

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LA TITANIA SULFATADA ( $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ ) EN  
LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO OLEICO**

**MARÍA ISABEL CARREÑO LIZCANO**

**TATIANA ROJAS COMBARIZA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA  
2010**

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LA TITANIA SULFATADA ( $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ ) EN  
LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO OLEICO**

**MARÍA ISABEL CARREÑO LIZCANO**

**TATIANA ROJAS COMBARIZA**

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

**DIRECTORA**

**Ph.D. MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA  
2010**

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 BIODIESEL	17
1.2 ESTERIFICACIÓN	18
1.3 CATALIZADORES	20
1.3.1 Catálisis homogénea	20
1.3.2 Catálisis heterogénea	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	23
2.1.1 Difracción de rayos	24
2.1.2 Espectroscopia infrarrojo	24
2.1.3 Área superficial específica BET	24
2.1.4 Propiedades ácidas	24
2.1.4.1 Medida de la fuerza ácida	25
2.1.4.2 Determinación de la cantidad ácida	25
2.2 EVALUACIÓN CATALITICA	25

2.2.1 Reacción de esterificación	25
2.2.1.1 Cromatografía de gases	26
2.2.2 Ciclos de reacción.	26
2.2.3 Prueba de lixiviación	26
2.2.4 Reacción de esterificación después de la inmersión en agua	27
2.2.5 Reacción de esterificación durante 9 horas	27
2.3 CARACTERIZACIÓN FINAL DEL CATALIZADOR	27
2.3.1 Espectroscopia infrarrojo	28
2.3.1.1 Reacción de esterificación	28
2.3.1.2 Inmersión en agua	28
2.3.1.4 Inmersión en etanol	28
2.3.2 Propiedades texturales	28
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	29
3.1.1 Difracción de rayos x	29
3.1.2 Espectroscopia infrarrojo	30
3.1.3 Área superficial específica BET	31
3.1.4 Propiedades ácidas	32
3.1.4.1 Medida de la fuerza ácida	32
3.1.4.2 Determinación de la cantidad ácida	32

3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	33
3.2.1 Reacción de esterificación	33
3.2.1.1 Cromatografía de gases	34
3.2.2 Ciclos de reacción	34
3.2.3 Prueba de lixiviación	35
3.2.4 Reacción de esterificación después de la inmersión en agua	36
3.2.5 Reacción de esterificación durante 9 horas	36
3.3 CARACTERIZACIÓN FINAL DEL CATALIZADOR	37
3.3.1 Espectroscopia infrarrojo	37
3.3.1.1 Reacción de esterificación	37
3.3.1.2 Inmersión en agua	39
3.3.1.4 Inmersión en etanol	41
3.3.2 Propiedades texturales	42
4. CONCLUSIONES	43
RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFIA	45

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Indicadores de Hammett utilizados en la prueba de acidez.	24
Tabla 2. Principales bandas de IR-FT de los catalizadores.	31
Tabla 3. Área superficial específica y diámetro de las titanias sulfatadas.	32
Tabla 4. Distribución de la fuerza ácida de los sólidos utilizando indicadores de Hammett.	32
Tabla 5. Acidez superficial de los catalizadores.	33
Tabla 6. Prueba de sulfatos después de la reacción de esterificación.	35
Tabla 7. Determinación de los agentes lixiviantes.	36
Tabla 8. Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de la reacción de esterificación.	39
Tabla 9. Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de sumergirlos en 5 veces la cantidad de agua formada en la reacción	40
Tabla 10. Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de sumergirlos en agua con 50 veces el agua generada en la reacción.	40
Tabla 11. Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de sumergirlos en etanol.	41
Tabla 12. Área superficial específica, tamaño de poro y diámetro de poro de las titanias sulfatadas luego de realizar la inmersión en agua.	42

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de esterificación.	18
Figura 2. Mecanismo de la reacción de esterificación en catálisis ácida.	19
Figura 3. Esquema de la metodología empleada.	23
Figura 4. Perfil de DRX de las titanias sulfatadas $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ . A) Fase anatasa, T) Fase titanil sulfato.	30
Figura 5. Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas: A) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ , B) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ .	31
Figura 6. Rendimiento del etil oleato en la reacción de esterificación catalizada con las titanias sulfatadas.	34
Figura 7. Rendimiento del etil oleato en los ciclos de reacción de esterificación catalizados con las titanias sulfatadas.	35
Figura 8. Rendimiento del oleato de etilo en la reacción de esterificación catalizada con las titanias sulfatadas recuperadas de la inmersión con 5 veces el agua generada en la reacción.	36
Figura 9. Rendimiento del oleato de etilo en la reacción de esterificación catalizada con $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ durante nueve horas.	37
Figura 10. Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la reacción de esterificación: A) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ , B) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ .	38

Figura 11. Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la inmersión en agua con 5 veces la cantidad de agua formada en la reacción.

A)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ , B)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ . 39

Figura 12. Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la inmersión en 50 veces el agua formada en la reacción. A)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ ,

B)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ . 41

Figura 13. Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la inmersión en etanol: A)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ , B)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ . 42

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A Métodos de síntesis de las titanias sulfatadas analizadas	49
ANEXO B Condiciones de operación utilizadas en el cromatógrafo de gases para los análisis	50
ANEXO C Perfiles de difracción DRX de las titanias sulfatadas y sus tarjetas correspondientes	51
ANEXO D Cromatogramas obtenidos en la esterificación de ácido oleico	54

## RESUMEN

**TÍTULO:** Estudio de la Estabilidad de la Titania Sulfatada ( $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ ) en la Esterificación de Ácido Oléico. \*

**AUTORES:** María Isabel Carreño Lizcano, Tatiana Rojas Combariza\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Estabilidad, sólidos ácidos, titania sulfatada, esterificación.

### DESCRIPCIÓN

Los catalizadores ácidos sólidos son una alternativa potencial a los catalizadores ácidos líquidos en la esterificación de ácidos grasos, evitando problemas de corrosión, purificación y ambientales. La titania sulfatada ( $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ ) ha presentado resultados significativos en ésta reacción, sin embargo no hay estudios detallados sobre su estabilidad. Este documento presenta una investigación sobre la actividad y estabilidad de tres titanias sulfatadas ( $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ ),  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$  ( $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  sintetizada *in situ*, calcinada en flujo de aire),  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$  ( $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  sintetizada *situ*, calcinada en mufla) y  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$  ( $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  sintetizada por impregnación, calcinada en mufla), en la esterificación de ácido oleico a 353 K. Las  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  fueron caracterizadas utilizando DRX, IR-TF, el área superficial fue determinada por adsorción de  $\text{N}_2$ , las propiedades ácidas del catalizador fueron determinadas con indicadores de Hammett y el método de titulación utilizando el indicador rojo de metilo. La actividad catalítica se determinó llevando a cabo la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol a 353 K empleando una relación molar ácido oleico/alcohol de 1:10 y 2%p del catalizador en un micro-reactor Parr. Se encontró que en la mayoría de las  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  estudiadas se reduce significativamente la actividad catalítica con ciclos de reacción. La lixiviación de los iones sulfato fue examinada realizando inmersiones en agua y alcohol a las mismas condiciones de reacción y una posterior prueba cualitativa, agregando cloruro de bario. La caracterización del catalizador usado después de la inmersión en etanol mostró que no ocurría lixiviación, por el contrario, la caracterización y actividad catalítica del catalizador usado luego de la inmersión en agua mostro una disminución significativa de la actividad.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dr. Sc. Martha Eugenia Niño Gómez.

