

**PREPARACIÓN DE LA TITANIA SULFATADA ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$) Y SU
EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS**

**JOSE LUÍS ROPERO VEGA
ALEJANDRO ALDANA PÉREZ**

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

2008

**PREPARACIÓN DE LA TITANIA SULFATADA ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$) Y SU
EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS**

**JOSE LUÍS ROPERO VEGA
ALEJANDRO ALDANA PÉREZ**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Químico

Directora

Martha Eugenia Niño Gómez

Doctora en Química

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

2008

*A Dios por iluminarme todos los días de mi vida,
por darme la salud y la inteligencia para lograr
los objetivos que he alcanzado hasta el momento.*

*A mis padres por darme la vida y mis hermanos
por toda la compañía, las enseñanzas y el apoyo
necesario para conquistar las metas que me he
propuesto.*

*A mi Johanna por darle un nuevo sentido a mi
vida y una nueva razón para seguir adelante.*

*A todos los grandes amigos que aún siguen a mi
lado, por todo ese apoyo y esa compañía cuando
más se necesitó.*

Jose Luis

A Dios, el químico de los químicos, a mis padres y amigos.

Alejandro

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigaciones en Catálisis por permitirnos desarrollar la parte experimental.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X, en especial a José Luis, alias chepe, por el análisis de las muestras.

A la Doctora Martha Eugenia Niño por todo su apoyo, colaboración y enseñanzas que nos brindó en esta etapa importante de nuestras vidas académicas.

A la Universidad Industrial de Santander por recibirnos muy amablemente durante esta etapa de la vida que culmina.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 EL MÉTODO SOL-GEL	3
1.1.1 Ventajas del método sol-gel sobre los métodos tradicionales de preparación de catalizadores	5
1.1.2 Naturaleza del átomo metálico	7
1.1.3 Naturaleza del ligante orgánico	7
1.1.4 Rol del catalizador	9
1.2 NATURALEZA DE LOS SITIOS ÁCIDOS EN CATALIZADORES SÓLIDOS	10
1.2.1 Caracterización fisicoquímica de la acidez	11
1.2.1.1 Titulación con n-butilamina	12
1.2.1.2 Adsorción y desorción de moléculas de prueba	14
1.2.1.3 FT-IR – Adsorción de piridina	16
1.2.1.4 Descomposición del 2-propanol	17
1.3 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	18
1.3.1 Uso de cosolventes	20
1.3.2 Reacción a condiciones no convencionales	20
1.3.3 Catalizadores Sólidos	21
1.3.4 Catalizadores Ácidos	22

2.	EXPERIMENTAL	24
2.1	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	24
2.1.1	Titania de referencia [TiO ₂ -HNO ₃]	24
2.1.2	Titania sulfatada por impregnación [TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄]	25
2.1.3	Titania sulfatada “in situ” con ácido sulfúrico [TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄]	25
2.1.4	Titania sulfatada “in situ” con sulfato de amonio [TiO ₂ /SO ₄ ⁻² - (NH ₄) ₂ SO ₄ -IS]	25
2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	26
2.2.1	Difracción de rayos X	26
2.2.2	Espectroscopia de infrarrojo FT-IR	27
2.2.3	Área superficial específica BET	27
2.2.4	Propiedades ácidas	27
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE ÁCIDOS GRASOS	28
2.4	EVALUACIÓN CATALÍTICA	29
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	32
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	34
3.2.1	Difracción de Rayos X	34
3.2.2	Espectroscopia FT-IR	35
3.2.3	Área superficial específica BET	37
3.2.4	Acidez superficial y fuerza ácida	39
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE ÁCIDOS GRASOS	43

3.4	EVALUACIÓN CATALÍTICA	47
4.	CONCLUSIONES	58
5.	RECOMENDACIONES	59
6.	BIBLIOGRAFÍA	60
	ANEXOS	65

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Cargas parciales de algunos alcóxidos metálicos.	7
Tabla 2. Cargas parciales del titanio y silicio con diferentes sustituyentes.	8
Tabla 3. Valores de pK_a de algunos indicadores tipo Hammett.	12
Tabla 4. Bandas de la región de IR de la piridina adsorbida sobre los sólidos ácidos.	17
Tabla 5. Valores de pK_a de algunos indicadores tipo Hammett y su respectivo porcentaje equivalente de ácido sulfúrico.	22
Tabla 6. Indicadores tipo Hammett utilizados en las titulaciones.	27
Tabla 7. Cantidad y tipo de precursor de iones sulfato utilizados en las síntesis.	32
Tabla 8. Área superficial específica y medidas del tamaño de poro de las titanias preparadas y calcinadas a 400 ° C.	38
Tabla 9. Distribución de fuerza ácida de las titanias sintetizadas utilizando indicadores de Hammett.	40
Tabla 10. Acidez superficial de las titanias sintetizadas [mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador].	41
Tabla 11. Metil ésteres y sus respectivos ácidos grasos.	44
Tabla 12. Porcentajes totales de ácidos grasos presentes en el ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba.	46

Tabla 13. Ácidos grasos y sus respectivos etil ésteres.	46
Tabla 14. Porcentajes de conversión de ácidos grasos a sus respectivos etil ésteres transcurridas 24 horas de reacción, utilizando como catalizador la titania sulfatada “in situ” con ácido sulfúrico [TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄].	47
Tabla 15. Relación entre las propiedades de las titanias sintetizadas y el porcentaje de conversión de ácido oleico.	51
Tabla 16. Comparación de resultados obtenidos en la reacción de esterificación del ácido oleico, utilizando diferentes condiciones.	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema representativo de las interacciones entre la piridina y los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted.	16
Figura 2. Mecanismo general para la producción de alquil ésteres de ácidos grasos utilizando catalizadores ácidos.	19
Figura 3. Representación esquemática de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis presentes en la titania sulfatada.	23
Figura 4. Espectro de DRX de la titania sulfatada por impregnación $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$.	34
Figura 5. Espectro de FT-IR de las titanias sintetizadas y calcinadas a 400° C: a) titania de referencia $[\text{TiO}_2\text{-HNO}_3]$, b) titania “in situ” con ácido sulfúrico $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{SO}_4]$, c) titania impregnada $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, d) titania “in situ” con sulfato de amonio $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}]$.	36
Figura 6. Perfil cromatográfico de metil ésteres de ácidos grasos.	43
Figura 7. Perfil cromatográfico de etil ésteres de ácidos grasos.	44
Figura 8. Perfil cromatográfico de la mezcla de ácidos grasos marca Carlo Erba.	45

- Figura 9.** Porcentajes de conversión de ácido oleico vs tiempo de reacción. Condiciones: relación molar ácidos grasos:etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80° C, agitación constante. 48
- Figura 10.** Espectro de cromatografía de gases de la mezcla de reacción. Catalizador: $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tiempo de reacción: 3 horas. 49
- Figura 11.** Espectro de masas del etil oleato. 50
- Figura 12.** Porcentaje de conversión de ácidos grasos vs tiempo de reacción. Condiciones: relación molar ácidos grasos:etanol de 1:10, 2 % en peso de titania “in situ” con sulfato de amonio como catalizador, temperatura de 80° C, agitación constante. 54
- Figura 13.** Porcentaje de conversión de ácidos grasos vs tiempo de reacción. Condiciones: relación molar ácidos grasos:etanol de 1:10, 2 % en peso de titania impregnada como catalizador, temperatura de 80° C, agitación constante. 54

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Rampa de calcinación utilizada en la síntesis de los catalizadores.	65
Anexo B. Patrón de cromatografía de gases de metil ésteres.	66
Anexo C. Parámetros utilizados en el cromatógrafo de gases para los análisis.	67
Anexo D. Espectros de DRX de las titanias de referencia [TiO ₂ -HNO ₃] e “in situ” con ácido sulfúrico [TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄] y sulfato de amonio [TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄].	68

Título: PREPARACIÓN DE LA TITANIA SULFATADA ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$) Y SU EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS*.

Autores: Alejandro Aldana Pérez, José Luis Roperó Vega**.

Palabras clave: Titania sulfatada; Hammett; esterificación; ácido oleico.

Resumen: Titania [TiO_2] y titanias sulfatadas [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$] han sido sintetizadas por el método sol-gel. El [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] fue obtenido por impregnación de la titania de referencia [$\text{TiO}_2-\text{HNO}_3$] con una solución acuosa 1 N de sulfato de amonio. El [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-\text{H}_2\text{SO}_4$] fue sintetizado “in situ” con ácido sulfúrico concentrado. Se sintetizó una titania “in situ” con sulfato de amonio [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] para estudiar las variaciones en las propiedades características del sólido respecto al método de sulfatación.

Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos x, espectroscopia de infrarrojo FT-IR y las propiedades ácidas fueron determinadas por el método de titulación con n-butilamina utilizando indicadores de Hammett. El área específica de los catalizadores fue determinada por el método BET. La titania de referencia, “in situ” con ácido sulfúrico e impregnada son de tipo mesoporosas. La titania “in situ” con sulfato de amonio es microporosa.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Martha Eugenia Niño Gómez.

La titania sulfatada “in situ” con sulfato de amonio $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ presentó las propiedades texturales más bajas de las titanias sintetizadas por el método sol-gel, esto es atribuido a la relación molar agua/alcóxido. Además, se encontró que la cantidad de iones sulfatos adicionados al sistema es el factor determinante para el incremento de la fuerza acida.

Las titanias fueron evaluadas en la esterificación de una mezcla de ácidos grasos donde el 79% corresponde a ácido oleico. El $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ presentó la mayor actividad catalítica con un 88 % de conversión transcurrida 5 horas de reacción.

Title: PREPARATION OF THE SULPHATED TITANIA ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$) AND ITS EVALUATION ON THE ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS*.

Authors: Alejandro Aldana Pérez, Jose Luis Ropero Vega**.

Keywords: Sulphated Titania; Hammett; esterification; fatty acids.

Abstract: Titania [TiO_2] and sulphated titania [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$] have been synthesized by the sol-gel method. The [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] was obtained by impregnation of reference titania [$\text{TiO}_2-\text{HNO}_3$] with an aqueous solution of 1 N ammonium sulphate. The [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-\text{H}_2\text{SO}_4$] was synthesized “in situ” with concentrated sulphuric acid. We synthesized a sulphated titania “in situ” with ammonium sulphate [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] to study variations in the properties of solid features concerning the method of sulfation.

The catalysts were characterized by x-ray diffraction, infrared spectroscopy and acidic properties were determined by the titration method with n-butylamine using Hammett indicators. The specific area of the catalysts was determined by the BET. The catalysts [$\text{TiO}_2-\text{HNO}_3$], [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-\text{H}_2\text{SO}_4$], [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] (impregnation) have mesopores. The titania “in situ” with ammonium sulphate has micropores.

* Degree Work.

** Faculty of Science. School of Chemistry. Martha Eugenia Niño Gómez.

Sulphated titania “in situ” with ammonium sulphate $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ had the lowest textural properties. This property is attributed to the molar relationship water/alcoxide used in the method sol-gel. Moreover in this study we have established that the amount of sulfate ions added to the system is the most important factor for increasing the strength acid

The titanias were evaluated in the esterification of a mixture of fatty acids which corresponds to 79% oleic acid. The $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ had the highest catalytic activity with an 88 % conversion after 5 hours of reaction.

INTRODUCCIÓN

La esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes es una reacción típica en la síntesis orgánica. Los ésteres obtenidos son usados en las síntesis de drogas, preservativos para comida, solventes, perfumería, cosméticos y como biocombustible. Estos últimos son producidos convencionalmente por la esterificación de ácidos grasos o mediante la transesterificación de un aceite de origen vegetal. Estos procesos son llevados a cabo mediante el uso de catalizadores donadores de protones como ácido sulfúrico, ácido p-tolueno sulfónico, ácido clorhídrico, entre otros. Sin embargo, estos catalizadores ácidos presentan problemas de corrosión y difícil remoción del medio de reacción. Actualmente las investigaciones están enfocadas hacia el reemplazo de catalizadores líquidos por catalizadores sólidos ácidos, los cuales presentan ventajas como la fácil remoción del medio de reacción y baja toxicidad.

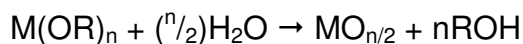
La titania sulfatada, debido a sus propiedades ácidas se ha convertido en una buena alternativa catalítica en reacciones de isomerización, acilación de aromáticos, alquilación, acilación de Friedel-Crafts, esterificación, oxidación fotocatalítica, oligomerización de olefinas y descomposición del 2-propanol. El objetivo de este trabajo es estudiar la síntesis de titania sulfatada mediante el proceso sol-gel y evaluar sus propiedades catalíticas en la esterificación de ácido oleico.

En este estudio se sintetizaron tres titanias sulfatadas [TiO₂/SO₄⁻²] y una de referencia [TiO₂-HNO₃], por el método de síntesis conocido como sol-gel. La caracterización de las titanias obtenidas se efectuó mediante el uso de técnicas espectroscópicas como infrarrojo FT-IR y difracción de rayos X. Las propiedades ácidas de los catalizadores sintetizados fueron determinadas por el método de titulación con n-butilamina, utilizando como indicadores azul de bromotimol y rojo de metilo. La evaluación de los catalizadores se realizó en la esterificación de una mezcla de ácidos grasos con etanol.

