

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE
CIRCONIAS SULFATADAS (ZrO_2/SO_4^{2-}) PARA LA REACCIÓN DE
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO**

**SANDRA MILENA GARCÍA BUITRAGO
ALEXANDER OLIVEROS ALVARADO**

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

2010

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE
CIRCONIAS SULFATADAS (ZrO_2/SO_4^{2-}) PARA LA REACCIÓN DE
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO**

**SANDRA MILENA GARCÍA BUITRAGO
ALEXANDER OLIVEROS ALVARADO**

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

**DIRECTOR
MARTHA EUGENIA NIÑO GOMEZ
Química Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS, por su apoyo económico.

A LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por la formación académica recibida.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS CICAT, por permitirnos hacer parte de esta comunidad y brindarnos su apoyo y experiencia.

A la profesora MARTHA EUGENIA NIÑO GOMEZ, por su colaboración, entrega y orientación en el desarrollo de este proyecto.

Al personal de laboratorio de DRX e Infrarrojo, por su colaboración técnica en el desarrollo experimental del proyecto.

A Dios, por darnos gran sabiduría e iluminarnos todos los días.

A nuestros familiares y amigos, por brindarnos su apoyo incondicional.

*A Dios,
A mis padres, Nelly y Hugo por su inmenso amor y comprensión.
A mis hermanitos por su apoyo incondicional.
A mi novio Peter, por acompañarme durante toda mi carrera y
darme todo su amor y fortaleza para enfrentar los retos en mi vida.
A mis amigos, por estar en los momentos más difíciles.*

Sandra Milena García Buitrago

*A mi madre María, por su cariño, apoyo e incondicionalidad.
A mi hermano Josymar, por su compañía y apoyo.
A toda mi familia, por ayudarme a cumplir esta meta anhelada.
A mis amigos, por su compañía incondicional.*

Alexander Oliveros Alvarado

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	19
1.1. ANTECEDENTES GENERALES	19
1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS CATALÍTICOS	20
1.2.1. Catálisis homogénea	20
1.2.2. Catálisis heterogénea	20
1.2.2.1. Principales características de un catalizador heterogéneo	21
1.3. COMPARACIÓN ENTRE LOS PROCESOS CATALÍTICOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS	22
1.4. CATALIZADORES DE CIRCONIA SULFATADA	23
1.4.1. Variables de preparación	24
1.4.1.1. Método de preparación	24
1.4.1.2. Agente de sulfatación	24
1.4.1.3. Temperatura de activación	25
1.5. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	26
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.1. REACTIVOS	28
2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	28
2.3. CARACTERIZACIÓN	29
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja IR-TF	29
2.3.2. Acidez	29
2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)	30
2.3.4. Área superficial BET	31
2.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA	31
2.4.1. Reacción de esterificación del ácido oleico con etanol	31

3.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	33
3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	33
3.1.1.	Espectroscopia Infrarroja IR-TF	33
3.1.2.	Fuerza ácida y número de sitios ácidos	35
3.1.3.	Difracción de rayos X (DRX)	36
3.1.4.	Área superficial BET	37
3.2.	ACTIVIDAD CALÍTICA	39
	CONCLUSIONES	44
	BIBLIOGRAFÍA	45
	ANEXOS	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de esterificación entre un ácido graso y un alcohol	26
Figura 2. Mecanismo de reacción de esterificación	27
Figura 3. Espectros infrarrojos de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	33
Figura 4. Difractogramas de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	36
Figura 5. Isotermas de Adsorción de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	38
Figura 6. Porcentaje de rendimiento al oleato de etilo de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} a las 5 horas de reacción	39
Figura 7. Efecto de la temperatura de calcinación en el rendimiento al oleato de etilo	41
Figura 8. Efecto de la concentración de iones sulfato en la actividad catalítica de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea	22
Tabla 2. Reactivos empleados.....	28
Tabla 3. Indicadores de Hammett empleados para determinar la fuerza ácida de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	30
Tabla 4. Medida de la fuerza ácida de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	35
Tabla 5. Acidez superficial de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ medida en mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador	35
Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	38
Tabla 7. Prueba de lixiviación de los grupos sulfatos en los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	40

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Esquema de preparación de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	49
Anexo B. Parámetros del cromatógrafo implementados en la evaluación catalítica de la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol	50
Anexo C. Espectros infrarrojos de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	52
Anexo D. Difractogramas de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	58

RESUMEN

TÍTULO: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE CIRCONIAS SULFATADAS (ZrO_2/SO_4^{2-}) PARA LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO*

AUTORES: Sandra Milena García Buitrago, Alexander Oliveros Alvarado**

PALABRAS CLAVES: Catalizadores Sólidos Ácidos, Circonias Sulfatadas, Reacción de Esterificación de Ácido Oleico, Catálisis Heterogénea.

Las circonias sulfatadas fueron sintetizadas por el método de precipitación con una solución 3M de ácido sulfúrico SZ-673-0.06, SZ-673-0.09, SZ-673-0.12 calcinadas a 673 K; SZ-773-0.06, SZ-773-0.09, SZ-773-0.12 calcinadas a 773 K y SZ-873-0.06, SZ-873-0.09, SZ-873-0.12 calcinadas a 873 K. Los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} fueron caracterizados usando IR-TF, DRX, área superficial por el método BET. Las propiedades ácidas se determinaron usando el método de titulación con indicadores de Hammett con rojo metilo y azul de timol. La actividad catalítica de las circonias sulfatadas se evaluó mediante el uso de la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol a 80 °C usando una relación molar 1:10 con el alcohol y 2 % en peso de catalizador.

Los resultados muestran que los catalizadores SZ-673-0.06, SZ-673-0.09, SZ-673-0.12, SZ-873-0.09 y SZ-873-0.12 presentaron una estructura cristalina circosulfato que promovió el rendimiento al oleato de etilo en la reacción de esterificación con rendimientos de 92%, 78%, 82%, 90% y 69%.

El catalizador SZ-673-0.06 sobresalió del conjunto de catalizadores por su alta actividad catalítica con un valor del 92% de rendimiento al oleato de etilo, presentando una acidez de 0.25 mmol/g de catalizador y una nueva fase cristalina que no presenta coincidencia con ninguna fase cristalina en la base de datos PDF-2.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Martha Eugenia Niño Gómez.

ABSTRACT

TITLE: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SOLID CATALYSTS SULFATED ZIRCONIA (ZrO_2/SO_4^{2-}) FOR THE ESTERIFICATION REACTION OF THE OLEIC ACID*

AUTHORS: Sandra Milena García Buitrago, Alexander Oliveros Alvarado**

KEYWORDS: Solid Acid Catalysts, sulphated zirconia, esterification reaction of the oleic acid, Heterogeneous Catalysis.

The sulphated zirconia were synthesized by precipitation with a solution of sulphuric acid 3M SZ-673-0.06, SZ-673-0.09, SZ-673-0.12 calcined at 673 K; SZ-773-0.06, SZ-773-0.09, SZ-773-0.12 calcined at 773 K and SZ-873-0.06, SZ-873-0.09, SZ-873-0.12 calcined at 873 K. ZrO_2/SO_4^{2-} The solid catalysts were characterized using FTIR, XRD, the surface area was calculated by BET method and the acid properties were determined using the method of titration with Hammett indicators with red methyl and blue thymol. The catalytic activity of sulphated zirconia was evaluated using the esterification reaction of the oleic acid with ethanol at 80 ° C using a 1:10 molar ratio of alcohol and 2% in weight of catalyst.

The results show that the catalysts SZ-673-0.06, SZ-673-0.09, SZ-673-0.12, SZ-873-0.09 and SZ-873-0.12 zircosulphate presented a crystalline structure that promoted the performance of ethyl oleate in esterification reaction with efficiency of 92%, 78%, 82%, 90% and 69%.

The catalyst SZ-673-0.06 was outstanding for its high catalytic activity with a value of 92% yield to effectiveness oleate, presenting an acidity of 0.25 mmol/g catalyst and a new crystalline phase that has no overlap with no crystalline phase in the database PDF-2.

* Degree Work

** Physicochemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Director: Martha Eugenia Niño Gómez.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 20 años, los catalizadores han tomado gran importancia en la industria química y petroquímica, debido a que gran parte de los procesos que se llevan a cabo son catalíticos.

El uso de catalizadores tradicionales como H_2SO_4 , HCl , HF , AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 y SbF_5 , presentan riesgos significativos en el manejo, almacenamiento y eliminación debido a su naturaleza tóxica y corrosiva. Por lo anterior, existe la necesidad de sustituir estos catalizadores por otros que impliquen tecnologías más limpias, con la finalidad de minimizar los problemas económicos y ambientales en un gran número de procesos industriales. Esto se puede lograr mediante el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos, siendo este un tema de gran interés, que tiene como objetivo mejorar los procedimientos clásicos, haciéndolos más seguros y versátiles, conduciendo al desarrollo de tecnologías más eficientes y amigables con el medio ambiente.

Los catalizadores sólidos ácidos se caracterizan por su fácil separación y reutilización en los procesos de reacción química. En este grupo se encuentran algunos óxidos metálicos sulfatados como $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, etc., cuyas propiedades superficiales y sobre todo de acidez varían significativamente con la sulfatación [1].

Los catalizadores de circonia sulfatadas son conocidos actualmente por su excelente actividad catalítica en una amplia gama de reacciones comerciales como la acilación, alquilación, nitración, eterificación, esterificación e hidrogenación de aromáticos [2].

En la reacción de esterificación un ácido graso se une a un alcohol mediante un enlace covalente, formando un éster y liberándose una molécula de agua. Los ésteres orgánicos representan una importante familia de productos empleados extensamente en la síntesis de productos químicos finos, plastificantes, perfumes, conservantes de alimentos, productos farmacéuticos y como biocombustibles.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar catalizadores sólidos ácidos de circonia sulfatadas sintetizadas por el método de precipitación, utilizando como agente de sulfatación ácido sulfúrico, variando la cantidad molar de agente de sulfatación y la temperatura de calcinación para evaluar su actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácido oleico.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. ANTECEDENTES GENERALES

Un fenómeno clave para realizar diferentes transformaciones químicas en la industria es el proceso de catálisis. Su desarrollo científico empezó hace 200 años y su importancia ha ido creciendo hasta la actualidad. Berzelius fue el primero en definir el término “catálisis” en 1836 para explicar varias reacciones de descomposición y transformación [3].

Antes se pensaba que los catalizadores poseían determinados poderes que influían en la afinidad de las sustancias químicas, hasta que Ostwald propuso, en el año 1985, la definición de catalizador que aún se considera válida: un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química [3]. En teoría, un catalizador ideal no se consume durante el proceso, pero en la práctica es diferente, porque sufre cambios fisicoquímicos que se ven reflejados en la disminución de la actividad, conllevando a su desactivación. Por ello se deben regenerar o reemplazar con el tiempo.

Los catalizadores no sólo aceleran la velocidad de reacción, también tienen la facultad de influir en la selectividad de las reacciones químicas con la finalidad de obtener el producto deseado en mayor proporción.

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS CATALÍTICOS

La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catálisis homogénea y catálisis heterogénea.

1.2.1. Catálisis homogénea. Son procesos en los cuales los catalizadores son generalmente compuestos químicos bien definidos que, junto con los reactivos, están disueltos en un solvente y se encuentran en la misma fase.

La catálisis homogénea permite acceder más fácilmente al conocimiento del mecanismo de reacción. Es por ello que se puede controlar mejor el proceso catalítico debido a un mayor contacto entre los reactivos y el catalizador.

Las ventajas de emplear la catálisis homogénea a nivel industrial radican en la alta velocidad de reacción, las condiciones de presión y temperatura moderadas y la utilización de casi todas las moléculas del catalizador en la reacción. Sus desventajas se resumen en la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante y en la generación de desechos contaminantes [4]. Los catalizadores más comunes empleados en catálisis homogénea son complejos de metales de transición.

1.2.2. Catálisis heterogénea. Son procesos en los cuales el catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en distintas fases. Generalmente, el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases.

La utilización de este tipo de catalizadores simplifica y hace más económico el proceso de purificación, debido a la fácil separación de los productos y reactivos, además de eliminar los problemas de corrosión y tratamiento de desechos

líquidos. Los catalizadores más comunes empleados en catálisis heterogénea son: las resinas de intercambio aniónico y catiónico, óxidos metálicos, zeolitas, ácidos de Lewis, catalizadores de titanio y catalizadores de circonio [4].

1.2.2.1. Principales características de un catalizador heterogéneo. La aplicación industrial de un catalizador requiere la optimización de tres características principales: actividad, selectividad y estabilidad [5].

- a) La actividad: Se define como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por cantidad de catalizador.

- b) La selectividad: Está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinado compuesto entre un conjunto de posibles productos de la reacción. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

- c) La estabilidad: Es la propiedad del catalizador de mantener su actividad catalítica y su selectividad durante un tiempo. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento. Se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

1.3. COMPARACIÓN ENTRE LOS PROCESOS CATALÍTICOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

En la catálisis homogénea, reactivos, productos y catalizadores están presentes en la misma fase. Es por ello que la catálisis homogénea posee un mayor grado de contacto entre reactivos y catalizador, porque en teoría, cada átomo puede ser individualmente activo, mientras que en la catálisis heterogénea sólo los átomos de la superficie pueden presentar actividad. Debido al alto grado de dispersión de los sitios activos, en la catálisis homogénea se presenta una mayor actividad por masa de fase activa. La elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones. Además, los reactivos se pueden aproximar a los centros catalíticamente activos desde cualquier dirección. Esto permite el uso de bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción suaves [3].

La principal característica de la catálisis homogénea constituida por metales de transición es la alta selectividad que puede conseguirse. Las reacciones catalizadas de manera homogénea están controladas principalmente por la cinética y en menor proporción, por el transporte de materia. Esto conlleva a realizar un transporte de reactivos hasta el catalizador de manera fácil.

En la tabla 1 se presentan las principales diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea.

Tabla 1. Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea [3].