## ABSTRACT

**TITLE:** Stability Study of Sulfated titania ( $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ ) in the Esterification of Oleic Acid.\*

**AUTHORS:** María Isabel Carreño Lizcano, Tatiana Rojas Combariza\*\*

**KEYWORDS:** Stability, acid solids, sulfated titania, esterification.

## DESCRIPTION

Solid acid catalysts are a potential alternative to liquids acid catalyst in the esterification of free fatty acids avoiding corrosion, purification and environmental problems. Sulfated titania ( $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ ) has presented significant results in this reaction, however there are no detailed studies on its stability. This document presents an investigation into the activity and stability of three prepared  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  catalysts,  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$  (*in situ* synthesized air calcined  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ ),  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$  (*in situ* synthesized flask calcined  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ ) and  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$  (impregnation synthesized flask calcined  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ ), for the liquid-phase esterification of oleic acid at 353 K.  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  were characterized by using DRX, FT-IR, superficial specific area was determinate by  $\text{N}_2$  adsorption, the acidic properties of the catalysts were determined by Hammett indicators and titration method using methyl red indicator. The catalytic activity was tested by performing the esterification reaction of oleic acid with ethanol at 353 K using an oleic acid-alcohol molar ratio of 1:10 and 2%wt of catalyst in a Parr micro-reactor. It was found that most of the  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  catalysts reduce significantly its catalytic activity with subsequent reaction cycles. The leaching of sulfate anions was tested by some immersions in water and ethanol at the same reactions conditions and a subsequent qualitative test by the addition of barium chloride to the resultant solution. The characterization of used catalyst after their exposure to ethanol showed no leaching result for this component, on the contrary, the characterization and catalytic activity of used catalysts after their exposure to water showed a significant decrease in the catalytic activity.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dr. Sc. Martha Eugenia Niño Gómez.

## INTRODUCCIÓN

El calentamiento global, así como la escasez de reservas de petróleo ha desencadenado una búsqueda frenética de sustitutos renovables de los combustibles a base de este material.

Diversas investigaciones se han llevado a cabo con el fin de implementar el uso de esterres de ácidos grasos y triglicéridos, denominados como biodiesel, como posible alternativa al diesel convencional, esta transformación se lleva a cabo con reacciones de esterificación y transesterificación respectivamente, pero sus costos de producción siguen representando uno de sus mayores problemas [DI SERIO, M., *et al*, 2005]. Esta situación deriva en la búsqueda de nuevas tecnologías de producción, como lo es la implementación de catálisis heterogénea; los sólidos empleados en estos procesos pretenden eliminar problemas como corrosión, separación y eliminar etapas costosas como la neutralización, así como permitir el uso de materias primas de bajo costo como aceites de desecho [LAM, Man Kee, *et al.*, 2010].

Los óxidos de metales han sido reconocidos como buenos catalizadores en diversas reacciones de síntesis orgánica como lo es la esterificación, sólidos como el óxido de zirconio, óxido estaño y óxido de titanio (titania) han sido ampliamente estudiados demostrando el carácter ácido de sus superficies, este carácter ácido puede ser incrementado por la adición de iones sulfato a la superficie del sólido convirtiéndolos en materiales atractivos para la industria [ZABETI, M., *et al.* 2009].

El objetivo de este trabajo es analizar la estabilidad de la titania sulfatada en la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol, identificando las ventajas y problemas que podrían afectar su desempeño en procesos industriales.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 BIODIESEL

La búsqueda de combustibles alternativos a los combustibles a base de petróleo ha derivado en el gran interés hacia el biodiesel como posible sustituto al diesel convencional.

El biodiesel es un líquido de color ámbar claro, de viscosidad similar al diesel normal, químicamente es denominado como los alquil-esteres de ácidos grasos de cadena larga obtenidos de fuentes de lípidos renovables [DEMIRBAS, A., 2005]. Este líquido amarillento es un combustible producido a partir de la esterificación y transesterificación de ácidos grasos libres y triglicéridos respectivamente, obtenidos éstos de fuentes biológicas como los aceites de plantas y grasas animales [MC NEFF, C. *et al.*, 2008]. Estos alquil-esteres poseen diversas ventajas respecto al diesel, además de ser elaborado con materias primas renovables son compuestos libres de azufre y aromáticos y a su vez reducen el ciclo de vida de las emisiones de dióxido de carbono en casi un 70% comparado con el diesel común [BOURNAY, L. *et al.*, 2005].

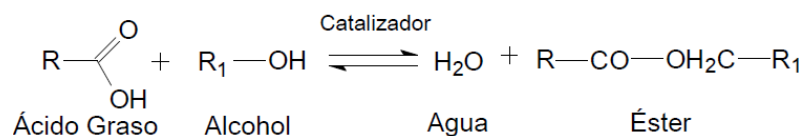
La mayoría de biodiesel es actualmente obtenido por transesterificación de triglicéridos de aceites refinados, utilizando metanol y un catalizador alcalino homogéneo. Los costos de este tipo de producción son muy altos comparados con los costos de producción de diesel a partir de petróleo. Uno de los posibles métodos para disminuir estos costos es el uso de materias primas menos costosas como aceites de desecho (e. aceite de cocina usado) o aceites de tipo no

comestible. Debido al gran contenido de ácidos grasos libres y agua en estas fuentes, la catálisis básica homogénea puede causar saponificación ocasionando posteriores problemas de separación de productos y disminuyendo por tanto el rendimiento de la reacción, por esta razón la incursión de nuevas tendencias como la catálisis heterogénea provee una nueva vía de acción, siendo en este caso de gran interés los sólidos ácidos ya que han demostrado actividad catalítica alta, así como una buena estabilidad [BAO-XIANG, P. *et al.*, 2008].

## 1.2 ESTERIFICACIÓN

La esterificación es una de las reacciones fundamentales en la síntesis orgánica, el método más sencillo y más utilizado para llevarla a cabo es la reacción de un alcohol con un ácido carboxílico en presencia de un ácido Brønsted como catalizador. El producto de esta reacción es denominado éster, estos esteres orgánicos son importantes compuestos intermedios en la producción de químicos finos, como medicamentos, plastificantes, conservantes de alimentos, solventes, perfumes y cosméticos [KHDER, A.S. *et al.*, 2008], actualmente el interés hacia estos compuestos ha crecido debido al posible uso de mono alquil esteres de cadena larga como combustible para motores diesel. Para llevar a cabo esta reacción se emplean como reactivos ácidos grasos de cadena larga y alcohol en presencia de un catalizador ácido, en la figura 1 es posible observar la reacción de esterificación.

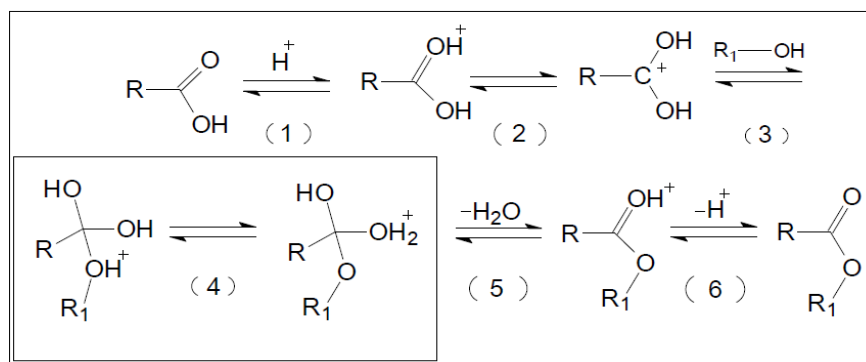
**Figura 1** Reacción de esterificación.



En la anterior ecuación química las letras R y R<sub>1</sub> representan cualquier cadena de hidrocarbones, de forma estequiométrica es posible decir que para producir una cierta cantidad de esteres es necesaria la misma relación molar de alcohol y ácidos grasos, sin embargo, dado que esta reacción es reversible, la relación molar alcohol/aceite debe ser superior a la relación estequiométrica para obtener una buena conversión [MARCHETTI, J.M. *et al*,2008].

La figura 2 muestra el mecanismo de la esterificación de ácidos grasos en catálisis ácida. El catalizador esencialmente promueve la protonación del oxígeno carbonilo en el grupo carboxílico, activando de esta forma el ataque nucleofílico de un alcohol para formar un compuesto intermedio tetraédrico, la desproporción de este complejo intermedio origina la aparición del éster [LIU, Y., *et al*, 2006].