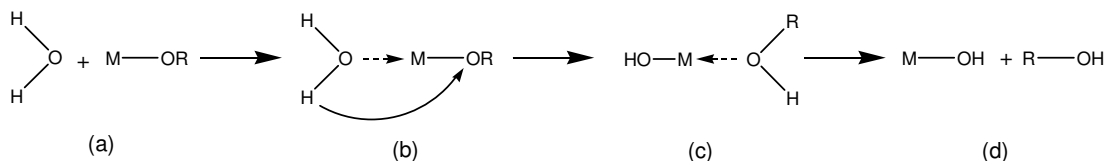
1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 EL MÉTODO SOL-GEL

Los alcóxidos metálicos son precursores moleculares versátiles empleados en la síntesis de óxidos metálicos mediante el proceso sol-gel. Este proceso de síntesis consiste en la hidrólisis y posterior condensación de los alcóxidos metálicos [Livage J. y col. 1988]. Estos compuestos organometálicos son altamente reactivos con moléculas de agua lo que conlleva a la formación de hidróxidos. La reacción general puede ser escrita de la siguiente manera:



La hidrólisis de los alcóxidos ocurre al agregar agua o una solución agua/alcohol. En la literatura se proponen tres etapas:



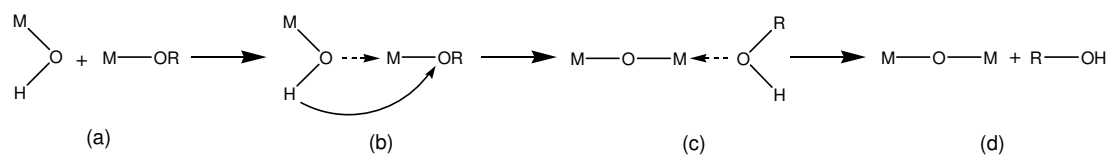
La primera etapa (a) es una adición nucleofílica de las moléculas de agua a la carga positiva del átomo metálico. Esto conduce al estado de transición (b) donde el número de coordinación del metal se ha incrementado en uno. La

segunda etapa consiste en la transferencia de un protón dando lugar al intermediario (c). El protón es transferido desde la molécula de agua hacia el oxígeno electronegativo del alcóxido metálico. La tercera etapa es la salida del átomo metálico. Esta etapa es altamente favorecida con el incremento de la carga parcial del metal. Las tres etapas involucran un mecanismo de sustitución nucleofílica, el cual es altamente favorecido cuando:

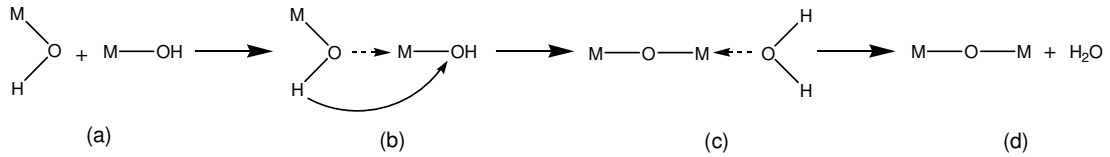
- El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del metal son fuertes: σ átomo (O) \ll 0 y σ átomo (M) \gg 0.
- La habilidad del protón para ser transferido al oxígeno del compuesto organometálico.

Tan pronto como los grupos hidroxilo son generados, entran a consideración dos mecanismos competitivos: alcoxolación y oxolación.

La alcoxolación es un mecanismo en el cual intervienen las moléculas M-OH y M-OR, formándose un oxígeno puente (M-O-M) a través de la eliminación de una molécula de alcohol. El mecanismo es básicamente el mismo que para la hidrólisis:



La oxolación sigue el mismo mecanismo anterior de la alcoxolación, pero intervienen dos moléculas de M-OH, generándose una molécula de agua.



Las tres reacciones (hidrólisis, alcoxolación y oxolación) son las responsables de la transformación del alcóxido en la red estructural del óxido metálico.

La estructura y morfología del óxido depende 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 (relación agua/alcóxido, catalizador, solvente, temperatura).

1.1.1 Ventajas del método sol-gel sobre los métodos tradicionales de preparación de catalizadores

Entre los procesos tradicionales de síntesis de catalizadores, se destaca el método de precipitación o coprecipitación. En este método una o más sales solubles contienen un metal de interés que es neutralizado a través de la

adición de una base, (usualmente amoníaco) para formar un precipitado o coprecipitado del correspondiente óxido metálico. Otra alternativa tradicional de síntesis es la impregnación en la cual un soporte (sílica, alúmina, magnesia, titania, zirconia, etc.) es puesto en contacto con una solución que contiene un metal de interés para ser depositado sobre el soporte, formándose una suspensión que posteriormente es calentada bajo agitación continua para evaporar el solvente y dispersar el metal sobre el soporte. El intercambio iónico consiste en intercambiar grupos hidroxilos o protones del soporte a través de especies catiónicas o aniónicas en solución. En este método es importante ajustar el pH para optimizar la interacción electrónica entre el soporte y el metal precursor.

En el proceso sol-gel, un precursor organometálico es hidrolizado para la formación de una solución homogénea. La hidrólisis, como se hizo referencia anteriormente, es llevada a cabo mediante la adición de agua al precursor organometálico controlando cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. El solvente puede ser eliminado por calentamiento en flujo de aire para formar un xerogel o en un autoclave bajo condiciones supercríticas para formar un aerogel [González R. D. y col. 1997].

El proceso sol-gel suministra una nueva alternativa para la preparación de catalizadores en comparación con los métodos tradicionales de síntesis, debido a que durante el proceso es posible controlar la pureza, la

microestructura, la homogeneidad y la porosidad del material. Además, permite la obtención de materiales con altas áreas superficiales en condiciones poco drásticas de temperatura y presión [González R. D. y col. 1997].

1.1.2 Naturaleza del átomo metálico

Metales como el Zr, Ti, Nb, Ta, Vo, W [Sánchez C. y col. 1988] son mucho más electropositivos que el silicio, lo que conlleva a que la hidrólisis de los correspondientes alcóxidos de dichos metales sea mucho más favorable en comparación con el alcóxido de sílice. El incremento de la carga parcial positiva en el precursor organometálico favorece a que el alcóxido metálico sea atacado nucleofílicamente por moléculas de agua. En la tabla 1 se muestra la carga parcial positiva de diferentes alcóxidos metálicos:

Tabla 1. Cargas parciales de algunos alcóxidos metálicos.

Alcóxido	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₅	Ta(OEt) ₅	Vo(OEt) ₅	W(OEt) ₆	Si(OEt) ₄
Símbolo(M)	+0,65	+0,63	+0,53	+0,49	+0,46	+0,43	+0,32

1.1.3 Naturaleza del ligante orgánico

La constante cinética para la hidrólisis de alcóxidos de silicio fue estudiada por varios autores [Aelion R. y col. 1950; Schmidt H. y col. 1984]. En estos trabajos se evidencia un decaimiento en la constante cinética de la hidrólisis

a medida que incrementa el tamaño del grupo alquilo. Otros autores obtuvieron ese mismo decaimiento en la constante cinética de la hidrólisis de alcóxidos de titanio [Bechtold M. F. y col. 1968]. El decaimiento de la constante cinética es atribuida a la disminución de la carga parcial positiva del metal. En la tabla 2 se reporta la disminución de la carga parcial positiva del titanio y el silicio por la influencia de diferentes sustituyentes alquilos.

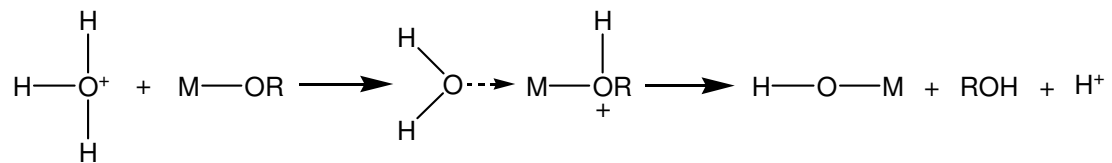
Tabla 2. Cargas parciales del titanio y silicio con diferentes sustituyentes.

R	Si(OR)₄	Ti(OR)₄
CH ₃	+0,36	+0,66
C ₂ H ₅	+0,32	+0,63
n-C ₄ H ₉	+0,30	+0,61
n-C ₆ H ₁₃	+0,29	+0,60
n-C ₉ H ₁₉	+0,28	+0,59

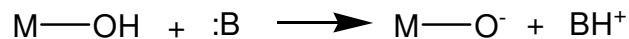
En otras investigaciones se ha estudiado que las principales características (tamaño de partícula, área superficial, morfología y fases cristalinas) de los óxidos metálicos obtenidos vía hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos, depende de la naturaleza química del grupo alquilo. Por ejemplo, la razón anatasa/rutilo en el TiO₂ puede ser variada mediante el cambio en el peso molecular del precursor organometálico. Este mismo fenómeno ha sido encontrado en la hidrólisis y condensación de alcóxidos de zirconio [Yoldas B. E. y col. 1986].

1.1.4 Rol del Catalizador

Una vía de control en la química del sol-gel es ajustar el pH del medio de reacción. Esto puede llevarse a cabo mediante el uso de ácidos como HCl, HNO₃, H₂SO₄ o bases como NH₃, NaOH, etc. Bajo condiciones ácidas el par de electrones disponible del oxígeno en el alcóxido metálico puede ser fácilmente protonado por iones H₃O⁺, favoreciendo de esta forma la etapa de hidrólisis:



Bajo condiciones básicas, el proceso sol-gel es activado por la formación de especies altamente nucleofílicas como:



La especie M-O⁻ aumentará más fuertemente la carga parcial positiva del átomo metálico, favoreciendo la etapa de condensación:



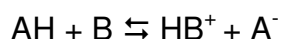
1.2 NATURALEZA DE LOS SITIOS ÁCIDOS EN CATALIZADORES SÓLIDOS

Los sólidos ácidos pueden ser definidos como sólidos que cambian el color de un indicador básico, o cómo una molécula básica es químicamente adsorbida en la superficie del sólido. Desde este punto de vista, la acidez de Brønsted, es definida como la habilidad del sólido para transferir un protón. En cuanto a la definición de Lewis, la superficie del sólido acepta un par de electrones. Cuando la superficie ácida reacciona con una base de Lewis, se forma un enlace de coordinación, diferenciándose claramente de las reacciones de oxidación-reducción, en donde ocurre una transferencia de electrones.

Existe un gran número de reacciones catalizadas por sitios ácidos entre las cuales se destacan la isomerización [Hino M. y col. 1979; Pérez-Pariente J. y col. 1991], alquilación de aromáticos [Hess A. y col. 1997], craking catalítico [Corma A. y col. 1990], esterificación [Yue-Xiu J. y col. 2004], transesterificación [Jitputti J. y col. 2006], oligomerización [Mantilla A. y col. 2005], acilación de Friedel-Crafts [Misono M. y col. 1993], entre otras. Se puede decir que los sólidos ácidos son los catalizadores más importantes usados en la actualidad, considerando el total de usos y el impacto económico que generan.

1.2.1 Caracterización fisicoquímica de la acidez

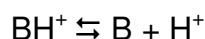
Un superácido es un ácido que exhibe una fuerza ácida superior a la del ácido sulfúrico al 100 %. La escala de pH usada para determinar la fuerza ácida en soluciones diluidas puede ser extrapolada a sistemas superácidos [Misono M. y col. 1993].



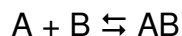
Cuando la base (B) reacciona con el ácido de Brønsted (AH) para formar el correspondiente ácido conjugado (HB⁺) y la base conjugada (A⁻), la fuerza ácida es expresada por la función de acidez de Hammett de la siguiente forma:

$$H_o = pK_a + \text{Log} \frac{[B]}{[HB^+]}$$

Donde pK_a representa -Log (K_a). K_a es la constante de equilibrio para la reacción:



En el caso de una interacción con sitios ácidos Lewis, la reacción se representa como sigue:



Y H_o es expresada como:

$$H_o = pK_a + \text{Log} \frac{[B]}{[AB]}$$

Donde [B] es la concentración de la base neutra que reacciona con el ácido de Lewis o aceptor de un par de electrones (A) [Corma A. y col. 1995].

1.2.1.1 Titulación con n-butilamina

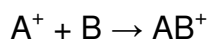
Considerando que la acidez de un sólido es manifestada por la conversión de una base neutra en su ácido conjugado, el método más simple para la determinación de la fuerza ácida involucra la colaboración de un indicador básico adsorbido en la superficie del sólido [Johnson O. 1955; Corma A. y col. 1995]. Esta fuerza ácida puede ser estimada por la observación del cambio de color experimentado por una serie apropiada de indicadores tipo Hammett (tabla 3) [Cui H. y col. 1995].

Tabla 3. Valores de pK_a de algunos indicadores tipo Hammett*.

Indicador	Color de la forma ácida	Color de la forma básica	pK_a
Bencenoazodifenilamina	Violeta	Amarillo	+1,5
Violeta cristal	Amarillo	Azul	+0,8
Dicinamalacetona	Rojo	Amarillo	-3,0
Benzalacetofenona	Amarillo	Incoloro	-5,6
Antraquinona	Amarillo	Incoloro	-8,2
2,4,6-trinitroanilina	Amarillo	Incoloro	-10,1

* Valores tomados de Yurdakoç M. y col. 1999.

En la titulación de un sólido ácido el indicador básico forma un compuesto coloreado con los sitios ácidos sobre la superficie:



Donde A^+ es el sitio ácido en la superficie del sólido, ya sea de Lewis o de Brönsted, B es el indicador básico y AB^+ es su ácido conjugado. Si el color observado es el de la forma ácida, entonces la función de Hammett (H_o) para el sólido es el mismo o menor valor del correspondiente pK_a del indicador. Por lo tanto, a menores valores de pK_a se considera una mayor fuerza ácida por parte del sólido [Corma A. y col. 1995]. Debido a que el pK_a del indicador es el factor determinante para el nivel de fuerza ácida de los sitios que son titulados, es necesario utilizar varios indicadores con diferentes fuerzas ácidas [Benesi H. A. y col. 1957]. La adición de una base titulante, la cual debe poseer una fuerza básica mayor que la del indicador, neutraliza la especie AB^+ , produciendo un cambio de color [Johnson O. 1955]. La cantidad de agente titulante necesaria para producir el cambio de color del indicador es proporcional a la acidez superficial del sólido, la cual se calcula en términos de milimoles de sitios ácidos por gramo de sólido y la fuerza ácida se expresa por la función de acidez de Hammett [Cui H. y col. 1995].

O. Johnson [1955] caracterizó la acidez de catalizadores ácidos por medio del método de titulación con n-butilamina utilizando indicadores de Hammett. Para esto, inicialmente realizó pruebas con algunos solventes como el CCl_4 , isooctano y benceno pues era necesario un ambiente libre de humedad para

dispersar el sólido a titular. Llegó a la conclusión, que el benceno es el más opcionado para esto, pues es fácil disponer de esta sustancia en forma anhidra. Para encontrar un agente titulante adecuado, realizó pruebas con algunas bases orgánicas con diferente fuerza básica. La trimetilamina ($k = 7,4 \times 10^{-5}$) dio resultados satisfactorios en las titulaciones, pero la solución titulante requería ser estandarizada frecuentemente debido a la volatilidad de la trimetilamina. La anilina ($k = 4,6 \times 10^{-10}$) y la quinolina ($k = 1 \times 10^{-9}$) dan productos oscuros sobre algunos catalizadores lo cual interfiere con la observación del cambio de color. La bencilamina ($k = 2 \times 10^{-5}$) y n-butilamina ($k = 4 \times 10^{-4}$), incoloras en solución, dieron resultados completamente satisfactorios [Johnson O. 1955; Cui H. y col. 1995].

