

**EVALUACIÓN DE ALÚMINAS Y BOHEMITAS SINTETIZADAS POR EL
MÉTODO SOL - GEL Y SULFATADAS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN LA
REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS**

**CINDY KATHERINE ARIZA QUINTERO
ADRIANA MARÍA MESA GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DE ALÚMINAS Y BOHEMITAS SINTETIZADAS POR EL
MÉTODO SOL - GEL Y SULFATADAS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN LA
REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS**

**CINDY KATHERINE ARIZA QUINTERO
ADRIANA MARÍA MESA GÓMEZ**

**Trabajo de Grado presentado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directora

Ph. D. MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ

Codirector

Ph. D. RAMIRO MARTÍNEZ REY

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

A Dios por la vida, la salud e iluminarme el camino para hacer realidad este sueño y la vida de mis seres queridos.

A mi mamita Sofía por su amor, comprensión y su buen corazón ha hecho que otras personas me brinden confianza y apoyo para poder vencer los obstáculos que se me han presentado.

A mi tía Mariela por creer en mí y apoyarme en toda esta trayectoria con amor y confianza llegando a convertirse en una mamá para mí.

A mis verdaderos amigos que me han acompañado en los buenos y malos momentos, especialmente a Deisy P. por brindarme su confianza desde primer semestre y a Pedro por su amor y confianza durante las últimas etapas de mi carrera.

Cindy Katherine Ariza Quintero

A Dios por iluminar cada segundo de mi vida y colmarme de bendiciones siempre.

A mis padres Blanca y Luis por su apoyo incondicional, por creer en mí y por ser el motor que mueve mi vida.

A mis hermanos Laura y Sergio por sus consejos y buen ejemplo.

A Cocho, que en el transcurso del tiempo me ha brindado su amor, apoyo y confianza.

Adriana Mesa

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestros más sinceros agradecimientos:

A la Doctora Martha Eugenia Niño Gómez, directora del proyecto por la confianza brindada, su tiempo y su orientación para la realización de este proyecto.

Al químico Julián Castrillón por su orientación y ayuda en el desarrollo experimental.

Al químico Arley Villamizar del laboratorio de GIMBA, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su colaboración.

Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) por permitirnos llevar a cabo la parte experimental del proyecto en sus instalaciones.

Al laboratorio de Infrarrojo de la Universidad Industrial de Santander por permitirnos realizar las pruebas requeridas.

A los integrantes del Laboratorio de Difracción de Rayos X, por su constante colaboración en el desarrollo del proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander por darnos la oportunidad de llevar a cabo nuestra formación profesional brindándonos constantemente conocimientos y experiencias positivas para nuestra vida.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	21
1.1. LA ESTERIFICACIÓN	21
1.2. MÉTODO SOL – GEL	22
1.3. CATALIZADORES SÓLIDOS	23
1.3.1. Propiedades	23
1.3.2. Alúmina	24
1.3.3. Bohemita	25
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES POR EL MÉTODO SOL - GEL	28
2.1.1. Preparación del sol-gel	28
2.1.2. Rotoevaporación y secado	29
2.2. SULFATACIÓN, SECADO Y CALCINACIÓN	29
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALÚMINAS Y BOHEMITAS SULFATADAS	30
2.3.1. Análisis de Difracción de Rayos X	30
2.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	30

2.3.3. Medición del área BET	30
2.3.4. Titulación con indicadores de Hammett	31
2.4. EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	31
2.4.1. Reutilización de catalizadores	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALÚMINAS Y BOHEMITAS SULFATADAS	33
3.1.1. Análisis de Difracción de Rayos X	33
3.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	35
3.1.3. Medición del área BET	38
3.1.4. Titulación con indicadores de Hammett	39
3.2. EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	41
3.2.1. Reutilización de catalizadores	44
4. CONCLUSIONES	47
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esterificación de ácidos grasos	21
Figura 2. a) Reacción de hidrólisis, b) reacción de condensación	22
Figura 3. Triángulo de diseño de un catalizador sólido	24
Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología experimental desarrollada	28
Figura 5. Perfil de difracción de las γ -alúminas sulfatadas: a) $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$, b) $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$, c) $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, d) $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25}$	33
Figura 6. Perfil de difracción de las bohemitas sintetizadas: a) AlOOH , b) $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$, c) $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$	34
Figura 7. Espectro de FT-IR de las γ -alúminas sintetizadas: a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$, c) $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25}$, d) $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$	36
Figura 8. Espectro de FT-IR de las bohemitas sintetizadas: a) AlOOH , b) $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$, c) $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$	37
Figura 9. Actividad de las γ -alúminas sulfatadas en la reacción de esterificación del ácido oleico	42
Figura 10. Actividad de las bohemitas sulfatadas en la reacción de Esterificación del ácido oleico	43
Figura 11. Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores frescos $\text{SO}_4/\text{AlOOH-20}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$ y reutilizados $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores	38
Tabla 2. Distribución de la fuerza ácida con indicadores de Hammett, γ -alúminas y bohemitas preparadas	40
Tabla 3. Acidez superficial de las γ -alúminas y bohemitas sintetizadas [mmol/gramo de catalizador]	40
Tabla 4. Comparación de la actividad de alúminas y bohemitas sulfatadas	44

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Reactivos utilizados	57
ANEXO B. Indicadores tipo Hammett utilizados en las titulaciones	58
ANEXO C. Especificaciones de la columna y método de cromatografía	59
ANEXO D. Perfiles de difracción de las alúminas y bohemitas preparadas y su comparación con la base de datos PDF-2 del <i>International Centre for Diffraction Data</i> (ICDD)	60
ANEXO E. Espectros de alúminas sulfatadas $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ y $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	64
ANEXO F. Conversión de γ -alúminas y bohemitas en la reacción de Esterificación de ácidos grasos	65
ANEXO G. Rendimiento al oleato de etilo usando el catalizador $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$	66
ANEXO H. Espectros de los catalizadores reutilizados $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25-R}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25-R}$	67

ABREVIATURAS

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gamma alúmina
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$	Gamma alúmina con 1 % de sulfatos
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$	Gamma alúmina con 2 % de sulfatos
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	Gamma alúmina con 3 % de sulfatos
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$	Gamma alúmina con 5 % de sulfatos
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25}$	Gamma alúmina con 25 % de sulfatos
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$	Gamma alúmina con 50 % de sulfatos
AIOOH	Bohemita
$\text{SO}_4/\text{AIOOH}\text{-25}$	Bohemita con 25 % de sulfatos
$\text{SO}_4/\text{AIOOH}\text{-50}$	Bohemita con 50 % de sulfatos
A_{BET}	Área específica BET
CG	Cromatografía de gases
D_p	Diámetro de poros
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CICAT	Centro de Investigación en Catálisis
DRX	Difracción de Rayos X
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H_0	Acidez de Hammett
rpm	Revoluciones por minuto
V_p	Volumen total de poros

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE ALÚMINAS Y BOHEMITAS SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL - GEL Y SULFATADAS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS *

AUTORES: Cindy Katherine Ariza Quintero, Adriana María Mesa Gómez **

PALABRAS CLAVES: gamma alúmina, bohemita, sol-gel, esterificación.

DESCRIPCIÓN:

Gamma alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y bohemita AlOOH fueron sintetizadas por el método sol-gel, usando tri-sec-butóxido de aluminio como precursor organometálico, ter-butanol y agua. Las γ -alúminas sulfatadas ($\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -2, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -3, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -5, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -25 y $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -50) y bohemitas sulfatadas (SO_4/AlOOH -25 y SO_4/AlOOH -50) fueron obtenidas por impregnación de Al_2O_3 y AlOOH con soluciones de ácido sulfúrico 0.1 M, 0.2 M y 2 M. Finalmente las alúminas y bohemitas sulfatadas fueron calcinadas a 600 °C. Los catalizadores fueron caracterizados por análisis físico y estructural usando espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y difracción de Rayos-X (XRD), logrando verificar la presencia de sulfatos. Las propiedades ácidas fueron medidas por el método de Hammett usando n-butilamina e indicadores de Hammett en la titulación. El área específica fue medida por el método BET.

La actividad catalítica de las γ -alúminas y bohemitas sulfatadas fue examinada en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres con etanol a 80°C usando una relación molar ácido oleico:etanol de 1:10; y un 2% de catalizador. El mayor % de rendimiento al oleato de etilo, 65.79% fue obtenido con el catalizador SO_4/AlOOH -50 después de 5 horas de reacción. La alta actividad catalítica de las bohemitas sulfatadas fue atribuida a la alta acidez desarrollada durante la sulfatación. Una vez llevada a cabo la reacción, SO_4/AlOOH -50 and SO_4/AlOOH -25, que fueron los catalizadores más activos, fueron lavados y reutilizados reportando una disminución en sus actividades catalíticas.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Directora: Martha Eugenia Niño Gómez, Ph.D. Codirector: Ramiro Martínez Rey, Ph.D.

SUMMARY

TITLE: EVALUATION OF ALUMINAS AND BOEHMITES SYNTHESIZED BY SOL - GEL METHOD AND SULFATED WITH SULFURIC ACID IN THE ESTERIFICATION REACCION OF FATTY ACIDS*

AUTHORS: Cindy Katherine Ariza Quintero, Adriana María Mesa Gómez **

KEYWORDS: gamma alumina, boehmite, sol-gel, esterification.

DESCRIPTION:

Gamma alumina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and boehmite AlOOH were synthesized via the sol-gel method, using aluminum tri-sec-butoxide as precursor organometallic, ter-butanol and water. The sulfated γ -aluminas ($\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -2, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -3, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -5, $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -25 and $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -50) and sulfated boehmites (SO_4/AlOOH -25 and SO_4/AlOOH -50) were obtained by impregnation of the Al_2O_3 and AlOOH with sulfuric acid solutions 0.1 M, 0.2 M and 2 M. Finally the aluminas and boehmites sulfated were calcined at 600 °C. The catalysts were characterized by physical and structural analysis using spectroscopy Infrared (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD), gathering verify presence of sulfates. The acidic properties were determined by the Hammett method using n-butylamine and Hammett indicators in the titration. The specific area was measured by the BET method.

The catalytic activity of the sulfated γ -aluminas and boehmites was tested in the esterification reaction of free fatty acids with ethanol at 80 °C using an oleic acid:ethanol molar ratio of 1:10; and a 2% of catalyst. The highest % yield to ethyl oleate, 65.8% was obtained with SO_4/AlOOH -50 catalyst after 5 hours of reaction. The higher catalytic activity of sulfated boehmites was due to the highest acidity developed during the sulfatation. Once carried out the reaction, SO_4/AlOOH -50 and SO_4/AlOOH -25, who were the most active catalysts, were washed and reused resulting in a decrease in their activities catalytic.

*B. Sc. Thesis

** Physical - Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School.

Director: Martha Eugenia Niño Gómez, Ph.D. Codirector : Ramiro Martínez Rey, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Los ésteres etílicos grasos y los ácidos grasos son la puerta de entrada a la industria oleoquímica. A partir de ellos se obtiene una gran variedad de productos derivados de aceites naturales tales como alcoholes grasos, ésteres, amidas y aminas grasas, alcanolamidas grasas, etc.^[1], que se usan en una gran diversidad de industrias y productos (biocombustibles^[2,3], surfactantes^[1], cosméticos^[4], saborizantes, agroquímicos, químicos orgánicos especiales^[5], etc.). La oleoquímica brinda a Colombia una posibilidad para su desarrollo industrial porque se dispone de materia prima abundante y se evitaría importar prácticamente la mayoría de los derivados que actualmente no se producen en el país^[6].

Por otra parte, el uso de catalizadores que generalmente se utilizan en los procesos de esterificación en fase líquida como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ó ácido sulfónico, son indeseables desde el punto de vista ambiental, aunque generan altas conversiones en tiempos cortos. Teniendo en mente los requerimientos ambientales, se ha hecho un esfuerzo global por reemplazar los sistemas de reacción en fase homogénea perjudiciales con alternativas menos peligrosas^[7,8].

Por dichos motivos actualmente se está trabajando la catálisis heterogénea como nueva alternativa para la producción de alquil ésteres. Son muchos y variados los catalizadores sólidos, que se requieren en procesos de reacción heterogéneos, con los que diversos autores han intentado la esterificación y transesterificación de ácidos grasos. Principalmente se han probado aluminosilicatos^[9], zeolitas^[10], óxidos e hidróxidos^[4], alúminas sulfatadas^[11], titanias sulfatadas^[12].