**Figura 2.** Mecanismo de la reacción de esterificación en catálisis ácida.



Los alcoholes utilizados en esta reacción son alcoholes alifáticos primarios o secundarios con cadenas de 1 a 8 átomos de carbono, algunos de los alcoholes que pueden ser utilizados en este tipo de reacción son: metanol, etanol, propanol, butanol y amil alcohol. El metanol y el etanol son los alcoholes más utilizados, sin embargo, se prefiere el etanol por ser un derivado de la agricultura convirtiéndolo en un material renovable [DEMIRBAS. Op. cit., 2005].

### 1.3 CATALIZADORES

La esterificación puede llevarse a cabo sin la adición de catalizador debido a la débil acidez que presentan los ácidos carboxílicos, pero la reacción resulta ser extremadamente lenta y requiere varios días para alcanzar el equilibrio en condiciones normales de reacción, por esta razón el empleo de catalizadores es deseable para mejorar el tiempo y rendimiento de esta reacción [LIU. Op. cit. 2006]. El tipo de catálisis empleado en esta reacción puede ser ácido o enzimático.

**1.3.1 Catálisis homogénea.** Los catalizadores más utilizados en la actualidad para este tipo de catálisis en la reacción de esterificación son el ácido sulfúrico, el ácido metano sulfónico, el ácido p-tolueno sulfónico, el sulfato de sodio hidrogenado, el ácido aril sulfónico y el cloruro de hidrógeno seco; sin embargo, el uso de este tipo de reactivos genera desechos con una acidez elevada ocasionando problemas ambientales y de corrosión.

**1.3.2 Catálisis heterogénea.** Los sólidos empleados en la catálisis heterogénea surgen de la necesidad de reemplazar los catalizadores peligrosos y nocivos para el medio ambiente con alternativas más ecológicas, estos sólidos poseen diversas ventajas sobre los líquidos ácidos: eliminan el ambiente corrosivo, el catalizador puede ser fácilmente separado de la mezcla reaccionante ya sea por decantación o filtración, se obtienen productos con mayor pureza ya que las reacciones secundarias pueden ser completamente eliminadas o menos significativas [ALTIOKKA M.R., *et al.*, 2003], estos sólidos también pueden ser reciclados y regenerados reduciendo así costos de producción.

Varios óxidos de metales han sido estudiados debido a sus capacidades catalíticas, entre estos se encuentran el óxido de circonio, el óxido de titanio, el óxido de estaño, el óxido de zinc y la alúmina. Se ha encontrado que la acidez se incrementa cuando se encuentran aniones como el sulfato coordinados en la superficie de estos óxidos [ZABETI. Op. cit. 2009]. Entre los catalizadores más investigados se encuentran los heteropoliácidos los cuales presentan una gran acidez y estabilidad.

**1.3.2.1 Titania sulfatada.** El óxido de titanio o titania es un material muy conocido debido a la estabilidad química de su estructura, su biocompatibilidad y sus propiedades físicas, ópticas y eléctricas. Este óxido se encuentra en cuatro formas minerales diferentes, anatasa, rutilo, brookita y dióxido de titanio (B) o  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ; La anatasa posee una estructura correspondiente a un sistema tetragonal con forma bipiramidal, la estructura del rutilo es también tetragonal pero su forma es de prisma, la brookita presenta una estructura ortorrómbica y por último el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  es un mineral monoclinico y es relativamente nuevo en la familia de la titania [PUMA, G.L. *et al.*, 2008].

La titania es uno de los sólidos que ha atraído gran atención debido a sus propiedades ácidas, además, diversos estudios han demostrado que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden incluirse en su superficie intensificando la fuerza ácida de este catalizador, los iones sulfato forman enlaces S=O y O-S-O en la superficie, creando una carga de desequilibrio en el átomo de titanio y creando vacancias y defectos en la red de este material [GÓMEZ, R. *et al.* 2003]. Usualmente la anatasa es más activa que el rutilo, pero la eficiencia depende no solo de su fase sino también se encuentran involucradas variables como el tamaño de partícula, morfología, y porosidad [MOHAMED, M.M. *et al.* 2006].

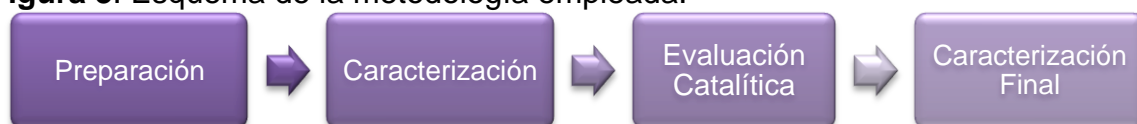
Existen diversos métodos para llevar a cabo la sulfatación de este óxido, entre estos se encuentra el método de impregnación y el método *in situ*. En el caso del primer método la sulfatación se lleva a cabo sumergiendo el óxido de titanio en una solución acuosa de algún ácido mineral, puede ser sulfato de amonio, secando el exceso de agua y posteriormente calcinando para reorganizar la nueva estructura; para la sulfatación *in situ* se utiliza un alcoxido de titanio al cual se le agrega una solución ácida, la mezcla resultante es añejada hasta la formación del gel, procediendo luego a los pasos de secado y calcinado presentados anteriormente [ROPERO-VEGA, J.L. *et al.* 2010].

**1.3.2.2 Naturaleza de los sitios ácidos.** La principal característica de los ácidos sólidos, comparada con los ácidos líquidos, es que estos sólidos abarcan diferentes poblaciones de sitios que difieren tanto en su naturaleza como en su fuerza [CORMA, A. *et al.* 1997]. La acidez de un material es definida con relación a una base utilizada en una interacción ácido-base. De esta forma un sólido ácido puede ser entendido como un sólido que cambia el color de un indicador básico o como un sólido sobre el cual una base es químicamente adsorbida. Desde el punto de vista de la acidez tipo Brönsted, el sólido está en capacidad de donar o por lo menos transferir parcialmente un protón, el cual se asocia con los aniones de la superficie. Según la definición de Lewis, el sólido ácido debe ser capaz de aceptar un par de electrones.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los catalizadores sólidos ácidos son una alternativa actual para la producción de biocombustibles, sin embargo es preciso analizar propiedades necesarias para su implementación como su actividad y estabilidad. Los catalizadores fueron preparados por el método sol-gel con el procedimiento empleado por [ROPERO-VEGA. Op. cit.], adicionando un 5% de sulfato de amonio. Dos de los catalizadores se prepararon por el método in situ, siendo una de ellos calcinado en atmosfera de aire [ $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ ] y el otro en mufla [ $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ ], el tercer catalizador fue preparado por el método de impregnación y posteriormente calcinado en mufla [ $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ ]. La rampa de calcinación se puede observar en el Anexo A. Para el análisis de los catalizadores se llevaron a cabo las siguientes etapas:

**Figura 3.** Esquema de la metodología empleada.



### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos x, espectroscopia infrarrojo, área superficial específica BET y titulación con indicadores de Hammet, con el fin de conocer la estructura inicial de los sólidos y sus propiedades ácidas.

**2.1.1 Difracción de rayos x.** El análisis de la estructura cristalina de los catalizadores se realizó en un difractor de polvo marca RIGAKU, modelo D/MAX IIIB, voltaje de 40 kV, corriente de 20 mA, radiación  $\text{CuK}\alpha_1$ , rango de  $2\theta$  desde  $2 - 70^\circ$  con una velocidad de barrido de  $1.2^\circ/\text{min}$ .

**2.1.2 Espectroscopia infrarrojo.** Para identificar los grupos funcionales característicos que conforman la estructura de los catalizadores como los iones sulfato y el óxido de titanio, se empleó un espectrofotómetro marca Bruker modelo Tensor 27.

**2.1.3 Área superficial específica BET.** La determinación del área superficial se realizó mediante las isothermas de adsorción y desorción del nitrógeno a su temperatura de ebullición (77K) utilizando el método BET en el equipo Nova 1200 marca Quantachrome.

**2.1.4 Propiedades ácidas.** La prueba de acidez se realizó con los indicadores de Hammett que se encuentran en la tabla 1 para determinar la fuerza ácida, posteriormente se tituló para conocer la cantidad de sitios ácidos en la superficie de los sólidos.

