Cosimo [9] y Hideki Kurokawa [12] para las modificaciones con cobre, sin embargo, los resultados obtenidos en la evaluación catalítica no muestran un mejor desempeño frente a la reacción de transesterificación de triglicéridos de aceite de palma por el contrario muestran una disminución significativa sobre el mismo.

Con el empleo del ZnO como catalizador se obtiene la menor actividad, este resultado se debe a la baja basicidad del material. Como se reportó en el numeral 3.1.3 no se presentan centros básicos con fuerza superior a 7.2 en la escala de Hammett lo cual indica que aun con centros básicos débiles (menores a 7.2) se obtiene un efecto catalítico, es decir, la superficie es capaz aun de quimisorber el metanol sobre los pares de sitios ácido-base.

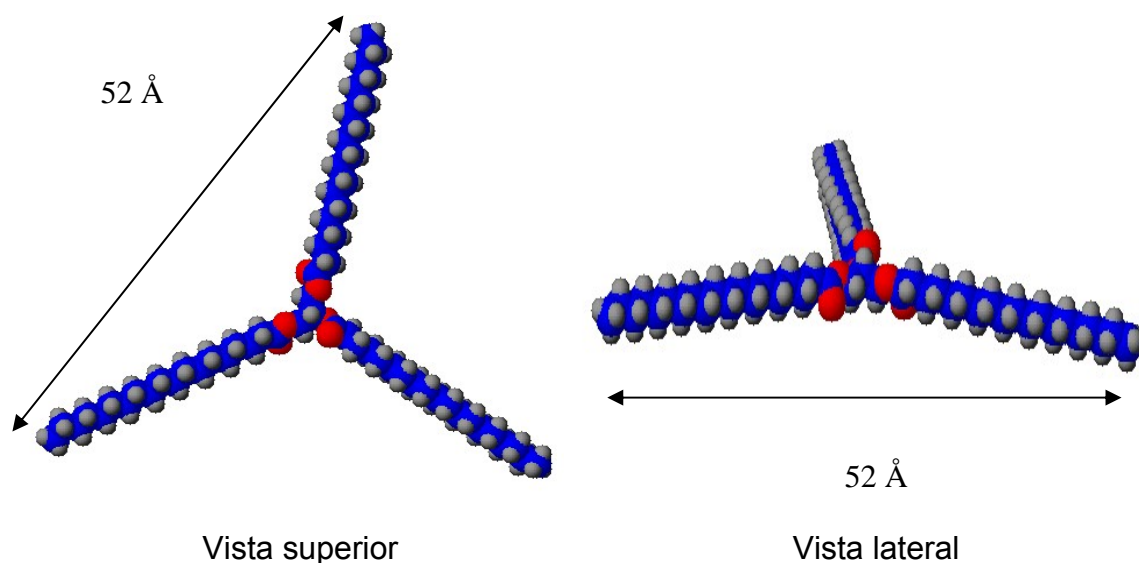
La conversión a ésteres metílicos muestra para los catalizadores MgO, y la serie Cu/MgO las mayores conversiones hacia los ésteres insaturados linoleato (dos insaturaciones), oleato (una insaturación), seguidos de los ésteres saturados dependiendo del número de carbonos, palmiato (16 carbonos) y estearato (18 carbonos). Al observar este comportamiento podemos sugerir que está primando el efecto de las insaturaciones seguido del tamaño de la cadena para este grupo de catalizadores. Por otra parte en la serie de catalizadores Ba/MgO, tenemos en orden descendente de conversión al linoleato, palmiato, oleato y estearato respectivamente, en este caso, podemos insinuar que la insaturación del oleato no es suficiente para contrarrestar el efecto de la diferencia de dos carbonos en la cadena con respecto al palmiato. Estas diferencias en el comportamiento para las modificaciones puede deberse a la forma en la cual se está incrementando la basicidad; por una parte el bario la incrementa por un efecto de proximidad, mientras que el cobre por su tamaño similar al magnesio lo hace por el desplazamiento y su integración en la red cristalina.