Efectividad	Catálisis homogénea	Catálisis Heterogénea
Centros activos	Todos los átomos de metal	Todos los átomos Superficiales
Concentración	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Baja
Condiciones de reacción	Suaves	Agresivas
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Propiedades catalíticas		
Estructura/Estequiometría	Definida	Indefinida

Posibles modificaciones	Alta	Baja
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Propiedades físicas		
Separación de los catalizadores	Laboriosa	Fácil
Reciclado de los catalizadores	Posible	Innecesario o fácil
Costos por pérdida de catalizador	Alta	Baja

La mayor desventaja de la catálisis homogénea radica en la dificultad de separar los catalizadores de los productos. En los procesos de catálisis heterogénea los catalizadores son separados del sistema automáticamente por métodos de filtrado o centrifugado. En catálisis homogénea, los procesos de separación son más complicados.

1.4. CATALIZADORES DE CIRCONIA SULFATADA

Los modernos procesos buscan desarrollar nuevos catalizadores sólidos ácidos con la finalidad de lograr tecnologías más limpias y amigables con el medio ambiente [6].

Un catalizador que ha despertado gran interés en los últimos años es la circonia sulfatada. Este es un compuesto estable, no peligroso empleado en diversas aplicaciones catalíticas. Ha demostrado ser activo en varias reacciones de importancia comercial como la isomerización de alcanos a baja temperatura, así como en otros procesos catalíticos como las reacciones de alquilación, nitración y esterificación [1, 2, 7-14].

1.4.1. Variables de preparación

1.4.1.1. Método de preparación. Una gran variedad de métodos han sido reportados para la preparación de catalizadores de circonia sulfatada. Estos métodos se diferencian principalmente por el uso del tipo de precursor, tipo de agente de precipitación, tipo de agente de sulfatación, método de impregnación y temperatura de calcinación que afectan las propiedades físico-químicas del catalizador [2]. Es por ello, que el método de preparación de los catalizadores juega un papel fundamental. De acuerdo con las condiciones de preparación la mayoría de las propiedades de los sólidos cambian de manera significativa afectando la actividad catalítica. En general, los catalizadores de circonia sulfatada son sintetizados por el método tradicional de precipitación [8, 15].

Entre las principales variables de preparación están el pH de la solución durante la precipitación del hidróxido de circonia, la cantidad de agente de sulfatación y la temperatura de calcinación [2].

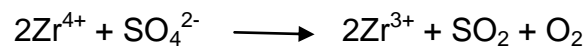
1.4.1.2. Agente de sulfatación. El efecto del agente de sulfatación sobre las propiedades físicas y texturales del catalizador es inhibir la sinterización y disminuir el área superficial específica de la circonia [16]. El agente de sulfatación de uso más frecuente es el ácido sulfúrico por la formación de catalizadores altamente ácidos o súper-ácidos [1-2, 15]. El tratamiento con ácido sulfúrico da un catalizador con gran cantidad de sitios ácidos de Lewis, así como de Bronsted [17]. Existen otros agentes de sulfatación como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2S , SO_2 y CS_2 que igualmente producen catalizadores súper-ácidos [18].

Se ha encontrado también, que las cantidades relativas de los sitios ácidos de Bronsted y Lewis dependen en gran medida de la concentración superficial de los sulfatos y su naturaleza [19, 20]. Otros estudios muestran una relación directa de

la acidez de Bronsted con la concentración de sulfato hasta un máximo, tras lo cual la cantidad de acidez Bronsted permanece constante [20]. Por lo tanto, los sulfatos presentes por encima de esta concentración se pierden durante la activación térmica.

1.4.1.3. Temperatura de activación. La temperatura de activación es también una variable importante para las propiedades texturales y ácidas. Regularmente, el sólido sulfatado es secado y calcinado a temperaturas entre 450-700°C, a fin de obtener un compuesto cristalino activo catalíticamente [21].

Cuando se realiza un tratamiento térmico del catalizador a temperaturas menores de 450 °C, sólo se afecta el grado de hidratación de la superficie, que a su vez afecta la covalencia de los sulfatos, modificando así la relación de los sitios ácidos de Lewis y Bronsted [22]. Sin embargo, es importante notar que a temperaturas mayores las especies sulfatadas comienzan a descomponerse de acuerdo a la siguiente reacción [23]:



Otros estudios reportan, que a medida que se aumenta la temperatura de calcinación se reduce el área superficial de los catalizadores [24].

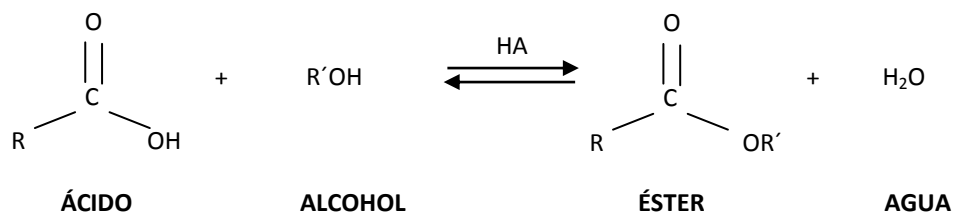
La circonia presenta 3 fases cristalinas estables: tetragonal, monoclinica y circonia cúbica [15]. Esta depende en gran medida del método de síntesis y tratamiento térmico.

1.5. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

En la reacción de esterificación un ácido graso se une a un alcohol mediante un enlace covalente, formando un éster y liberándose una molécula de agua como se ilustra en la figura 1. Esta reacción se puede llevar a cabo sin la adición de catalizadores, pero en ausencia de éstos, la reacción procede de forma muy lenta y requiere de varios días para alcanzar el equilibrio [25].

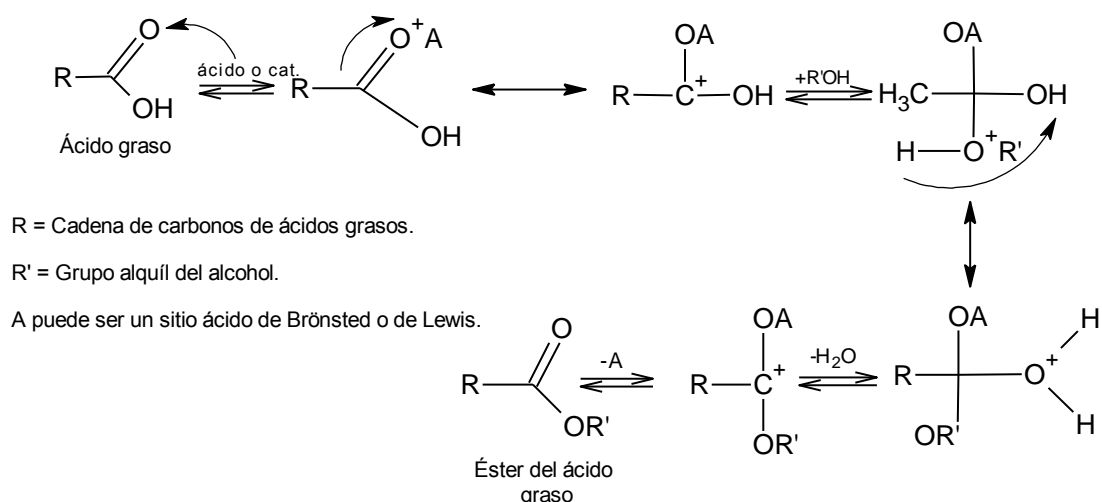
Para aumentar el rendimiento y desplazar el equilibrio hacia la derecha, se utiliza el reactivo más económico en exceso.

Figura 1. Reacción de esterificación entre un ácido graso y un alcohol



El mecanismo de reacción de esterificación se muestra en la figura 2, donde el catalizador esencialmente promueve la protonación del oxígeno carbonílico en el grupo carboxílico, activando un ataque nucleofílico por un alcohol para formar un intermediario tetraédrico y producir un alquil-éster de ácido graso [25].

Figura 2. Mecanismo de reacción de esterificación



Los ésteres orgánicos representan una importante familia de productos empleados extensamente en la síntesis de productos químicos finos, drogas, plastificantes, perfumes, conservantes de alimentos, productos farmacéuticos y como biocombustibles [25-27].

Actualmente, la reacción de esterificación es promovida con el uso de catalizadores líquidos ácidos como H_2SO_4 , HCl ó HI . Sin embargo, los catalizadores sólidos ácidos como resinas de intercambio, zeolitas, óxidos metálicos, podrían reemplazar los catalizadores líquidos ácidos más utilizados en estos procesos, porque pueden evitar el impacto ambiental asociado con la generación de desechos peligrosos [25].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS

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

Tabla 2. Reactivos empleados

Reactivo	Pureza (%)	Marca	Fórmula
Oxicloruro de circonio	99	Merck	ZrOCl ₂ .8H ₂ O
Ácido sulfúrico	95-97	Merck	H ₂ SO ₄
Hidróxido de amonio	25	Carlo Erba	NH ₄ (OH)
n-Hexano	≥ 96,0	Merck	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
Ácido oleico	79	Carlo Erba	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Etanol	99,9	J.T. Baker	CH ₃ CH ₂ OH
Acetona	99,57	J.T. Baker	(CH ₃) ₂ CO
Benceno	99,7	Riedel-de-Haën	C ₆ H ₆
n-Butilamina	99	Merck	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂
Rojo de metilo	100	J.T. Baker	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂
Azul de timol	100	Merck	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ S
Antraquinona	100	Merck	C ₁₄ H ₈ O ₂

2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

A una solución acuosa 0.08 M de oxicloruro de circonia (ZrOCl₂.8H₂O) se le

adicionó gota a gota amoniaco acuoso al 25%, con agitación constante hasta alcanzar un pH de 8, con el fin de precipitar el $Zr(OH)_4$. El precipitado se lavó, se filtró y se secó a 100 °C por un periodo de 24 horas. El $Zr(OH)_4$ resultante se impregnó con 0.06, 0.09 y 0.12 moles de H_2SO_4 durante 1 hora con agitación constante. Los sólidos impregnados se dejaron secar a 100 °C por 24 horas y posteriormente se calcinaron en una mufla por un periodo de 3 horas a 673 K, 773 K y 873 K (ver anexo A).

2.3. CARACTERIZACIÓN

Los catalizadores preparados fueron caracterizados usando las siguientes técnicas:

2.3.1. Espectroscopia Infrarroja IR-TF. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca BRUKER modelo Tensor 27, empleando la pastilla de KBr como agente aglomerante para identificar las especies químicas presentes en la superficie de la circonia sulfatada.

2.3.2. Acidez. El método de titulación con indicadores de Hammett se utilizó para determinar la fuerza ácida y número de sitios ácidos. Los indicadores empleados para dicha titulación fueron rojo de metilo, azul de timol y antraquinona (ver tabla 3) [28].

La prueba de color se implementó para conocer la medida de la fuerza ácida del catalizador y se determinó tomando 0.05 g de catalizador en un tubo de ensayo que posteriormente se colocó en el horno a 100 °C por un periodo de una hora, con el fin de eliminar humedad presente en la muestra. Luego se preparó una

solución al 0.1% en peso de indicador en benceno y se le agregó 0.3 ml de la solución al catalizador ya seco para observar el cambio de color de acuerdo al indicador adicionado [29].

Tabla 3. Indicadores de Hammett empleados para determinar la fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}

Indicador	Color forma básico	Color forma ácida	pK _a
Rojo metilo	Amarillo	Rojo	+6.80
Azul de timol	Amarillo	Rojo	+1.65
Antraquinona	Incoloro	Amarillo	-8.20

La cantidad de sitios ácidos en las muestras se midieron por medio de una titulación con n-butilamina [30]. La cantidad de sitios ácidos se determinó tomando 0.05 g de muestra seca, 2 ml de benceno y 0.3 ml de solución de indicador en benceno; transfiriéndose a un erlenmeyer de 50 ml. Luego se adicionó gota a gota una solución de n-butilamina 0.01 M hasta alcanzar el cambio de color en la superficie de los sólidos. Con los valores obtenidos se determinó las mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador.

2.3.3. Difracción de rayos X (DRX). Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un porta muestra de aluminio de zero background.

Las mediciones se realizaron en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones:

Voltaje 40(kV), corriente 30(mA), rendijas (Slits) DS 1.0°, RS 0.3mm, SS 1.0°, muestreo 0.02° 2theta, rango de medición 10-80° 2theta, radiación CuK1,

monocromador Grafito, detector centelleo, tipo de barrido a pasos, tiempo de muestreo 1 segundo.

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD).

2.3.4. BET. Las propiedades texturales del catalizador fueron determinadas mediante isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K usando el método BET en un equipo NOVA1200 marca QUANTACHROME. La metodología implementada consistió en desgasificar 0.2 g de catalizador por un periodo de 5 horas a 120°C, posteriormente se midieron las propiedades texturales en la estación principal del equipo NOVA1200 y se obtuvo información del área superficial, el tamaño de poro y volumen de poro presentes en el catalizador de estudio.

2.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA

2.4.1. Reacción de esterificación del ácido oleico con etanol. En un microreactor Parr 4592 de 50 ml con agitación, se adicionó ácido oléico y etanol, manteniendo una relación molar de 1:10; posteriormente se adicionó 0.13 g de catalizador correspondiente al 2% en peso de ácido oleico. La temperatura de reacción fue de 80 °C, la velocidad de agitación y tiempo de reacción se fijaron en 1300 rpm y 5 horas de reacción [31].

El seguimiento de la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol, se realizó en un cromatógrafo AGILENT con detector FID y columna capilar HP 19091N-113 de 30m de longitud, 320µm de diámetro interno y 0.25µm de fase

estacionaria. Las condiciones del cromatógrafo y los tiempos de retención de los ácidos grasos y étil ésteres se presentan en el anexo B.