Trabajos previos de investigación han demostrado que las ventajas de un proceso con catalizadores en procesos de reacción heterogéneos, se deben a las características frecuentes del catalizador: insolubilidad en el medio de reacción, larga vida de duración, resistencia a altas temperaturas, gran área superficial, mayor facilidad en las etapas de separación y purificación y la posibilidad de recuperación. El carácter heterogéneo conduce a una disminución en el número de etapas en el proceso de esterificación, reduce la cantidad de productos no deseados y facilita la separación de la mezcla posreacción. Al final de la reacción, cuando se emplea un catalizador sólido, el producto se encuentra libre de catalizador y no se requiere agua de lavado, facilitando la operación de separación y purificación del producto y el catalizador, este último con la posibilidad de reutilizarse^[6].

En este trabajo se desea analizar el efecto de la cantidad de sulfatos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la AlOOH en la esterificación de ácidos grasos, por lo cual se hizo una variación de las moles de sulfatos adicionadas a cada soporte catalítico. La caracterización se realizó mediante el uso de técnicas espectroscópicas como FT-IR y Difracción de Rayos X, el área superficial se determinó por el método BET. Finalmente la evaluación se llevó a cabo en la esterificación del ácido oleico al 79%, el alcohol escogido fue el etanol principalmente por obtenerse de fuentes naturales renovables. Se ensayaron la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH puras y sulfatadas en la obtención de ésteres etílicos, con dicha evaluación se determinó la conversión al final de la reacción, para un tiempo de 2 horas, como medida de la actividad de los catalizadores.

Las reacciones que presentaron mayores conversiones fueron las catalizadas con $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$. Las actividades obtenidas con estos catalizadores, en comparación con la actividad de la AlOOH , están directamente relacionadas con la presencia de los sitios ácidos. El $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$, siendo el

catalizador más activo, se dejó reaccionar por 5 horas con el fin de determinar el tiempo de estabilización y el rendimiento máximo al oleato de etilo.

Con este proyecto se da continuidad a un proyecto previo llevado a cabo en el grupo de investigación, en el cual se estudió la actividad de algunas alúminas sulfatadas (in situ) con diferentes precursores, y ahora se estudia la variación de la actividad cambiando los porcentajes de sulfatos adicionados y evaluando un nuevo catalizador que en este caso es la bohemita sulfatada.

Este trabajo hace parte del proyecto de investigación titulado “Preparación de sólidos ácidos para la síntesis de alquil ésteres de ácidos grasos” código 8174, realizado con el apoyo financiero de Colciencias y la Universidad Industrial de Santander, y ejecutado por el Grupo de Investigación en Catálisis, CICAT.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. LA ESTERIFICACIÓN

Es un proceso en el cual la acidez de un aceite se reduce por debajo del límite aceptable, utilizando para ello un alcohol que debe ir en exceso para que la reacción se dirija de reactivos a productos, produciendo alquil ésteres y agua^[13]. La reacción de esterificación de aceites o grasas de origen animal puede ser utilizada tanto en la producción directa de biodiesel (en el caso de sustratos con un alto contenido de ácidos grasos libres) o como paso previo de un proceso de transesterificación convencional (para materia prima de moderada acidez libre)^[14].

La reacción de esterificación de un ácido carboxílico para la producción de un etil éster y agua, se muestra en la Figura 1:

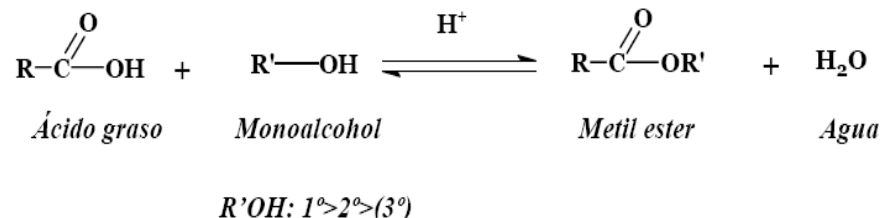


Figura 1. Esterificación de ácidos grasos ^[4].

Los metil ésteres y etil ésteres de ácidos grasos se han utilizado como sustitutos del combustible diesel, debido a que éstos compuestos generan una disminución en la emisión de vapores y el contenido de partículas contaminantes^[15]. También tienen diversas aplicaciones en la industria farmacéutica, alimenticia, cosmética^[4]

y oleoquímica^[6]. Estos compuestos también se utilizan como solventes, aditivos y surfactantes^[1].

1.2. MÉTODO SOL – GEL

En el método sol-gel un precursor metalorgánico es hidrolizado a través de la adición de agua mientras cuidadosamente se controla el pH y la temperatura de la reacción. Como la hidrólisis y condensación ocurren, se forman partículas coloidales o micelas con un diámetro aproximado de 10 nm. Estas partículas continúan aumentando el tamaño hasta que es formado un gel de óxido de metal. En la figura 2 se muestra la reacción general de hidrólisis y condensación en la síntesis de óxidos metálicos, donde M es el metal correspondiente al precursor metalorgánico, n es la valencia y R es el grupo alquil (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, etc.)^[16].

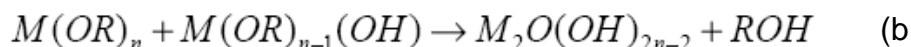
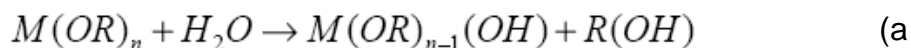


Figura 2. a) Reacción de hidrólisis, **b)** reacción de condensación^[17]

Las estructuras y morfología del óxido dependen fuertemente de la contribución relativa de cada reacción. Estas contribuciones pueden ser optimizadas ajustando cuidadosamente condiciones experimentales ya sean internas (naturaleza del metal, grupos alquilo) o externas (solvente, temperatura)^[16].

El solvente puede eliminarse por tratamiento térmico en aire para formar un xerogel o en un autoclave bajo condiciones supercríticas para formar un aerogel.

La singularidad del método es que empieza con el precursor molecular del material de soporte hasta formar el catalizador ^[16].

Durante el proceso sol-gel es posible controlar la pureza, la microestructura, la homogeneidad y la porosidad del material, permitiendo así la obtención de altas áreas superficiales en los sólidos ^[16,18].

1.3. CATALIZADORES SÓLIDOS

Para que un sólido pueda actuar como catalizador, al menos uno de los reactantes debe interaccionar con la superficie y fijarse sobre ella (adsorción). Disponer de una extensa superficie donde los reactantes puedan adsorberse, es fundamental para un catalizador sólido. Por ello normalmente se emplean sólidos porosos, que disponen de una gran superficie (externa + interna) por unidad de masa de sólido. La estructura de las partículas de catalizador sólido (número, tamaño y volumen de poro) es fundamental para que el catalizador opere correctamente.

1.3.1. Propiedades

El diseño de catalizadores consiste en optimizar las propiedades químicas, catalíticas, físicas y mecánicas de las partículas. Un catalizador funciona perfectamente si su estructura y composición están optimizadas. Hay que tener en cuenta que sus propiedades físicas, químicas y catalíticas están mutuamente relacionadas ^[19], como muestra el triángulo de diseño de la Figura 3.

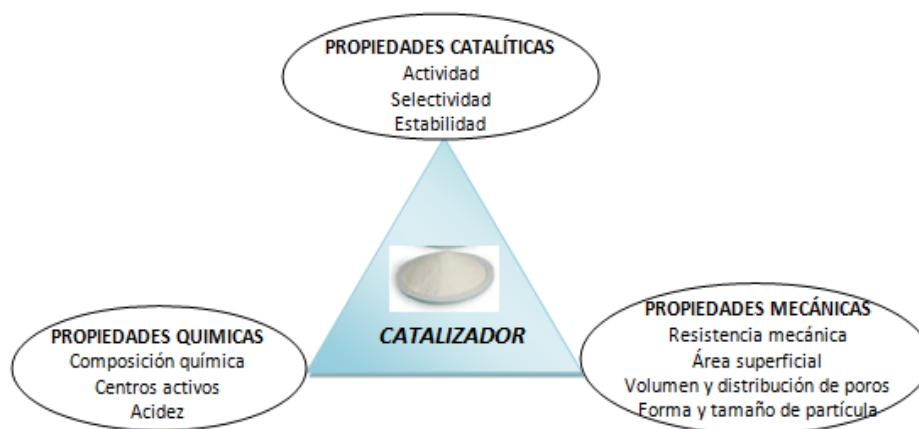


Figura 3. Triángulo de diseño de un catalizador sólido ^[19].

Por ejemplo, la actividad aumenta con la porosidad, ya que mejora el acceso de los reactivos, y con la superficie, al aumentar el área disponible para la reacción. Además la resistencia mecánica del catalizador disminuye a niveles no aceptables en operaciones industriales cuando la porosidad es superior al 50% ^[19].

La preparación y uso de catalizadores sólidos como las zeolitas catalizan eficientemente reacciones de esterificación^[9,20], por otra parte, los óxidos metálicos sulfatados (SO_4/MO_x), como SO_4/ZrO_2 , SO_4/TiO_2 , SO_4/SnO_2 , $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ han sido objeto de una gran actividad en la investigación catalítica ya que ha sido demostrado que dichos materiales son capaces de catalizar un gran número de reacciones, útiles en procesos como la isomerización de parafinas^[21], alquilación^[22], oxidación fotocatalítica^[23], esterificación^[24], etc.

1.3.2. Alúmina

La alúmina es un óxido de aluminio (Al_2O_3), producida en grandes cantidades para ser utilizada como cerámica^[25], adsorbente, refractario, soporte catalítico^[31] y

además tiene aplicaciones en las industrias electrotécnica, electrónica y biotecnología^[26].

Considerando la organización de los átomos en su estructura cristalina, estos óxidos pueden ser clasificados dentro de dos grupos: el primero representado por la alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con sus átomos en un arreglo hexagonal, y el grupo de las alúminas de transición (χ , η -, γ -, κ -, y θ -alúmina) con una arreglo cúbico de sus átomos^[27,28]. Entre todas las alúminas de transición, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es ampliamente usada como catalizador o soporte catalítico en el campo de la catálisis heterogénea, debido a su estabilidad textural y a que su área superficial es térmicamente estable por la presencia de sitios ácidos de Lewis ^[29,30]. Estudios previos han reportado que la alúmina sulfatada ($\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es un sólido superácido con $H_0 \leq -14.5$, cuya fuerza ácida depende del método utilizado para introducir los iones sulfatos, el cual puede ser in-situ o por impregnación ^[31].

1.3.3. Bohemita

Las bohemitas (AlOOH) son oxi-hidróxidos de aluminio con diferente contenido de agua y tamaño de cristal. Los polvos de bohemita/pseudobohemita juegan un papel importante en la preparación de catalizadores, recubrimientos, alúmina y materiales derivados de alúmina de deseada porosidad y resistencia mecánica. La bohemita, siendo hidróxido de aluminio parcialmente deshidratado, puede también producirse a partir de hidróxidos de aluminio por calcinación controlada, o por transformación hidrotermal alrededor de 175 - 200 °C ^[32].

En muchos casos, las propiedades físicas y químicas de la bohemita son muy dependientes de los factores experimentales de su síntesis, como la naturaleza del aluminio, pH, temperatura, tiempo de envejecimiento, etc. ^[33].

La bohemita y sus derivados tienen múltiples aplicaciones industriales: es el principal precursor en la producción de polvo de alúmina. Mediante su calcinación, se obtiene por transformación a alta temperatura la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es un material de gran utilización como soporte de catalizadores^[33,34,35,36,38]. Además, la alúmina así obtenida, presenta otras aplicaciones como: catálisis, membranas, capacitores, sustratos para circuitos integrados, industria cerámica, adsorbentes, abrasivos, etc.^[34,35,37,38]. La bohemita también tiene aplicaciones directas en diferentes sectores como por ejemplo dentro de la industria de la catálisis, en la industria cerámica y de composites, en la industria del cemento y derivados, en la fabricación de pinturas, recubrimientos y cosméticos^[34,35,37,38]. Entre las aplicaciones más recientes, destaca su utilización en el desarrollo de nanomateriales y nanoestructuras para su utilización en dispositivos e instrumentos^[35,39].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El objetivo general de este trabajo de investigación se orientó a estudiar el efecto de la cantidad de sulfatos en la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y bohemita (AlOOH) en la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol.