El comportamiento de la reacción con ZnO, presenta la mayor conversión hacia el palmiato seguido del linoleato, oleato y estearato, en este caso, es más fuerte el efecto del tamaño de la cadena pero se sigue conservando la jerarquía para los ésteres de 18 carbonos respecto del número de insaturaciones. Esto corrobora la distinta naturaleza de los centros básicos en el ZnO.

Al analizar la actividad catalítica en la reacción con el acetato de etilo se aprecia que efectivamente el incremento en la basicidad del material conlleva al aumento en la actividad para la reacción de transesterificación. Lo anteriormente expuesto señala que la fuerza básica es un factor determinante pero no el único que influye en este tipo de reacciones; por lo tanto, es lógico pensar que la disminución en actividad puede estar relacionada con problemas de tipo difusional debido al gran tamaño molecular de los triglicéridos.

En esa medida y con la ayuda del software ACD/Chemsketch es posible calcular de forma aproximada mediante la optimización el tamaño y la forma molecular como se muestra a continuación en la figura 21 para la molécula de trioleína (triglicérido presente en el aceite de palma).

Figura 21. Modelo estérico de la molécula de trioleína.



En la figura 21 se muestra la molécula de trioleína como una molécula plana y excéntrica en la cual los centros activos a la reacción de transesterificación (carbono del grupo carbonilo) se encuentran ubicados en la parte central y donde existe una distancia aproximada entre los extremos de los brazos de 52 Å que marcará los problemas de tipo difusional existentes en la reacción.

Resultados del análisis textural presentados por María A. Aramendía [20] para el MgO obtenido por el mismo método de preparación, señalan un área superficial de 110.8 m²/g y un radio promedio de poro de 75 Å. Con la introducción de metales por impregnación se espera que las características texturales del MgO se reduzcan y no es de extrañar que el resultado final conlleve a la obtención de un diámetro promedio de poro inferior a 52 Å, con lo cual aunque el material posea centros básicos más fuertes y activos estos no estarían al alcance de las moléculas de triglicéridos, teniendo en cuenta además que la reacción se estaría llevando a cabo en tres etapas consecutivas correspondientes a los ataques nucleofílicos a los carbonos carbonílicos, lo que implica un desplazamiento de la gran molécula dentro de las cavidades del sólido.