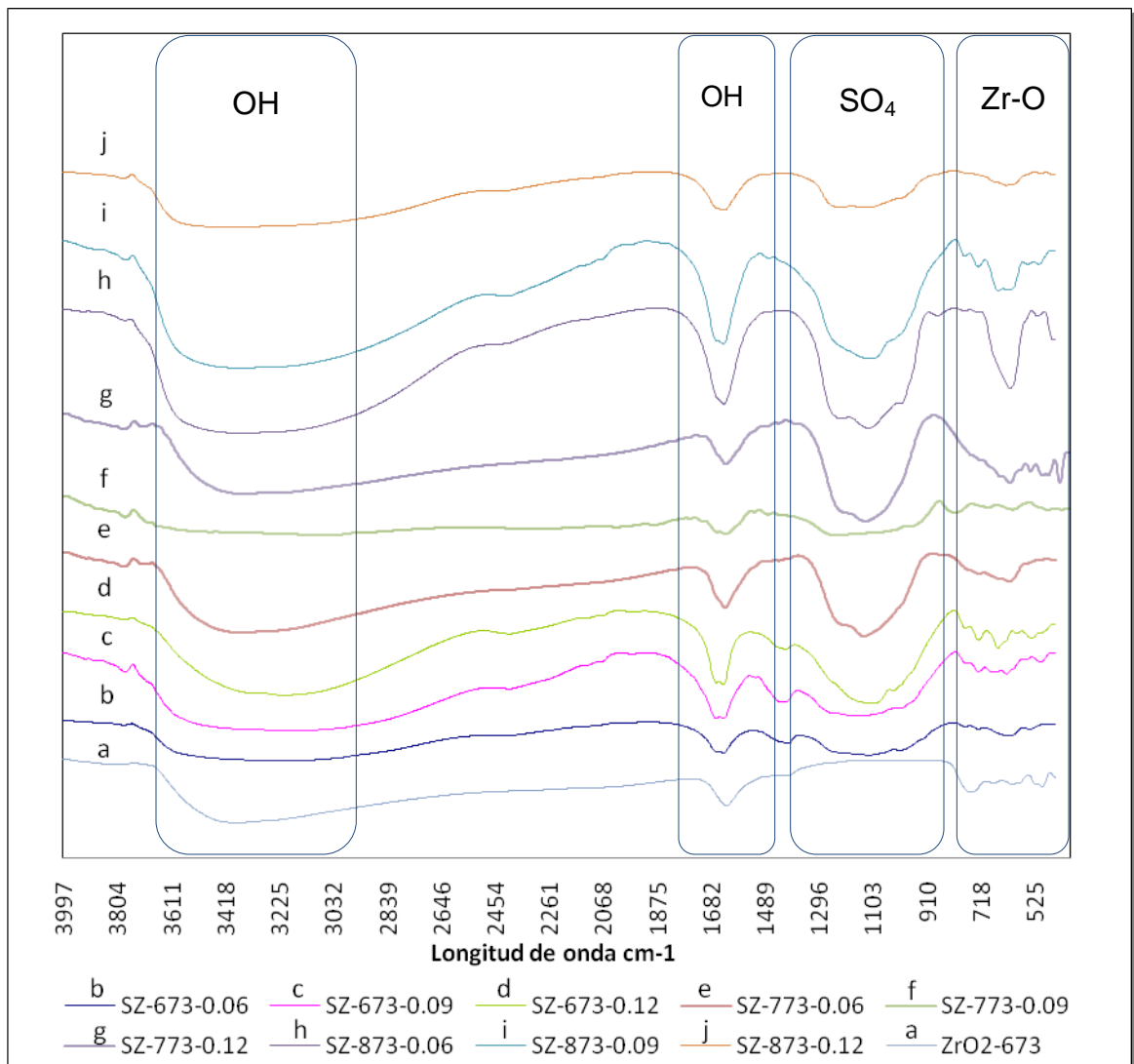
Los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ fueron sometidos a una prueba con cloruro de bario al 2% en peso, con el fin de verificar la lixiviación de los grupos sulfatos en la superficie de los sólidos.

3. ANALISIS Y RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Espectroscopia IR-TF. Los espectros de IR-TF fueron tomados en la región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} (ver figura 3).

Figura 3. Espectros infrarrojos de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$



En los espectrómetros se diferencian tres regiones características fácilmente identificables en los sólidos de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, la primera región comprendida entre 400 y 800 cm^{-1} con picos característicos alrededor de 750 , 550 , 500 y 415 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones del enlace Zr-O [32].

La segunda región es atribuida a los grupos sulfatos y se encuentra entre 900 y 1400 cm^{-1} . En esta región se puede determinar el tipo de coordinación del grupo sulfato presente en la superficie del soporte. En base a lo anterior, se diferencian dos tipos de coordinación: monodentada, observada en los catalizadores SZ-773-0.06, SZ-773-0.09 y SZ-773-0.12 en las bandas comprendidas entre 1030 - 1040 cm^{-1} y 1117 - 1143 cm^{-1} con fuerte intensidad y en 970 cm^{-1} con mediana intensidad. La coordinación bidentada se observa en los catalizadores SZ-873-0.06, SZ-873-0.09, SZ-873-0.12, SZ-673-0.06, SZ-673-0.09 y SZ-673-0.12 caracterizada por cuatro bandas en 1207 , 1136 , 1050 , y 997 cm^{-1} [33]. Además, podemos notar a modo de comparación que el soporte sin impregnar no presenta las bandas características del grupo sulfato (Ver anexo C).

La banda correspondiente a 1340 presente en los catalizadores sólidos calcinados a 873 K y la banda de 1440 cm^{-1} observada en los catalizadores sólidos calcinados a 773 K y 673 K es asignada al modo vibracional del enlace S=O; la banda comprendida entre 900 y 1250 cm^{-1} corresponde al modo vibracional del enlace S-O [34].

La tercera región se divide en dos secciones, la primera correspondiente a la banda en 1635 cm^{-1} , la cual se atribuye al grupo OH del agua adsorbido en la superficie, la banda comprendida entre 3380 y 3800 cm^{-1} es asignada al modo vibracional del grupo OH asociado a la circonia [1,35].

3.1.2. Fuerza ácida y número de sitios ácidos. La fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} se muestra en la tabla 4. Todos los catalizadores mostraron una fuerza ácida comprendida entre $1.6 \geq H_0 > 0.8$, correspondiente a los colores ácidos para los indicadores rojo de metilo y azul de timol utilizando indicadores de Hammett.

Tabla 4. Medida de la fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}

Catalizador	Rojo metilo $pK_a = +4.8$	Azul de timol $pK_a = +1.6$	Antraquinona $pK_a = -8.2$
SZ-673-0.06	+	+	-
SZ-673-0.09	+	+	-
SZ-673-0.12	+	+	-
SZ-773-0.06	+	+	-
SZ-773-0.09	+	+	-
SZ-773-0.12	+	+	-
SZ-873-0.06	+	+	-
SZ-873-0.09	+	+	-
SZ-873-0.12	+	+	-

La cantidad de sitios ácidos en los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} se presentan en la tabla 5. Esta muestra el número total de sitios ácidos que contiene el catalizador en mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador.

Tabal 5. Acidez superficial de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} medida en mmol de sitios ácidos/g de catalizador.

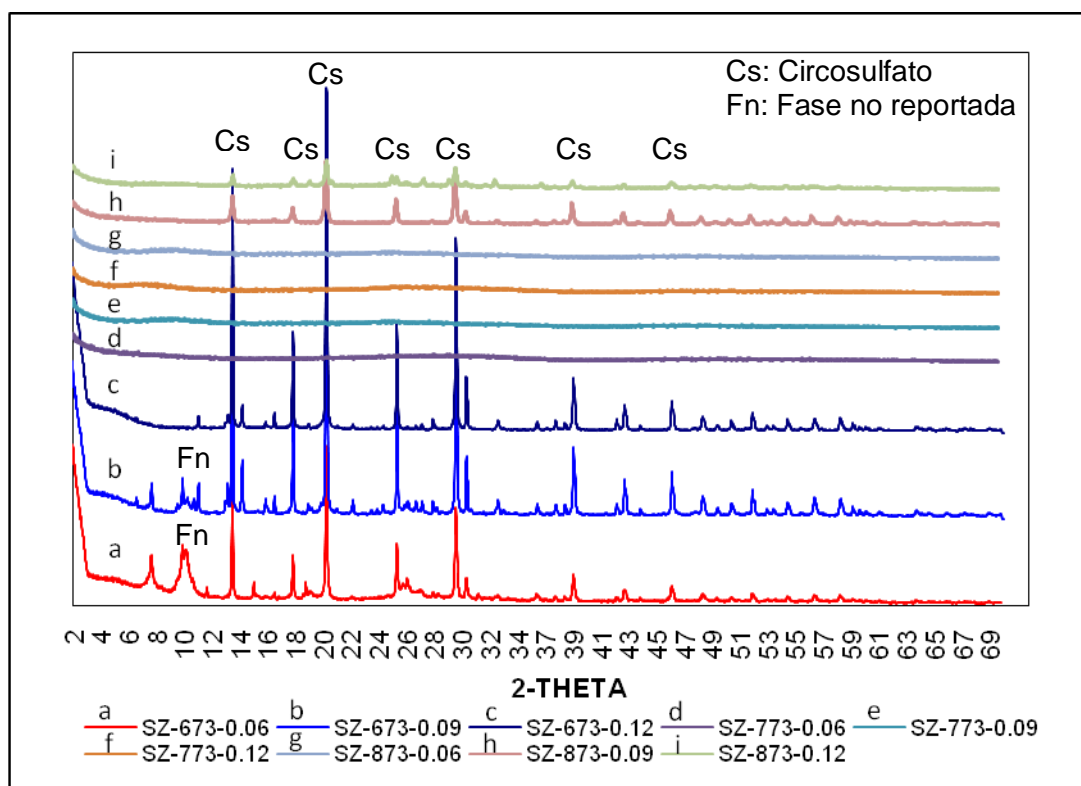
Catalizador	Rojo metilo $pK_a = +4.8$	Azul de timol $pK_a = +1.6$	Antraquinona $pK_a = -8.2$
SZ-673-0.06	0.25	0.024	-
SZ-673-0.09	0.13	0.013	-
SZ-673-0.12	0.15	0.018	-
SZ-773-0.06	0.1	0.03	-
SZ-773-0.09	0.024	0.008	-
SZ-773-0.12	0.053	0.007	-
SZ-873-0.06	0.04	0.012	-

SZ-873-0.09	0.25	0.024	-
SZ-873-0.12	0.12	0.014	-

Con base en los datos obtenidos se puede inferir que los catalizadores SZ-673-0.06 y SZ-873-0.09 presentaron la mayor acidez entre el grupo de catalizadores estudiados. Se espera que estos catalizadores tengan mayor actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol.

3.1.3. Difracción de Rayos X (DRX). Los perfiles de difracción de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} analizados se presentan en la figura 4.

Figura 4. Difractogramas de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}



Se observa grandes cambios en los perfiles de difracción a medida que la temperatura de calcinación aumenta. El catalizador SZ-673-0.06 presenta cuatro fases cristalinas: circosulfato, hidróxido de sulfato de circonio hidratado, sulfato de circonio heptahidratado y una cuarta fase que no presenta coincidencia con ninguna fase cristalina reportada en la base de datos PDF-2 (ver anexo D). Mientras que el catalizador SZ-673-0.09 presenta las fases anteriormente nombradas y presenta una nueva correspondiente a sulfato de hidrógeno hidratado. A medida que se aumenta la concentración de iones sulfato, el catalizador SZ-673-0.12 no muestra la presencia de la fase desconocida y la fase de sulfato de circonio heptahidratado.

Los catalizadores calcinados a 773 K no presentan fases cristalinas, todos son amorfos al igual que el catalizador SZ-873-0.06. Una posible explicación se basa en la formación de nanocristales que no permiten ver un perfil de difracción definido. Además, se puede observar que el catalizador SZ-873-0.09 presenta una fase cristalina circosulfato al igual que el catalizador SZ-873-0.12. Sin embargo, este último se diferencia por la presencia de dos fases adicionales de óxido de circonia y sulfato de circonio.

Al comparar los catalizadores de ZrO_2/SO_4^{-2} calcinadas a 673 K, 773 K y 873 K se evidencia que la impregnación con iones sulfato en la superficie del soporte influye significativamente en la estructura cristalina de los catalizadores estudiados.

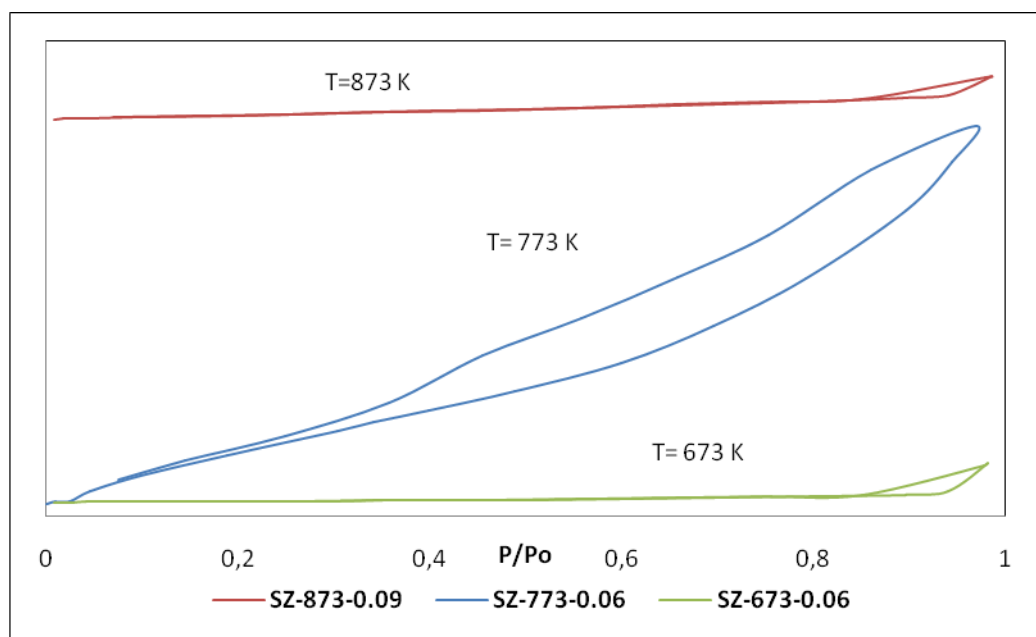
3.1.4. Área superficial BET. Las propiedades texturales de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} se presentan en la tabla 6, en la cual se puede observar el área superficial específica y diámetro de poro.

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}

Catalizador	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)
ZrO ₂ -673	116	60
SZ-673-0.06	1	266
SZ-673-0.09	2	128
SZ-673-0.12	3	54
SZ-773-0.06	70	54
SZ-773-0.09	19	51
SZ-773-0.12	6	43
SZ-873-0.06	7	60
SZ-873-0.09	3	108
SZ-873-0.12	2	181

De los datos obtenidos podemos establecer que los sólidos preparados presentan una estructura mesoporosa de acuerdo a su tamaño de poro y a las isothermas de adsorción que se presentan en la figura 5, que muestra isothermas tipo IV propias de los óxidos metálicos.