**Tabla 1.** Indicadores de Hammett utilizados en la prueba de acidez.

Indicador	Color Básico	Color Ácido	$\text{pK}_a$	Intervalo de pH
<b>Rojo de Metilo</b>	Amarillo	Rojo	+6.80	4.2 – 6.3
<b>Azul de Timol</b>	Amarillo	Rojo	+1.65	1.2 – 1.8
<b>Antraquinona</b>	Incoloro	Amarillo	-8.20	-

**2.1.4.1 Medida de la fuerza ácida.** El cambio de color de los indicadores determina si los sólidos bajo estudio son básicos, ácidos o tienen un  $H_0$  entre los  $pK_a$  de indicadores adyacentes [BENESI, H.A. 1956]. La prueba de color fue realizada transfiriendo 0.05 g de cada catalizador a un tubo de ensayo y luego se adicionó una solución 0.1 % p/v de indicador en benceno.

**2.1.4.2 Determinación de la cantidad ácida.** Después de medir la fuerza ácida se determinó la cantidad de sitios ácidos de los sólidos mediante una titulación con n-butilamina. Una solución de n-butilamina 0.1 M se adicionó gota a gota a una mezcla de 0.05 g de muestra seca, 2.3 mL de benceno y 0.7 mL de solución de indicador en benceno hasta alcanzar el cambio de color en la superficie de los sólidos [JAIMES, R. y MORENO, J. Trabajo de grado. UIS 2008].

Se comparó la acidez de los catalizadores preparados con el óxido de titanio comercial Degussa P25 con el fin de determinar la efectividad de la adición de sulfatos a la estructura de los sólidos.

## **2.2 EVALUACIÓN CATALITICA**

**2.2.1 Reacción de esterificación.** Para determinar la actividad catalítica de los sólidos se llevó a cabo la reacción de esterificación bajo las siguientes condiciones: ácido oleico al 79% marca Carlo Erba con etanol en una relación molar 1:10 respectivamente, se adicionó un 2% en peso del catalizador con respecto al peso inicial del ácido oleico a una temperatura de 353K, con una agitación constante durante 5 horas en un micro-reactor Parr 4592 de 50 ml.

**2.2.1.1 Cromatografía de gases.** La detección de los compuestos presentes en la reacción de esterificación se realizó mediante un cromatógrafo de gases Agilent con detector FID y columna capilar HP INNOWAX de 30m de longitud, 320µm de diámetro interno y 0.25µm de fase estacionaria. La temperatura del detector y del inyector se mantuvo a 523 K y 513 K respectivamente. Las condiciones de operación del cromatógrafo para realizar el análisis se pueden ver en el Anexo B.

**2.2.2 Ciclos de reacción.** Los catalizadores empleados en la reacción de esterificación fueron recuperados mediante la técnica de centrifugación y luego lavados con hexano para eliminar posibles residuos que bloqueen los sitios ácidos, con el fin de realizar dos ciclos de reacción posteriores bajo las mismas condiciones, para analizar la estabilidad de los sólidos.

**2.2.3 Prueba de lixiviación.** Para determinar posibles agentes lixiviantes de los sulfatos presentes en la estructura de los catalizadores, se realizaron tres pruebas, la primera consistió en analizar la mezcla resultante de la reacción de esterificación, en las pruebas posteriores se sumergieron los sólidos en agua y etanol respectivamente, bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación de la reacción de esterificación.

La cantidad de agua empleada en la primera prueba fue 5 veces el agua producida teóricamente en la reacción de esterificación, luego se realizó otra prueba agregando 50 veces el agua formada en la reacción, con el propósito de analizar el comportamiento de los catalizadores en un ambiente con exceso de agua. La cantidad de etanol empleado fue igual al utilizado en la reacción de esterificación.

Después de realizar la reacción de esterificación y las inmersiones se recuperaron los catalizadores por medio de centrifugación, luego a las soluciones resultantes se les adicionó cloruro de bario para que reaccionara con los sulfatos presentes formando sulfato de bario, con el fin de evaluar cualitativamente el efecto lixivante del agua y el etanol.

**2.2.4 Reacción de esterificación después de la inmersión en agua.** Los catalizadores recuperados de las inmersiones fueron utilizados en una reacción de esterificación bajo las mismas condiciones de la reacción de esterificación anteriormente descritas.

**2.2.5 Reacción de esterificación durante 9 horas.** Con el propósito de hacer un seguimiento del rendimiento de oleato de la reacción y determinar en qué punto se estabiliza se realizó una reacción de esterificación durante nueve horas con las mismas condiciones de operación de las reacciones anteriores utilizando el catalizador que presentó el comportamiento más estable en los ciclos de reacción.

## **2.3 CARACTERIZACIÓN FINAL DE LOS CATALIZADORES**

Al llevar a cabo varios ciclos de reacción y las respectivas inmersiones en agua y etanol, se realizó una caracterización final a los catalizadores mediante espectrometría IR y área superficial específica BET con el fin de analizar su estabilidad en soluciones acuosas y etanólicas, y verificar la presencia de sulfatos.

### **2.3.1 Espectroscopia infrarrojo**

**2.3.1.1 Reacción de esterificación.** La técnica FT-IR se empleó para identificar los cambios en los grupos funcionales que conforman la estructura de los catalizadores luego de realizar la reacción de esterificación.

**2.3.1.2 Inmersión en agua** Los catalizadores recuperados de las inmersiones fueron analizados mediante la técnica FT-IR para identificar los cambios en los grupos funcionales que conforman la estructura de los catalizadores.

**2.3.1.4 Inmersión en etanol.** La técnica anteriormente nombrada fue empleada para analizar los cambios ocurridos en la estructura de los catalizadores.

**2.3.2 Propiedades texturales.** El cambio en el área superficial y tamaño de poro de los catalizadores recuperados de la inmersión en agua con 5 veces la cantidad de agua formada en la reacción, se analizaron empleando el método BET.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

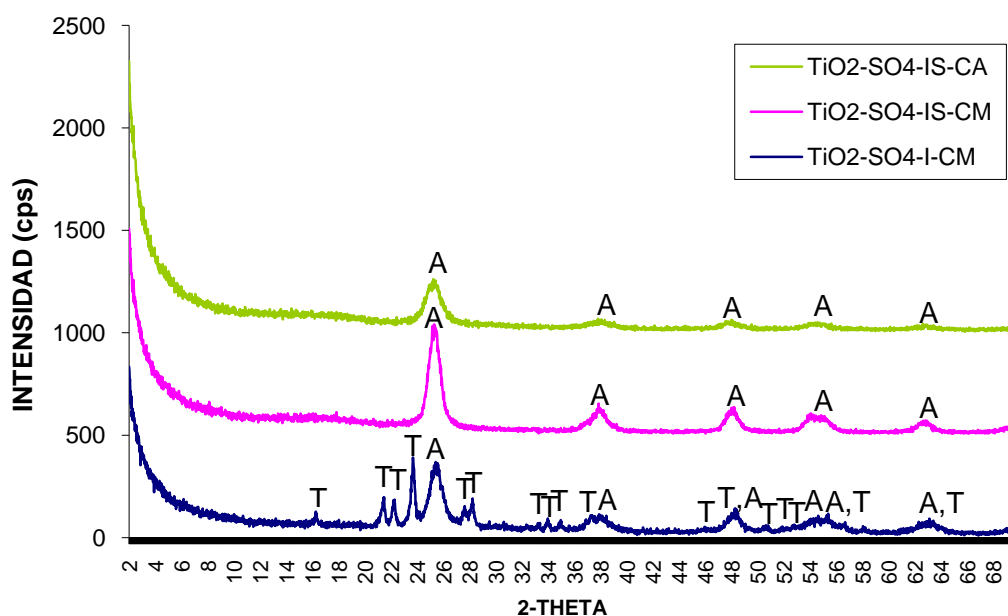
#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se empleó el método sol-gel para sintetizar una red tridimensional de titanio y oxígeno, siguiendo a esto una sulfatación por los métodos impregnación e *in situ* y por último una calcinación a 673 K obteniendo como resultado tres catalizadores, dos *in situ* TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA (calcinado en flujo de aire) y TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM (calcinado en mufla) y uno por impregnación TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM (calcinado en mufla)

**3.1.1 Difracción de rayos x.** Las fases presentes en cada uno de los siguientes difractogramas fueron analizadas cualitativamente mediante la comparación del perfil observado con los perfiles reportados en la base de datos PDF-2 del *International Center for Diffraction Data* (ICDD). La figura 4 muestra el perfil de rayos x de las titanias sulfatadas en estudio.