Es importante resaltar que este método determina la suma de ambos sitios ácidos Lewis y Brönsted, y únicamente los arilcarbaniones son usados como indicadores de sitios Brönsted [Hirschler A. E. 1963].

1.2.1.2 Adsorción y desorción de moléculas de prueba

La adsorción de aminas volátiles como el amoniaco, piridina, n-butilamina, quinolina, etc., pueden ser usadas para determinar el número de sitios ácidos, ya sea de Lewis o de Brönsted, de un sólido. De esta manera, una base es adsorbida sobre el sólido y removida por calentamiento programado. La fuerza ácida puede ser encontrada por medidas calorimétricas, mediante

la relación existente entre la temperatura del pico máximo (T_m) y la energía de activación de la base adsorbida (E_d) como se expresa en la ecuación.

$$2 \text{Log } T_m - \text{Log } \beta = \frac{E_d}{2,303 RT_m} + \text{Log } \frac{E_d A_m}{RK_0}$$

Donde (β) es la razón de calentamiento, A_m es la cantidad de base adsorbida en la saturación, K_0 un factor exponencial en la desorción y R la constante de los gases.

La desorción a temperatura programada de amoníaco ha sido usada ampliamente como medida de la acidez de sólidos ácidos [Karge H. G. y col. 1983]. Sin embargo, se ha considerado que este procedimiento es engañoso si el amoníaco disocia en NH_2^- y H^+ , especies que son adsorbidas por sitios ácidos y básicos, dependiendo del tipo de sólido y de las condiciones de adsorción. Las aminas han sido recomendadas como las moléculas más apropiadas para medidas por desorción a temperatura programada. Se ha estimado que la elección de la molécula de prueba es crítica a la hora de estimar la naturaleza ácida de un sólido. Por ejemplo, la tert-butilamina ha sido usada para medida de acidez en sólidos, pero se descompone en olefinas bajo sitios ácidos fuertes y a altas temperaturas de desorción. Sin embargo en sólidos con acidez media, las alquilaminas pueden ser muy útiles como moléculas de pruebas [Tapp N. J. y col. 1988].

1.2.1.3 FT-IR – Adsorción de piridina

Con este método se puede determinar el tipo y la cantidad relativa de sitios ácidos presentes en la superficie de sólidos [Mantilla A. y col. 2005]. El principio de esta técnica consiste en que una molécula básica como la piridina se puede coordinar a un centro ácido, ya sea de Lewis o de Brønsted, utilizando el par de electrones disponibles presentes en el nitrógeno [Gómez R. y col. 2003]. Esta coordinación produce un desplazamiento de los picos característicos de vibración del anillo piridinico en la región del infrarrojo [Ortiz-Islas E. y col. 228 (2005)].

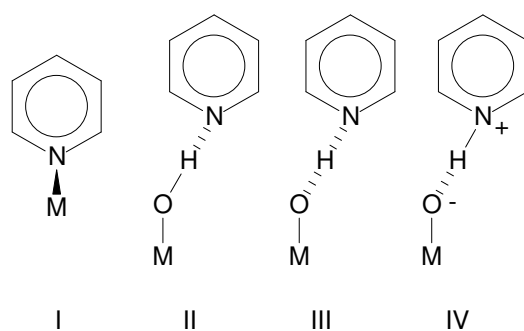


Figura 1. Esquema representativo de las interacciones entre la piridina y los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted.

Las moléculas básicas como la piridina pueden ser adsorbidas sobre la superficie del sólido ácido de diferentes maneras (figura 1). La especie I de la figura 1 representa la interacción de la piridina con un centro ácido de Lewis y las especies II a IV son productos de la interacción piridina-sitios Brønsted [Ortiz-Islas E. y col. 252 (2005)]. La tabla 4 presenta los picos característicos

en la región del IR de la piridina adsorbida sobre la superficie de los sólidos ácidos.

Tabla 4. Bandas de la región de IR de la piridina adsorbida sobre los sólidos ácidos*.

Puente de hidrógeno (Especies II y III)	Enlace coordinado (Especie I)	Ión piridinium (Especie IV)
1400 - 1477	1447 – 1460	
1485 - 1490	1488 - 1503	1485 – 1500
		1540
1580 - 1600	~1580	
	1600 - 1633	
		~1640

* Valores tomados de Corma A. y col.

1.2.1.4 Descomposición del 2-propanol

La descomposición del 2-propanol es frecuentemente el test catalítico más utilizado para determinar propiedades ácido-base de catalizadores. Se ha reportado que la descomposición del 2-propanol ocurre por dos reacciones paralelas: deshidratación llevada a cabo en sitios ácidos dando una olefina y un éter, en particular propeno e isopropil éter; deshidrogenación a acetona que ocurre en sitios básicos o en pares concertados ácido-base. Sin embargo, el rol de los sitios ácidos o básicos para la formación de estos tres compuestos no está bien establecido. Recientemente se ha encontrado que

las reacciones de deshidrogenación y deshidratación no están solamente determinadas por las propiedades ácidas o básicas, sino también por las condiciones de reacción empleadas como la temperatura, presión parcial de 2-propanol, naturaleza del gas de arrastre, entre otras [Lauron-P. H. y col. 1991].

La descomposición del isopropanol se ha llevado a cabo en varios óxidos metálicos con diferentes propiedades ácido-bases, entre estos el MgO, CaO y SrO los cuales son conocidos como óxidos básicos y en ZrO₂, Al₂O₃ y TiO₂ donde se encontraron propiedades ácidas [López T. y col. 2000]. Los resultados muestran que la selectividad en esta reacción depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y/o básicos, en particular, la formación de propeno y di-isopropil éter depende del tipo de acidez presente en el catalizador [Parida K. y col. 1999]. Como consecuencia de ello, recientemente se han hecho grandes esfuerzos con el fin de diseñar catalizadores con acidez controlada [Ortíz-Islas E. y col. 228 (2005)].

1.3 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Los ésteres alquílicos son producidos generalmente por esterificación de ácidos grasos con alcohol [Chongkhong S. y col 2007] o mediante la reacción directa con aceite vegetal, conocida como la reacción de transesterificación, que parte de un triglicérido y un alcohol para producir monoglicéridos,

diglicéridos y, finalmente, un éster diferente [Crabbe E. y col. 2001]. Mediante estas reacciones, podemos modificar químicamente aceites vegetales y ácidos grasos libres a productos de mayor valor agregado, lo cual significa la obtención de productos oleoquímicos básicos, entre estos, el técnicamente conocido como biodiesel, que es una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos [Ramadhas A. y col. 2005]. La reacción de esterificación consiste en una serie de semirreacciones donde, generalmente, se utiliza el alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos [Zhang Y. y col. 2003]. En principio, el sitio ácido del catalizador se une al oxígeno del grupo carbonilo, produciendo un carbocatión que posteriormente es atacado nucleofílicamente por el alcohol, liberando agua y produciendo un alquil éster de ácido graso (ver figura 2) [Meher L. C. y col. 2006].

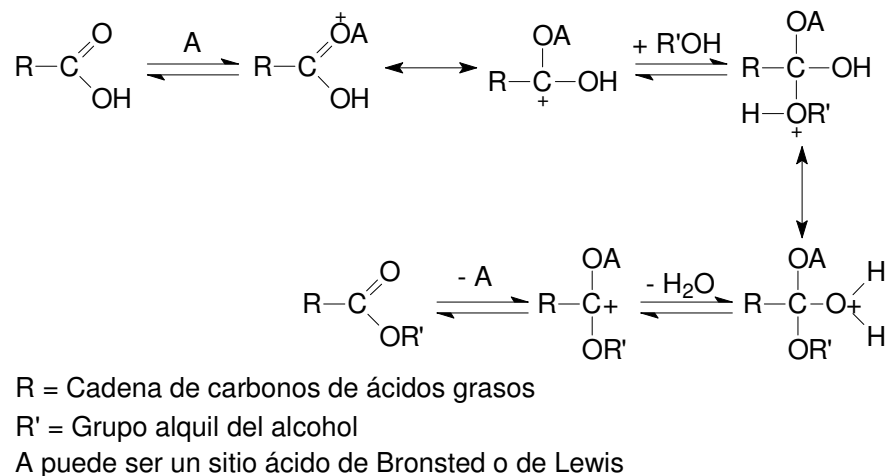


Figura 2. Mecanismo general para la producción de alquil ésteres de ácidos grasos utilizando catalizadores ácidos.

1.3.1 Uso de cosolventes

En el proceso de metanólisis del aceite de soya a 40° C con metóxido de sodio como catalizador y una relación molar aceite:metanol de 1:6, la reacción ocurre en la fase alcohólica, pero lentamente debido a la baja solubilidad del aceite en el metanol. Se han utilizado cosolventes como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano y dietil éter que interactúan con los reactivos en una sola fase, acelerando la formación de productos. En estudios iniciales utilizando tetrahidrofurano en razón de volumen con respecto al metanol de 1,6 a 20° C, utilizando como catalizadores hidróxido de sodio al 1% y metóxido de sodio al 0,5 %, se obtuvieron porcentajes de metil ésteres alrededor de 90 y 70 % respectivamente, transcurridos 10 minutos de reacción [Boocock D. G. y col. 1996].

1.3.2 Reacción a condiciones no convencionales

Existe una investigación dirigida hacia la implementación de condiciones experimentales no convencionales, tales como el uso de metanol supercrítico sin la utilización de catalizador. Este tipo de condiciones da muy buenos resultados para la metanólisis del aceite de palma, con porcentajes de conversión a metil ésteres alrededor del 98,9 %, pero utilizando una relación molar aceite:metanol de 1:42 a 350° C y bajo una presión de 43 Mpa [Kusdiana D. y col. 2004].

1.3.3 Catalizadores Sólidos

La facilidad en el manejo de los catalizadores sólidos atrae el interés de múltiples investigaciones. En el caso de los óxidos de metales sulfatados ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$, $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{-2}$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$) se puede notar sus usos catalíticos en reacciones de isomerización [Hino M. y col. 1979], acilación de aromáticos [Tanabe K. y col. 1984], alquilación [Hess A. y col. 1997], acilación de Friedel-Crafts [Hua W. y col. 2000], esterificación [Lim J. y col. 2000] y oxidación fotocatalítica [Gómez R. y col. 2003].

Se ha publicado un estudio encaminado hacia la esterificación de ácidos grasos con un catalizador sólido superácido procedente de la D-glucosa. Este catalizador fue preparado por medio de la sulfonación incompleta de la D-glucosa carbonizada, obteniéndose un sólido amorfo con alta densidad de grupos SO_3 . Su evaluación se realizó en la esterificación con etanol de ácido oleico, a una temperatura de 80°C y utilizando una relación molar ácido oleico:etanol de 1:10 bajo atmósfera de argón. Se obtuvo un 26,4 % de conversión de ácido oleico a etil oleato transcurrida 1 hora de reacción [Takagaki A. y col. 2006].

Los óxidos de metales han sido empleados recientemente como catalizadores ácidos heterogéneos en la reacción de transesterificación, particularmente el óxido de zinc [Yang Z. y col. 2007]. Este óxido fue

evaluado como catalizador en la producción de ésteres metílicos a partir del aceite crudo de palma. La mayor conversión obtenida fue de 38,75 %, utilizando temperaturas en el rango de 129 a 140° C, 2 % en peso de catalizador respecto al peso del aceite crudo, una relación molar aceite:metanol de 1:30 durante 2 horas de reacción [Riveros L. y col. 2006].

1.3.4 Catalizadores Ácidos

El catalizador ácido más utilizado en la esterificación de ácidos grasos y transesterificación de aceites es el ácido sulfúrico concentrado [H₂SO₄] [Meher L. C. y col. 2006]. Takagaki A. y col. [2006] realizaron la esterificación de ácido oleico utilizando 7,1 % en peso de ácido sulfúrico (pureza > 96 %) como catalizador respecto al peso del ácido oleico. La tabla 5 presenta el valor de pK_a de algunos indicadores y su respectivo porcentaje equivalente de ácido sulfúrico.

Tabla 5. Valores de pK_a de algunos indicadores tipo Hammett y su respectivo porcentaje equivalente de ácido sulfúrico*.

Indicador	pK _a	% [H ₂ SO ₄]
Bencenoazodifenilamina	+1,5	0,02
Violeta cristal	+0,8	0,1
Dicinamalacetona	-3,0	48
Benzalacetofenona	-5,6	71
Antraquinona	-8,2	90
2,4,6-trinitroanilina	-10,10	98

* Valores tomados de Yurdakoç M. y col.

De acuerdo a los valores mostrados en la tabla 5, el ácido sulfúrico concentrado (> 96 %) posee una fuerza ácida con un valor de H_0 alrededor de -10,10 [Benesi H. A. 1956]. Un sólido ácido debe tener una fuerza ácida del mismo orden que este valor, es decir, un valor de $H_0 \approx -10,10$, para ser utilizado como catalizador en la reacción de esterificación de ácidos grasos [Mohamad I. y col. 2002]. La titania sulfatada [TiO_2/SO_4^{2-}] es un sólido apropiado para realizar este tipo de reacciones, pues según la literatura posee un valor de $H_0 \leq -14,5$ [Misono M. y col. 1993]. Esto debido a la presencia de especies sulfato con enlace covalente S=O sobre la superficie de los óxidos metálicos que es necesaria para obtener superacidez. Ortiz-Islas y col. [228 (2005)] sugieren que los centros superácidos Lewis están asociados al metal catiónico (figura 3). La fuerza ácida es fuertemente intensificada por el efecto inductivo proporcionado por el enlace covalente S=O.

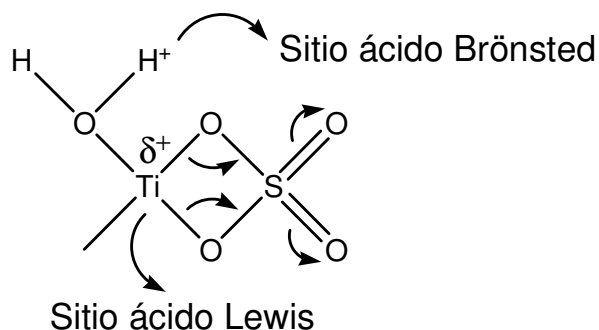


Figura 3. Representación esquemática de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en la titania sulfatada.

2. EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Se sintetizaron cuatro titanias: titania de referencia [TiO₂-HNO₃], titania sulfatada por impregnación [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄], titania “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄] y titania “in situ” con sulfato de amonio [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄-IS]. Con el fin de estudiar la variación de la fuerza ácida respecto a la cantidad y método de adición de iones sulfato al sistema, se utilizó ácido sulfúrico [H₂SO₄] y sulfato de amonio [(NH₄)₂SO₄] como precursores de iones sulfato. El sulfato de amonio se adicionó por dos métodos diferentes: “in situ” e impregnación.

2.1.1 Titania de referencia [TiO₂-HNO₃]

En un balón de fondo redondo se adicionó una mezcla de agua destilada y tert-butanol, se ajustó el pH de la solución a 3 con 0,1 mL de ácido nítrico concentrado. El sistema se agitó vigorosamente durante 60 minutos a 25° C. Transcurrido el tiempo de homogeneización, se adicionó gota a gota y con agitación constante una solución de tetra n-butóxido de titanio en tert-butanol. Finalizada la adición, el sistema se llevó a reflujo con agitación constante y se dejó añejar por un tiempo de 48 horas. Formado el gel, se eliminaron los solventes en un rotaevaporador al vacío y posteriormente el

sólido se secó durante 24 horas. El sólido obtenido se separó en dos; una parte fue calcinada a 400° C en flujo de aire durante 4 horas (Anexo A) y la otra parte fue utilizada para preparar la titania sulfatada por impregnación.

2.1.2 Titania sulfatada por impregnación [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄]

La impregnación se realizó sumergiendo 1 gramo de titania de referencia seca y sin calcinar en 5 mL de solución acuosa de sulfato de amonio 1 N y agitando vigorosamente a 500 rpm durante 4 horas a 25° C. Finalizada la impregnación, se eliminó el exceso de agua en un rotaevaporador y el sólido fue calcinado a 400° C en flujo de aire durante 4 horas (Anexo A).

2.1.3 Titania sulfatada “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄]

Se siguió el mismo procedimiento realizado para la titania de referencia, pero se reemplazó el ácido nítrico por 0,05 mL de ácido sulfúrico concentrado (98 %) para ajustar el pH a 3 e introducir los iones sulfato al sistema.

2.1.4 Titania sulfatada “in situ” con sulfato de amonio [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄-IS]

En un balón de fondo redondo se adicionó una mezcla de agua destilada y tert-butanol, se ajustó el pH de la solución a 3 con 0,1 mL de ácido nítrico

concentrado. Para introducir los iones sulfato al sistema, se adicionaron al balón 5 mL de solución acuosa de sulfato de amonio 1 N. El sistema se agitó vigorosamente durante 60 minutos a 25° C. Transcurrido el tiempo de homogeneización, se adicionó gota a gota y con agitación constante una solución de tetra n-butóxido de titanio en tert-butanol. Finalizada la adición, el sistema se llevó a reflujo con agitación constante y se dejó añejar por un tiempo de 48 horas. Formado el gel, se eliminaron los solventes en un rotaevaporador al vacío y posteriormente el sólido se secó durante 24 horas. El sólido obtenido fue calcinado a 400° C en flujo de aire durante 4 horas (Anexo A).

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.2.1 Difracción de rayos X

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38 μm (400 mesh). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de zero background. La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU, modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 kV, corriente 20 mA, rendijas DS 1.0°, RS 0.3 mm, SS 1.0°, muestreo 0.02° de 2θ , rango de medición 2-70° de 2θ , radiación $\text{CuK}\alpha_1$, monocromador de grafito.

2.2.2 Espectroscopia de infrarrojo FT-IR

Para determinar la presencia de iones sulfato en las titanias preparadas, se tomaron los espectros de adsorción en el infrarrojo (FT-IR) utilizando un equipo marca Bruker modelo Tensor 27.

2.2.3 Área superficial específica BET

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de nitrógeno de todas las titanias calcinadas a 400 ° C en un equipo Nova 1200 marca Quantachrome. El área superficial fue calculada utilizando la ecuación de BET y las medidas de tamaño del diámetro de poro fueron calculadas utilizando el método BJH.

2.2.4 Propiedades ácidas

La acidez superficial y fuerza ácida de los catalizadores fue determinada por el método de titulación con n-butilamina utilizando los indicadores mostrados en la tabla 6:

Tabla 6. Indicadores tipo Hammett utilizados en las titulaciones.

Indicador	H_o	Color ácido	Color básico
Azul de bromotimol	≤ +7,2	Amarillo	Azul
Rojo de metilo	≤ +4,8	Rojo	Amarillo

Verde de bromo cresol	$\leq +3,8$	Amarillo	Azul
Azul de timol	$\leq +1,2$	Rojo	Amarillo
Violeta cristal	$\leq +0,8$	Amarillo	Azul

Para esto, se dispersaron 0,05 g de catalizador en 5 mL de benceno, agitando vigorosamente durante 1 hora. A la dispersión resultante se le agregaron dos gotas de solución de indicador en benceno. Se tituló con una solución de n-butilamina 0,01 N en benceno. La acidez superficial fue calculada en términos de milimoles de sitios ácidos por gramo de catalizador y la fuerza ácida fue expresada en términos de la función de acidez de Hammett (H_0) [Johnson O. 1955].

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE ÁCIDOS GRASOS

La caracterización de los ácidos grasos presentes en el ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba, se realizó mediante cromatografía de gases. Se utilizó como referencia un patrón cromatográfico de metil ésteres de ácidos grasos (Anexo B). Este patrón fue tomado de acuerdo a los parámetros cromatográficos presentados en el Anexo C.

Se realizó una esterificación con metanol de la siguiente manera: Se colocaron bajo reflujo a una temperatura de 72° C y agitación constante de 250 rpm, 5,5 mL de la mezcla de ácidos grasos, 10 mL de n-hexano, 0,4 mL

de H_2SO_4 concentrado (98 %) y 20 mL de metanol por un tiempo total de 2 horas. La mezcla resultante se lavó dos veces con una solución de NaCl y otra de NaHCO_3 con el fin de extraer el ácido sulfúrico y posterior neutralización de los ácidos grasos libres que no reaccionaron. Se obtuvo una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos la cual fue analizada por cromatografía de gases, utilizando como referencia el patrón cromatográfico de metil ésteres (Anexo B).

Se realizó una esterificación del ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba como se describió en el procedimiento anterior, pero utilizando etanol como alcohol precursor.

2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las condiciones de reacción utilizadas en la evaluación catalítica de las titanias sintetizadas, se seleccionaron a partir del análisis de los siguientes trabajos:

En un estudio publicado por Takagaki A. y col. [2006], realizaron la esterificación de ácido oleico con etanol a una temperatura de 80°C y utilizando una relación molar ácido oleico:etanol de 1:10 y cerca de un 7,1 % de catalizador. Riveros L. y col. [2006] efectuaron una transesterificación del aceite de palma con metanol utilizando óxido de zinc como catalizador. Los

autores utilizaron temperaturas en el rango de 129-140 °C, 2 % en peso de catalizador respecto al peso del aceite crudo y una relación molar aceite:metanol de 1:30 durante 2 horas de reacción. Juan J. C. y col. [2007] llevaron a cabo una reacción de esterificación a reflujo utilizando 28,2 g de ácido oleico (0,10 mol), 8,9 g de n-butanol (0,12 mol) y 1,41 g de sulfato de zirconio soportado sobre sílica como catalizador. La razón molar ácido oleico:n-butanol es de 1:1,2 y la cantidad de catalizador corresponde al 5 % en peso respecto al peso del ácido oleico. La temperatura de reacción fue de 110-120° C.

Las reacciones preliminares se realizaron de la siguiente manera:

La reacción se llevó a cabo bajo reflujo a una temperatura de 80° C y agitación constante de 250 rpm. Se utilizaron 2,5 g de la mezcla de ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba y relaciones molares de ácidos grasos:etanol de 1:5 y 1:10 (2,65 y 5,3 mL de etanol respectivamente). El catalizador utilizado fue la titania sulfatada "in situ" $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-\text{H}_2\text{SO}_4]$. Se utilizó el 2 y el 4 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla de ácidos grasos. La reacción se dejó transcurrir durante 24 horas.

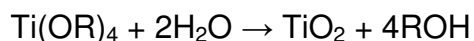
Se seleccionaron las condiciones de reacción que proporcionaron el mayor porcentaje de conversión, para evaluar la actividad catalítica de cada una de las titanias sintetizadas y de la titania Degussa P25. El montaje para esta

evaluación se realizó de la misma manera que en las reacciones preliminares. Se tomaron muestras de los productos de reacción cada 30 minutos durante 3 horas. Estas muestras fueron analizadas utilizando cromatografía de gases (Anexo C).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

A continuación se muestra la reacción general del método de síntesis sol-gel:



Según la estequiometría de la reacción general para el método de síntesis sol-gel, por cada mol de tetra n-butóxido de titanio se debe obtener 1 mol de titania (relación molar 1:1). Por lo tanto, por cada gramo del precursor tetra n-butóxido de titanio se deben obtener 0,23 gramos de titania.

Tabla 7. Cantidad y tipo de precursor de iones sulfato utilizados en las síntesis.

Titania	Precursor de iones sulfato	Relación molar agua/alcóxido	Moles de iones sulfato adicionados por mol de precursor
Referencia TiO ₂ -HNO ₃	---	8	---
“In situ” con ácido sulfúrico TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	8	0,041
“In situ” con sulfato de amonio TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄ -IS	(NH ₄) ₂ SO ₄	27	0,17
Impregnada TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	8	0,17

Para la titania “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄], se utilizó una cantidad de iones sulfato muy inferior a la utilizada para la titania impregnada

[TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄] e “in situ” con sulfato de amonio [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄-IS]. En este último sólido, se utilizó una mayor cantidad de relación molar agua/alcóxido, debido a que los iones sulfato se adicionaron “in situ” en solución acuosa en el proceso de hidrólisis y esta agua adicionada de más participó en dicho proceso modificando las propiedades finales del sólido.

Se sintetizaron 2,23 g de la titania de referencia [TiO₂-HNO₃] a partir de 10 g del precursor tetra n-butóxido de titanio. Se obtuvo un sólido de color blanco con rendimiento del 97,0 %.

Se obtuvieron 0,91 g de titania sulfatada por impregnación [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄] a partir de 1,0 g de la titania de referencia seca y sin calcinar. La cantidad de sulfato de amonio utilizado para la impregnación fue de 0,33 g.

Se obtuvo 1,11 g de titania sulfatada “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄], a partir de 5 g de tetra n-butóxido de titanio utilizado como precursor. Este sólido presentó una coloración blanca y la cantidad de ácido sulfúrico utilizado para la sulfatación fue de 0,0592 g.

Se prepararon 2,1 g de titania sulfatada “in situ” con sulfato de amonio [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄-IS], a partir de 10 g de tetra n-butóxido de titanio

utilizado como precursor. Este sólido presentó una coloración blanca y la cantidad de sulfato de amonio utilizado para la sulfatación fue de 0,66 g.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.2.1 Difracción de Rayos X

La figura 4 muestra el espectro de DRX de la titania impregnada $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$.

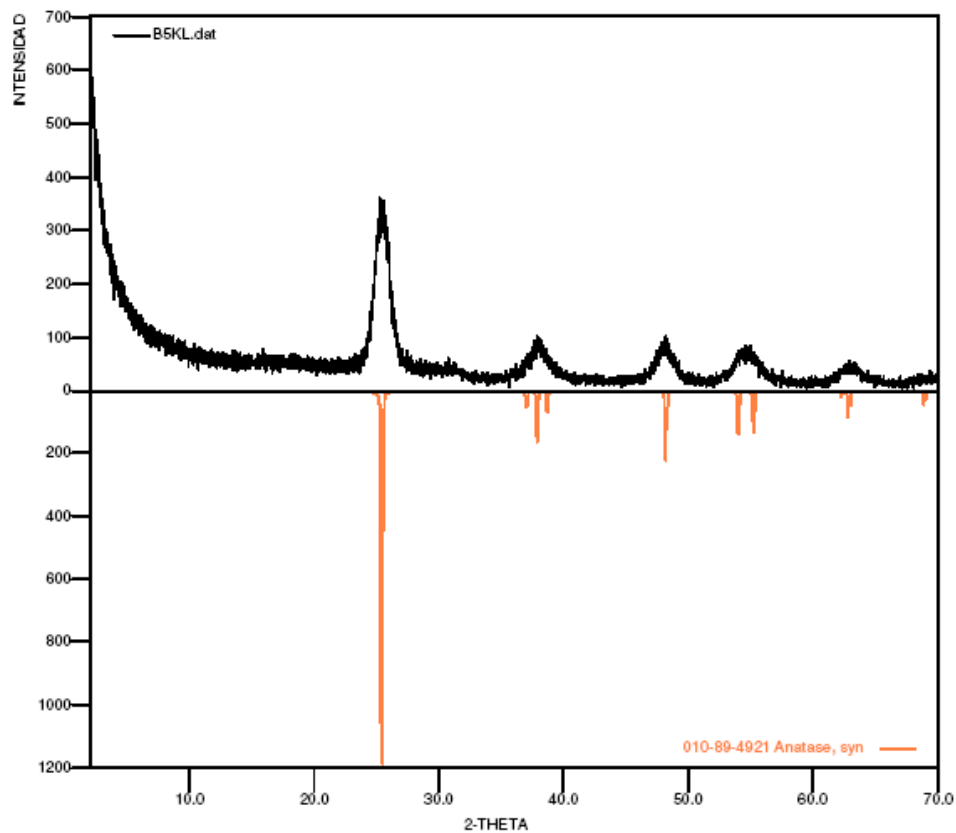


Figura 4. Espectro de DRX de la titania sulfatada por impregnación $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$.

Todas las titanias preparadas presentan el mismo perfil de difracción, con picos anchos y de baja intensidad (Anexo D). Esto es debido a que los sólidos tienen una baja cristalinidad. El análisis cualitativo de las fases presentes en los sólidos se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles reportados en la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD). Los picos anchos que aparecen a valores aproximados de $2\theta \approx 26, 38, 48, 55$ y 66 corresponden a la fase cristalina anatasa, la cual es característica de los óxidos de titanio [Ortíz-Islas E. y col. 228 (2005); Porkodi K. y col. 2007]. La fase sulfato no está presente, lo cual indica que los iones sulfato están altamente dispersos en la superficie.

3.2.2 Espectroscopia FT-IR

La figura 5 muestra los espectros de FT-IR de todas las titanias sintetizadas.