Figura 5. Isothermas de Adsorción de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}



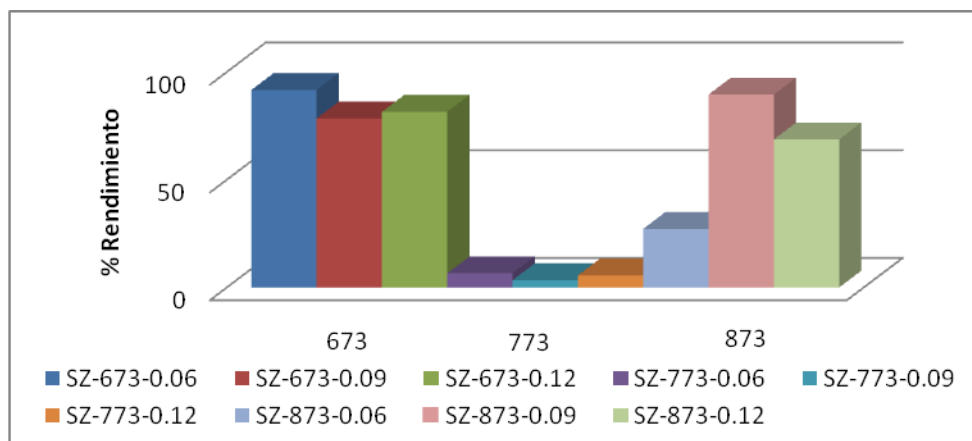
En la tabla 6 se puede observar que los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} calcinados a 673 K presentan un aumento en el área superficial al aumentar la concentración de iones sulfato, causando que su diámetro de poro disminuya. Caso contrario sucede con los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} calcinados a 773 K y 873 K que presentan una disminución en su área superficial. Sin embargo, estos catalizadores presentan un comportamiento diferente al evaluar el diámetro de poro, el cual disminuye en los catalizadores calcinados a 773 K y aumenta para los catalizadores calcinados a 873 K.

Los catalizadores SZ-773-0.06, SZ-773-0.09, SZ-773-0.12 y SZ-873-0.06 presentaron las mayores áreas superficiales del conjunto de catalizadores estudiados, que se relaciona con la presencia de la fase amorfa.

3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

En la figura 6 se presenta el rendimiento al oleato de etilo obtenido al evaluar los catalizadores ZrO_2/SO_4^{-2} en la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol.

Figura 6. Porcentaje de rendimiento al oleato de etilo de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} a las 5 horas de reacción



Los catalizadores que presentaron mejor actividad catalítica en la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol fueron SZ-873-0.09 y SZ-673-0.06 con rendimientos del 90% y 92% respectivamente a las 5 horas de reacción.

Al comparar los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} se puede observar que los catalizadores SZ-773-0.06, SZ-773-0.09 y SZ-773-0.12 presentaron la actividad catalítica más baja con un porcentaje de rendimiento de 7%, 3% y 6%; debido a la baja acidez presente en estos sólidos.

Los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} después de la reacción fueron lavados con hexano y se les tomo un nuevo IR-TF para observar la presencia de los grupos sulfatos (Ver Anexo C). En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos al realizar la prueba de cloruro de bario para precipitar el sulfato. El signo positivo hace referencia a la lixiviación de iones sulfato y el signo negativo a la no lixiviación de iones sulfato de la superficie del catalizador.

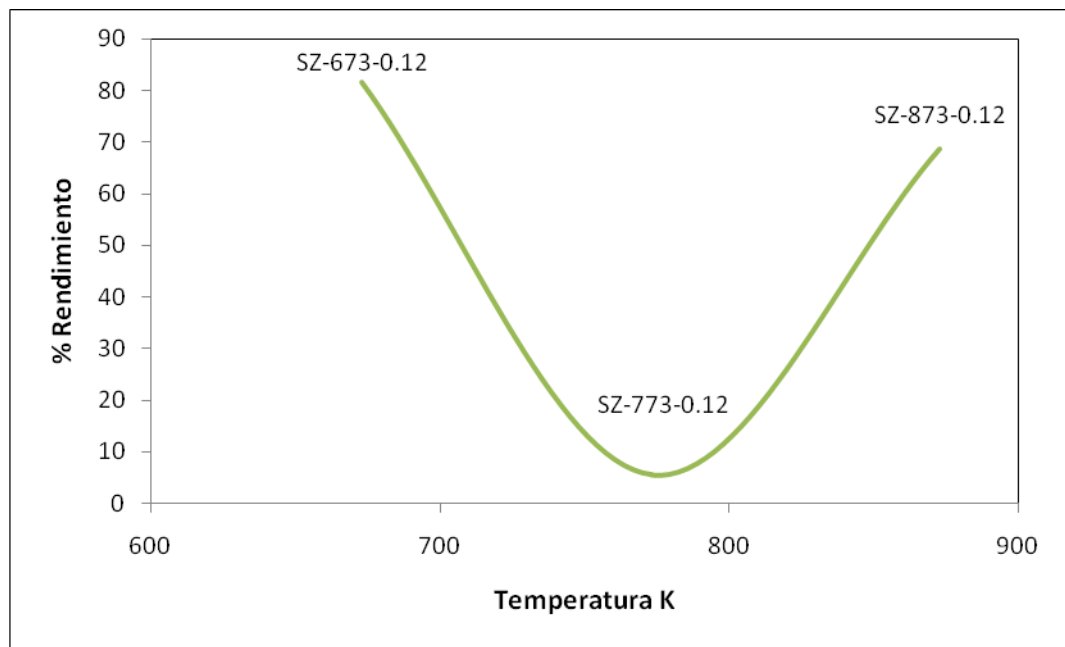
Tabla 7. Prueba de lixiviación de los grupos sulfatos en los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}

Catalizador	Precipita iones sulfato
SZ-673-0.06	-
SZ-673-0.09	-
SZ-673-0.12	-
SZ-773-0.06	+
SZ-773-0.09	+
SZ-773-0.12	+
SZ-873-0.06	+
SZ-873-0.09	-
SZ-873-0.12	-

En la tabla 7 se puede observar que los catalizadores calcinados a 673 K y 873 K a excepción del catalizador SZ-873-0.06 no presentaron lixiviación de iones sulfato después de la reacción, por lo tanto se puede decir que su estructura permanece estable. Caso contrario sucede con los catalizadores SZ-773-0.06, SZ-773-0.09, SZ-773-0.12 y SZ-873-0.06, sin embargo la actividad de estos catalizadores fue baja, probablemente atribuido a su mayor grado de amorficidad.

El efecto de la temperatura de calcinación en el rendimiento al oleato de etilo se puede apreciar en la figura 7.

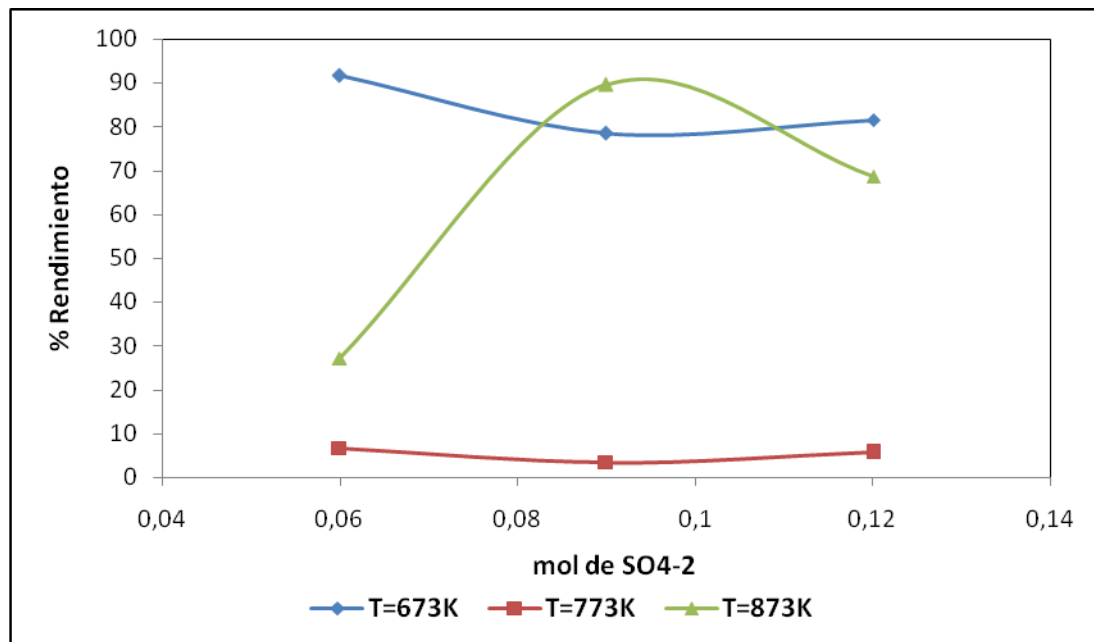
Figura 7. Efecto de la temperatura de calcinación en el rendimiento al oleato de etilo



Esta gráfica muestra que el catalizador SZ-673-0.12 alcanzó el rendimiento más alto; sin embargo el catalizador SZ-873-0.12 presenta un rendimiento apreciable mostrando una segunda opción para sintetizar los sólidos; caso contrario ocurre con el catalizador calcinado a 773K el cual presenta el más bajo rendimiento, por

ende, no sería una opción viable para llevar a cabo la esterificación del ácido oleico con etanol, probablemente a la influencia de la cristalinidad en la actividad de la circonia sulfatada.

Figura 8. Efecto de la concentración de iones sulfato en la actividad catalítica de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$



El efecto de la concentración de iones sulfato en el rendimiento al oleato de etilo con los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ se observa en la figura 8, mostrando que los catalizadores calcinados a 673 K muestran una alta actividad catalítica cuando son impregnados con una concentración de iones sulfatos dentro del rango de estudio, entre 0.06 mol y 0.12 mol. Por otro lado, los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ calcinados a 873 K presentan un óptimo a concentraciones alrededor de 0.09 mol de iones sulfato. Para los catalizadores calcinados a 773 K el efecto de la concentración de iones sulfato no afecta significativamente en el porcentaje de rendimiento al oleato de etilo.

Este comportamiento catalítico se puede relacionar con la estructura cristalina y la acidez. Los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ calcinados a 673 K y 873 K muestran fases cristalinas que favorecen la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol. Caso contrario sucede con los catalizadores calcinados a 773 K que no presentaron cristalinidad y sus propiedades ácidas fueron las más bajas, lo cual no le permite un mejor desempeño al ser evaluado catalíticamente.

Los catalizadores SZ-673-0.06, SZ-673-0.09, SZ-673-0.12, SZ-873-0.09 y SZ-873-0.12 mostraron alta actividad catalítica al presentar mayor diámetro de poro, permitiendo la difusión de la molécula de ácido oleico en la estructura del sólido, favoreciendo la formación de oleato de etilo en la reacción de esterificación.

Jaimes y colaboradores (2008) realizaron la esterificación del ácido oleico utilizando como catalizador sulfato de circonia, alcanzando un porcentaje de conversión máximo del 35% transcurridas 4 horas de reacción, utilizando un 3% en peso de catalizador. A pesar de obtenerse una baja actividad catalítica, estos catalizadores presentaron alta acidez alrededor del doble comparado con los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ preparados en este trabajo. Esto es debido a la estructura cristalina monoclinica y tetragonal que reportan, que no favoreció el alto rendimiento al oleato de etilo en la reacción de esterificación.

CONCLUSIONES

La estructura cristalina circosulfato presente en los catalizadores sólidos SZ-673-0.06, SZ-673-0.09, SZ-673-0.12, SZ-873-0.09 y SZ-873-0.12, promovieron la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol obteniéndose altos rendimientos de oleato de etilo; mientras que la estructura amorfa presente en los catalizadores calcinados a 773 K no favoreció esta reacción.

Diámetros de poro intergranular alto y áreas superficiales bajas en los catalizadores SZ-673-0.06 y SZ-873-0.09 favoreció la difusión de la molécula del ácido oleico en la estructura del sólido, permitiendo que la mayor parte de los sitios ácidos presentes en el sólido actúen en la conversión del ácido oleico a oleato de etilo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MISHRA, H. K., PARIDA, K. M. Studies on sulphated zirconia: synthesis, physico-chemical characterisation and n-butane isomerisation activity. *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 179-189.
- [2] YADAV, G. D., NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials* 33 (1999) 1-48.
- [3] DIAZ AUÑON, J. A. Heterogeneización de complejos metálicos con actividad catalítica: catalizadores híbridos. Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante. Alicante (2006).
- [4] ARBELÁEZ, A. y RIVERA, M. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de Biodiesel a partir de algunos aceites vegetales Colombianos. Proyecto de Grado de la Universidad EAFIT. Medellín (2007).
- [5] DROGUETT, S. Elementos de Catálisis Heterogénea. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. (1983) 35-36.
- [6] SIGNORETO, M., BREDI, A., SOMMA, F., PINNA, F., CRUCIANI, G. Mesoporous sulphated zirconia by liquid-crystal templating method. *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 23-32.
- [7] SEGURA, A., SUAREZ, N., ALVARADO, P., MOLINA, R., MORENO, A. Preparación de circonia sulfatada promovida con aluminio con actividad catalítica para la isomerización del butano y heptano. *Revista Energética* 38 (2007) 39-45.
- [8] CORTEZ, L. A., HERNANDEZ, J. M., CASTILLO, A., RIVERA, J. L., SANDOVAL, G., GARCIA, L. A., GARCIA, R. Isomerización de n-pentano mediante óxidos de circonio dopados con ión borato. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (2006) 321-327.