Los sólidos presentan un perfil de difracción de picos anchos y con baja intensidad asociado a una baja cristalinidad debido a los sulfatos presentes en la superficie de los sólidos. Los picos anchos que aparecen a valores aproximados de  $2\theta \approx 25, 38, 48$  y  $54$  corresponden a la fase cristalina anatasa (A), la cual es característica de los óxidos de titanio [JIANG, T. *et al.*, 2008]. Las titanias sulfatadas TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA y TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM presentan un perfil similar al obtenido por TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM con excepción de los picos representativos de la fase titanil sulfato (T). Los perfiles mostrados se comparan con sus respectivas tarjetas en el Anexo C.

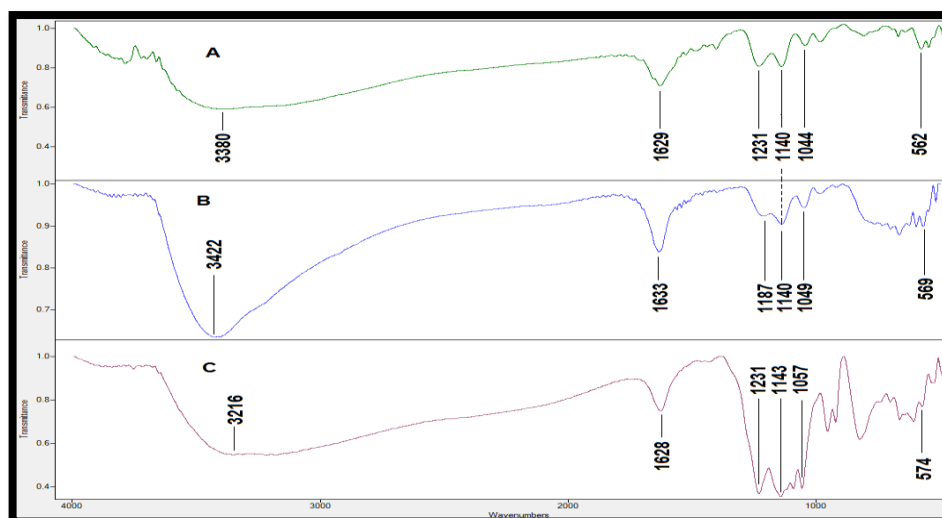
**Figura 4.** Perfil de DRX de las titanias sulfatadas TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>. A) Fase anatasa, T) Fase titanil sulfato.



**3.1.2 Espectroscopia infrarrojo.** En la figura 5 se observa una banda ubicada en la región de 1250 a 1100 cm<sup>-1</sup> característica del ión SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, la cual se desdobra en tres bandas las cuales corresponden a un enlace bidentado quelato del SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (C<sub>2v</sub>) y al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces S=O y S-O [SAMANTARAY, S.K. *et al.*, 2000].

Las bandas alrededor de 1630 y 3430 cm<sup>-1</sup> corresponden a la flexión y estiramiento del grupo OH del agua que se encuentra presente en la superficie del sólido; la banda ubicada alrededor de 569 cm<sup>-1</sup> se asigna a la flexión del enlace Ti-O [JIANG, T. *Op. cit.*, 2008]. Las bandas provenientes de las vibraciones de los grupos sulfato presentan una mayor intensidad en el sólido TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM debido a la presencia de titanil sulfato en su superficie. En la tabla 2 se muestran las principales bandas presentes en los catalizadores.

**Figura 5.** Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas: A) TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA, B) TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM, C) TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM.



**Tabla 2.** Principales bandas de IR-FT de los catalizadores.

Catalizador	OH [cm <sup>-1</sup> ]	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	Ti-O [cm <sup>-1</sup> ]
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CA	3380 1629	1231 1140 1044	562
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CM	3422 1633	1187 1140 1049	569
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -I-CM	3216 1628	1231 1143 1057	574

**3.1.3 Área superficial específica BET.** Los valores altos de área superficial de las titanias sintetizadas *in situ* [TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA, TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM] reportados en la tabla 3 son mayores que los presentados por el sólido [TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM], su baja área superficial es posiblemente ocasionada por el exceso de sulfatos los cuales cubren los poros [SAMANTARAY, S.K. Op. cit., 2000]. Los tres catalizadores analizados son de tipo mesoporoso debido a que sus diámetros de poro están entre 2 y 50 nm [LEOFANTI, G. *et al.*, 1998].

**Tabla 3.** Área superficial específica y diámetro de las titanias sulfatadas.

Catalizador	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de Poro (nm)
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CA	142	7.57
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CM	105	18.80
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -I-CM	31	7.82

### 3.1.4 Propiedades ácidas

**3.1.4.1 Medida de la fuerza ácida.** Los tres catalizadores reportados en la tabla 4 mostraron colores ácidos únicamente con el rojo de metilo por lo cual presentan una fuerza ácida de  $H_0 \leq 4.8$ .

**Tabla 4.** Distribución de la fuerza ácida de los sólidos utilizando indicadores de Hammett.

Catalizador	Rojo Metilo pKa= +4.8	Azul De Timol pKa= +1.6	Antraquinona pKa= -8.2
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CA	+	-	-
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CM	+	-	-
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -I-CM	+	-	-

**3.1.4.2 Determinación de la cantidad ácida.** En la tabla 5 se muestra la acidez superficial de los catalizadores y del TiO<sub>2</sub> Degussa P25, la cual se calculó empleando el rojo de metilo ya que fue el único indicador que generó un color ácido en los sólidos. Los tres sólidos obtuvieron un valor de acidez superior al catalizador comercial debido a la adición de sulfatos en el proceso de síntesis, mostrando una buena acidez para la catálisis en la reacción de esterificación. Los sólidos TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM y TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA presentan una mayor cantidad de sitios ácidos que la titania sulfatada TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM, lo cual se puede asociar a una mayor cantidad de sulfatos en su superficie.

**Tabla 5.** Acidez superficial de los catalizadores [mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador].

Catalizador	Rojo de Metilo $H_o \leq +4.8$
Comercial Degussa P25*	0,03
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CA	0.06
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CM	0.05
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -I-CM	0.06

\*ALDANA, A y ROPERO, J.L. Trabajo de grado. 2008

## 3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

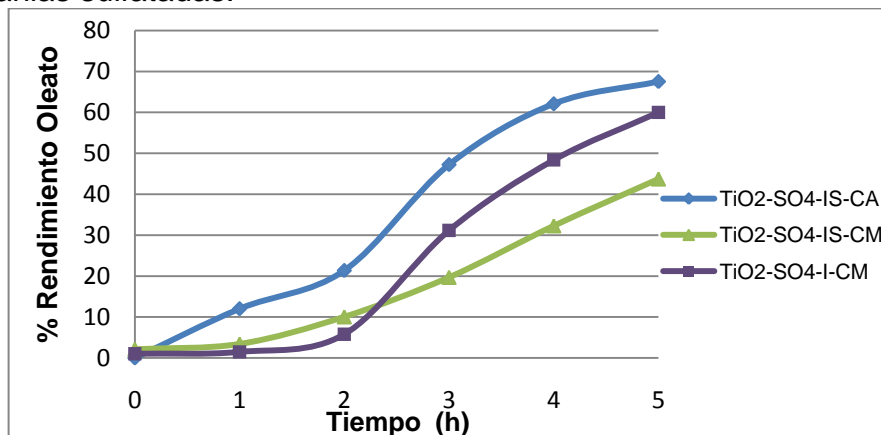
**3.2.1 Reacción de esterificación.** El porcentaje de rendimiento del oleato de etilo mostrado en la figura 6 se calculó con la siguiente relación:

$$\% \text{ Rendimiento Oleato} = \frac{\% \text{Peso Oleato (t)}}{\% \text{Peso Oleato (i)}} \times 100$$

Siendo %Peso Oleato (t) el porcentaje en peso del oleato de etilo obtenido en un tiempo determinado de la reacción y %Peso Oleato (i) el porcentaje de este material al alcanzar inicialmente las condiciones de reacción.