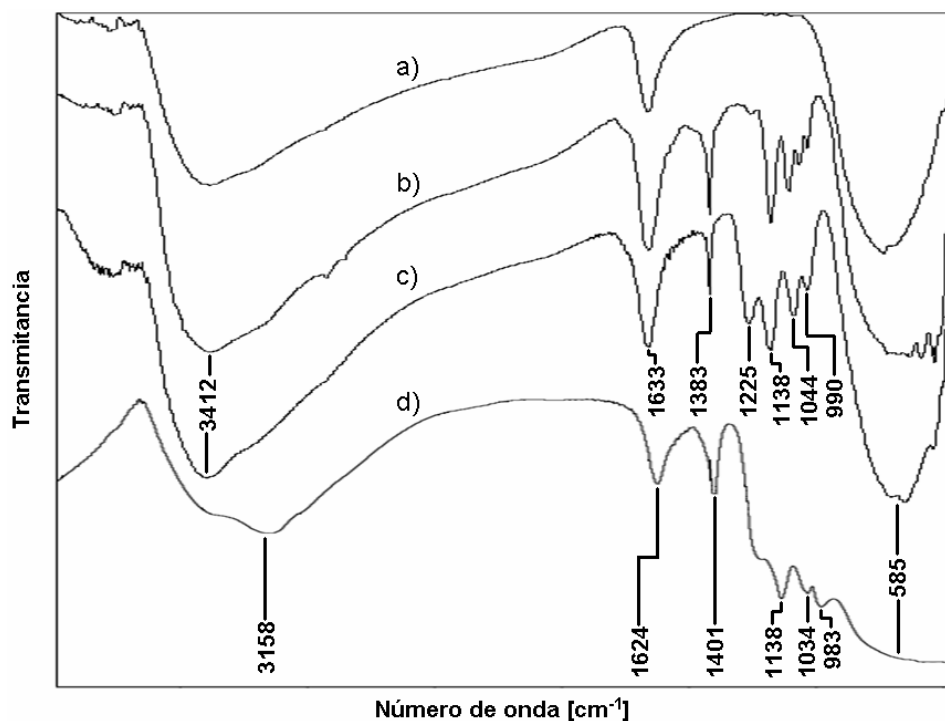


Figura 5. Espectro de FT-IR de las titanias sintetizadas y calcinadas a 400^o C: a) titania de referencia [TiO₂-HNO₃], b) titania “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄], c) titania impregnada [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄], d) titania “in situ” con sulfato de amonio [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄-IS].

Las cuatro bandas que aparecen en la región comprendida entre 1230 y 980 cm⁻¹, son atribuidas a los modos vibracionales del ión sulfato bidentado [Guzmán-Castillo M. L. y col. 2003]. Las bandas alrededor de 1044 y 990 cm⁻¹ son asignadas respectivamente al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace S-O [Nakamoto K. 1986; Noda L. y col. 2005]. Alrededor de 1225 y 1138 cm⁻¹ aparecen dos bandas debidas respectivamente al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace S=O [Noda L. y col. 2005]. La banda intensa ubicada en 1383 cm⁻¹ puede ser relacionada al estiramiento del enlace S=O del SO₃ [Guzmán-Castillo M. L. y col. 2003; Jung S. M. y col.

2000]. Esta banda sufre un desplazamiento hacia 1401 cm^{-1} en la titania “in situ” con sulfato de amonio $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}]$. Las bandas en 1633 y 3404 cm^{-1} aproximadamente, están asociadas respectivamente a la flexión y estiramiento del grupo OH de las moléculas de agua sobre la superficie del sólido y los OH terminales característicos de los óxidos metálicos; la banda ancha alrededor de 585 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace Ti-O [Noda L. y col. 2005; Samantaray S. K. y col. 2000].

3.2.3 Área superficial específica BET

El área superficial, volumen de poro y el diámetro de poro son reportados en la tabla 8. El área superficial de la titania comercial Degussa P25 reportada en la literatura es menor comparada con la titania de referencia $[\text{TiO}_2\text{-HNO}_3]$ obtenida en este trabajo mediante el método sol-gel. Esta diferencia de área superficial es atribuida al método de preparación, en el cual mediante la técnica sol-gel es posible controlar el proceso de hidrólisis y condensación, permitiendo el diseño de propiedades texturales en los catalizadores [Noda L. y col. 2005; Flores-Moreno J. L. y col. 2001].

Tabla 8. Área superficial específica y medidas del tamaño de poro de las titanias preparadas y calcinadas a 400 °C.

Titania	Área Superficial (m²/g)	Volumen de Poro (cm³/g)	Diámetro de Poro (Å)
Comercial Degussa P25*	49**	---	---
Referencia TiO ₂ -HNO ₃	181	0,237	52
“In situ” con ácido sulfúrico TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄	196	0,278	57
“In situ” con sulfato de amonio TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄ -IS	48	0,0446	18
Impregnada TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄	178	0,188	42

* Titania utilizada como referencia.

** Valor tomado de H. Cui y col.

Las titanias sintetizadas de referencia, “in situ” con ácido sulfúrico e impregnada son de tipo mesoporosas, pues sus diámetros de poro son mayores a 20 amstrong; la titania “in situ” con sulfato de amonio es de tipo microporosa (< a 20 amstrong) [Leofanti G. y col. 1998] y presentó las propiedades texturales más bajas de todas las titanias sintetizadas, lo cual puede ser atribuido a la alta relación molar agua/alcóxido utilizada en la síntesis sol-gel [Gonzalez R. D. y col. 1997; Flores-Moreno J. L. y col. 2001]. Se puede observar en la tabla que a medida que aumenta el área superficial, el volumen y diámetro de poro también aumentan.

Un estudio realizado por Ortiz-Islas y col. [2005] muestra la obtención de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ mediante la síntesis sol-gel. El TiO_2 preparado fue sulfatado por impregnación con una solución de sulfato de amonio, obteniéndose de esta forma una titania sulfatada con un área superficial de $73 \text{ m}^2/\text{g}$. En el presente trabajo de grado se llevó a cabo un procedimiento de síntesis sol-gel, en el cual se obtuvo una titania que fue sometida a una sulfatación de la misma manera que los autores nombrados anteriormente, obteniéndose un área superficial de $178 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto demuestra la versatilidad del método, mediante el cual, controlando las variables de la síntesis, es posible obtener diversas propiedades texturales.

3.2.4 Acidez superficial y fuerza ácida

La tabla 9 muestra la distribución de fuerza ácida de las titanias preparadas y del TiO_2 Degussa P25, realizada utilizando indicadores de Hammett. Los signos (+) significan que el sólido presenta una fuerza ácida mayor que la del indicador y los negativos (-) que su fuerza ácida es menor que la del indicador.

Tabla 9. Distribución de fuerza ácida de las titanias sintetizadas utilizando indicadores de Hammett.

Titania	Valor de H ₀				
	≤ +7,2	≤ +4,8	≤ +3,8	≤ +1,2	≤ +0,8
Comercial					
Degussa P25*	+	+	-	-	-
Referencia					
TiO ₂ -HNO ₃	+	+	-	-	-
“In situ” con ácido sulfúrico					
TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄	+	+	+	+	-
“In situ” con sulfato de amonio					
TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄ -IS	+	+	+	+	+
Impregnada					
TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -(NH ₄) ₂ SO ₄	+	+	+	+	+

* Titania utilizada como referencia.

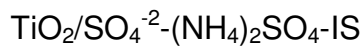
Según los resultados mostrados en la tabla 9 para la distribución de fuerza ácida de las titanias preparadas, todas presentan un valor de H₀ menor a +4,8, que es el valor del H₀ para el rojo de metilo. La titania Degussa P25 y de referencia [TiO₂-HNO₃] tienen un valor de Hammett entre +4,8 > H₀ > +3,8. La titania “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄] presentó una fuerza ácida mayor que la del azul de timol, cuyo valor de Hammett es +1,2, pero menor que la del violeta cristal, cuyo valor de Hammett es +0,8; por lo tanto, su fuerza ácida está comprendida entre +1,2 y +0,8. Las titanias impregnada [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄] y sulfatada “in situ” con sulfato de amonio [TiO₂/SO₄⁻²-(NH₄)₂SO₄-IS] mostraron la mayor distribución de fuerza ácida con un valor

de Hammett inferior a +0,8, debido a la mayor cantidad de iones sulfato adicionados al sistema con respecto a los presentes en la titania “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄]. Sin embargo, esto no significa que los dos sólidos posean la misma fuerza ácida, pues para determinar esto, es necesario utilizar indicadores con valores de Hammett inferiores a +0,8 y encontrar el valor donde el sólido posea una fuerza ácida inferior a la del indicador para poder proporcionar un rango de fuerza ácida, como es el caso de la titania “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄⁻²-H₂SO₄] antes mencionado.

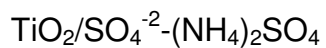
La tabla 10 muestra la acidez superficial de las titanias preparadas y del TiO₂ Degussa P25, calculada utilizando azul de bromotimol (H₀ ≤ +7,2) y rojo de metilo (H₀ ≤ +4,8) como indicadores de Hammett.

Tabla 10. Acidez superficial de las titanias sintetizadas [mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador].

Titania	Rojo de Metilo H₀ = +4,8	Azul de Bromotimol H₀ = +7,2
Comercial Degussa P25	0,0296	0,255
Referencia TiO ₂ -HNO ₃	0,0556	0,408
“In situ” con ácido sulfúrico TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄	0,292	1,02
“In situ” con sulfato de amonio	0,751	2,82



Impregnada



0,881

2,98

Los resultados presentados en la tabla 10 muestran un incremento en la acidez superficial en las titanias sintetizadas a medida que aumenta la cantidad de iones sulfatos adicionados al sistema.

Morterra y col. [1980; 1988] estudiaron las características ácidas de la titania preparada por el método de calentamiento a altas temperaturas de cloruro de titanio (TiCl_4). Este procedimiento ha sido empleado para preparar la titania comercial Degussa P25. El autor determinó, utilizando FT-IR-adsorción de piridina, la presencia de sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, estudios han demostrado que la acidez de Brönsted también es importante para la actividad catalítica de los óxidos de metales sulfatados, en la reacción de esterificación de ácidos grasos [Juan J. C. y col. 2007]. La formación de sitios ácidos en este tipo de sólidos es favorecida por la presencia del enlace $\text{S}=\text{O}$ en la superficie [Dalai A. y col. 1998].

En este estudio se estableció que la titania comercial Degussa P25, de referencia [$\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$] e “in situ” con ácido sulfúrico [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}\text{-H}_2\text{SO}_4$] presentan sitios medianamente ácidos (valores de H_0 comprendidos entre +4,8 y +0,8).

En estudios recientes, se ha demostrado la presencia de sitios ácidos Lewis y Brönsted en la titania sulfatada por impregnación $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, generados por la introducción del ión sulfato en la superficie. La identificación de estos sitios ácidos se ha llevado a cabo mediante el uso de técnicas como la adsorción de piridina [Mantilla A. y col. 2005; Gómez R. y col. 2003; Ortíz-Islas E. y col. 228 (2005)], la prueba de descomposición del 2-propanol [Ortíz-Islas E. y col. 228 (2005)] y la adsorción-desorción mediante temperatura programada de moléculas básicas [Tapp N. J. y col. 1988].

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE ÁCIDOS GRASOS

A continuación se presenta el perfil cromatográfico de metil ésteres de ácidos grasos procedentes de la esterificación del ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba.

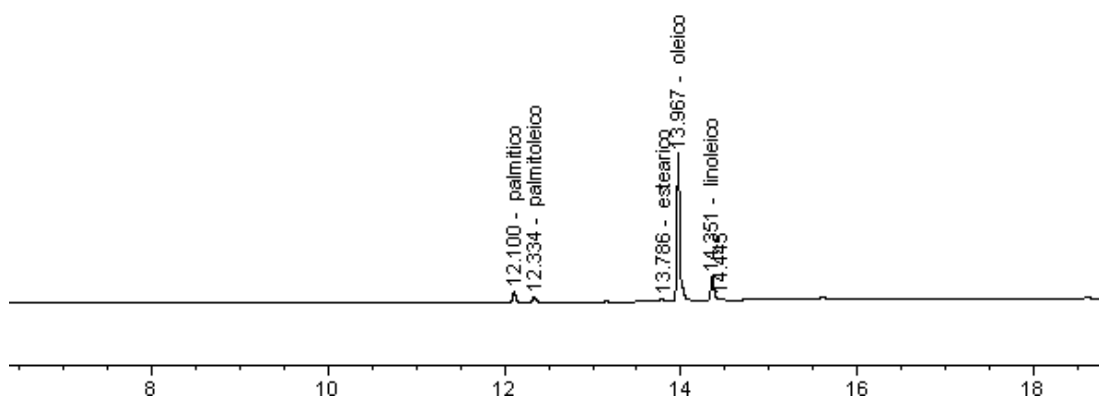


Figura 6. Perfil cromatográfico de metil ésteres de ácidos grasos.

Estos metil ésteres provienen cada uno de sus respectivos ácidos grasos de la siguiente manera:

Tabla 11. Metil ésteres y sus respectivos ácidos grasos.

Metil éster	Tiempo de retención [Minutos]	Proveniente del ácido:
Palmitato	12,100	Palmítico
Palmitoleato	12,334	Palmitoleico
Estearato	13,786	Esteárico
Oleato	13,967	Oleico
Linoleato	14,351	Linoleico

En la figura 7 se presenta el perfil cromatográfico de la mezcla de etil ésteres de ácidos grasos.

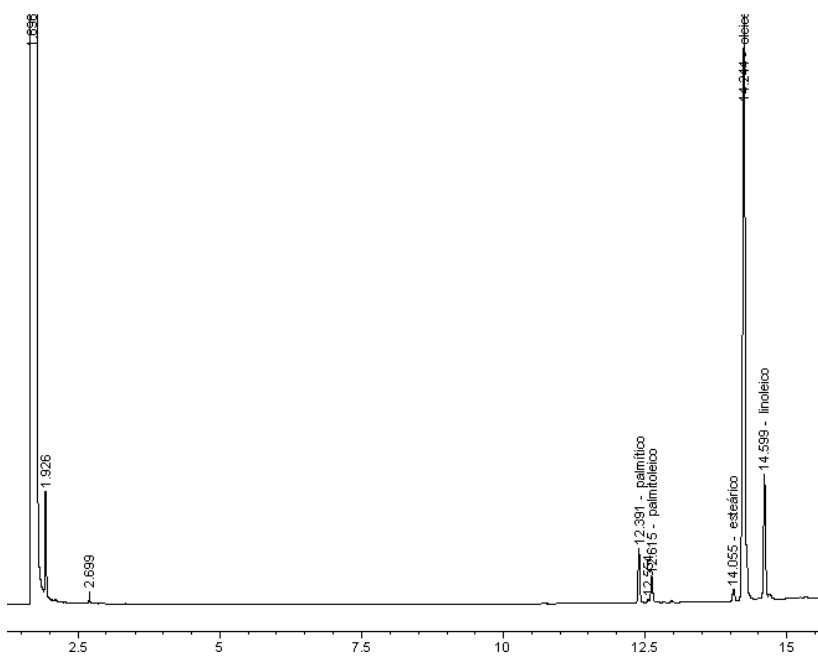


Figura 7. Perfil cromatográfico de etil ésteres de ácidos grasos.