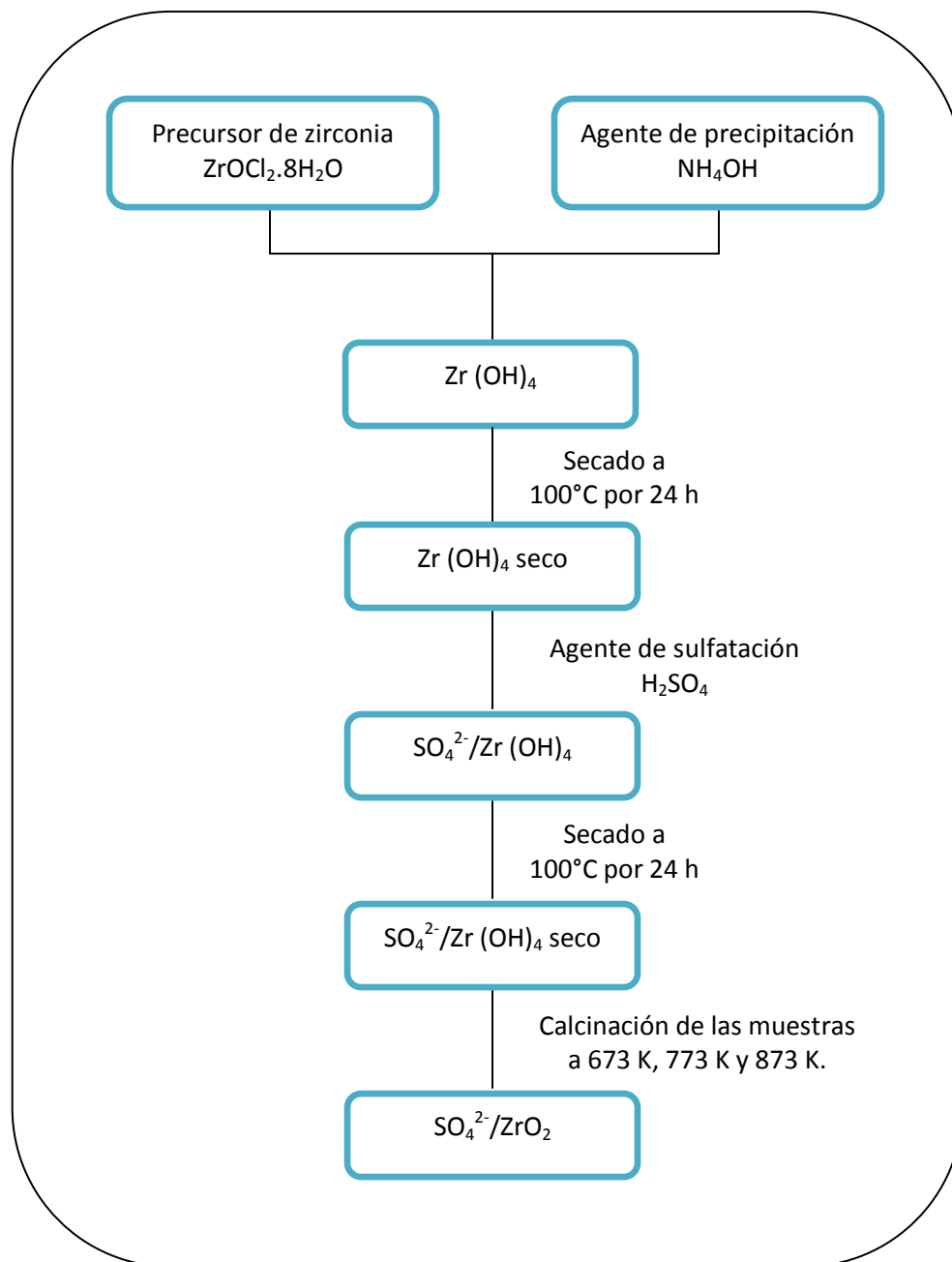
- [9] TYAGI, B., MISHRA, M. K., JASRA, R. V. Solvent free isomerisation of longifolene with nano-crystalline sulphated zirconia. *Catalysis Communications* 7 (2006) 52-57.
- [10] TRUNG, M., GNEP, N. S., SZABO, G., GUINET, M. Influence of the calcination temperatura on the acidic and catalytic properties of sulphated zirconia. *Applied Catalysis A: General* 171 (1998) 207-217.
- [11] CHING JUAN, J., ZHANG, J., JIANG, Y., CAO, W., AMBAR YARMO, M. The zirconium sulfate microcrystal structure in relation to their activity in the esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 272 (2007) 91-95.
- [12] CHING JUAN, J., ZHANG, J., AMBAR YARMO, M. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition. *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 209-215.
- [13] ARDIZZONE, S., BIANCHI, C. L., CAPPELLETTI, G., PORTA, F. Liquid-phase catalytic activity of sulfated zirconia from sol-gel precursors: the role of the surface features. *Journal of Catalysis* 227 (2004) 470-478.
- [14] ARDIZZONE, S., BIANCHI, C. L., CAPPELLETTI, G., ANNUNZIATA, R., CERRATO, G., MORTERRA, C., SCARDI, P. Liquid phase reactions catalyzed by Fe- and Mn-sulphated ZrO₂. *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 137-144.
- [15] WANG, J. A., VALENZUELA, M. A., SALMONES, J., VAZQUEZ, A., GARCIA-RUIZ, A., BOKHIMI, X. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. *Catalysis Today* 68 (2001) 21-30.
- [16] SANDOVAL FLORES, G., SILVA RODRIGO, R., DOMINGUEZ ESQUIVEL, J. M., RAMIREZ, M. T. Caracterización de las propiedades ácidas de circonia sulfonada. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 3 (2004) 177-180.
- [17] QUASCHNING, V., DEUTSCH, J., DRUSKA, P., NICLAS, H. J., KEMNITZ, E. Properties of modified zirconia used as friedel-crafts-acylation catalysts. *Journal of Catalysis* 177 (1998) 164-174.
- [18] SOHN, J. R., KIM, H. W. Catalytic and surface properties of ZrO₂ modified with sulfur compounds. *Journal of Molecular Catalysis* 52 (1989) 361-374.

- [19] MORTERRA, C., CERRATO, G., BOLIS, V. Lewis and Bronsted acidity at the surface of sulfate-doped ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today* 17(1993) 505-515.
- [20] NASCIMENTO, P., AKRATOPOULOU, C., OSZAGYAN, M., COUDURIER, G., TRAVERS, C., JOLY, J. F., VEDRINE, J. C. ZrO₂-SO₄²⁻ Catalysts. Nature and stability of acid sites responsible for n-butane isomerization. *Studies in Surface Science and Catalysis* 75 (1993) 1185-1197.
- [21] MELADA, S., ARDIZZONE, S. A., BIANCHI, C. L. Sulphated zirconia by sol-gel route. The effects of the preparative variables. *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 203-209.
- [22] MORTERRA, C., CERRATO, G., EMANUEL, C., BOLIS, V. On the surface acidity of some sulfate-doped ZrO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 142 (1993) 349-367.
- [23] CHEN, F. R., COUDURIER, G., JOLY, J. F., VEDRINE, J. C. Study of acid and catalytic activity of sulfated zirconia catalyst. *Journal of Catalysis* 143 (1993) 616.
- [24] COMELLI, R. A., VERA, C. R., PARERA, J. M. Influence of ZrO₂ crystalline-structure and sulfate ion concentration on the catalytic activity of SO₄²⁻ ZrO₂. *Journal of Catalysis* 151 (1995) 96-101.
- [25] LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 245 (2006) 132-140.
- [26] OLIVEIRA, C. F., DEZANETI, L. M., GARCIA, F. A., DE MACEDO, J. L., DIAZ, J. A., DIAZ, S. C., ALVIM, K. S. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General* 372 (2010) 153-161.
- [27] ROPER VEGA, J. L., ALDANA PEREZ, A., GOMEZ, R., NIÑO GOMEZ, M. E. Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: a very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 24-29.
- [28] YURDAKOC, M., AKCAY, M., TONBUL, Y., YURDAKOC, K. *Journal Chemical* 23 (1999) 319-327.

- [29] BENES, H. A. Acidity of Catalyst Surfaces I. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators.
- [30] BENES, H. A. Acidity of catalyst surfaces. 11. Amine titration using hammett indicators.
- [31] JAIMES PRADA, R., MORENO ALVAREZ, JORGE ISAAC. Estudio comparativo de la actividad catalítica del óxido de estaño sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) y el óxido de circonio sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) en la reacción de esterificación de ácidos grasos. Trabajo de grado de la Universidad Industrial de Santander (2008).
- [32] FREDERIC BABOU, G. C., JACQUES C., V. Journal of Catalysis 152 (1995) 341-349.
- [33] NAKAMOTO KAZUO. Infrared and Raman Spectral of inorganic and coordination compounds. 4 Edicion (1986) 248-251.
- [34] MANOILOVA, O. V., OLINDO, R., OTERO AREAN, C., LERCHER, J. A. Catalysis Communications 8 (2007) 865–870.
- [35] HERNÁNDEZ ENRÍQUEZ, J. M., GARCÍA SERRANO, L. A., GARCÍA ALAMILLA, R., CORTEZ LAJAS, L. A., CUETO HERNÁNDEZ, A. Superficies y Vacío 22 (2009) 1-9.

ANEXO A

Figura A1. Esquema de preparación de los catalizadores sólidos de circonia sulfatada



ANEXO B

Figura B1. Rampa de calentamiento del cromatógrafo

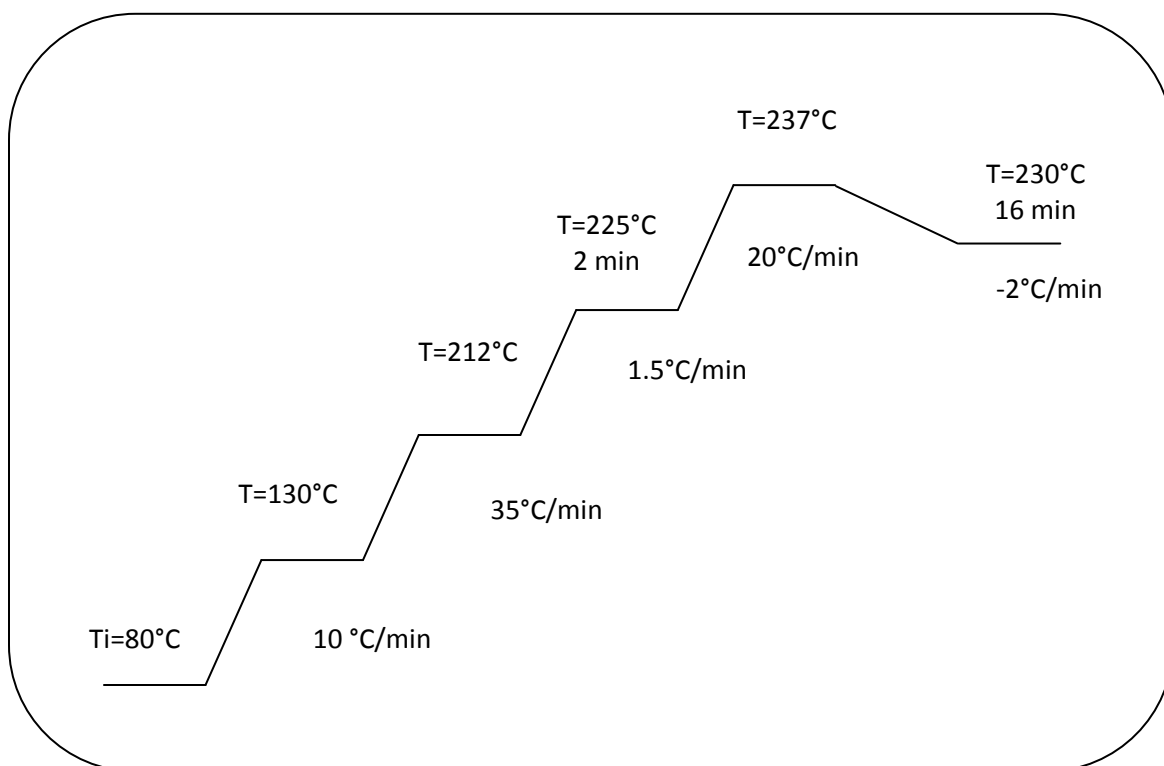
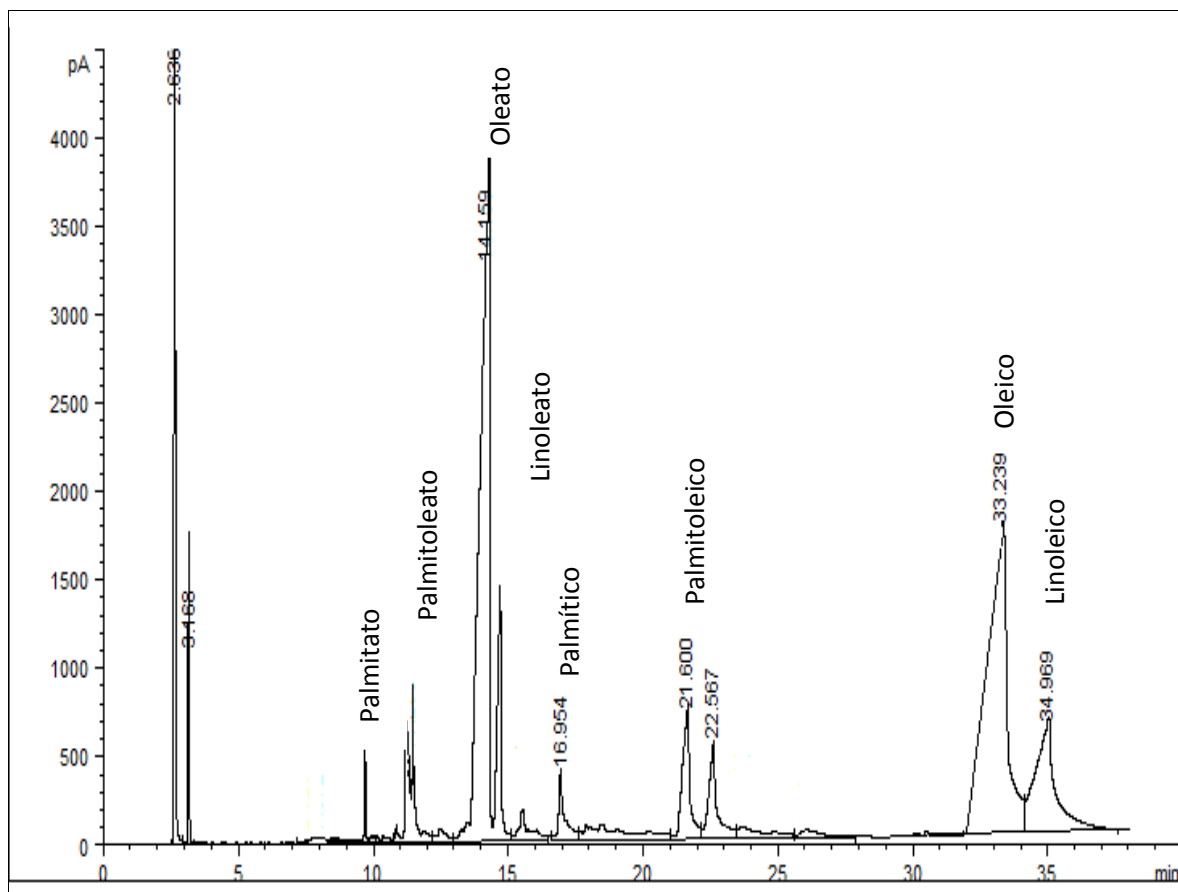