Los catalizadores TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA y TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM presentan una actividad similar y superior al TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM ya que presentan un número mayor de sitios ácidos, sin embargo, el catalizador impregnado [TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM] presenta un tiempo de inducción durante las dos primeras horas de reacción después del cual su velocidad de reacción aumenta considerablemente logrando un rendimiento final del 61% aproximadamente.

**Figura 6.** Rendimiento del etil oleato en la reacción de esterificación catalizada con las titanias sulfatadas.

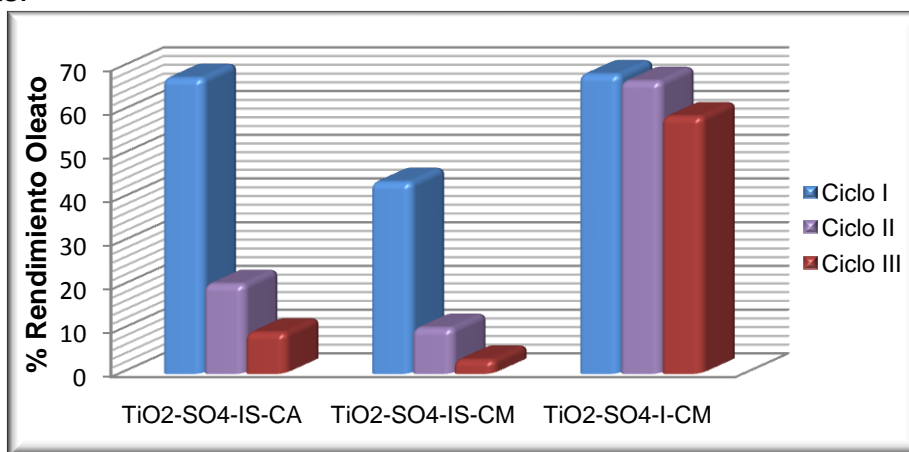


**3.2.1.1 Cromatografía de gases.** La presencia del oleato de etilo producto de la reacción de esterificación se evaluó por medio de la técnica de cromatografía de gases (Anexo D).

**3.2.2 Ciclos de reacción.** Los catalizadores utilizados en la reacción de esterificación fueron recuperados, lavados con hexano y reutilizados en dos ciclos posteriores de reacción bajo las mismas condiciones de operación (figura 7).

Las reacciones catalizadas con TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA y TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM muestran una notable disminución de la formación de oleato de etilo, debido a la posible pérdida de los iones sulfatos presentes en la superficie, demostrando la inestabilidad de la actividad de éstos sólidos. El catalizador TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM muestra un comportamiento más estable; presenta una leve disminución del porcentaje de rendimiento de oleato lo cual se puede deber a la lixiviación de los sulfatos libres en la superficie del catalizador.

**Figura 7.** Rendimiento del etil oleato en las reacciones catalizadas con las titanias sulfatadas.



**3.2.3 Prueba de lixiviación.** En la tabla 6 se observa la precipitación del sulfato de bario en la solución resultante de la reacción de esterificación, indicando la lixiviación de los sulfatos de los catalizadores en el medio de reacción.

**Tabla 6.** Prueba de sulfatos después de la reacción de esterificación.

Catalizador	Resultado
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CA	+
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CM	+
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -I-CM	+

El signo positivo indica la presencia de sulfato de bario formado por la lixiviación de los sulfatos, por el contrario, el signo negativo indica la ausencia de éstos.

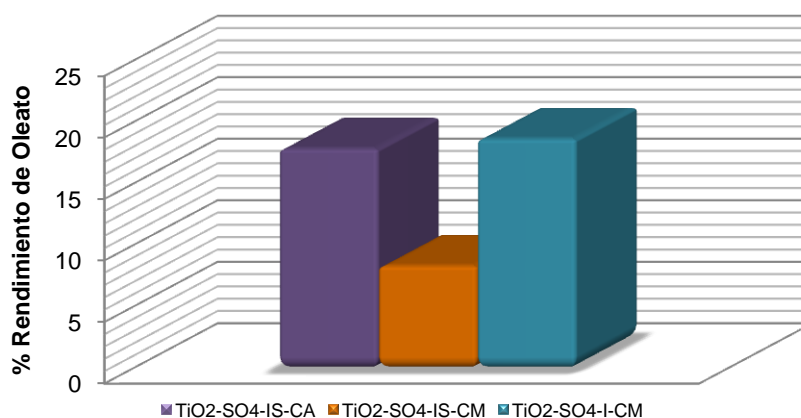
En la tabla 7 se observa que el agua actúa como agente lixivante de los sulfatos de la superficie cuando se encuentra en exceso, lo cual es un indicio de inestabilidad de los sólidos en ambientes acuosos, por el contrario la presencia de etanol en la mezcla reaccionante no lixivia ninguno de los compuestos del sólido.

**Tabla 7.** Determinación de los agentes lixiviantes.

Catalizador	Agente Lixivante	Cantidad	Resultado
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA</b>	Agua	50	+
	Agua	5	+
	Etanol	1	-
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM</b>	Agua	50	+
	Agua	5	+
	Etanol	1	-
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM</b>	Agua	50	+
	Agua	5	+
	Etanol	1	-

**3.2.4 Reacción de esterificación después de la inmersión en agua.** En la figura 8 se observa que los catalizadores presentan una baja actividad lo cual demuestra la inestabilidad de los sólidos en un medio acuoso debido a la lixiviación de los grupos sulfatos de su superficie.

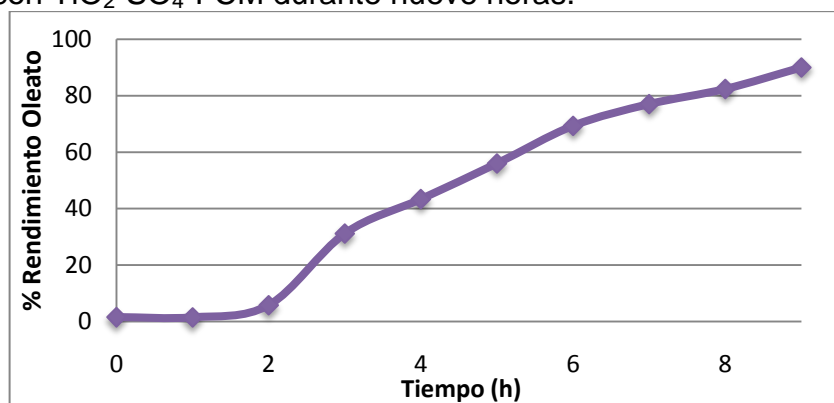
**Figura 8.** Rendimiento del oleato de etilo en la reacción de esterificación catalizada con las titanias sulfatadas recuperadas de la inmersión con 5 veces el agua generada en la reacción.



**3.2.5 Reacción de esterificación durante 9 horas.** El catalizador TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM presentó una mayor estabilidad que los sólidos sulfatados *in situ* y una alta

actividad, por lo cual se realizó una reacción de esterificación posterior durante nueve horas (figura 9) para analizar su comportamiento.

**Figura 9.** Rendimiento del oleato de etilo en la reacción de esterificación catalizada con  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$  durante nueve horas.