Conociendo el orden de elusión de los metil ésteres (figura 6), fueron identificados, por comparación de espectros, los etil ésteres presentados en la figura 7. Como se puede observar en las figuras 6 y 7, los metil y etil ésteres, procedentes de la esterificación de los ácidos grasos presentes en el ácido oleico marca Carlo Erba, presentan el mismo patrón de elusión, sólo varían sus respectivos tiempos de retención.

En la figura 8 se presenta el perfil cromatográfico de la mezcla de ácidos grasos presentes en el ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba.

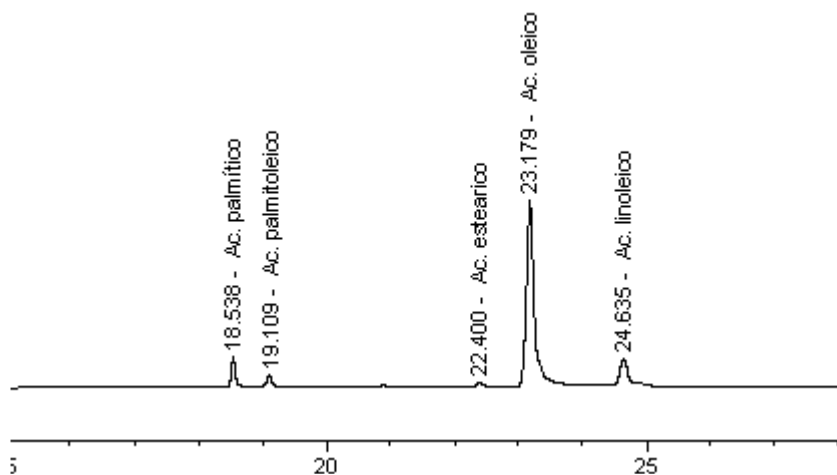


Figura 8. Perfil cromatográfico de la mezcla de ácidos grasos marca Carlo Erba.

Estos ácidos grasos fueron identificados de la misma forma como se procedió para la identificación de los etil ésteres. Se puede observar que en las figuras 6 y 8, los metil ésteres y sus respectivos ácidos grasos presentan el mismo patrón de elusión, sólo varían sus respectivos tiempos de retención.

Para calcular los porcentajes de ácidos grasos presentes en el ácido oleico marca Carlo Erba, se realizó por duplicado el análisis cromatográfico de esta mezcla:

Tabla 12. Porcentajes totales de ácidos grasos presentes en el ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba.

Ácido	Análisis 1		Análisis 2		% PROMEDIO
	Área	Porcentaje	Área	Porcentaje	
Palmitico	68,78595	5,83	61,68031	5,91	5,9
Palmitoleico	35,19649	2,98	31,04745	2,98	3,0
Esteárico	16,10618	1,36	13,44655	1,29	1,3
Oleico	935,44830	79,26	826,91339	79,33	79,3
Linoleico	124,72810	10,57	109,33034	10,49	10,5
TOTAL	1111,47907	100	980,73773	100	100 %

A continuación, se presentan los datos utilizados para la identificación y análisis de los productos de reacción procedentes de las evaluaciones catalíticas de las titanias sintetizadas.

Tabla 13. Ácidos grasos y sus respectivos etil ésteres.

Compuesto	Tiempo de retención [Minutos]
Etil Palmitato	12,391
Etil Palmitoleato	12,615
Etil Estearato	14,055
Etil Oleato	14,244
Etil Linoleato	14,599
Ácido Palmítico	18,538
Ácido Palmitoleico	19,109
Ácido Esteárico	22,400

Ácido Oleico	23,179
Ácido Linoleico	24,635

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La tabla 14 presenta el porcentaje de conversión de ácidos grasos correspondiente a las reacciones preliminares.

Tabla 14. Porcentajes de conversión de ácidos grasos a sus respectivos etil ésteres transcurridas 24 horas de reacción, utilizando como catalizador la titanía sulfatada “in situ” con ácido sulfúrico [TiO₂/SO₄²⁻-H₂SO₄].

Temp. [° C]	Relación molar ácidos:etanol	% Catalizador*	% de Conversión				
			Palmitico	Palmitoleico	Estearico	Oleico	Linoleico
80	1:5	2	18,7	18,7	20,5	35,7	24,3
80	1:5	4	21,0	21,0	17,0	37,0	51,8
80	1:10	2	27,3	N.D.**	N.D.**	40,1	21,7
80	1:10	4	15,4	14,0	N.D.**	17,0	21,0

* % en peso medido respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos.

** Dato No Disponible.

Estos porcentajes fueron calculados de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de Conversión} = \left[\frac{\% \text{ inicial del ácido} - \% \text{ del ácido en el tiempo } t}{\% \text{ inicial del ácido}} \right] \times 100$$

Las condiciones de reacción que proporcionaron el mejor porcentaje de conversión de ácido oleico a etil oleato son las siguientes: Temperatura de

80° C, relación molar ácidos grasos:etanol de 1:10 y porcentaje en peso de catalizador del 2 % respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos. Estas condiciones se utilizaron luego para llevar a cabo las reacciones finales con todos los catalizadores.

La figura 9 presenta los porcentajes de conversión de ácido oleico a medida que transcurre el tiempo de reacción, obtenidos utilizando como catalizadores las titanias preparadas.

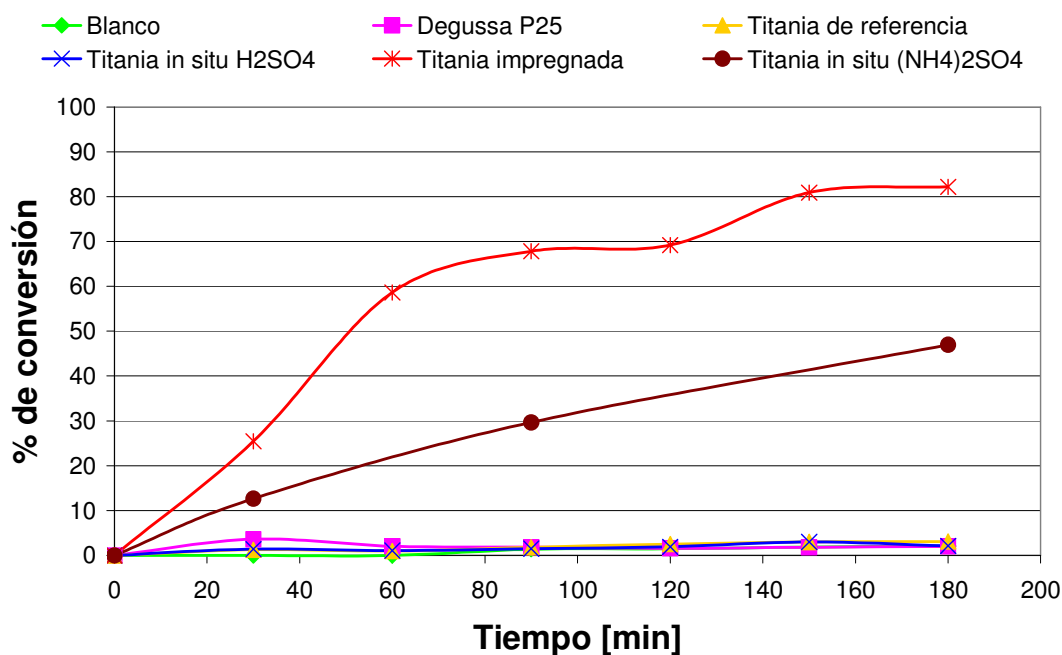


Figura 9. Porcentajes de conversión de ácido oleico vs tiempo de reacción. Condiciones: relación molar ácidos grasos:etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80° C, agitación constante.

Todos los catalizadores presentaron una selectividad del 100 % hacia la formación de ésteres en la reacción de esterificación de ácidos grasos, como se muestra en el espectro de cromatografía de gases de la figura 10.

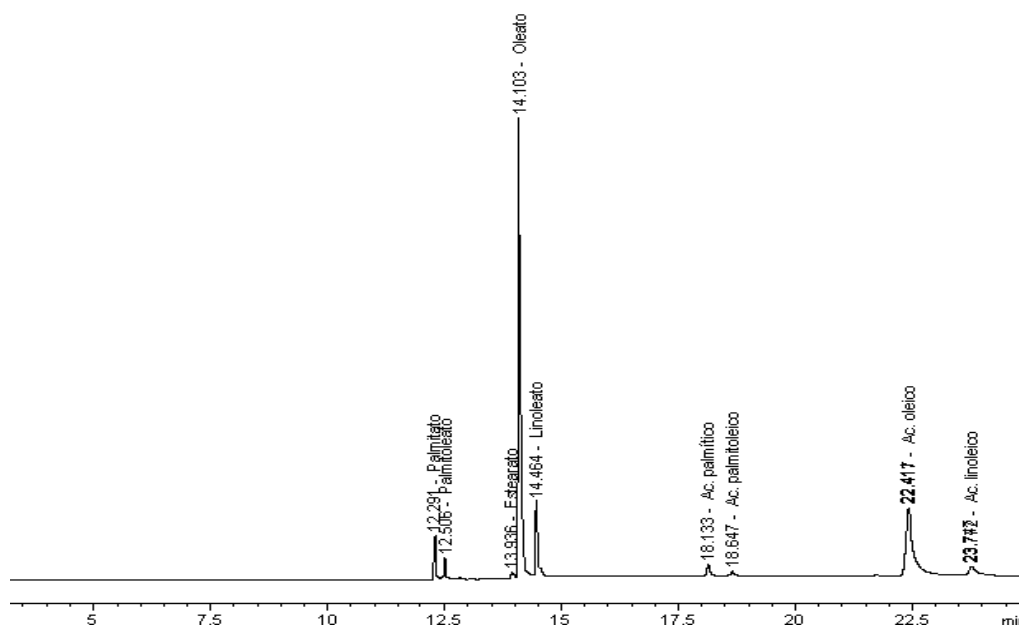
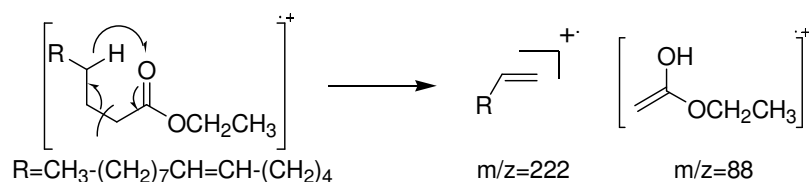


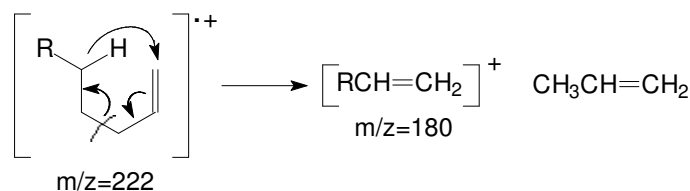
Figura 10. Espectro de cromatografía de gases de la mezcla de reacción. Catalizador: $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tiempo de reacción: 3 horas.

El etil oleato, formado en la reacción de esterificación de ácidos grasos utilizando como catalizador las titanias sintetizadas, se evidenció en el análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. El espectro de masas del etil oleato se muestra en la figura 11.

A continuación se muestra que, por una migración a través de un estado hexacíclico, un hidrógeno del ión molecular migra hacia el oxígeno del grupo carbonilo; seguido de un reordenamiento, se forman dos carbocationes: uno que genera la señal 222 y otro que genera la señal 88:



La señal que aparece en 180 se forma por una migración de un hidrógeno en el carbocatión 222, como se muestra a continuación:



La tabla 15 presenta la relación entre el área superficial, la fuerza ácida y la actividad catalítica de cada una de las titanias sintetizadas.

Tabla 15. Relación entre las propiedades de las titanias sintetizadas y el porcentaje de conversión de ácido oleico.

Titania	Área Superficial (m ² /g)	Fuerza ácida	% Conversión Ácido Oleico a 3 horas
Degussa P25	49	+4,8≥H ₀ ≥+3,8	2,0
Referencia TiO ₂ -HNO ₃	181	+4,8≥H ₀ ≥+3,8	3,1
“in situ” con ácido sulfúrico TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -H ₂ SO ₄	196	+1,2≥H ₀ ≥+0,8	2,1

“In situ” con sulfato de amonio $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}$	48	$H_0 \leq +0,8$	47,0
Impregnada $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	178	$H_0 \leq +0,8$	82,2

En el análisis de las propiedades ácidas, se encontró que la cantidad de iones sulfato adicionados al sistema es el factor determinante para el incremento de la fuerza ácida de las titanias sulfatadas. Esto se ve reflejado en la actividad catalítica de las titanias en la reacción de esterificación de ácidos grasos.

La titania “in situ” con ácido sulfúrico [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{SO}_4$], a pesar de poseer las mayores propiedades texturales de todas las titanias sintetizadas, presenta una fuerza ácida entre +1,2 y +0,8. Esta fuerza ácida no es adecuada para llevar a cabo la reacción de esterificación de ácidos grasos, pues el ácido sulfúrico concentrado, que es el catalizador comúnmente empleado en este tipo de reacciones, posee una fuerza ácida aproximada de -10,10 [Benesi H. A. 1956]. La baja fuerza ácida de este sólido es atribuida a la baja cantidad de iones sulfato adicionados en la síntesis, que no fueron suficientes para alterar sus propiedades ácidas y esto se ve reflejado en una baja actividad catalítica.

La titania sulfatada por impregnación $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ presentó la mayor actividad catalítica, con un porcentaje máximo de conversión de ácido oleico de 88,6 % transcurridas 5 horas de reacción. La titania “in situ” con sulfato de amonio $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}]$ presentó una actividad catalítica menor que la sulfatada por impregnación $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Esto puede ser atribuido a dos factores: primero, la gran diferencia en las propiedades texturales de los dos sólidos, pues se pueden presentar problemas de tipo difusionales y segundo, un factor muy determinante en la reacción de esterificación que es la fuerza ácida del catalizador que, como se mencionó anteriormente en la caracterización de acidez, no fue posible determinar el rango de fuerza ácida para ambos sólidos y por lo tanto no se conoce con certeza cual de los dos posee la mayor distribución de acidez.