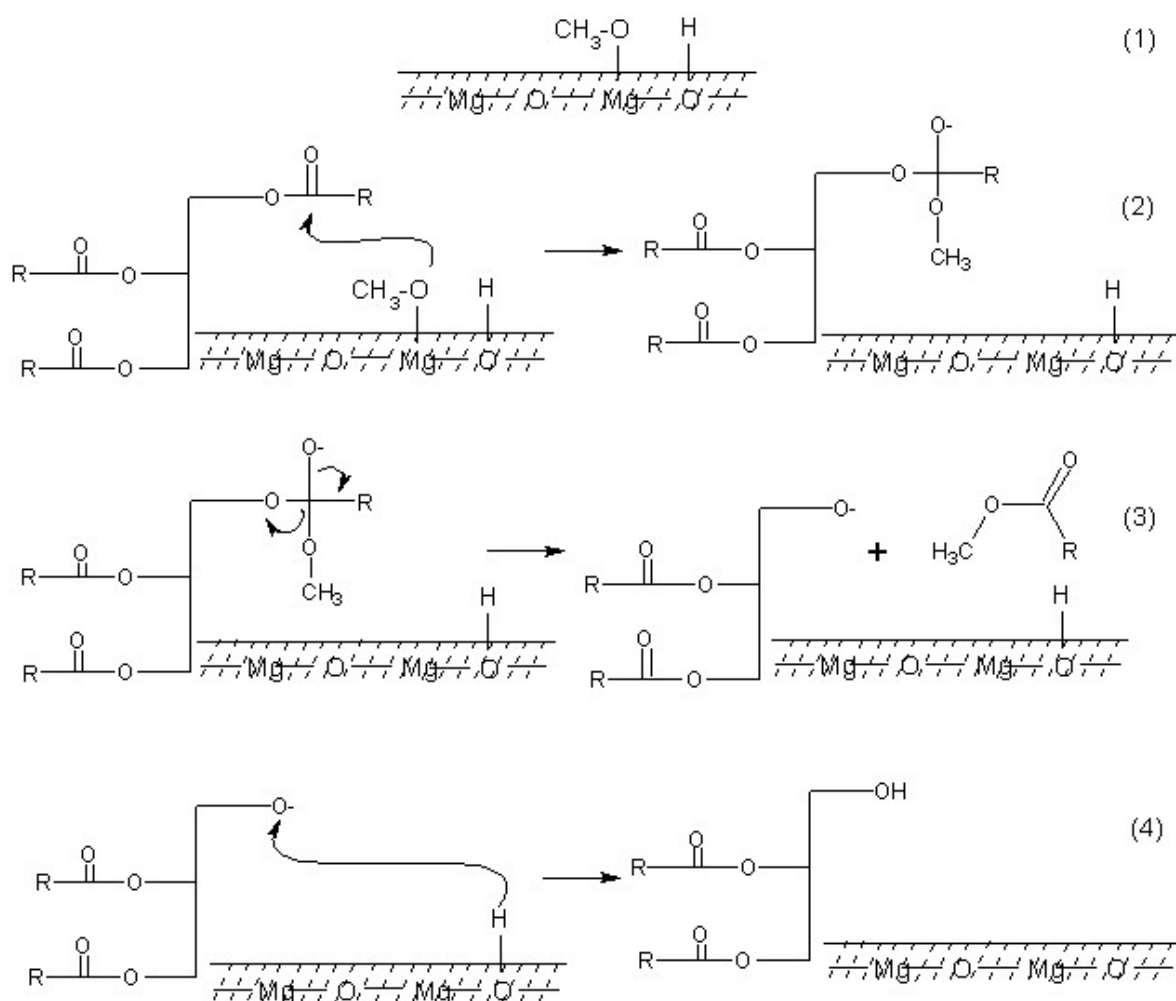
La verificación de problemas difusionales señala de antemano que el mecanismo de reacción en fase heterogénea no involucra la formación de especies libres (metóxidos) como ocurre con catalizadores en fase homogénea, sino que se debe presentar la reacción sobre la superficie con una o las dos especies quimisorbidas.

No es atrevido sugerir según lo expuesto en el fundamento teórico, que la especie que se está quimisorbiendo sobre el catalizador es el metanol, el cual desencadena la reacción de forma análoga al fenómeno que transcurre en fase homogénea.

En la figura 22 se sugiere un posible mecanismo de reacción en fase heterogénea que podría explicar los resultados presentados. En éste al igual que en el planteado para la reacción en fase homogénea se evidencian cuatro etapas; la reacción se inicia después de la quimisorción del metanol (Ec.1) con el ataque nucleofílico de la especie metóxido sobre la superficie del catalizador al carbono del grupo carbonilo (Ec. 2) con la consecución del intermedio tetraedral inestable que origina el éster metílico y el correspondiente anión del diglicérido (Ec 3).

Después de este evento ocurre la deprotonación de la superficie formándose el diglicérido (Ec. 4) y liberando los centros ácido-base para repetir el ciclo de reacción hasta la formación de la glicerina y el conjunto de ésteres metílicos.

Figura 22. Mecanismo de reacción de transesterificación en fase heterogénea.



Cabe aclarar que el esquema anteriormente expuesto constituye solamente una especulación que debería ser corroborada con un estudio experimental detallado sobre la reacción y los fenómenos de quimisorción de las especies involucradas.

Ahora la pregunta que se puede formular si el esquema es válido es: ¿Cuál es el valor límite mínimo de fuerza básica requerido para quimisorber la molécula de metanol? Si bien el valor de pka del metanol es 15.2, lo cual indica que es un ácido muy débil la fuerza requerida para quimisorber la molécula y fraccionarla en el grupo metóxido y su respectivo protón debería tener un límite inferior a 7.2 como se mostró en los resultados obtenidos para el sistema con ZnO.