Tabla B1. Parámetros del cromatógrafo utilizados en el análisis de la actividad catalítica en la reacción de esterificación

COLUMNA	Presión: 6.25 psi Flujo: 1.1 ml/min Velocidad promedio: 21cm/s
INYECTOR	Temperatura: 240°C Gas de arrastre: He Presión: 6.25 psi Flujo: 25.8 ml/min
DETECTOR	Temperatura: 240°C Flujo de aire: 350 ml/min Flujo de hidrógeno: 35 ml/min

Figura B2. Tiempos de retención del ácido oleico y oleato de etilo



ANEXO C

Figura C1. Espectro de infrarrojo del catalizador ZrO_2 -673

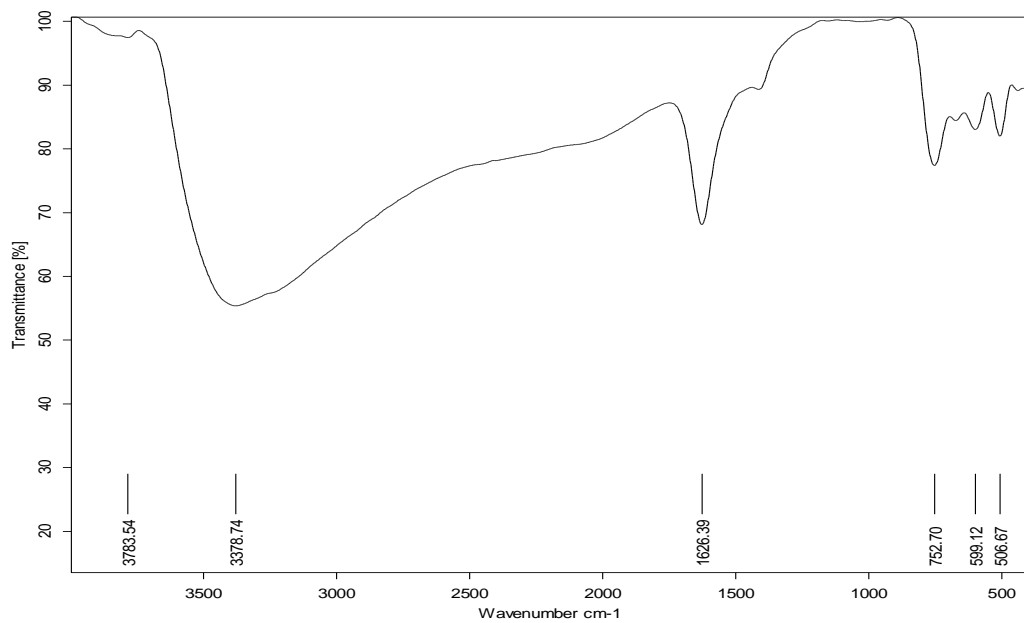


Figura C2. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-673-0.06

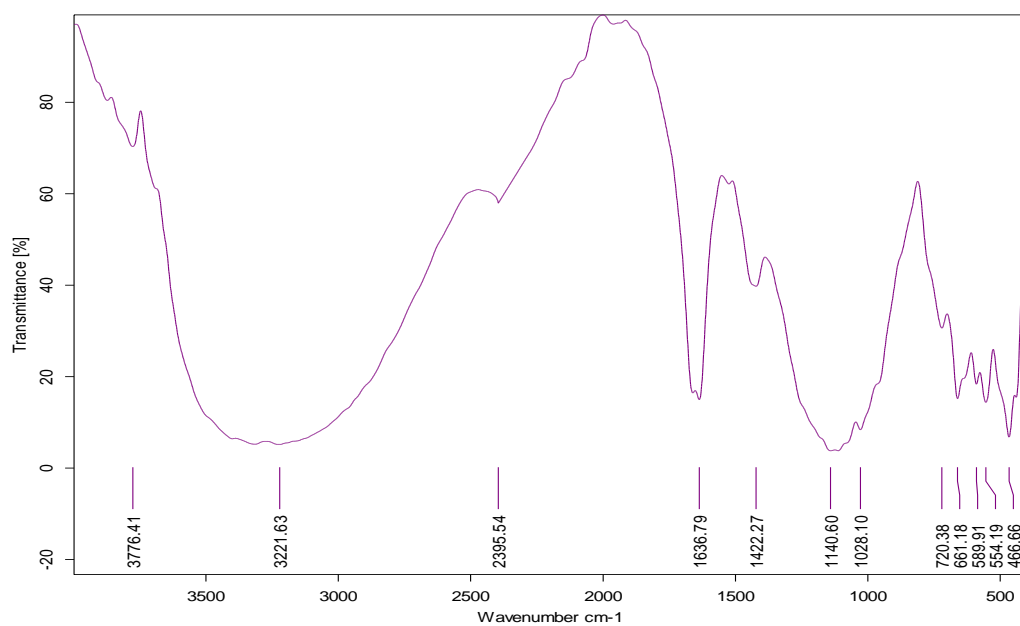


Figura C3. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-673-0.12

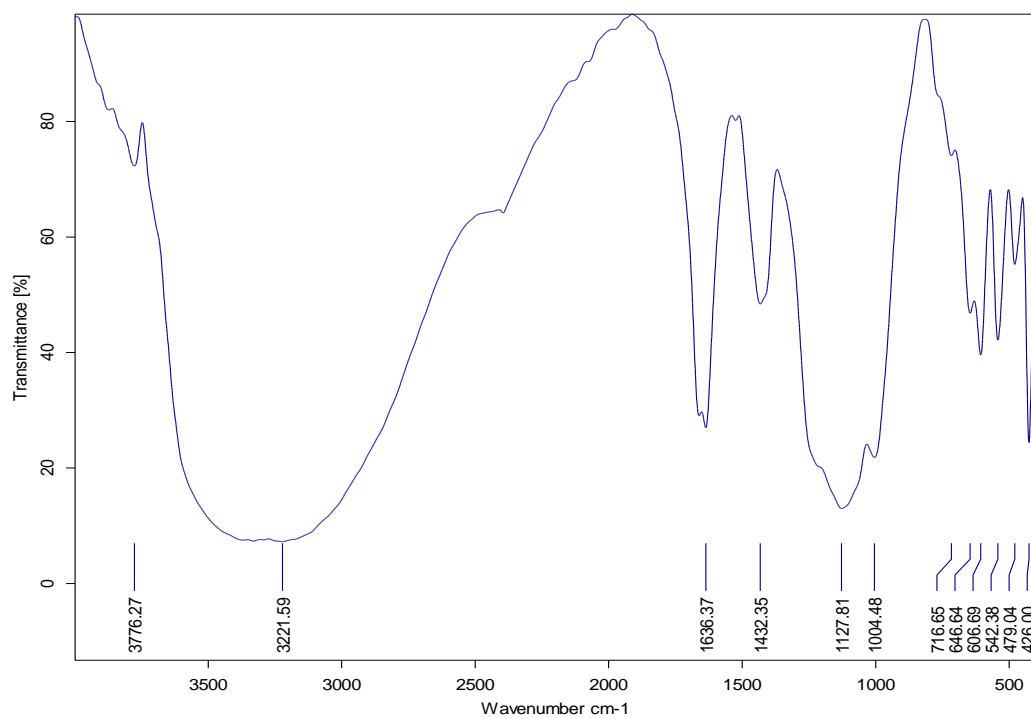


Figura C4. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-773-0.06

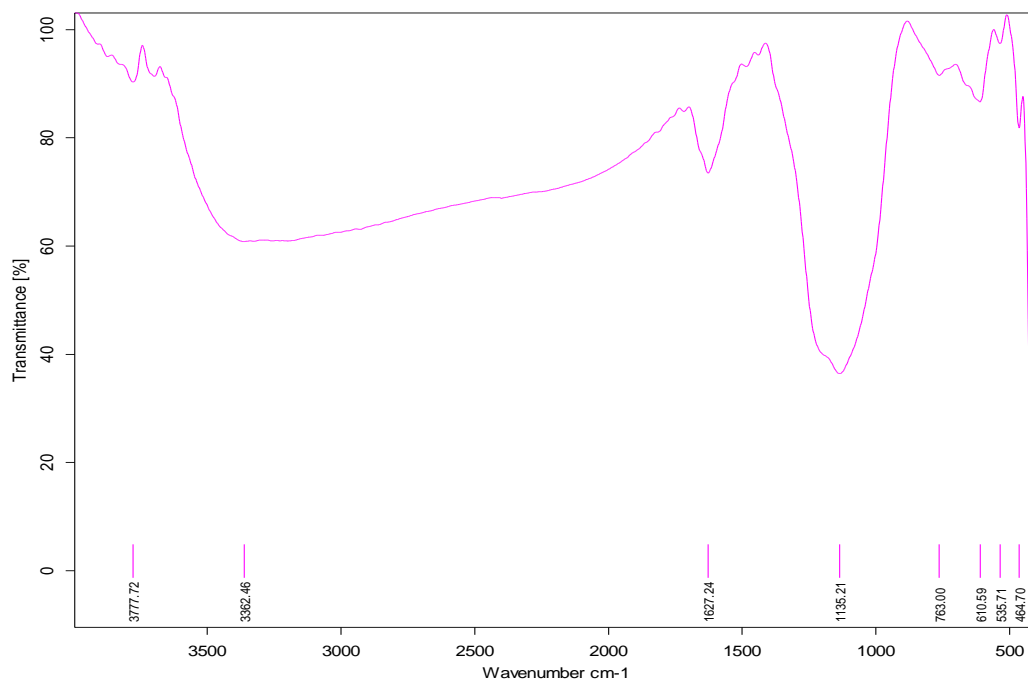


Figura C5. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-773-0.09

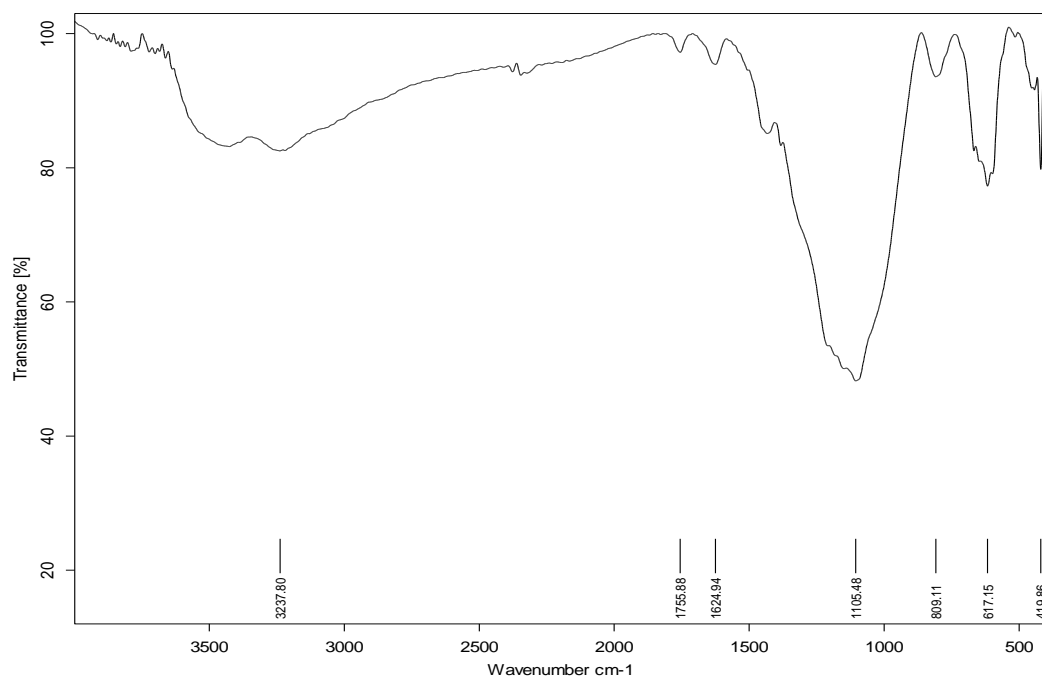


Figura C6. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-773-0.12