Los objetivos específicos, para dar cumplimiento al objetivo general, son:

- Sintetizar γ -alúmina y bohemita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y AlOOH) por el método sol-gel.
- Sulfatar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y AlOOH con soluciones 0.1 M, 0.2 M y 2 M de ácido sulfúrico variando la cantidad de sulfatos.
- Caracterizar las γ -alúminas y bohemitas sulfatadas por espectroscopia infrarroja y por Difracción de rayos-X. Medir la cantidad de sitios ácidos por titulación con indicadores de Hammett y las propiedades texturales por medición del área superficial con el método BET.
- Evaluar las γ -alúminas y bohemitas sulfatadas en la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol.

El diseño de experimentos que se planteó se basa en dos variables críticas dentro del proceso: el tiempo de envejecimiento del gel necesario para obtener $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la bohemita y la cantidad nominal de sulfatos. El tiempo de envejecimiento se refiere al tiempo de posgelación necesario para que el gel de óxido de metal obtenido por el método sol gel se hidrolice hasta formar un gel de oxi-hidróxido de metal, antes de ser sometido al secado.

En la figura 4 se muestra un esquema general de la metodología aplicada.

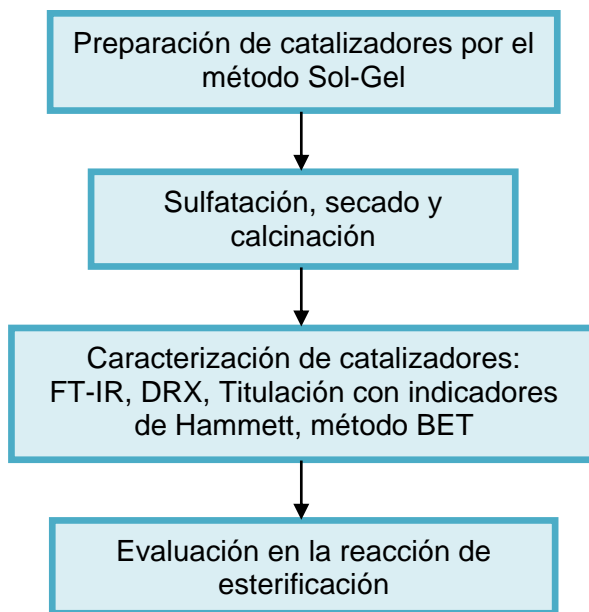


Figura 4. Diagrama de la metodología experimental desarrollada.

2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES POR EL MÉTODO SOL - GEL

2.1.1. Preparación del sol-gel

Para la síntesis de los geles de óxido de aluminio (Al_2O_3) y oxi-hidróxido de aluminio (AlOOH), se hicieron preparaciones siguiendo la metodología descrita a continuación:

Una solución de agua destilada (18 mL) y terbutanol (100 mL) se adicionó a un balón de tres bocas de 500 mL y posteriormente se ajustó el pH a 9 con hidróxido de amonio, el sistema se agitó continuamente. Una vez homogeneizada la mezcla, se adicionó gota a gota y con agitación constante una solución de ter-butanol (100 mL) y tri-sec-butóxido de aluminio (32 mL). Terminada la adición, el sistema se llevó a reflujo y se dejó reaccionar por 24 horas a una temperatura de 105°C manteniendo la agitación hasta formar el gel.

Tiempo de posgelación: este tiempo varió dependiendo del soporte catalítico que se quería obtener. Para la Al_2O_3 el tiempo de posgelación fue de 3 horas mientras que para la AlOOH el tiempo de posgelación fue de 720 horas.

2.1.2. Rotoevaporación y secado

Los geles de Al_2O_3 y AlOOH obtenidos se rotoevaporaron a una temperatura de 90°C y agitación de 82 rpm para eliminar los solventes. Este procedimiento se llevó a cabo en un rotoevaporador marca BUCHI R-124. Posteriormente los sólidos de Al_2O_3 y AlOOH resultantes se secaron en una estufa por 17 horas.

2.2. SULFATACIÓN, SECADO Y CALCINACIÓN

La Al_2O_3 y AlOOH se sulfataron con soluciones de ácido sulfúrico 0.1 M, 0.2 M y 2 M para obtener 1, 2, 3, 5, 25, y 50 % de sulfato nominal en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 25 y 50 % de sulfato nominal en la superficie de la AlOOH . El sistema se agitó continuamente a 600 rpm por 17 horas durante la impregnación. Terminada la agitación, la solución obtenida se secó en estufa para retirar el agua, y finalmente se calcinó a 600°C durante 3 horas para obtener la fase gamma de la alúmina. Los catalizadores sintetizados fueron nombrados como $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-X}$, donde X denota la cantidad de sulfatos adicionados en porcentaje en peso.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALÚMINAS Y BOHEMITAS SULFATADAS

2.3.1. Análisis de Difracción de Rayos X

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de aluminio de zero background. La toma de datos de difracción se realizó con un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones: voltaje de 40 kV, corriente de 30 mA, rendijas DS 1.0°, RS 0.3 mm, SS 1.0°, muestreo 0.02° de 2θ , rango de medición 10-80° de 2θ , radiación $\text{CuK}\alpha_1$, monocromador de grafito y tiempo de muestreo de 1 segundo.

2.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Los espectros de IR de los catalizadores se midieron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR marca Bruker modelo Tensor 27, utilizando la técnica de la pastilla de KBr.

2.3.3. Medición del área BET

Las propiedades texturales de los catalizadores, área específica BET (A_{BET}), volumen total de poros (V_p) y tamaño de poros (D_p), se midieron con base a isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome). Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 120°C durante 4 horas.

2.3.4. Titulación con indicadores de Hammett

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, en la cual se utilizaron los indicadores rojo de metilo, azul de timol y antraquinona. La metodología que se llevó a cabo se describe a continuación: 0.05 g del catalizador, 2.3 mL de benceno y 0.7 mL 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. Los cambios de color con los indicadores utilizados se especifican en el Anexo B.

2.4. EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

El comportamiento de todos los catalizadores se evaluó en la reacción de esterificación de ácido oleico al 79% con etanol en un microreactor con sistema de muestreo, control de temperatura y agitación. La carga del microreactor (23 mL) estaba compuesta por: etanol y ácido oleico en una relación molar ($R_{Et/AO}$) de 10, tolueno utilizado como estándar interno, y 2% en peso de catalizador, basado en el peso del ácido oleico. La temperatura de reacción fue de 80°C y la presión se mantuvo en 100 psi con N₂.

El seguimiento de la reacción se hizo por CG empleando un cromatógrafo Agilent 6890 equipado con detector FID e inyector split/splitless, tomando muestras (~1 mL) durante 2 horas, el catalizador con mejor actividad se evaluó durante 5 horas. El análisis de los datos se llevó a cabo utilizando el software HP chemstation. Las especificaciones de la columna y método utilizado se muestran en el Anexo C.

2.4.1. Reutilización de catalizadores

Los catalizadores más activos ($\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$), fueron lavados con n-hexano y reutilizados en la reacción de esterificación de ácidos grasos con el fin de estudiar su estabilidad.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALÚMINAS Y BOHEMITAS SULFATADAS

3.1.1. Análisis de Difracción de Rayos X

La Figura 5 muestra los perfiles de difracción de las γ -alúminas sulfatadas.

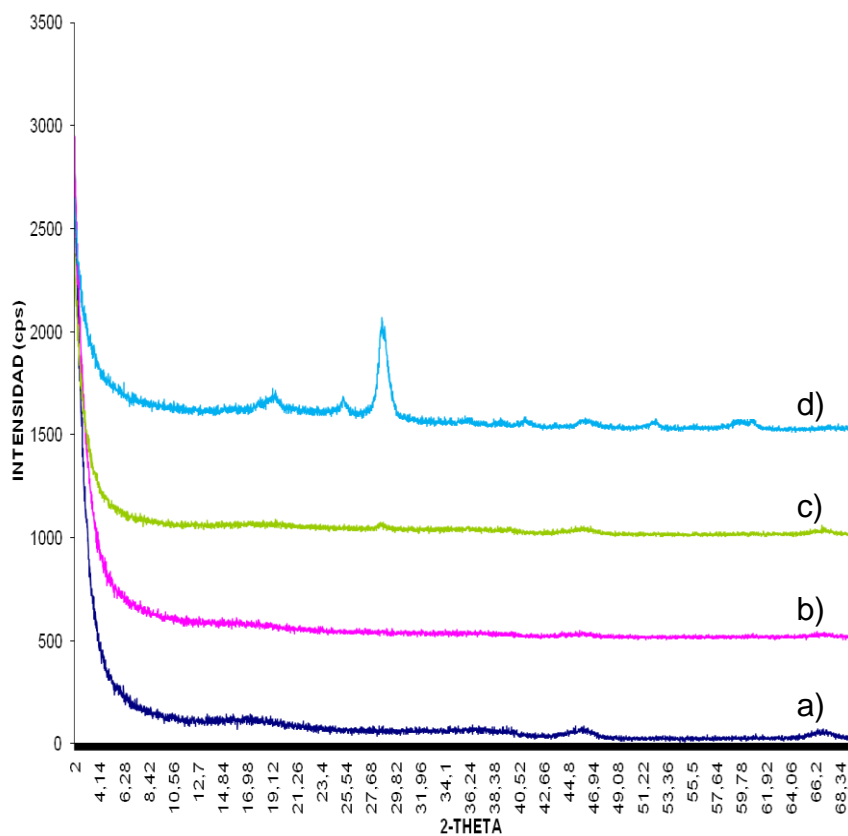


Figura 5. Perfil de difracción de las γ -alúminas sulfatadas. **a)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$, **b)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$, **c)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, **d)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25}$

Como se puede observar en la Figura 5, las γ -alúminas sulfatadas son amorfas, el catalizador $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ muestra las reflexiones características de la γ -alúmina en los ángulos 2θ aproximados de 39° , 46° y 66.3° [31,40,41]. Según el análisis en la base datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida corresponde a la tarjeta No. 000-56-0457. Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de sulfatos en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 5.d), se va formando una nueva fase correspondiente al sulfato de aluminio donde el pico correspondiente a $2\theta=26^\circ$ es característico del sulfato de aluminio cristalizado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) [31], tarjeta No. 000-16-0398.

La Figura 6 muestra los perfiles de difracción de la bohemita (AlOOH) y las bohemitas sulfatadas ($\text{SO}_4/\text{AlOOH-X}$).

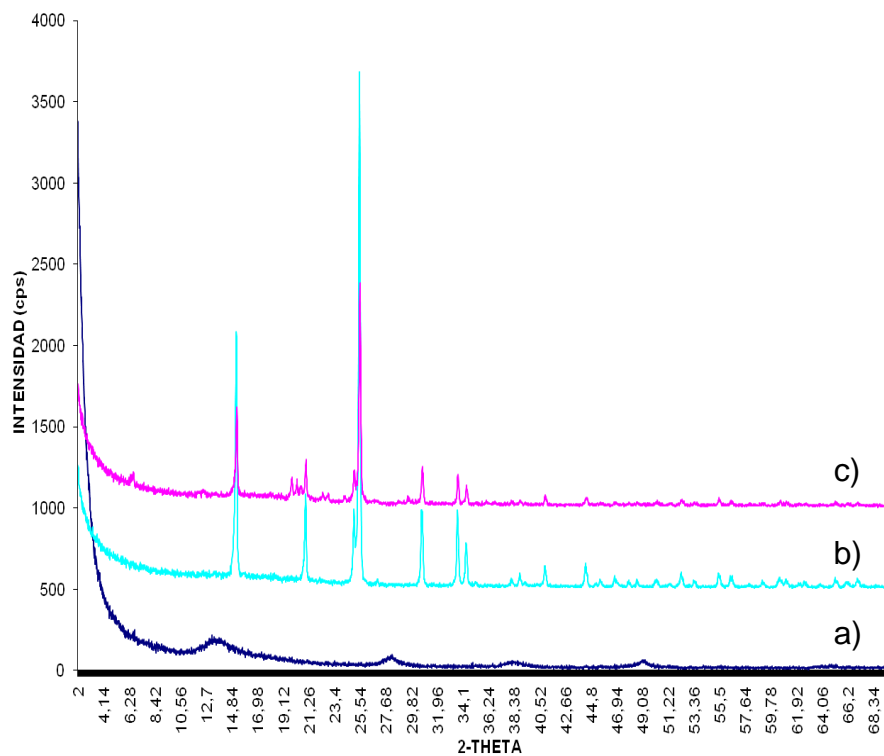


Figura 6. Perfil de difracción de las bohemitas sintetizadas. **a)** AlOOH , **b)** $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$, **c)** $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$

Diferentes autores^[33,34,42] reportan en sus investigaciones que los picos característicos de la bohemita se localizan en los ángulos 2θ de 13° , $27,6^\circ$, $37,8^\circ$ y 49° . El perfil de difracción de la bohemita sintetizada (Figura 6.a) presenta una estructura muy similar a la reportada con una fase cristalina correspondiente a la tarjeta No. 010-74-1895 de la base datos PDF-2. Cabe resaltar que este oxihidróxido de aluminio presenta una estructura amorfa. Se puede apreciar que con un aumento de sulfatos en la superficie de la bohemita (Figura 6.b, 6.c), se va formando una nueva fase, y según la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), esta corresponde al sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), resultado similar al presentado en el caso de las alúminas sulfatadas.