5. CONCLUSIONES

Los aspectos más relevantes del estudio de la reacción de transesterificación de triglicéridos de aceite de palma con el uso de sólidos básicos pueden ser resumidos como se sigue a continuación:

- El MgO y los otros sólidos básicos estudiados funcionan como catalizadores en la reacción de transesterificación de triglicéridos.
- La modificación del MgO con la introducción de metales alcalinotérreos (bario) y de transición (cobre) por impregnación húmeda, incrementan las propiedades básicas tanto en número de centros como en el valor de la fuerza básica en los mismos, aumentando la actividad catalítica en reacciones de transesterificación.
- Las características texturales son importantes para el caso de la reacción de transesterificación de triglicéridos, ya que podrían originar problemas difusionales debido al gran tamaño de las moléculas involucradas.

6. RECOMENDACIONES

Este trabajo estuvo orientado principalmente al estudio del efecto de la fuerza básica sobre el desempeño catalítico en la reacción de transesterificación de triglicéridos, sin embargo, es claro que no es el único factor determinante en el comportamiento, en esa medida, sería interesante seguir estudiando las propiedades del MgO variando el método de preparación y verificar si es posible la introducción de metales alcalinos como el potasio en su estructura por métodos como el sol-gel o por la fusión de sales sin la posterior descomposición del material al contacto con el metanol.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. **MURTHY, R.S.** 1994. Catalytic Hydrogenation of Lauric Oils and Fatty Acids. En: Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing, and Applications, Press Champaign Illionis, página 72.
2. **SCHUCHARDT, Ulf, SERCHELI, Ricardo, MATHEUS VARGAS, Rogério, J.** *Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 199-210.
3. **MOHAMAD, I. AL-WIDYAN, ALI O. AL-SHYOUKH.,** *Bioresource Technology* 85 (2002) 253-256.
4. **LAROSA, Rodolfo José.** Proceso para la producción de BIODIESEL (metilester o ésteres metílicos de ácidos grasos). Descripción, materias primas y servicios necesarios. Refinación de la glicerina obtenida como subproducto de la producción del Biodiesel. Marzo 2001.
[www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie lar/biodie lar.htm](http://www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie_lar/biodie_lar.htm)
5. **MARTINEZ, N., VILLAMIZAR, G. I.,** Obtención de un Agrodiesel a partir de metil-ésteres de estearina de palma y diesel, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 1995.
6. **TANG, T.S.,** *Revista Palmas*, 13, 4 (1992) 55.
7. **LECIERCQ, Elisabeth, FINIELS, Annie, MOREAU, Claude.,** *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 78 (2001) 1161-1165.
8. **DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., XU, M., IGLESIAS, E., APESTEGUÍA, C. R.,** *J. Catal.*, 178 (1998) 499-510.

9. **DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., APESTEGUÍA, C. R.**, *Appl. Catal A: General* 137 (1996) 149-166.
10. **TANABE, Koso, MISONO, Makoto, ONO, Yoshio, HATTORI, Hideshi.** *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties.* Japan: Elsevier, 1989.
11. **KUROKAWA, Hideki, KATO, Tatsuro, UEDA, Wataru, MORIKAWA, Yutaka, MORO-OKA, Yoshihiko, IKAWA, Tsuneo,** *J. Catal.*, 126 (1990) 199-207.
12. **KUROKAWA, Hideki, KATO, Tatsuro, KUWUABARA, Tetsuo, UEDA, Wataru, MORIKAWA, Yutaka, MORO-OKA, Yoshihiko, IKAWA, Tsuneo,** *J. Catal.*, 126 (1990) 208-218.
13. **TANABE, Koso, YAMAGUCHI, Tsutomu, TAKESHITA, Tsuneichi.,** *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, 16 (1968) 425- 447.
14. **HANG HU, Yun, RUCKENSTEIN, Eli.,** *Catal. Rew.*, 44(3) (2002) 423-453.
15. **BARTEAU, Mark A.,** *Chem. Rev.* 1996, 969, 1413-1430. **BEARTEAU, Mark A.**
16. **HUNG, Harold H.,** *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis.* New York: Elsevier Science Publishers B. V. 1989. Capítulo 10.
17. **BARTEAU, Mark A.,** *J. Vac. Sci, Techcol. A* 11(4), Jul/Aug 1993, 2162-2168.
18. **DIEZ, V. K., APESTEGUÍA, C. R., DI COSIMO, J. I.,** *Catal. Today*, 63 (2000) 53-62.
19. **MOK HUR, Jin, COH, Byoung-Youl, LEE, Ho-In.,** *Catal. Today*, 63 (2000) 189-195.