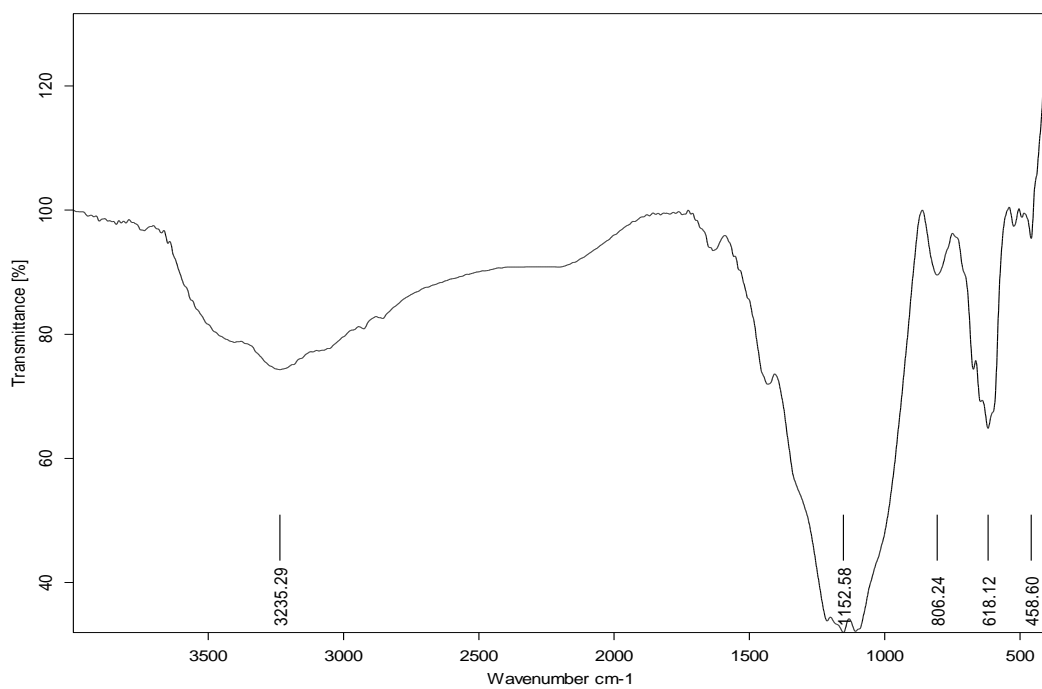


Figura C7. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-873-0.06

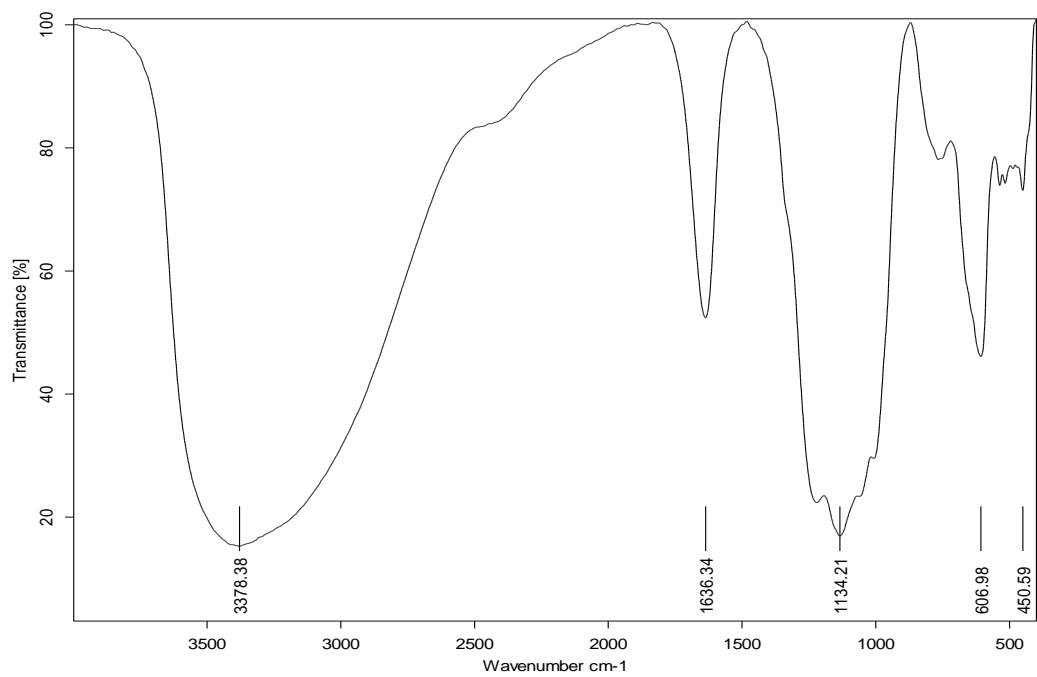


Figura C8. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-873-0.09

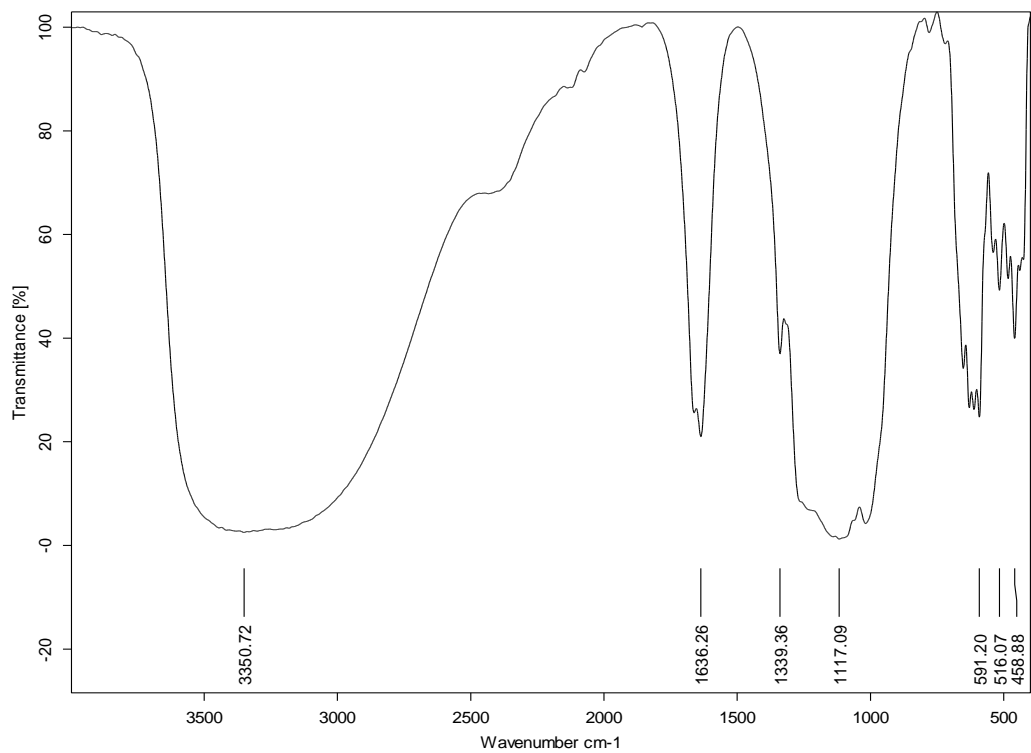


Figura C9. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-873-0.12

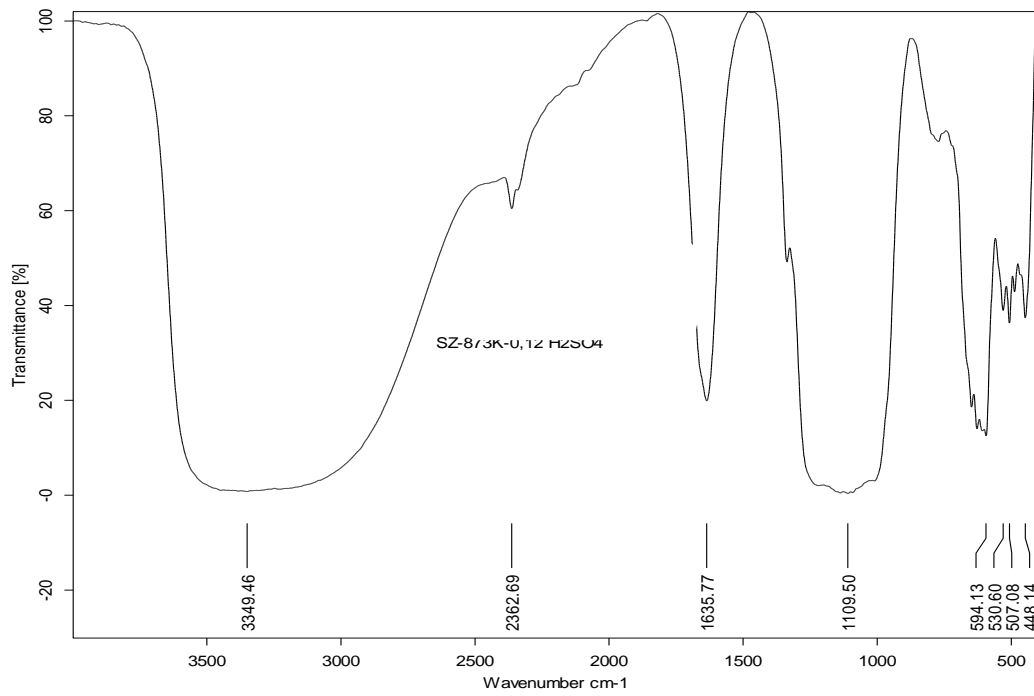


Figura C10. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-673-0.06 fresco y usado

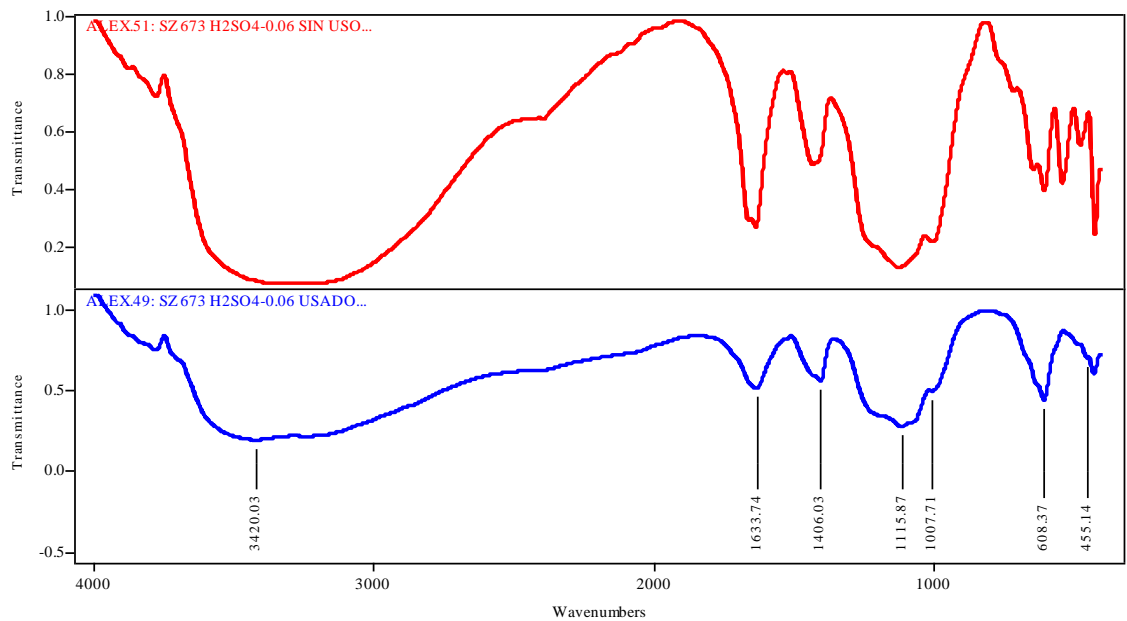
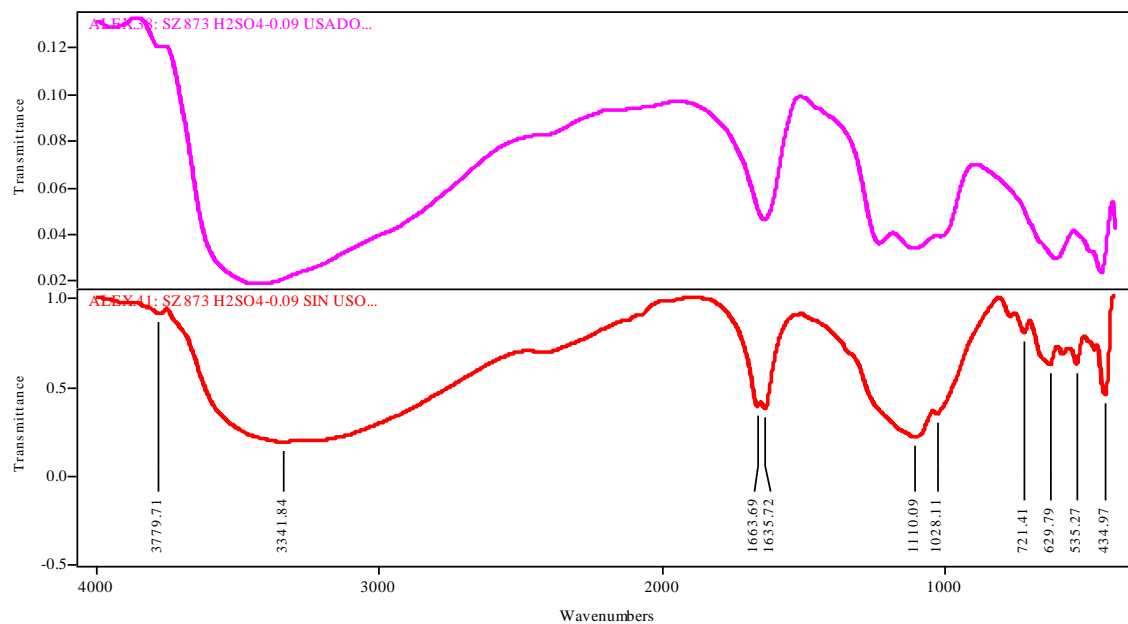


Figura C11. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-873-0.09 fresco y usado



ANEXO D

Tabla D1. Resultados de DRX del catalizador SZ-673-0.06

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$	010-85-0703	Circosulfato
	$Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	000-38-0531	Hidróxido sulfato de Circonio hidratado
	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_7$	010-74-0540	Sulfato de Circonio Heptahidratado