En el Anexo D se presentan los perfiles de difracción de las alúminas y bohemitas preparadas y su comparación con la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

En la Figura 7 se presentan los espectros de IR de la γ -alúmina pura y sulfatada.

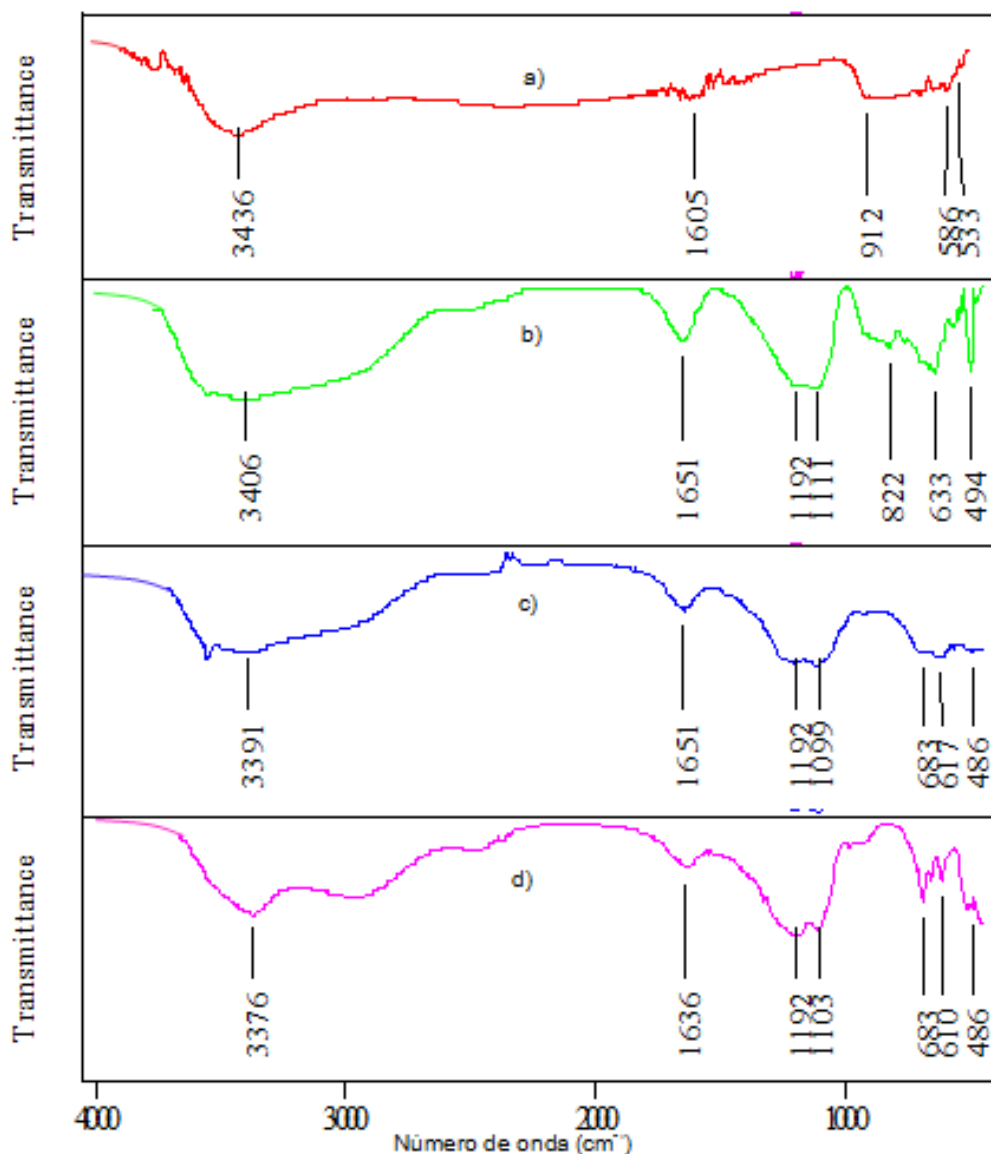


Figura 7. Espectro de FT-IR de las γ -alúminas sintetizadas:
a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, **b)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$, **c)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25}$, **d)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de la Figura 7.a, presenta un espectro en el que sobresale la banda entre 3000 y 3800 cm^{-1} que corresponde a los estiramientos de los grupos OH ^[41], la banda presentada en 1605 cm^{-1} se atribuye a la tensión simétrica y asimétrica del grupo OH que corresponde a los modos de desdoblamiento del agua ^[41,43], y

finalmente la región comprendida entre 533 y 912 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del aluminio-oxígeno (Al-O) características de la alúmina ^[41]. Una vez sulfatada la γ -alúmina (Figura 7.b, 7.c, 7.d), aparece una banda en la región de 900 a 1200 cm^{-1} la cual es asignada a los modos vibracionales del ión sulfato, principalmente por la tensión simétrica y asimétrica de los enlaces S-O y S=O.

En la Figura 8 se presentan los espectros de Infrarrojo de la bohemita pura y sulfatada.

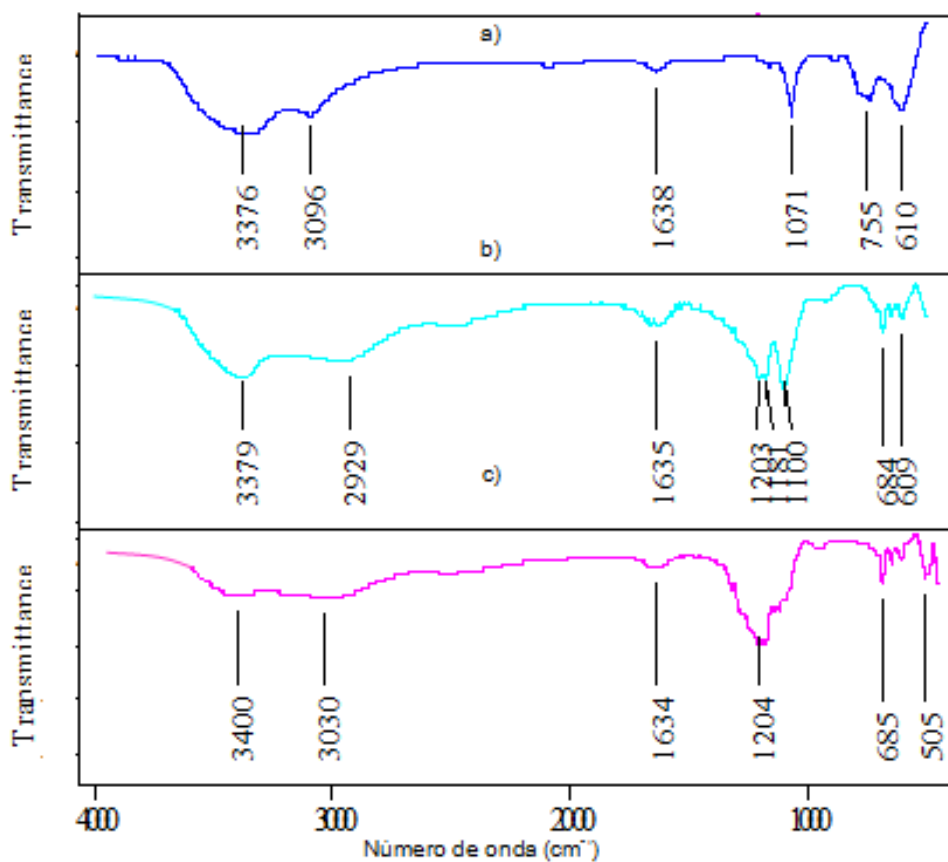


Figura 8. Espectro de FT-IR de las bohemitas sintetizadas:
a) AlOOH, **b)** $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$, **c)** $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$.

La bohemita pura (Figura 8.a) presenta la bandas características en aproximadamente 3500 cm^{-1} (vibraciones de grupos hidroxilo y agua), 1630 cm^{-1} (vibraciones del grupo OH) y bandas $\leq 1000\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de Al-O) [31], la particularidad de este sólido es que entre 3000 y 3500 cm^{-1} presenta 2 picos diferentes debido a dos tipos de grupos hidroxilos, es decir que en su estructura contiene grupos OH diferentes a los que le confiere la humedad presente. Una vez sulfatada (Figura 8.b y 8.c) aparece la banda característica de las vibraciones S-O y S=O de 1100 a 1200 cm^{-1} .

El Anexo E muestra los espectros de las γ -alúminas sulfatadas $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ y $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$.

3.1.3. Medición del área BET

En la Tabla 1 se muestra las propiedades texturales de los catalizadores.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores

CATALIZADOR	\bar{A}_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	188	0.43	92
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$	114	0.33	116
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$	86	0.25	120
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	53	0.17	126
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$	28	0.08	131
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25}$	6	0.011	136
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$	1	0.0042	155
AIOOH	253	1.31	208
$\text{SO}_4/\text{AIOOH}\text{-25}$	3	0.0053	64
$\text{SO}_4/\text{AIOOH}\text{-50}$	4	0.006	58

Todos los catalizadores preparados son de tipo mesoporoso pues sus diámetros son mayores a 20 Å y menores de 500 Å^[44]. En la literatura se reporta que la γ -Al₂O₃ comercial (Merck) tiene un área superficial de 108 m²/g^[31] y la AlOOH comercial 230 m²/g^[45] (Condea Chemicals), en el presente trabajo se sintetizó la γ -alúmina y la bohemita por el método sol-gel obteniendo unas áreas de 188 m²/g y 253 m²/g para la γ -Al₂O₃ y AlOOH respectivamente, lo cual demuestra la versatilidad del método. Al aumentar la sulfatación en la bohemita, el área superficial decrece^[38], en la tabla 1 se puede observar que el área superficial de los catalizadores disminuye notablemente con el aumento de sulfatos en la superficie, lo cual sugiere que los iones sulfato forman nuevas fase cristalinas. Con el aumento de sulfatos el diámetro de poros de las bohemitas disminuye mientras que para las γ -alúminas el diámetro aumenta.

3.1.4. Titulación con indicadores de Hammett

La fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos de las γ -alúminas y bohemitas preparadas se muestran en las tablas 2 y 3 respectivamente.

Tabla 2. Distribución de la fuerza ácida con indicadores de Hammett, de γ -alúminas y bohemitas preparadas.

Catalizador	Indicador		
	Rojo metilo	Azul de timol	Antraquinona
	pK _a = +4.8	pK _a = +1.6	pK _a = - 8.2
γ -Al ₂ O ₃	+ ^a	-	-
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -1	+	-	-
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -2	+	-	-
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -3	+	-	-
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -5	+	-	-
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -25	+	-	-
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -50	+	+	-
AIOOH	+	-	-
SO ₄ /AIOOH-25	+	+	-
SO ₄ /AIOOH-50	+	+	-

^a '+' indica que el sólido presenta una fuerza ácida mayor que la del indicador, '- ' indica que la fuerza ácida del sólido es menor que la del indicador.