20. **ARAMENDÍA, María A., BORAU, Victoriano, JIMÉNEZ, César, MARINAS, José M., RUIZ, José R. URBANO. Francisco J.** *Appl. Catal A: General* 244 (2003) 207-215.

BIBLIOGRAFÍA

1. **ARAMENDÍA, María A., BORAU, Victoriano, JIMÉNEZ, César, MARINAS, José M., RUIZ, José R. URBANO.** Francisco J. *Appl. Catal A: General* 244 (2003) 207-215.
2. **BARTEAU, Mark A.,** *J. Vac. Sci, Techcol. A* 11(4), Jul/Aug 1993, 2162-2168.
3. **BARTEAU, Mark A.,** *Chem. Rev.* 1996, 969, 1413-1430. **BEARTEAU, Mark A.**
4. **DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., APESTEGUÍA, C. R.,** *Appl. Catal A: General* 137 (1996) 149-166.
5. **DIEZ, V. K., APESTEGUÍA, C. R., DI COSIMO, J. I.,** *Catal. Today*, 63 (2000) 53-62.
6. **DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., XU, M., IGLESIAS, E., APESTEGUÍA, C. R.,** *J. Catal.*, 178 (1998) 499-510.
7. **HANG HU, Yun, RUCKENSTEIN, Eli.,** *Catal. Rew.*, 44(3) (2002) 423-453.
8. **HUNG, Harold H.,** *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis.* New York: Elsevier Science Publishers B. V. 1989. Capítulo 10.
9. **KUROKAWA, Hideki, KATO, Tatsuro, UEDA, Wataru, MORIKAWA, Yutaka, MORO-OKA, Yoshihiko, IKAWA, Tsuneo,** *J. Catal.*, 126 (1990) 199-207.
10. **KUROKAWA, Hideki, KATO, Tatsuro, KUWUABARA, Tetsuo, UEDA, Wataru, MORIKAWA, Yutaka, MORO-OKA, Yoshihiko, IKAWA, Tsuneo,** *J. Catal.*, 126 (1990) 208-218.

11. **LAROSA, Rodolfo José.** Proceso para la producción de BIODIESEL (metilester o ésteres metílicos de ácidos grasos). Descripción, materias primas y servicios necesarios. Refinación de la glicerina obtenida como subproducto de la producción del Biodiesel. Marzo 2001.
www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie_lar/biodie_lar.htm
12. **LECIERCQ, Elisabeth, FINIELS, Annie, MOREAU, Claude.,** *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 78 (2001) 1161-1165.
13. **MARTINEZ, N., VILLAMIZAR, G. I.,** Obtención de un Agrodiesel a partir de metil-ésteres de estearina de palma y diesel, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 1995.
14. **MOHAMAD, I. AL-WIDYAN, ALI O. AL-SHYOUKH.,** *Bioresource Technology* 85 (2002) 253-256.
15. **MOK HUR, Jin, COH, Byoung-Youl, LEE, Ho-In.,** *Catal. Today*, 63 (2000) 189-195.
16. **MURTHY, R.S.** 1994. Catalytic Hydrogenation of Lauric Oils and Fatty Acids. En: Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing, and Applications, Press Champaign Illionis, página 72.
17. **SCHUCHARDT, Ulf, SERCHELI, Ricardo, MATHEUS VARGAS, Rogério, J.** *Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 199-210.
18. **TANABE, Koso, MISONO, Makoto, ONO, Yoshio, HATTORI, Hideshi.** *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties.* Japan: Elsevier, 1989.

19. **TANABE, Koso, YAMAGUCHI, Tsutomu, TAKESHITA, Tsuneichi.,** *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, 16 (1968) 425- 447.

20. **TANG, T.S.,** *Revista Palmas*, 13, 4 (1992) 55.

ANEXO A

Anexo A. Perfil de metil ésteres de ácidos grasos Muestra: patrones FAMES