Figura D1. Patrón de DRX del catalizador SZ-673-0.06

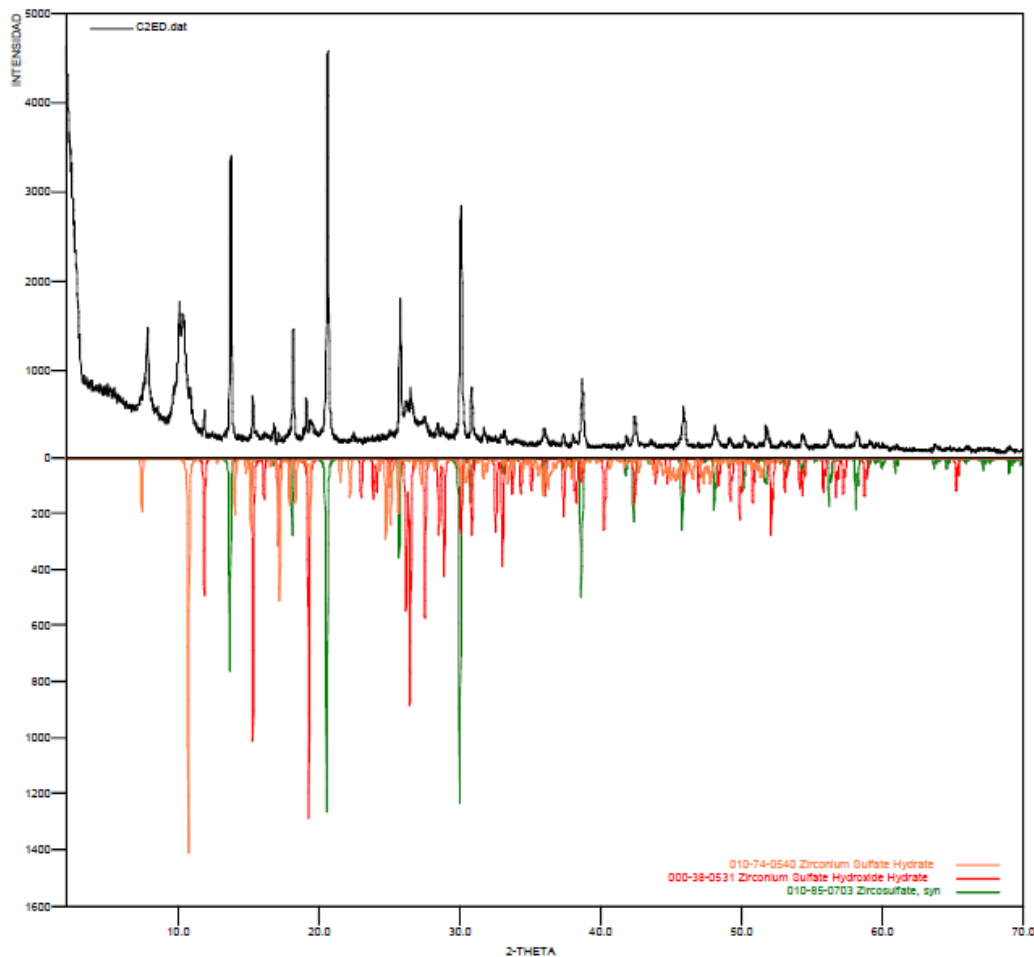


Tabla D2. Resultados de DRX del catalizador SZ-673-0.09

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$	010-85-0703	Circosulfato
	$Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	000-38-0531	Hidróxido sulfato de Zirconio hidratado
	$H_2SO_4(H_2O)_{6.5}$	010-78-1960	Sulfato de Hidrógeno Hidratado
	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_7$	010-74-0540	Sulfato de Zirconio Heptahidratado

Figura D2. Patrón de DRX del catalizador SZ-673-0.09

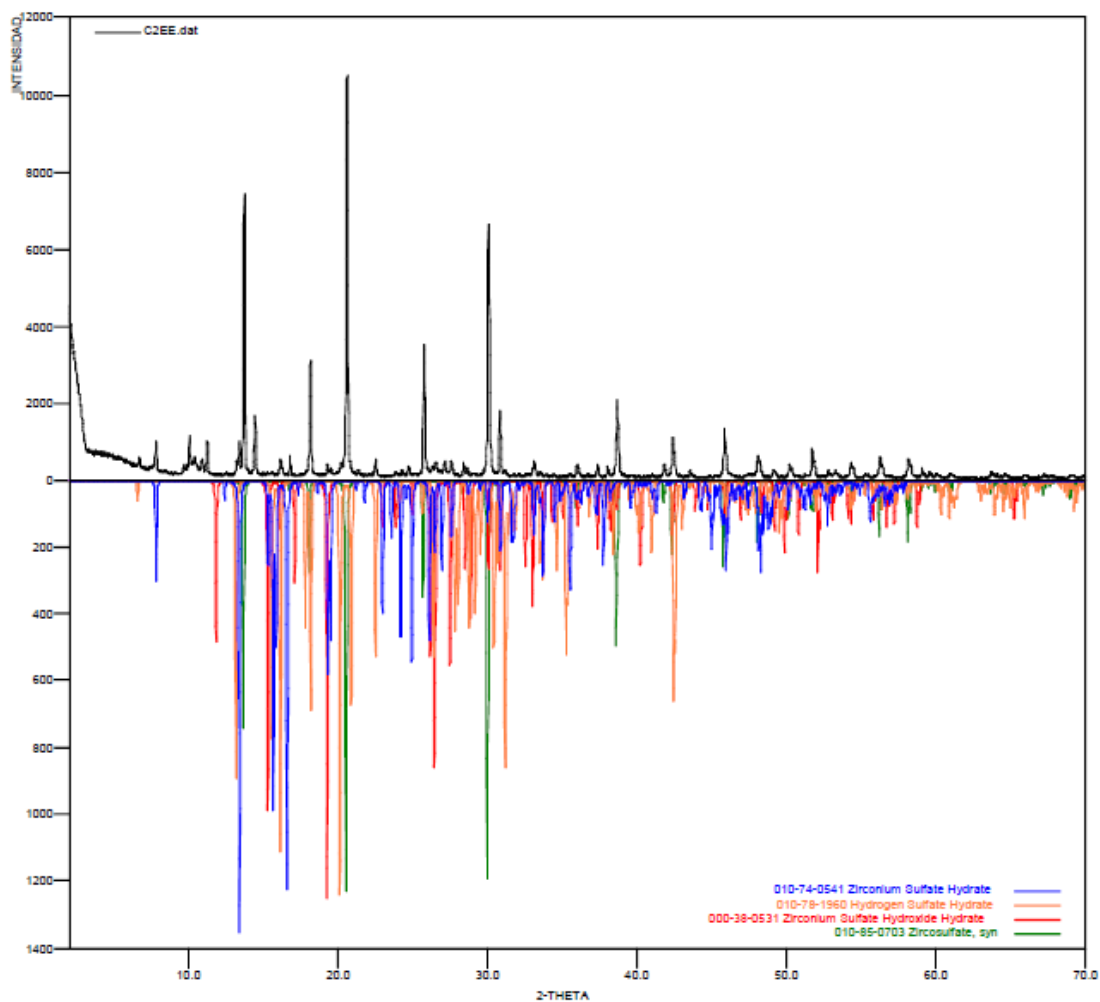


Tabla D3. Resultados de DRX del catalizador SZ-673-0.12

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$	010-85-0703	Circosulfato
	$H_2SO_4(H_2O)_{6.5}$	010-78-1960	Sulfato de Hidrógeno Hidratado
	$Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	000-38-0531	Hidróxido sulfato de Circonio hidratado

Figura D3. Patrón de DRX del catalizador SZ-673-0.12

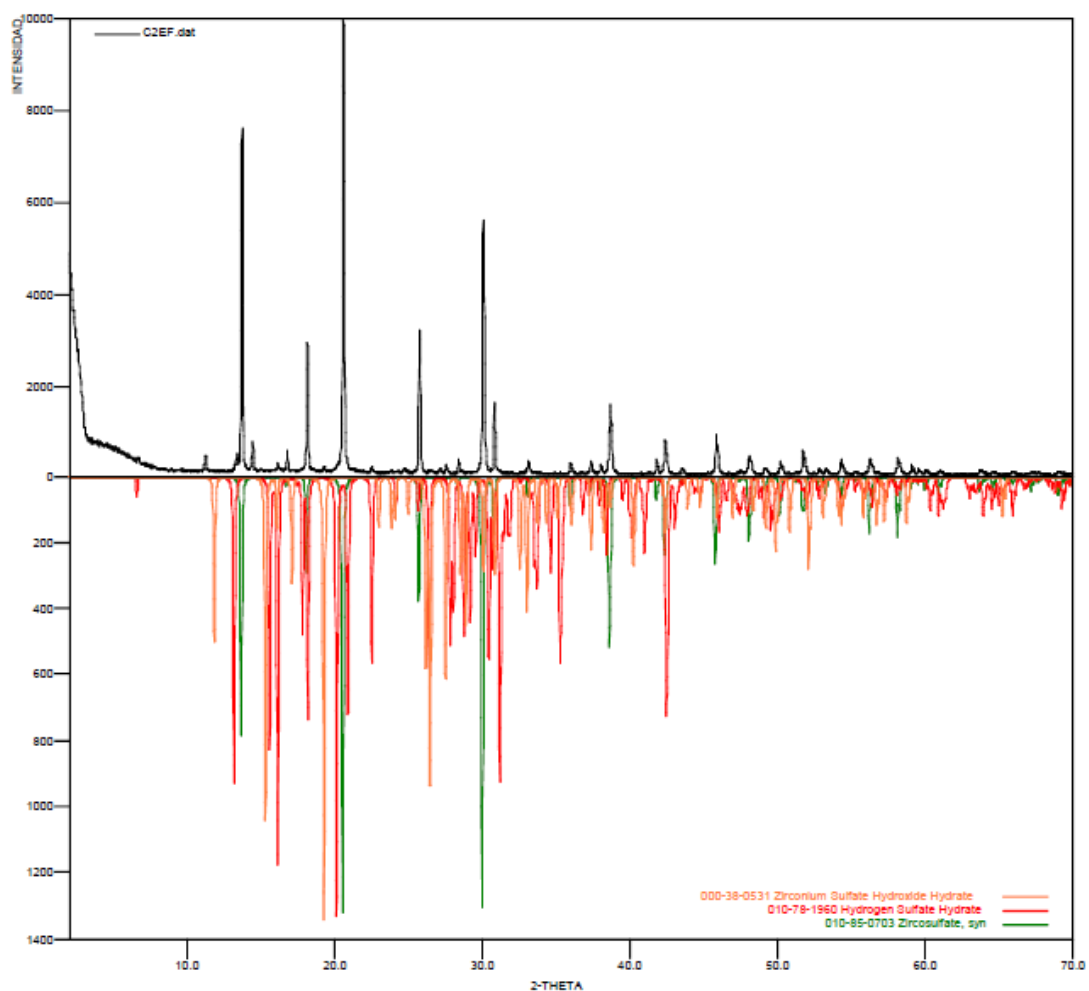


Tabla D4. Resultados de DRX del catalizador SZ-873-0.09

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$	010-85-0703	Circosulfato

Figura D4. Patrón de DRX del catalizador SZ-873-0.09

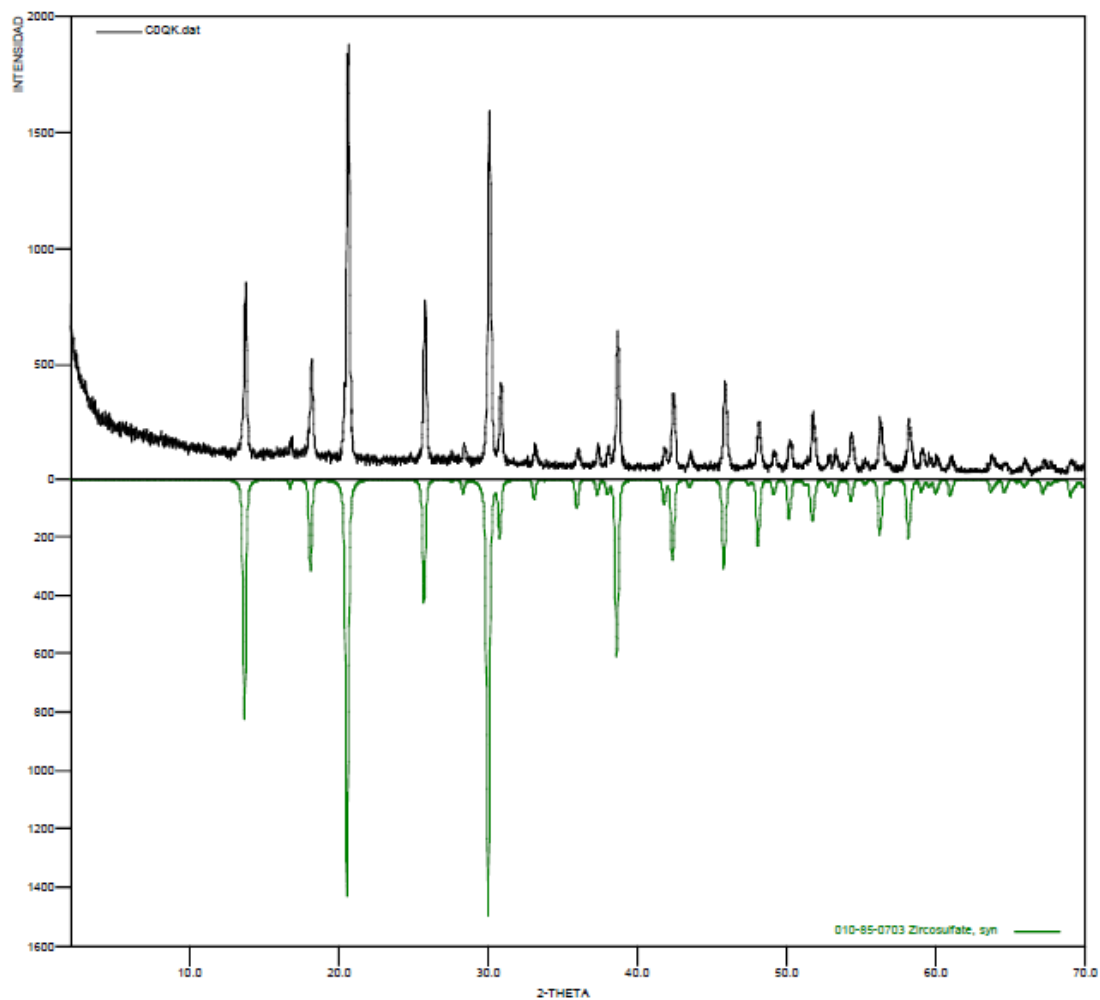


Tabla D5. Resultados de DRX del catalizador SZ-873-0.12

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	ZrO ₂	000-49-1642	Circonia
	Zr(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄	010-85-0703	Circosulfato
	Zr(SO ₄)	010-73-6084	Sulfato de Circonio

Figura D5. Patrón de DRX del catalizador SZ-873-0.12