Tabla 3. Acidez superficial de las γ -alúminas y bohemitas sintetizadas [mmol / gramo de catalizador].

Catalizador	Indicador	
	Rojo metilo	Azul de timol
	pK _a =+4.8	pK _a =+1.6
γ -Al ₂ O ₃	0.04	---
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -1	0.04	---
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -2	0.06	---
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -3	0.12	---
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -5	0.28	---
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -25	0.34	---
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -50	0.54	0.04
AIOOH	0.12	---
SO ₄ /AIOOH-25	0.98	0.04
SO ₄ /AIOOH-50	1.4	0.08

Las γ -alúminas sulfatadas mostraron una fuerza ácida de $+4.8 \geq H_0$ debido a que solo presentaron colores ácidos para el indicador de rojo de metilo, mientras que las bohemitas sulfatadas mostraron una fuerza ácida de $+1.6 \geq H_0$.

La cantidad total de sitios ácidos observada con la $SO_4/AlOOH-50$ fue de $1.48 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. La $AlOOH$ presenta una acidez mayor a la $\gamma-Al_2O_3$, pero similar a la $SO_4/\gamma-Al_2O_3-3$, es por esta razón que las bohemitas con 50 y 25 milimoles de sulfatos en su superficie presentan una acidez mayor que las γ -alúminas con el mismo contenido de sulfatos.

3.2. EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

El porcentaje de ácidos grasos al tiempo t se determinó calculando el porcentaje en peso de cada ácido, teniendo en cuenta los registros de CG. La conversión fue calculada basada en la siguiente relación:

$$\% \text{ de conversión del ácido } X = \frac{(\% \text{ en peso del ácido } X)_i - (\% \text{ en peso del ácido } X)_t}{(\% \text{ en peso del ácido } X)_i} * 100$$

La conversión del ácido oleico, transcurridas 2 h de reacción y empleando cada uno de los catalizadores de $SO_4/\gamma-Al_2O_3-X$ se muestra en la figura 9.

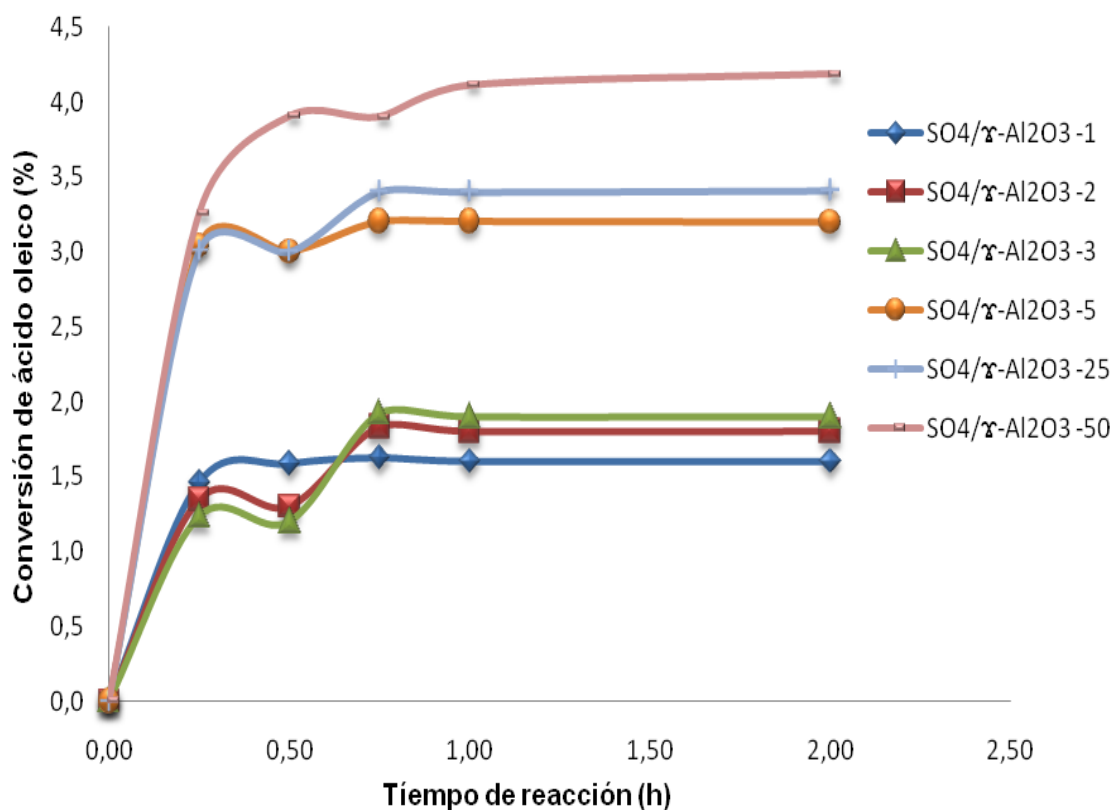


Figura 9. Actividad de las γ -alúminas sulfatadas en la reacción de esterificación del ácido oleico

De acuerdo con la figura mostrada el catalizador de $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$ presenta mayor actividad catalítica frente a los demás catalizadores de γ -alúmina sulfatada preparados en este trabajo.

La conversión del ácido oleico, transcurridas 2 h de reacción, empleando cada uno de los catalizadores de $\text{SO}_4/\text{AlOOH-X}$ se muestra en la figura 10. Se puede observar que la $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$ es la que presenta mayor conversión de ácido oleico. Este resultado se puede atribuir a la fuerza ácida que este catalizador presentó ya que, además de tener la acidez más alta ($1.48 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) en comparación con las γ -alúminas sulfatadas y la $\text{SO}_4/\text{AlOOH-49}$, presenta mayor

cantidad de sulfatos contenidos en el soporte catalítico y es precisamente este el factor determinante para la formación de los sitios ácidos, que en última instancia son los responsables de la actividad catalítica.

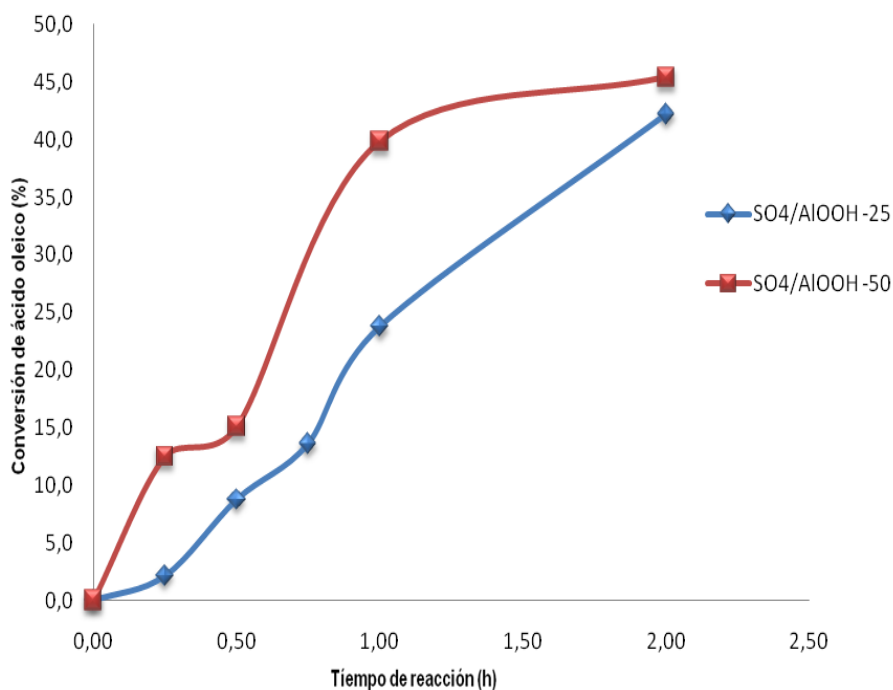


Figura 10. Actividad de las bohemitas sulfatadas en la reacción de esterificación del ácido oleico

Las conversiones de las $\text{SO}_4/\text{AlOOH-X}$ son 10 veces más grandes que las conversiones presentadas por las $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$. Este comportamiento se le atribuye a la mayor acidez que presentó la AlOOH frente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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 con el incremento de sulfatos en la superficie de los catalizadores las áreas superficiales específicas disminuyeron considerablemente pero a la acidez aumentó y con ella la actividad de los catalizadores.

En la tabla 4 se hace una comparación de los resultados obtenidos por Álvarez y col. y los catalizadores $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$.

Tabla 4. Comparación de la actividad de alúminas y bohemitas sulfatadas.

Catalizador	Conversión (%)	A_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4^*$	29.5	403	200
$\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$	4.2	1	155
$\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$	45.4	4	58

*Valores tomados de Álvarez y col. (2009)^[11]

Estudios previos reportados por Álvarez y col.^[11] muestran que las γ -alúminas preparadas por el método sol-gel y sulfatadas in situ con ácido sulfúrico alcanzan conversiones del ácido oleico del 30% a las 2 horas de reacción, mientras que con las $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$ sulfatadas por impregnación del hidróxido con ácido sulfúrico se logra incrementar la actividad en el caso de la bohemita aun cuando su área superficial específica y el diámetro de poro son menores.

El Anexo F resume la conversión en la reacción de esterificación de los ácidos grasos mostrada por los catalizadores $\text{SO}_4/\text{AlOOH-X}$ y $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$.

En el anexo G se muestra el catalizador $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$ durante 4 horas de reacción alcanzando un rendimiento del 65% al oleato de etilo.

3.2.1. Reutilización de catalizadores

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. Bajo las mismas condiciones iniciales se evaluaron por segunda vez en la reacción de esterificación del ácido oleico (79%) con etanol. Como se puede observar en la figura 11, la actividad catalítica de los catalizadores $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$ disminuyó notablemente después de la primera evaluación.

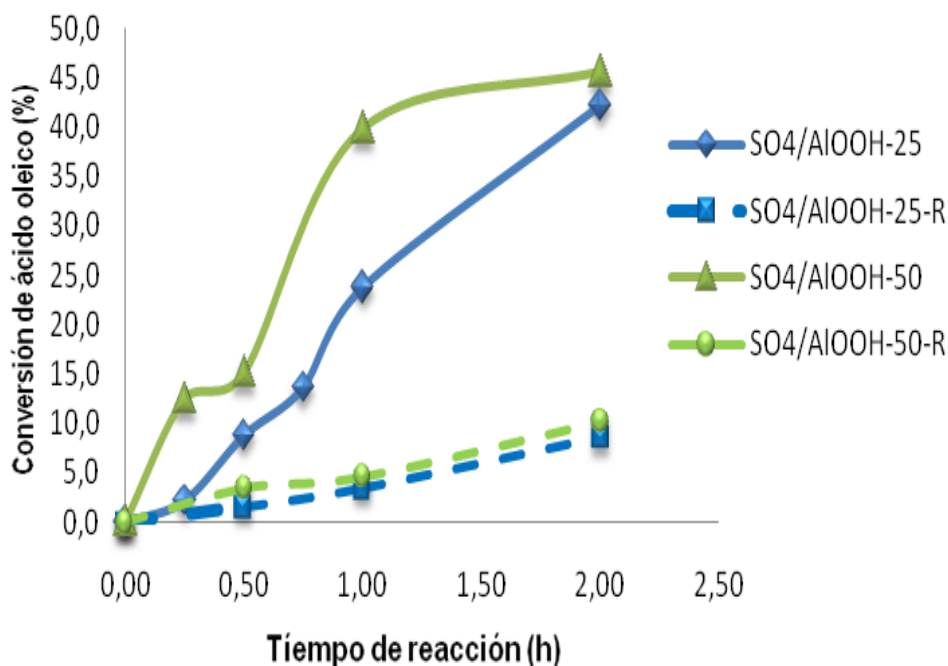


Figura 11. Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores frescos $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$ y reutilizados $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25-R}$ y $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50-R}$

Para ambos catalizadores reutilizados la actividad catalítica mostró una nueva conversión de ~10%. Esta disminución en la actividad catalítica puede relacionarse con la presencia de residuos orgánicos en la superficie, los infrarrojos de las bohemitas sulfatadas usadas muestran la presencia de dichos residuos, a los cuales corresponden las bandas que aparecen de 2925 a 2856 y

en $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ (ver Anexo H). Así mismo, la pérdida de la actividad catalítica se puede relacionar con una posible disminución de la acidez de los catalizadores. En los infrarrojos se observa que los sulfatos no se lixiviaron totalmente.