Se observa un tiempo de inducción durante las primeras dos horas, después de este período aumenta el rendimiento de oleato hasta alcanzar un 90% al cabo de las nueve horas, demostrando la gran capacidad catalítica de éste sólido.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN FINAL DE LOS CATALIZADORES

#### 3.3.1 Espectroscopia infrarrojo

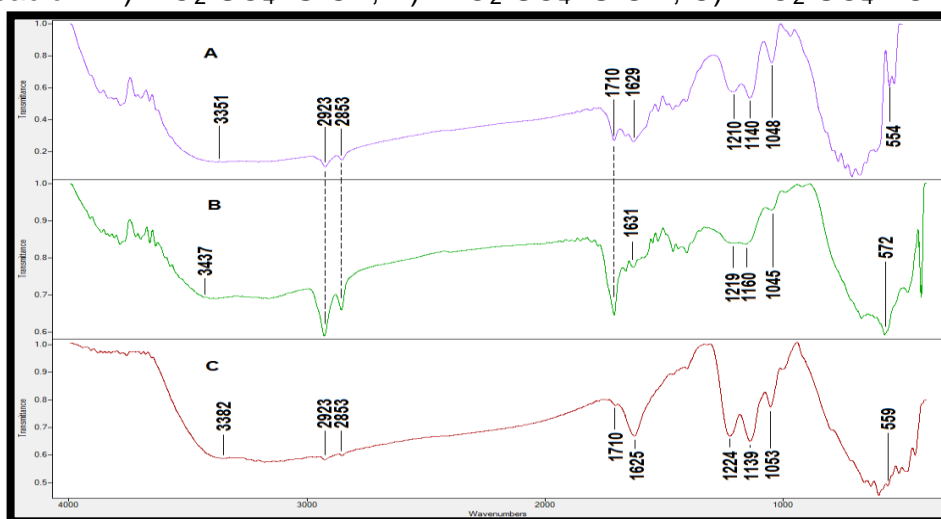
**3.3.1.1 Reacción de esterificación.** La figura 10 presenta el espectro IR-TF de las titanias sulfatadas después de la reacción de esterificación y lavados con hexano, los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$  y  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$  poseen una banda

alrededor de 1710 atribuida a la tensión del enlace C=O proveniente del ácido oleico el cual no se presenta en el espectro del sólido  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ . Las bandas alrededor de 2923 y 2853 corresponden a las tensiones simétricas y asimétricas del  $\text{CH}_2$  proveniente del hexano empleado como solvente, aunque la intensidad de ésta molécula en el espectro de  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$  es muy baja. [Nakamoto, K. 1986].

La actividad de los sólidos  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$  y  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$  se afectó por la presencia de ácido oleico y hexano que bloquean sus sitios ácidos. En el caso del sólido  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$  la intensidad del grupos sulfato disminuyó por la pérdida del titanil sulfato presente en la superficie, sin embargo, su actividad se mantuvo constante ya que sus sitios ácidos permanecieron activos por la baja contaminación con sustancias presentes en la reacción.

Las principales bandas de IR-FT de los catalizadores presentaron un ligero desplazamiento después de realizar la reacción de esterificación como se muestra en la tabla 8.

**Figura 10.** Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la reacción de esterificación: A)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ , B)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ .

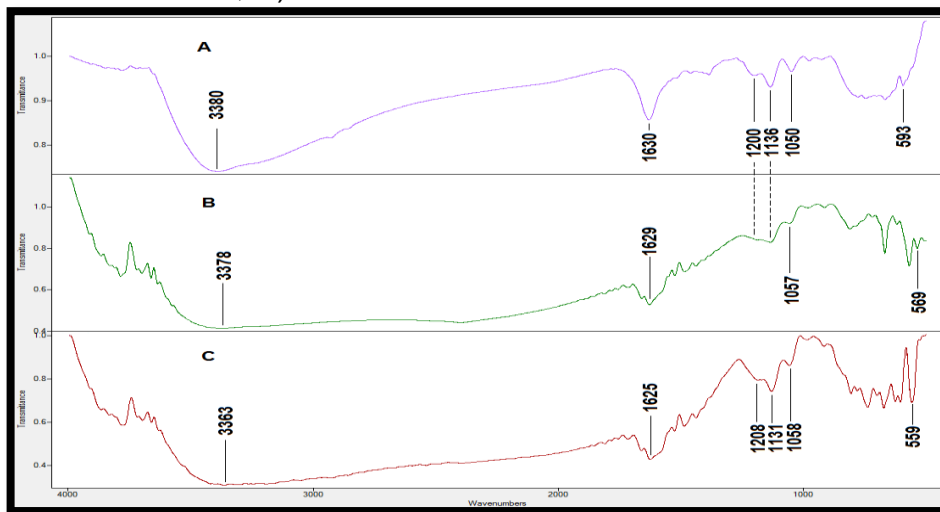


**Tabla 8.** Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de la reacción de esterificación.

Catalizador	OH [ $\text{cm}^{-1}$ ]	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Ti-O [ $\text{cm}^{-1}$ ]
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CA	3351 1629	1210 1140 1048	554
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -IS-CM	3437 1631	1219 1160 1045	572
TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -I-CM	3382 1625	1224 1139 1053	559

**3.3.1.2 Inmersión en agua.** La figura 11 muestra el espectro de IR de los catalizadores después de sumergirlos en una cantidad de agua equivalente a cinco veces el agua que se genera en la reacción, en esta figura se observa el desdoblamiento en tres bandas de la región entre 1208 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  característica del ión sulfato lo cual evidencia que los catalizadores conservaron la coordinación bidentado quelato de los grupos sulfatos. Las principales bandas de IR-TF de los catalizadores presentaron un ligero desplazamiento como se reporta en la tabla 9.

**Figura 11.** Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la inmersión en agua con 5 veces la cantidad de agua formada en la reacción. A) TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA, B) TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM, C) TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM.



**Tabla 9.** Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de sumergirlos en 5 veces la cantidad de agua formada en la reacción

Catalizador	OH [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\text{SO}_4^{-2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Ti-O [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA</b>	3388 1630	1200 1136 1050	593
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM</b>	3378 1629	1200 1136 1057	569
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM</b>	3363 1625	1208 1131 1058	559

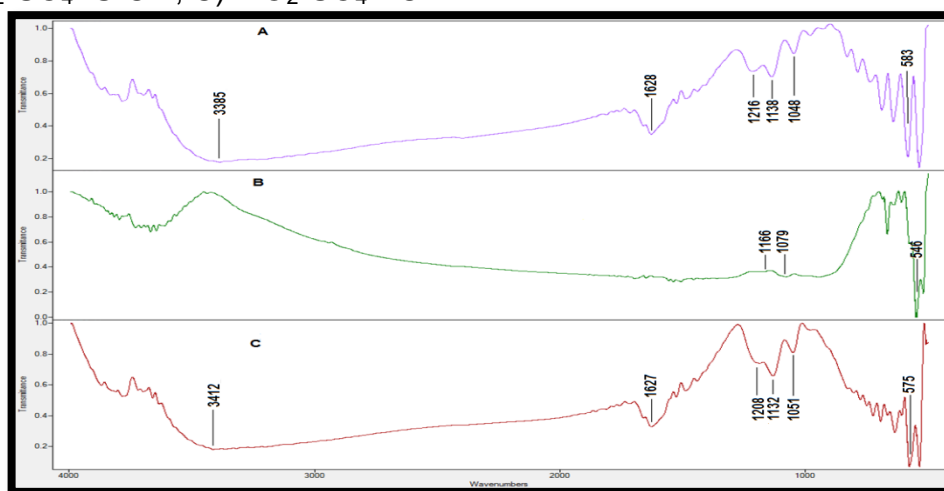
En la figura 12 se muestra el IR-TF de las titanias sulfatadas después de sumergirlas en exceso de agua, equivalente a 50 veces el agua producida en la reacción, es posible observar que la banda característica del ión sulfato en la región de 1216 a 1048  $\text{cm}^{-1}$  se desdobra en tres bandas mostrando que se conserva la estructura bidentado quelato en los catalizadores TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA y TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM, sin embargo, en el espectro del sólido TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM no se puede descartar la presencia de los grupos sulfatos. La tabla 10 presenta el desplazamiento de las principales bandas de IR-TF.

Estos resultados verifican la presencia de grupos sulfato en la superficie del catalizador, sin descartar la lixiviación de los sulfatos libres durante la inmersión con exceso de agua, lo cual se confirmó con la prueba de lixiviación.

**Tabla 10.** Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de sumergirlos en agua con 50 veces el agua generada en la reacción.