Las figuras 12 y 13 presentan los porcentajes de conversión de ácido oleico y linoleico a medida que transcurre el tiempo de reacción, utilizando como catalizadores las titanias “in situ” con sulfato de amonio $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}]$ y la impregnada $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, respectivamente.

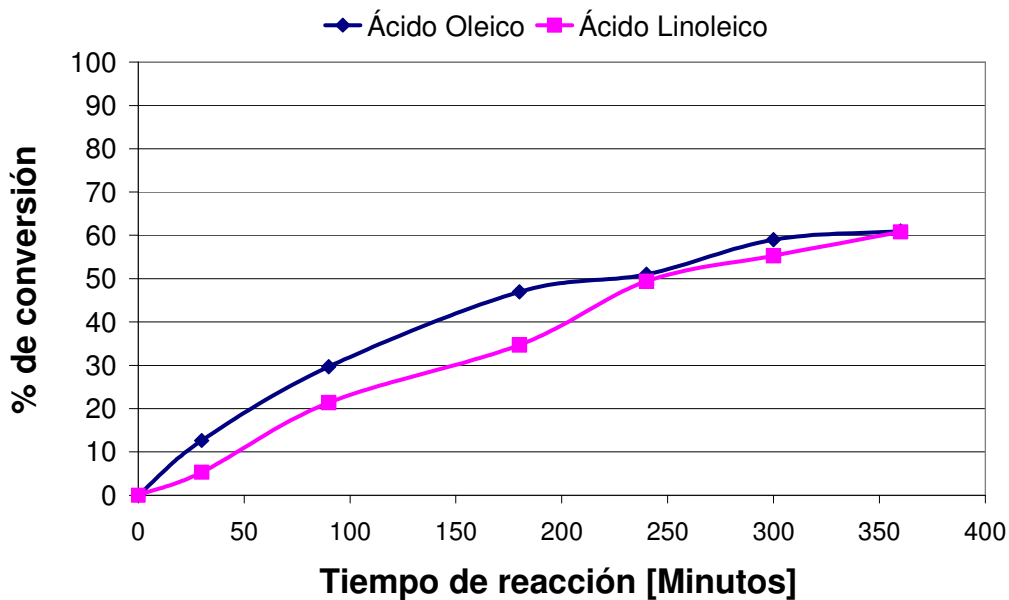


Figura 12. Porcentaje de conversión de ácidos grasos vs tiempo de reacción. Condiciones: relación molar ácidos grasos:etanol de 1:10, 2 % en peso de titanía “in situ” con sulfato de amonio como catalizador, temperatura de 80° C, agitación constante.

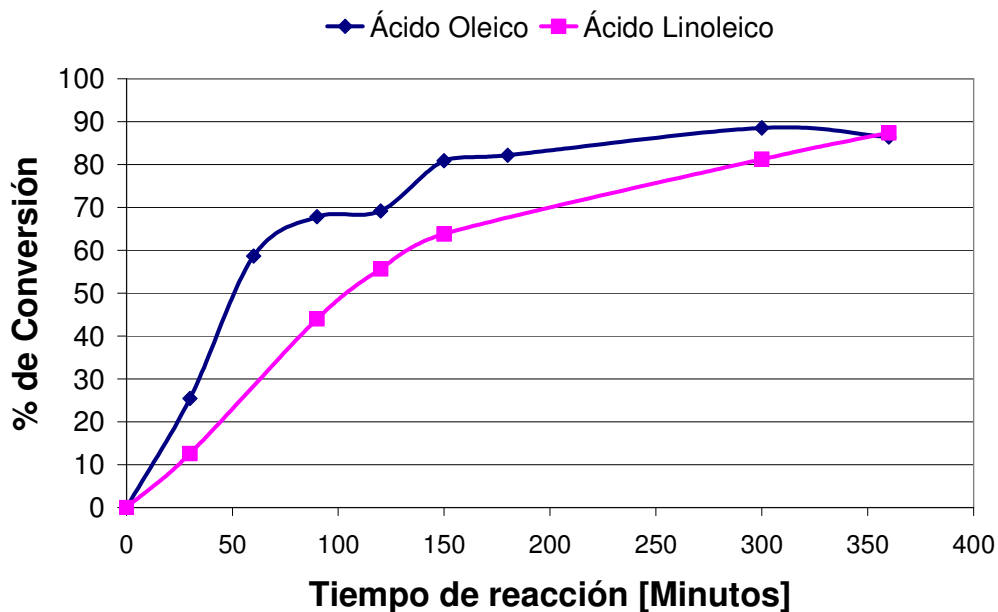


Figura 13. Porcentaje de conversión de ácidos grasos vs tiempo de reacción. Condiciones: relación molar ácidos grasos:etanol de 1:10, 2 % en peso de titanía impregnada como catalizador, temperatura de 80° C, agitación constante.

La titania impregnada alcanzó un porcentaje máximo de conversión de ácido oleico de 88,6 %, transcurridas 5 horas de reacción.

La tabla 16 presenta una comparación de los resultados obtenidos en la esterificación de ácido oleico con las titanias “in situ” con ácido sulfúrico $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ e impregnada $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ y otros catalizadores reportados en la literatura:

Tabla 16. Comparación de resultados obtenidos en la reacción de esterificación del ácido oleico, utilizando diferentes condiciones.

Autor	Catalizador	T [° C]	Relación molar ácidos:alcohol	% Catalizador*	% Conversión	% Máximo Conversión
Este trabajo	$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80	1:10 (etanol)	2	58,7 a 1 hora	88,6 a 5 horas
Este trabajo	$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -IS	80	1:10 (etanol)	2	29,7 a 1,5 horas	61,0 a 6 horas
Díaz I. y col. [2001]	SO_3H - MCM-41	120	1:1 (glicerol)	5	~80 a 8 horas	~100 a 24 horas
Díaz I. y col. [2003]	$[\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}]$ - MCM-41	120	1:1 (glicerol)	5	89 a 8 horas	~100 a 24 horas
Takagaki A. y col. [2006]	D-glucosa- SO_3H	80	1:10 (etanol)	7,1	26,4 a 1 hora	~87 a 4-10 horas
Juan J. C. y col. [2007]	ZrSO_4 - SiO_2	110-120	1:1,2 (n-butanol)	5	~80 a 1 hora	94 a 4 horas
Takagaki A. y col. [2006]	H_2SO_4	80	1:10 (etanol)	7,1	93,6 a 1 hora	~100 a 2 horas

* Porcentaje en peso medido respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos.

Díaz y col. [2001] utilizaron como catalizador una sílica mesoporosa funcionalizada con ácido sulfónico, obteniendo un porcentaje de conversión aproximado de 80 % transcurridas 8 horas de reacción y el porcentaje máximo alcanzado fue cercano al 100 % transcurridas 24 horas de reacción. Sin embargo, los autores emplearon una temperatura de 120° C y cantidad de catalizador de 5 %, las cuales son superiores a las utilizadas en la presente investigación para lograr estos resultados.

En un segundo estudio, Díaz y col. [2003] activaron una sílica mesoporosa con grupos dialquil silanos y la utilizaron en la reacción de esterificación de ácido oleico con glicerol. Los autores emplearon las mismas condiciones que en su primer estudio, pero esta vez alcanzaron un porcentaje de conversión de 89 % transcurridas 8 horas de reacción. No obstante, las condiciones de reacción empleadas por las sílicas mesoporosas superan a las utilizadas en la presente investigación.

Takagaki A. y col. [2006] desarrollaron un sólido ácido procedente de la D-glucosa carbonizada obteniéndose un porcentaje de conversión de 26,4 % transcurrida 1 hora de reacción. La esterificación llevada a cabo con un 2 % de titania impregnada $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ e iguales condiciones experimentales de relación molar y temperatura empleadas por Takagaki, presentó un porcentaje de conversión de 58,7 % transcurrida 1 hora de reacción, superior al obtenido por este autor.

En la esterificación del ácido oleico, utilizando como catalizador el sulfato de zirconio intercalado en sílica ($\text{ZrSO}_4\text{-SiO}_2$) [Juan J. C. y col. 2007], se alcanza un porcentaje máximo de conversión de 94 %, transcurridas 4 horas de reacción. Sin embargo, la temperatura de reacción de 110 -120° C y el porcentaje de catalizador de 5 %, supera las condiciones empleadas con la titania impregnada.

4. CONCLUSIONES

La titania comercial Degussa P25 posee propiedades texturales y acidez superficial inferiores a la titania de referencia sintetizada mediante el método sol-gel.

Todas las titanias sintetizadas y calcinadas a 400° C tienen una baja cristalinidad y presentan solamente la fase anatasa. Los iones sulfato se encuentran altamente dispersos en la superficie del sólido.

En las titanias, la adición de iones sulfato incrementa la fuerza ácida y la acidez superficial.

Todas las titanias sulfatadas sintetizadas, presentan una selectividad del 100 % hacia la formación de ésteres en la reacción de esterificación de ácidos grasos.

5. RECOMENDACIONES

Utilizar métodos espectroscópicos como la adsorción de piridina para la identificación y cuantificación de sitios ácidos Lewis y Brönsted.

Hacer uso de técnicas complementarias como la microscopía electrónica de barrido para caracterizar la morfología y la microestructura de las titanias. Así mismo, utilizar la técnica XPS para la caracterización detallada de la superficie del sólido.

Realizar pruebas de estabilidad para las titanias “in situ” con sulfato de amonio $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}]$ e impregnada $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ mediante regeneración del catalizador.

Realizar un estudio basado en el método sol-gel variando condiciones de síntesis como la relación molar agua/alcóxido, pH, tiempo de gelación, concentración del precursor de iones sulfato y temperatura de calcinación.

6. BIBLIOGRAFÍA

Aelion R., Loebel A., Eirich F., Hydrolysis of Ethyl Silicate, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 5705.

Bechtold M. F., Vest R. D., Plambeck L., Silicic acid from tetraethyl silicate hydrolysis. Polymerization and properties, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 4590.

Benesi H. A., Acidity of catalyst surfaces I: acid strength from colors of adsorbed indicators, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 5490.

Benesi H. A., Acidity of catalyst surfaces II: amine titration using Hammett indicators, 61 (1957) 970.

Boocock D. G., Konar S. K., Mao V., Sidi H., Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters, Biomass Bioen. 11 (1996) 43.

Chongkhong S., Tongurai C., Chetpattananondh P., Bunyakan C., Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, Biom. Bioene., 31 (2007) 563.

Corma A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, Chem. Rev., 95 (1995) 559.

Corma A., Fornés V., Melo F., Cracking of n-heptane on fluorinated γ -alumina catalysts in the presence of hydrogen: Catalytic activity and nature of acid active sites, App. Cat., 61 (1990) 175.

Corma A., Grande M., Fornés V., Carlidge S., Shatlock M., Interaction of zeolite alumina with matrix silica in catalytic cracking catalysts, App. Cat., 66 (1990) 45.

Crabbe E., Nolasco C., Kobayashi G., Sonomoto K., Ishizaki A., Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties, Proc. Biochem., 37 (2001) 65.

Cui H., Dwight K., Soled S., Wold A. Surface Acidity and Photocatalytic Activity of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Photocatalysts. J. Solid State Chemistry. 115 (1995) 187.

Dalai A. K., Sethuraman R., Katikaneni S. P. R., Idem R. O., Synthesis and characterization of sulfated titania solid acid catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 3869.

Díaz I., Mohino F., Pérez-Pariente J., Sastre E., Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid, *App. Catal. A: Gen.*, 205 (2001) 19.

Díaz I., Mohino F., Pérez-Pariente J., Sastre E., Synthesis of MCM-41 materials functionalised with dialkylsilane groups and their catalytic activity in the esterification of glycerol with fatty acids, *App. Catal. A: Gen.*, 242 (2003) 161.

Flores-Moreno J. L., Baraket L., Figueras F., Isomerization of α -pinene oxide on sulfated oxides, *Catal. Lett.*, 77 (2001) 113.

Gómez R., López T., Ortíz-Islas E., Navarrete J, Sánchez E., Tzompanzti F., Bokhimi X. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 193 (2003) 217.

Gonzalez R. D., López T., Gómez R., Sol-gel preparation of supported metal catalysts, *Catal. Tod.*, 35 (1997) 293.

Guzmán-Castillo M. L., López-Salinas E., Fripiat J. J., Sánchez-Valente J., Hernández-Beltrán F., Rodríguez-Hernández A., Navarrete-Bolaños J., Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment, *J. Catal.* 220 (2003) 317.

Hess A., Kemnitz E., Surface acidity and catalytic behavior of modified zirconium and titanium dioxides, *Appl. Catal. A: Gen.*, 149 (1997) 373.

Hino M., Arata K., Reactions of butane and isobutane catalysed by titanium oxide treated with sulphate ion. Solid superacid catalyst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 1148.

Hirschler A. E., The measurement of catalyst acidity using indicators forming stable surface carbonium ions *J. Catal.*, 2 (1963) 428.

Hua W., Xi Y., Yue Y., Gao Z., Promoting Effect of Al on SO₂⁻⁴/M_xO_y (M=Zr, Ti, Fe) Catalysts, *J. Catal.* 196 (2000) 104.

Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chem. Eng. J.* 116 (2006) 61.

Johnson O., Acidity and polymerization activity of solid acid catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1955) 827.

Juan J. C., Zhang J., Yarmo M. A., Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition, *App. Catal. A: Gen.*, 332 (2007) 209.

Jung S. M., Grange P., Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ SCR catalyst: influence of SO_4^{2-} content, *Catal. Tod.*, 59 (2000) 305.

Karge H. G., Schweckendied, J. in proceedings of the 5th international symposium on heterogeneous catalysis. Varna, Bulgaria, 1983; Shopov D., et al., Ed. Publishing house of the Bulgarian acad. Sci: Sofia, 1983, p 429.

Kusdiana D., Saka S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment., *Biores. Technology.*, 91 (2004) 289.

Lauron-P. H., Luck F., Popa J. M. Methylbutynol: a new simple diagnostic tool for acidic and Basic sites of solids. *App. Catal.*, 78 (1991) 213.

Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., Surface area and pore texture of catalysts, *Cat. Tod.*, 41 (1998) 207.