4. CONCLUSIONES

La acidez fue el factor determinante en la actividad catalítica mostrada por los catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y AlOOH sulfatados en la reacción de esterificación de ácidos grasos.

Las bohemitas permiten un intercambio mayor de grupos sulfatos que las γ -alúminas incrementando la acidez superficial y la actividad en la reacción de esterificación de ácidos grasos.

La presencia de grupos sulfatos en los catalizadores reutilizados indica que los sulfatos no fueron lixiviados totalmente. La presencia de residuos orgánicos adsorbidos por los catalizadores afectó su actividad catalítica durante su reutilización.

BIBLIOGRAFÍA

[1] RINCÓN P., Sánchez F., Torres J., Ponce L. Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos: variables asociadas al proceso de transformación. En: Ingeniería e investigación. Vol. 55 (2004); p. 41-50.

[2] RAMADHAS A., Jayaraj S., Muraleedharan C. Biodiesel production from high FFA rubber. En: Fuel. Vol. 84 (2005); p. 335-340.

[3] Di SERIO M., Cozzolino A., Tesser R., Patrono B., Pinziri F., Bonelli B., Santacesaria E. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 320 (2007); p. 1-7.

[4] PINNARAT T; Savage P. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. En: The Journal of Supercritical Fluids, (2010).

[5] JACKSON M., Mbaraka I., Shanks B. Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 310 (2006); p. 48-53.

[6] ALBIS A., Parra J., Sánchez F. Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. En: Ingeniería e Investigación. Vol. 25 (2005), número 002; p. 71-77.

[7] TAKAGAKI A., Toda M., Okamura M., Kondo J., Hayashi S., Domen K., Hara M. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. En: Catalysis Today. Vol. 116 (2006); p.157-161.

[8] SÁNCHEZ Francisco., Niño C., Muñoz O. Influencia de la impregnación con aluminio $[Al(NO_3)_3]$ en la zeolita β sobre la acidez. En: Ingeniería e investigación, Vol. 24 (2004), número 002; p. 51-61.

[9] ALÍPIO C., Carmo Jr., Luiz K.C., de Souza L., da Costa C., Longo E., Zamian J., da Rocha Filo G. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate AL-MCM-41. En: Fuel. Vol. 88 (2009); p. 461-468.

[10] MARCHETTY J.M., Errazu, A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. En: Fuel. Vol. 87 (2008); p. 3477-3480.

[11] ÁLVAREZ M., Ortiz M., Roper J., Niño M., Rayon R., Tzompantzi F., Gómez R. Evaluation of sulfated aluminas synthesized via Sol-Gel method in the esterification of oleic acid with etanol. En: Chemical Engineering Communications. Vol. 156 (2009); p. 1152-1162.

[12] ROPERO J.L., Aldana A. Preparación de la titania sulfatada (TiO_2/SO_4^{-2}) y su evaluación en la esterificación de ácidos grasos. Bucaramanga, 2008. Trabajo de

grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

[13] ZHANG Y., Dubé M., McLean D., Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. En: Bioresource Technology. Vol. 89 (2003); p. 1-16.

[14] TESSER R., Casale L., Verde D., Di Serio M., Santacesaria E. Kinetics of free fatty acids esterification: Batch and loop reactor modeling. En: Chemical Engineering Journal, Vol. 154 (2009); p. 25-33.

[15] YADAV G., Mehta P. Heterogeneous catalysis in esterification reactions: Preparation of Phenethyl Acetate and Cyclohexyl Acetate by using a variety of solid acidic catalyts. En: Ind. Eng. Chem. Vol. 33 (1994); p. 2198-2208.

[16] GONZÁLEZ R., López T., Gómez R. Sol-Gel preparation of supported metal catalyts. En: Catalysis Today. Vol. 35 (1997); p. 293-317.

[17] GUZMÁN A., Fernández A., Franco Y., Bautista J., Rodríguez J. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. En: Rev. Acad. Colomb. Cienc. Vol. 31 (2007); p. 529-536.

[18] BOCCACCINI A., Kaya C. Alumina ceramics based on seeded boehmite and electrophoretic deposition. En: Ceramics International. Vol. 28 (2002); p. 893-897.

[19] IZQUIERDO J. Reacciones catalizadas por sólidos. En: Cinética de las reacciones químicas. Barcelona: Edicions Universitat; Vol. 16 (2004); p. 149-151.
<http://books.google.com.co/books?id=ldJ03bLyxH4C&printsec=frontcover&dq=cinetica+de+las+reacciones+quimicas&cd=1#v=onepage&q&f=false>

[20] KHODADADI M., Gholami M.R. Preparation of titania based solid strong acid and study of its catalytic activity in esterification of Phthalic anhydride and Sebacic acid. En: Materials Letters. Vol. 60 (2006); p. 715-719.

[21] HINO M., Arata K. Reactions of butane and isobutene catalysed by titanium oxide treated with sulphate ion. Solid superacid catalyst, J. En: Chem. Soc. Chem. Commun., (1979); p. 1148.

[22] HESS A., Kemnitz E., Surface acidity and catalytic behavior of modified zirconium and titanium dioxides. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 149 (1997); p. 373-389.

[23] GÓMEZ R., López T., Ortiz-Islas E., Navarrete J, Sánchez E., Tzompanzsi F., Bokhimi X. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 193 (2003); p. 217-226.

[24] LÓPEZ D., Goodwin J., Bruce D., Furuta S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 339 (2008); p. 76-83.

[25] DENG W., Bodart P., Pruski M., Shanks B. Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by nonionic templating. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 52 (2002); p. 169-177.

[26] ALPHONSE P., Courty M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. En: Thermochemica Acta. Vol. 425 (2005); p. 75-89.

[27] BOKHIMI X., Toledo-Antonio J., Guzmán-Castillo M., Hernández-Beltrán F. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite. En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 159 (2001); p. 32-40.

[28] PANIAS D., Krestou A. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions. En: Powder Technology. Vol. 175 (2007); p. 163-173.

[29] KAYA C., He J., Gu X., Butler E. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 54 (2002); p. 37-49.

[30] GUZMÁN-CASTILLO M.L, López-Salinas E, Hernández-Beltrán F, Rodríguez-Hernández A, Navarrete-Bolaños J. Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment. En: Journal of Catalysis. Vol. 220 (2003); p. 317-325.

[31] YANG T., Chang T., Yeh C. Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina. En: Journal Molecular Catalysts A: Chemical. Vol. 115 (1997); p. 339-346.

[32] MISHRA D., Anand S., Panda R.K., Das R.P. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. En: Materials Letters. Vol. 42 (2000); p. 38-45.

[33] MUSIC S., Dragcevic D., Popovic S., Vdovic N. Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions. En: Materials Science and Engineering. Vol. 52 (1998); p. 145-153.

[34] OKADA K, Nagashima T, Kameshima Y, Yasumori A, Tsukada T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. En: Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 253 (2002); p. 308-314.

[35] LIU Y., Ma D., Han X., Bao X., Frandsen W., Wang D., Su D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. En: Materials Letters. Vol. 62 (2008); p. 1297-1301.

[36] MUSIC S., Dragcevic D., Popovic S. Formation of boehmite via precipitation from aqueous solutions. En: Materials Letters. Vol. 24 (1995); p. 59-64.

[37] RAYBAUD P., Digne M., Iftimie R., Wellens W., Euzen P., Toulhoat H. Morphology and surface properties of boehmite (Γ -AlOOH): A density functional theory study. En: Journal of Catalysis. Vol. 201 (2001); p. 236-246.

[38] MUSIC S., Dragcevic D., Popovic S. Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide. En: Materials Letters. Vol. 40 (1999); p. 269-274.

[39] LI Y., Liu J., Jia Z. Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process. En: Materials Letters. Vol. 60 (2006); p. 3586-3590.

[40] COBO J., Rodríguez-Páez J.E., Villaquirán R., Scian A. Efecto del etanol y de la concentración inicial de precursor de aluminio en la obtención de α -Al₂O₃ por el método de precipitación controlada. En: Rev Acad. Colomb. Cienc. Vol. 29 (2005); p. 571-580.

[41] FU Q., Cao C., Zhu H. Preparation of aluminas films from a new sol-gel route. En: Thin Solid Films. Vol. 348 (1999); p. 99-102.

[42] BOKHIMI X., Toledo-Antonio J.A, Guzmán-Castillo M.L., Mar-Mar B., Hernández-Beltrán F., Navarrete J. Dependence of Boehmite Thermal Evolution on Its Atom Bond Lengths and Crystallite Size. En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 161 (2001); p. 319-326.

[43] MISHRA M.K., Tyagi B., Jasra R. Synthesis and characterization of nano-crystalline sulfated zirconia by sol-gel method. En: Journal Molecular Catalysis A: Chemical. Vol.223 (2004); p. 61-65.

[44] LEOFANTI G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. En: Catalysis Today. Vol 41 (1998); p. 207-219.

[45] ANANTHAKUMAR S., Manohar P., Warriar K. Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina. En: Ceramics International. Vol 30 (2004); p. 837-842.

ANEXOS

ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS

Tabla A1. Reactivos utilizados

Reactivo	Pureza (%)	Marca	Fórmula	Peso molecular (g/mol)
Tri-sec-butóxido de aluminio	97	Aldrich Chemistry	$C_{12}H_{27}AlO_3$	246.33
Ter-butanol	≥ 99	Merck	$C_4H_{10}O$	74.12
Hidróxido de amonio	25	Carlo Erba	$NH_4(OH)$	35
Ácido sulfúrico	95 - 97	Merck	H_2SO_4	98
Tolueno	99.5	Merck	C_7H_8	92.14
Etanol	99.5	Sigma-Aldrich	CH_3CH_2OH	46.07
Ácido oléico	65 - 88	Merck	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	282
n - hexano	98.5	Merck	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	86.18
Benceno	99,7	Merck	C_6H_6	78
n-Butilamina	99	Merck	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	73
Rojo de metilo	100	J.T. Baker	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	269
Azul de timol	100	Merck	$C_{27}H_{30}O_5S$	466
Antraquinona	100	Merck	$C_{14}H_8O_2$	208

ANEXO B. INDICADORES TIPO HAMMETT UTILIZADOS EN LAS TITULACIONES

Tabla B1. Indicadores usados para la medida de la fuerza y cantidad ácida

Indicador	color forma básico	color forma ácida	pK _a	intervalo de pH
Rojo metilo	amarillo	rojo	+4.80	4.2-6.3
Azul de timol	amarillo	rojo	+1.60	1.2-1.8
Antraquinona	Incoloro	Amarillo	-8.20	-

ANEXO C. ESPECIFICACIONES DE LA COLUMNA Y MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA

Cromatógrafo Agilent 6890 con detector FID y columna capilar HP-Innowax 19091N-113.

Tabla C1. Parámetros y configuración del método cromatográfico

Inyector	Temperatura: 240°C
	Gas de arrastre: He
	Presión: 6.23 psi
	Flujo: 24.1 mL/min
Columna	HP-InnoWax Polyethylene Glycol 30.0 m x 320 µm x 0,25 µm nominal
	Flujo: 1 mL/min
	Presión: 6.23 psi
	Velocity average: 21 cm/s
Horno	Temperatura inicial: 80°C
	Rampa 1: 10°C/min hasta 130°C por 5 min
	Rampa 2: 35°C/min hasta 212°C por 2.34 min
	Rampa 3: 1.5°C/min hasta 225°C por 10.67 min
	Rampa 4: 20°C/min hasta 237°C por 0.6 min
Rampa 5: 2°C/min hasta 230°C por 19.5 min	
Detector	FID
	Temperatura: 250°C
	Flujo de Hidrógeno: 40 mL/min
	Flujo de Aire: 450 mL/min

ANEXO D. PERFILES DE DIFRACCIÓN DE LAS γ -ALÚMINAS Y BOHEMITAS PREPARADAS Y SU COMPARACIÓN CON LA BASE DE DATOS PDF-2 DEL INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD)

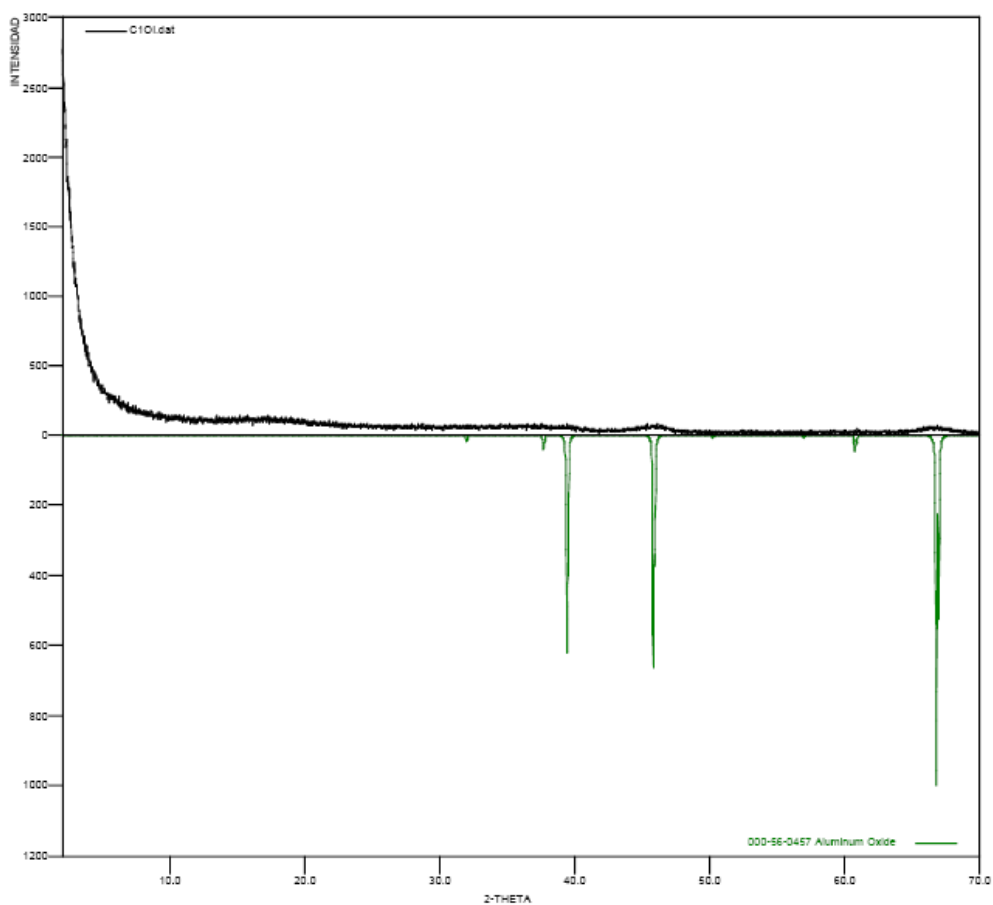


Figura D1. Perfil de difracción de la $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$

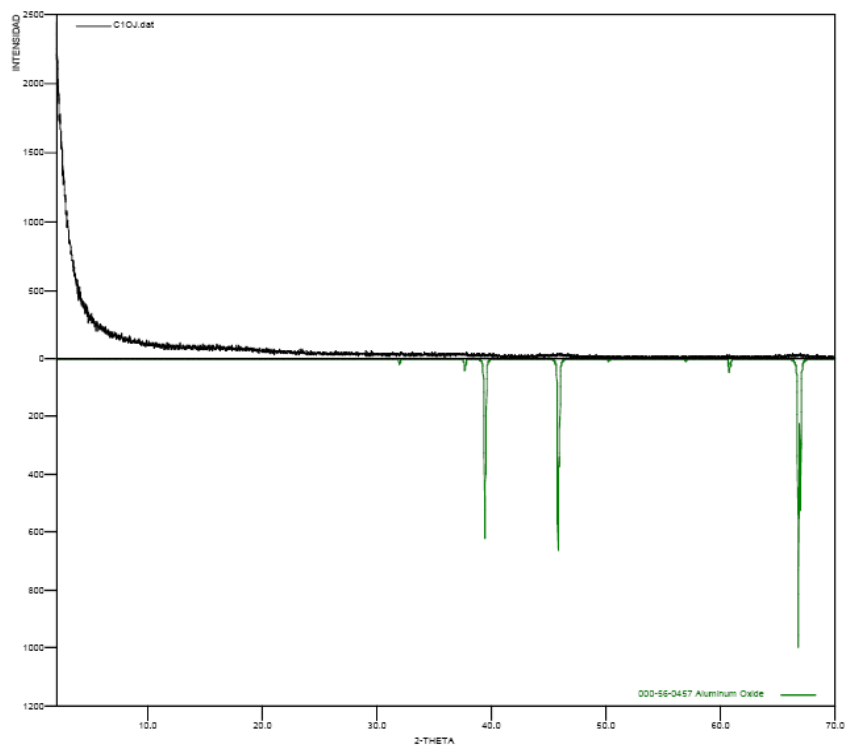


Figura D2. Perfil de difracción de la $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$

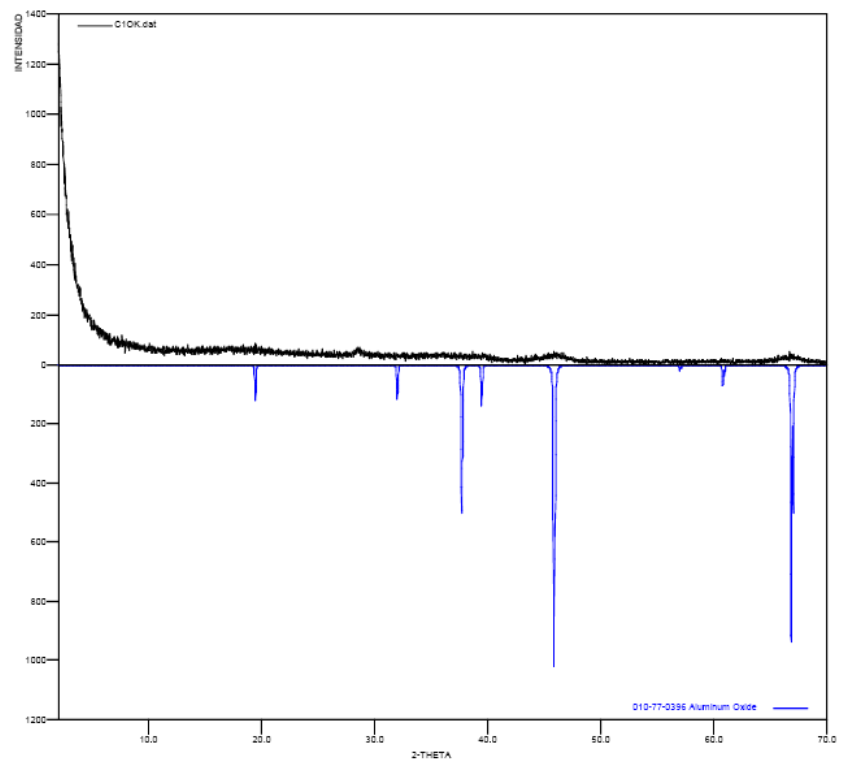


Figura D3. Perfil de difracción de la $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$

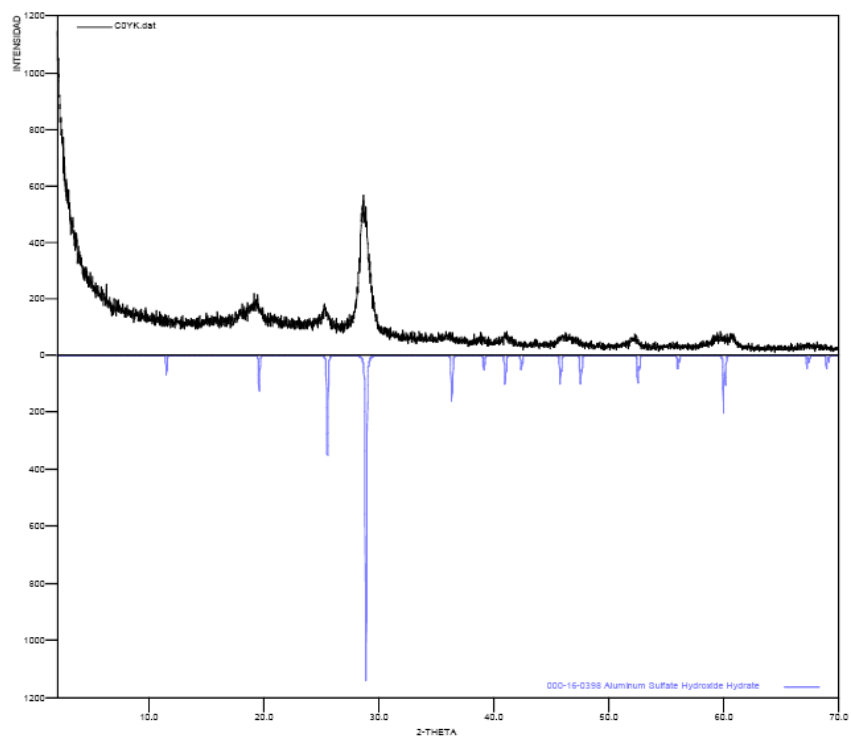


Figura D4. Perfil de difracción de la $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$