Lim J., Liu R., Zhao R., Chin., *J. Inorg. Chem.*, 16 (2000) 829.

Livage J., Henry M., Sánchez C., Sol-Gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid. Stat. Chem.*, 18 (1988) 259.

López T., Manríquez M., Gómez R., Campero A., Llanos M., Sol-gel copper-magnesia-silica mixed oxides, *Matter. Lett.*, 46 (2000) 21.

Mantilla A., Ferrat G., López-Ortega A., Romero E., Tzompantzi F., Torres M., Ortiz-Islas E., Gómez R., Catalytic behavior of sulfated TiO_2 in light olefins oligomerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 228 (2005) 333.

Meher L. C., Vidya S. D., Naik S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew. and Sustain. E. Review*, 10 (2006) 248.

Misono M., Okuhara T. Solid superacid catalysts. *Am. Chem. Soc.*, (1993) 23.

Mohamad I., Ali O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, 85 (2002) 253.

Morterra C., An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.— Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 84 (1988) 1617.

Morterra C., Ghiotti G., Spectroscopic study of anatase properties. Part 3.— Surface acidity, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 76 (1980) 2102.

Nakamoto K., en: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edition, Editorial Wiley, New York, 1986.

Noda L., Almeida R. de, Dias L. F., Gonçalves N., Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 225 (2005) 39.

Ortiz-Islas E., Gomez R., Lopez T., Navarrete J., Aguilar D. H., Quintana P., Effect of crystallite size in the structural and textural properties of sulfated and phosphated titania, *App. Surf. Sci.*, 252 (2005) 807.

Ortiz-Islas E., López T., Gómez R., Navarrete J., Aguilar D., Quintana P., Picquart M. Molybdophosphoric acid in sol-gel titania: Physico-chemical properties. *App. Surf. Sci.*, 252 (2005) 839.

Ortiz-Islas E., López T., Navarrete J., Bokhimi X., Gómez R. High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 228 (2005) 345.

Parida K., Samantaray S., Mishra H., SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Catalyst I: synthesis, characterization, and acidic properties, *J. Coll. Inter. Sci.*, 216 (1999) 127.

Pérez-Pariente J., Sastre E., Fornés V., Martens J., Jacobs P., Corma A., Isomerization and disproportionation of m-xylene over zeolite β, *App. Cat.*, 69 (1991) 125.

Porkodi K., Daisy S., Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst, *Mat. Charac.*, 58 (2007) 495.

Ramadhas A., Jayaraj S., Muraleedharan C., Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, 84 (2005) 335.

Riveros L., Molano M. Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido. *Revista de Ingeniería, U. de los Andes*, 24 (2006) 43.

Samantaray S. K., Mishra T., Parida K. M., Studies on anion promoted titania: 2: Preparation, characterization and catalytic activity towards aromatic alkylation over sulfated titania, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 156 (2000) 267.

Sánchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solid.*, 100 (1988) 65.

Schmidt H., Kaiser A., Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes, *J. Non-Cryst. Solid.*, 63 (1984) 1.

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., *Cat. Tod.*, 116 (2006) 157.

Tanabe K., Yamaguchi T., Akiyama K., Nitoh A., Iwabucho K., isogai (Eds.), *Proc. Eighth Intern. Cong. Cat.*, 5 (1984) 5.

Tapp N. J., Milestone N. B., Bibby D. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 393.

Yang Z., Xie W., Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals, *Fuel Proc. Tech.*, 88 (2007) 631.

Yoldas B. E., *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 1080.

Yue-Xiu J., Xiao-Mei C., Yun-Fen M., Zhang-Fa T., Preparation and properties of Al-PILC supported SO_4/TiO_2 superacid catalyst, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 213 (2004) 231.

Yurdakoç M., Akçay M., Tonbul Y., Yurdakoç K., Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett indicators and FT-IR study of pyridine adsorption, *Turk J. Chem.*, 23 (1999) 319.

Zhang Y., Dubé M., McLean D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Biores. Tech.*, 89 (2003) 1.

ANEXO A

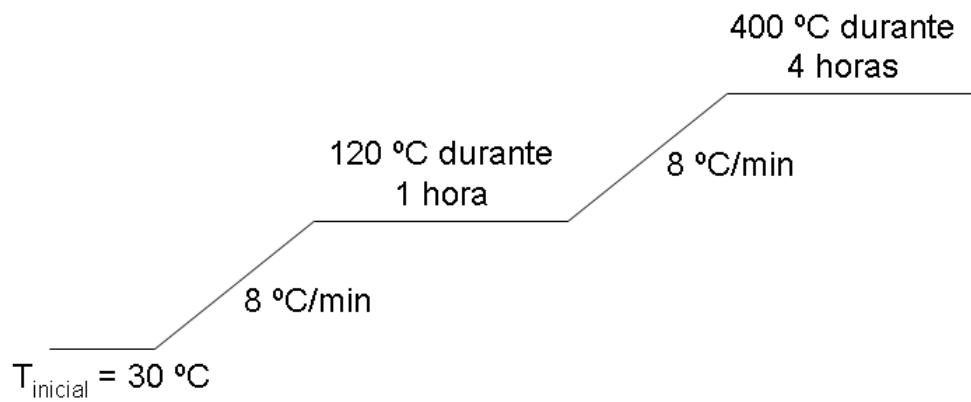


Figura A1. Rampa de calcinación utilizada en la síntesis de los catalizadores.

ANEXO B

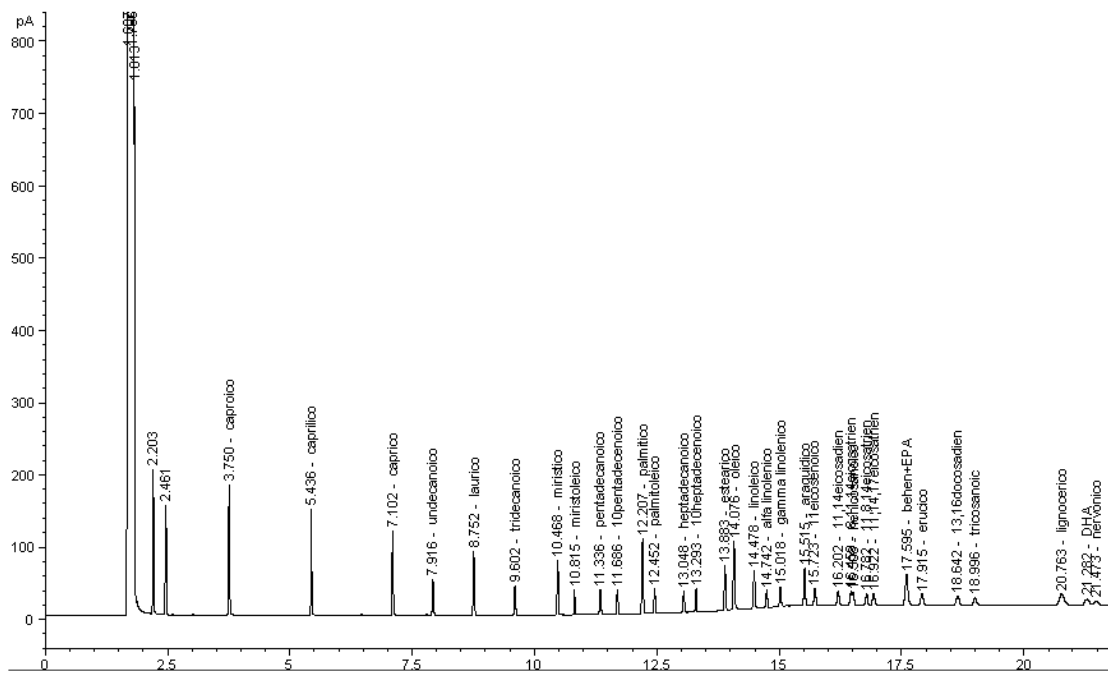


Figura B1. Patrón de CG de metil ésteres de ácidos grasos utilizado para la caracterización del ácido oleico al 79 % marca Carlo Erba.

ANEXO C

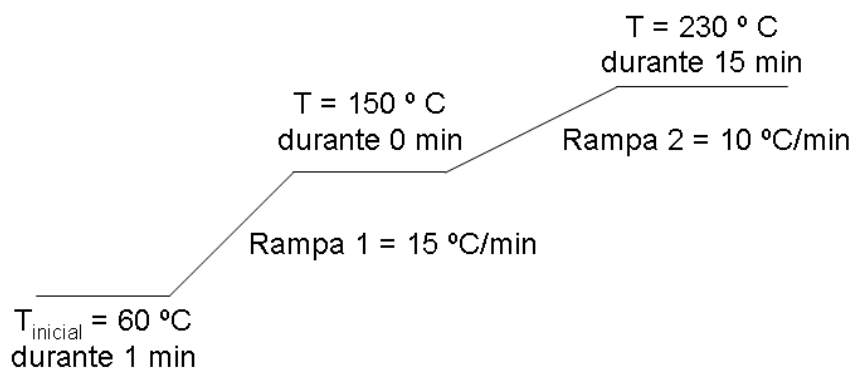


Figura C1. Rampa de calentamiento del cromatógrafo.

Tabla C1. Parámetros y configuración del cromatógrafo de gases utilizado para los análisis de la mezcla de reacción.

Inyector	Temperatura: $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ Gas de arrastre: He Presión: 9,92 psi Flujo: 84,1 mL/min
Columna	HP-InnoWax Polietilenglicol 30 m x 0,320 mm x 0,25 μm
	Flujo constante de 2 mL/min Presión 9,92 psi Velocity average: 34 cm/seg
Horno	Temperatura inicial: $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 min
	Rampa 1: $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 0 min Rampa 2: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 min
Detector	FID Temperatura: $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ H_2 : 45 mL/min Aire: 400 mL/min

ANEXO D

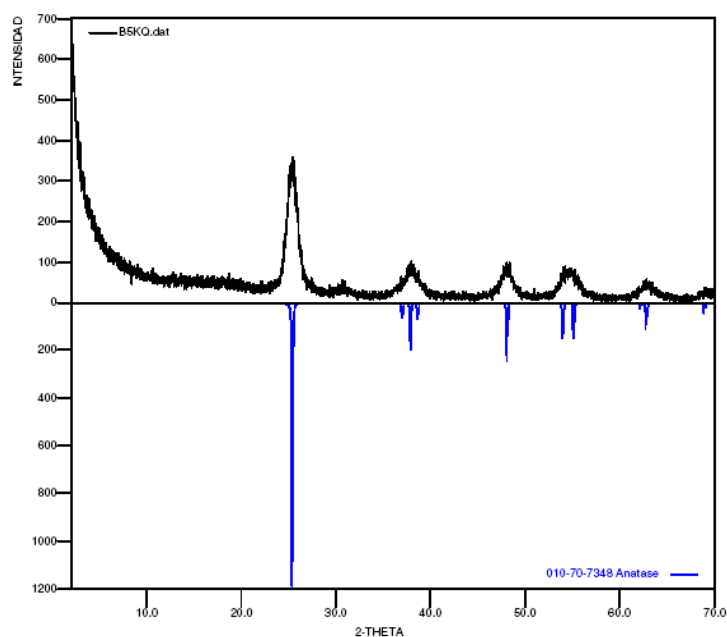


Figura A1. Espectro de DRX de la titania de referencia $[\text{TiO}_2\text{-HNO}_3]$.

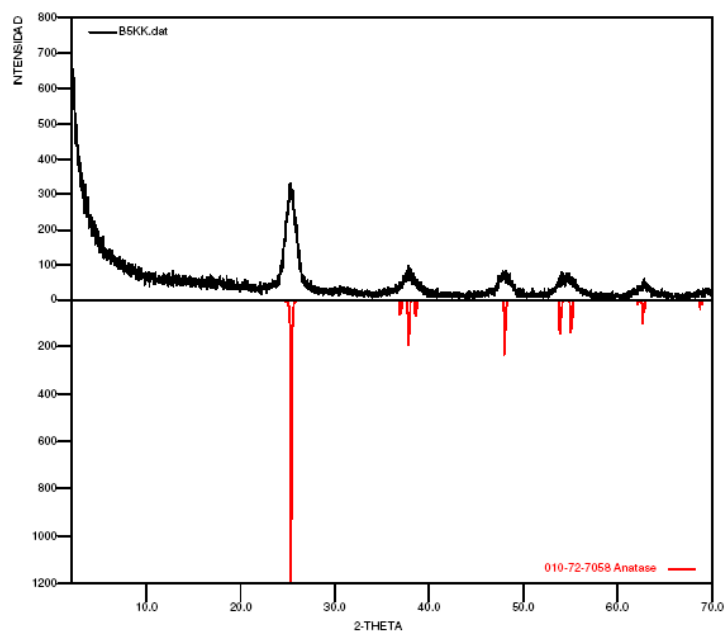


Figura A2. Espectro de DRX de la titania sulfatada “in situ” con ácido sulfúrico $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{SO}_4]$.

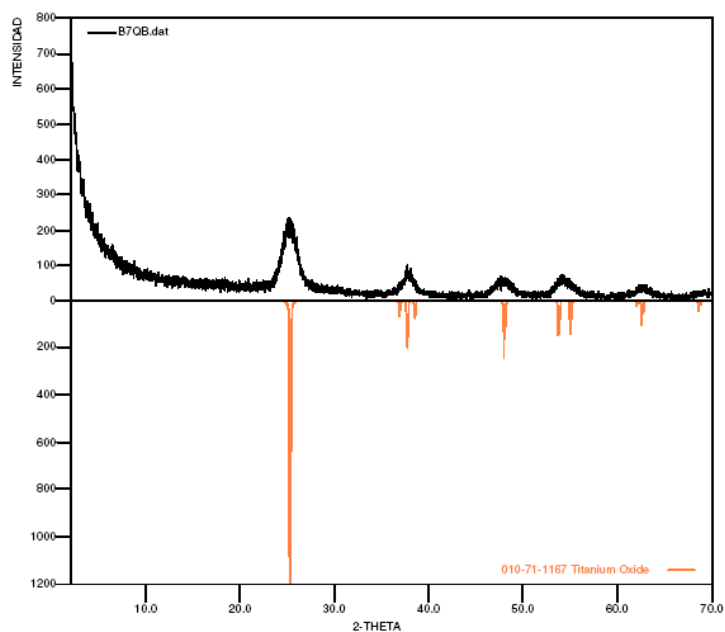


Figura A3. Espectro de DRX de la titania sulfatada “in situ” con sulfato de amonio [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}$].