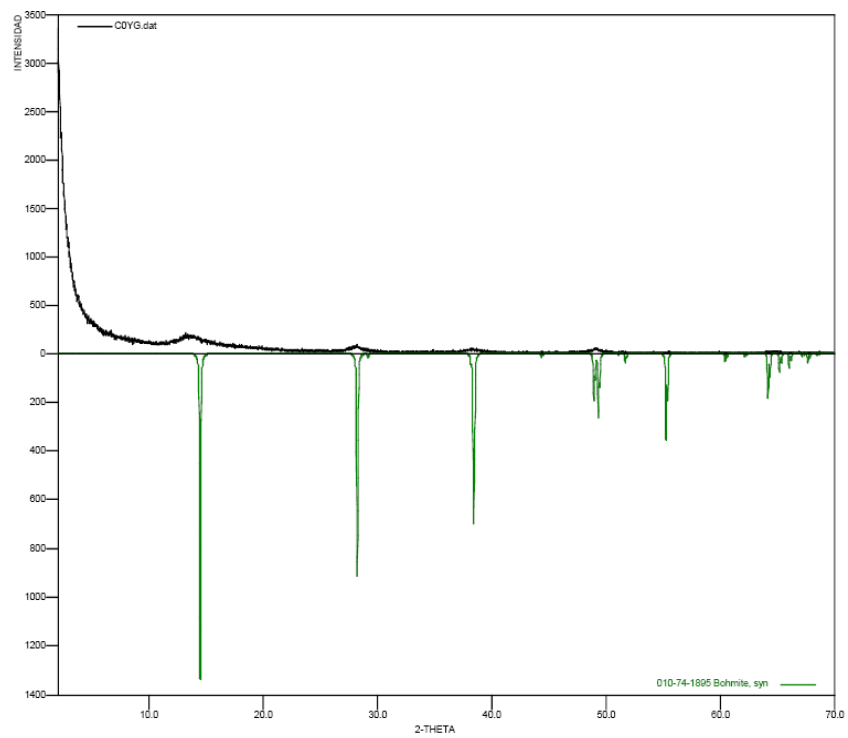


Figura D5. Perfil de difracción de la AlOOH

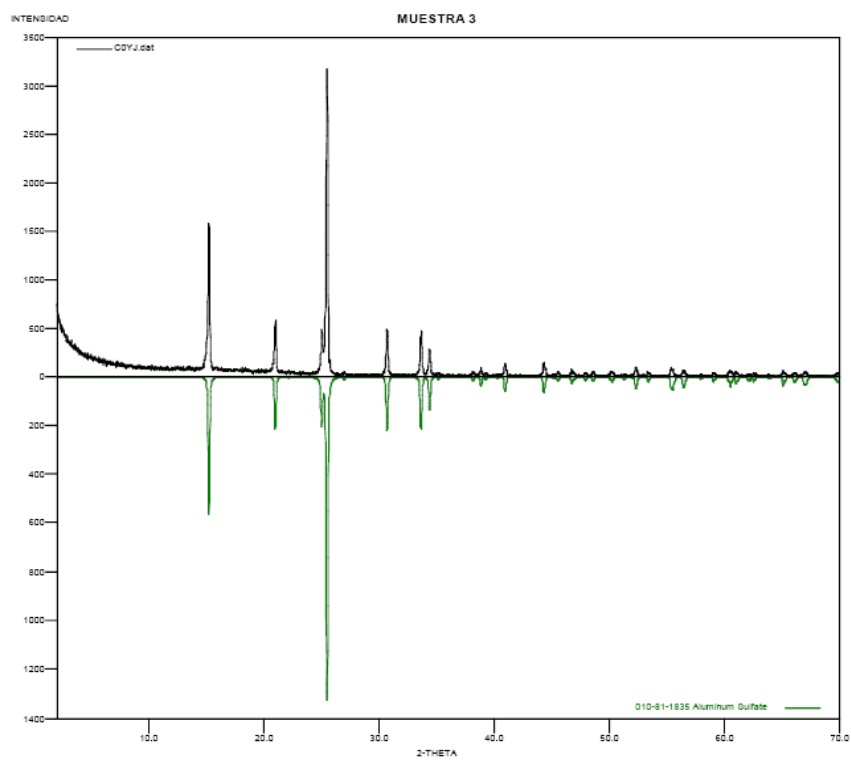


Figura D6. Perfil de difracción de la $\text{SO}_4/\text{AlOOH-25}$

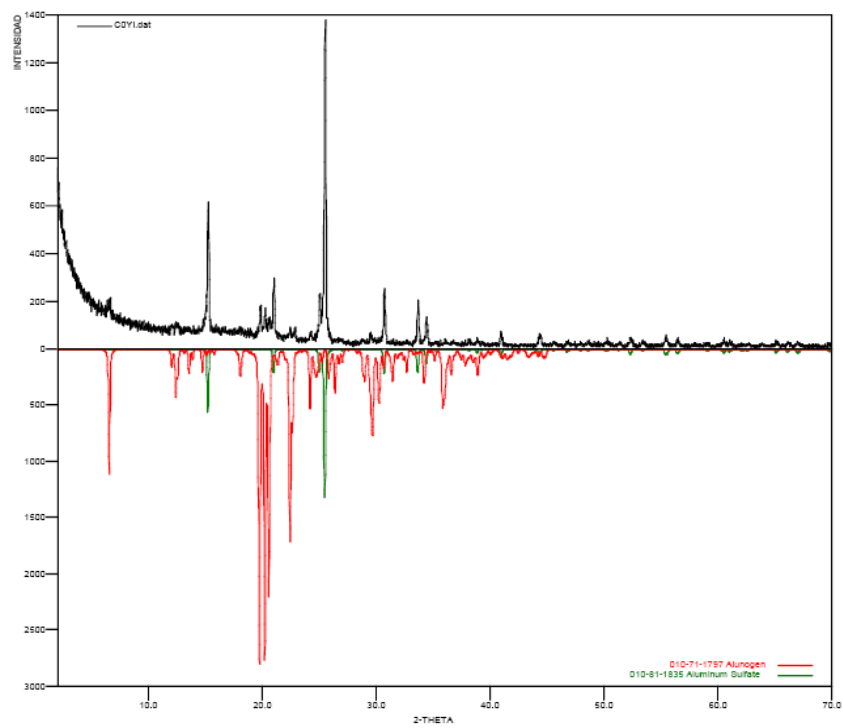


Figura D7. Perfil de difracción de la $\text{SO}_4/\text{AlOOH-50}$

ANEXO E. ESPECTROS DE ALÚMINAS SULFATAS $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ y
 $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$

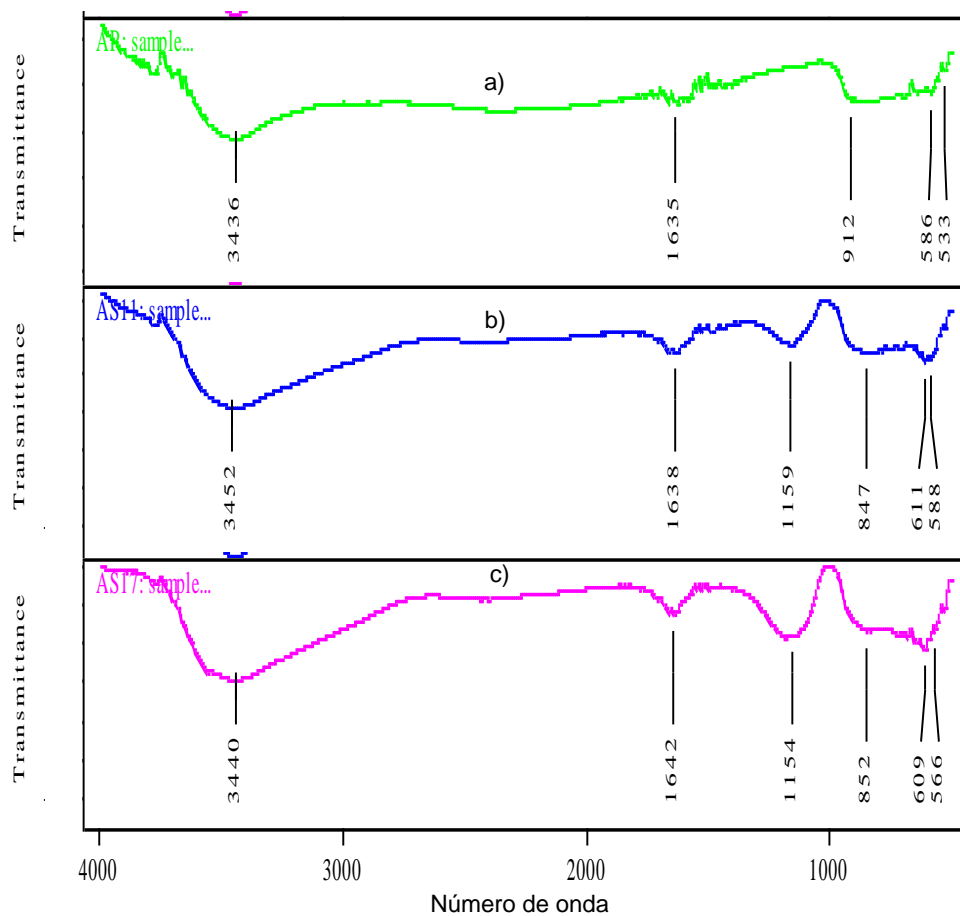


Figura E1. Espectro de FT-IR de las alúminas sintetizadas:
a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, **b)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$, **c)** $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$

ANEXO F. CONVERSIÓN DE γ -ALÚMINAS Y BOHEMITAS EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

Tabla F1. Porcentajes de conversión de ácidos grasos a las 2 h de reacción
% conversión

CATALIZADOR	% conversión				
	Linoleico	Oleico	Estearico	Palmitoleico	Palmitico
γ -Al ₂ O ₃	2.2	0.0	0.0	0.0	1.2
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -1	2.4	1.6	1.1	2.1	1.7
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -2	3.3	1.9	1.8	2.3	4.2
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -3	3.5	2.1	2.6	2.5	7.9
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -5	3.9	3.2	4.3	3.5	13.1
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -25	5.3	3.4	4.9	3.6	15.0
SO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ -50	7.7	4.2	5.0	4.7	16.1
AlOOH	3.5	2.2	1.6	2.2	0.0
SO ₄ /AlOOH-25	37.8	42.2	36.2	37.9	5.9
SO ₄ /AlOOH-50	47.6	45.4	52.3	41.9	38.6

**ANEXO G. RENDIMIENTO AL OLEATO DE ETILO USANDO EL CATALIZADOR
SO₄/AIOOH-50**

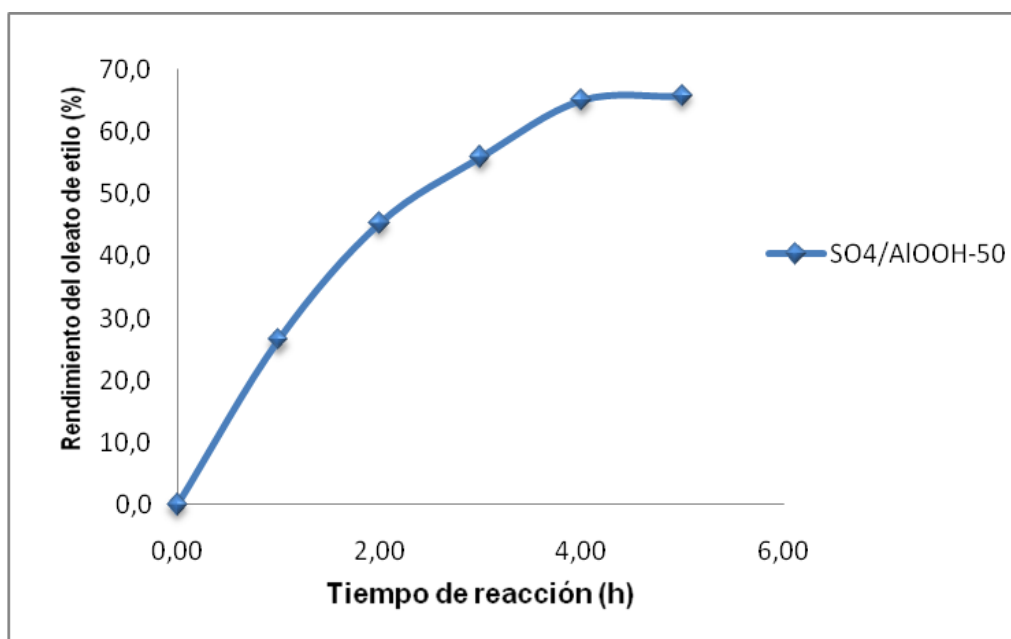


Figura G1. % de rendimiento al oleato de etilo con el catalizador SO₄/AIOOH-50

ANEXO H. ESPECTROS DE LOS CATALIZADORES REUTILIZADOS
SO₄/AIOOH-25-R y SO₄/AIOOH-50-R

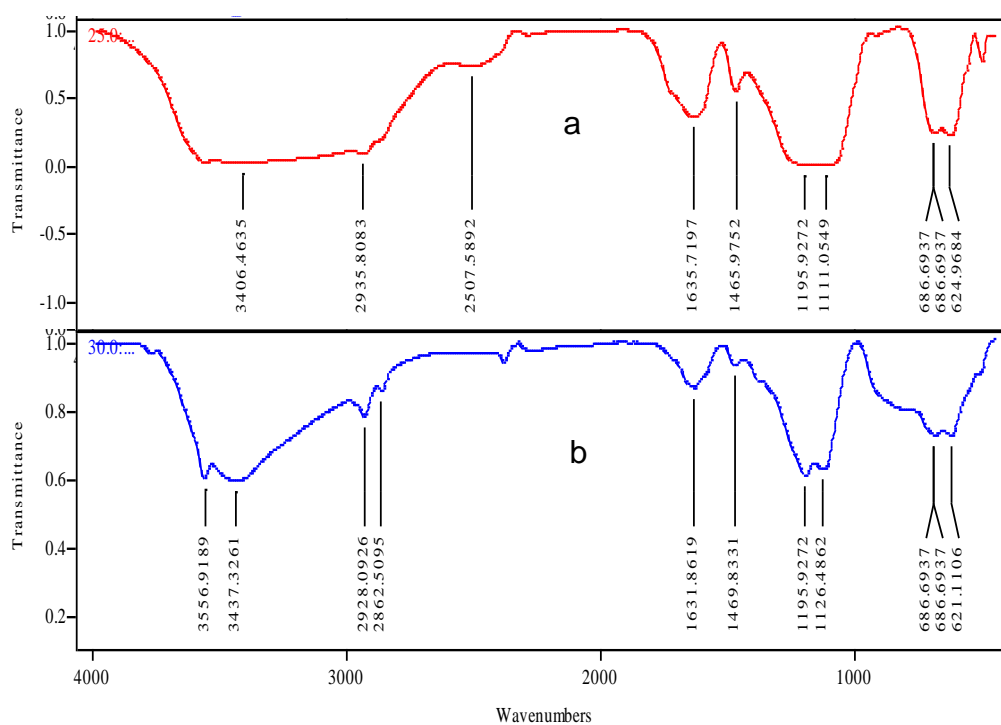


Figura E1. Espectro de FT-IR de las bohemitas reutilizadas:
a) SO₄/AIOOH-25, b) SO₄/AIOOH-50