Catalizador	OH [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\text{SO}_4^{-2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Ti-O [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CA</b>	3385 1628	1216 1138 1048	583
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM</b>	--- 1687	--- 1166 1079	546
<b>TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-I-CM</b>	3412 1627	1208 1132 1051	575

**Figura 12.** Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la inmersión en 50 veces el agua formada en la reacción. A)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ , B)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ .

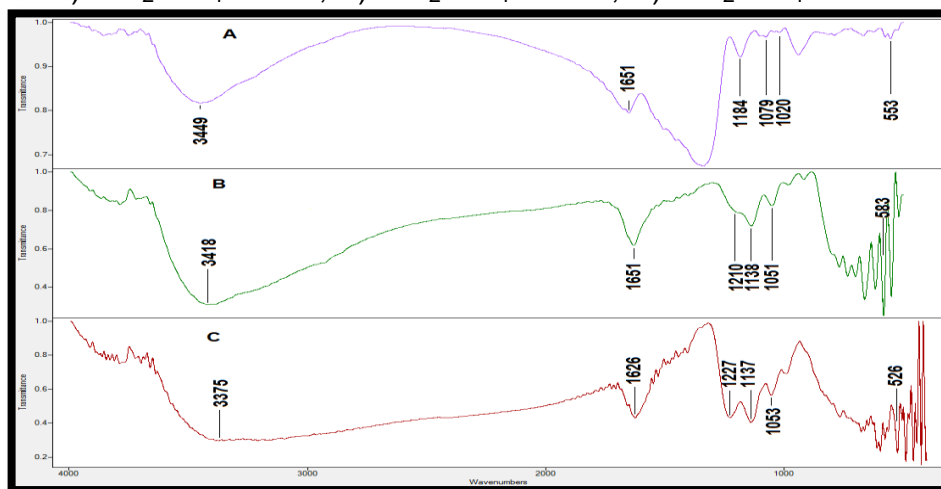


**3.3.1.4 Inmersión en etanol.** El espectro infrarrojo de la figura 13 muestra que los catalizadores conservaron su estructura bidentado quelato debido al desdoblamiento en tres bandas de la región comprendida de  $1227$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$  característica de los grupos sulfatos, evidenciando que se conserva la estructura de los sólidos y su actividad. La tabla 11 muestra el desplazamiento de las principales bandas de IR-TF de los catalizadores.

**Tabla 11.** Desplazamiento de las bandas de IR-TF de los catalizadores después de sumergirlos en etanol.

Catalizador	OH [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\text{SO}_4^{2-}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Ti-O [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b><math>\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}</math></b>	3449 1651	1184 1079 1020	553
<b><math>\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}</math></b>	3418 1631	1210 1138 1051	583
<b><math>\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}</math></b>	3375 1626	1227 1137 1053	526

**Figura 13.** Espectro de IR-TF de las titanias sulfatadas después de la inmersión en etanol: A)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ , B)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$ , C)  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ .



**3.3.2 Propiedades texturales.** Los grupos sulfatos que se encontraban en la superficie fueron lixiviados del sólido  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$  luego de la inmersión en agua generando un aumento en el área superficial específica. Los tres catalizadores analizados conservaron su superficie mesoporosa. Las medidas obtenidas se encuentran en la tabla 12.

**Tabla 12.** Área superficial específica, tamaño de poro y diámetro de poro de las titanias sulfatadas luego de realizar la inmersión en agua.

Catalizador	Área Superficial Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de Poro (nm)
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$	186	4.91
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CM}$	127	11.61
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$	93	3.82

#### 4. CONCLUSIONES

- La impregnación es el método de sulfatación más favorable para obtener una titania sulfatada estable para la esterificación de ácido oleico.
- La presencia de la fase titanil sulfato en el catalizador  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$  incrementa el número de sitios ácidos y genera un alto rendimiento en la reacción de esterificación.
- Los sulfatos libres en la superficie de los catalizadores son lixiviados por el agua formada en la reacción, mientras que los sulfatos coordinados de manera bidentada permanecen en la estructura del óxido de titanio.
- La presencia del etanol en la reacción de esterificación no genera cambios significativos en la estructura de los catalizadores.

## RECOMENDACIONES

Realizar pruebas de actividad catalítica de la  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I.CM}$  en la transesterificación de triglicéridos.

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

## BIBLIOGRAFIA

ALTIOKKA, Mehmet R. and ÇITAK, Alime. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Applied Catalysis* 239 (2003) 141-148

BAO-XIANG, Peng; *et al.* Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. *Process Safety and Environment Protection* 86 (2008) 441 – 447.

BENESI, H.A. Acidity of catalyst surfaces. I. acid strength from colors of adsorbed indicators. *Journal of American Chemical Society* 78 (1956) 5490-5494

BOURNAY, L.*et al.* New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today* 106 (2005) 190 – 192.

CORMA, Avelino and GARCÍA, Hermenegildo. Organic reactions catalyzed over solid acids. *Catalysis Today* 38 (1997) 257-308

DEMIRBAS, Ayhan. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification method. *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005) 466 – 487.

DI SERIO, M., *et al.* Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. Journal of Molecular Catalyst 239 (2005) 111-115

GOMÉZ, R. *et al.* Effect of sulfation on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> sol-gel derived catalysts. Journal of Molecular Catalysis 193 (2003) 217-226

JAIMES, Ronald y MORENO, Jorge. Estudio comparativo de la actividad catalítica del óxido de estaño sulfatado (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>) y el óxido de circonio sulfatado (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>) en la reacción de esterificación de ácidos grasos. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2008. 33 p.

JIANG, Tingshun. *et al.* Preparation of mesoporous titania solid superacid and its catalytic property. Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 204-209

KHDER, A.S.; EL-SHARKAWY, E.A.; EL-HAKAM, S.A and AHMED, A.I. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. Catalysis communications 9 (2008) 769 – 777.

LEOFANTI G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today. 41 (1998) 207.

LIU, Yijung; LOTERO, Edgar and GOODWING Jr., James. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical* 245 (2006) 132 – 140.

MAN K., Lam; KEAT T., Lee and ABDUL R., Mohamed. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500-518

MARCHETTI, J.M. and ERRAZU, A.F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 892 – 895.

MC NEFF, Clayton V., *et al.* A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis. A: General* 343 (2008) 39 – 48.

MOHAMED, M. and AL-ESAIMI. Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO<sub>2</sub> and sulfated TiO<sub>2</sub> (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue dye. *Journal of Molecular Catalysis* 255 (2006) 53-61

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

PUMA, Gianluca. *et al.*, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 209-219

ROPERO-VEGA, J.L. *et al.* Sulfated titania [TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. *Applied Catalysis* 379 (2010) 24-29

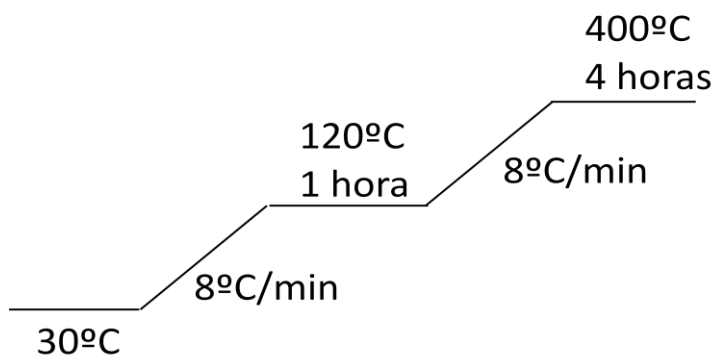
SAMANTARAY, S.K.; MISHRA, T. and PARIDA, K.M. Studies on anion promoted Titania 2: Preparation, characterization and catalytic activity towards aromatic alkylation over sulfated titania. *Journal of Molecular Catalysis* 156 (2000) 267-274

ZABETI, M.; WAN MOHD, A.W.D. y KHEIREDDINE A., M. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 770-777

## ANEXO A

### Métodos de síntesis de las titanias sulfatadas analizadas

**Figura A.1.** Rampa de calentamiento utilizada en la síntesis de  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ .



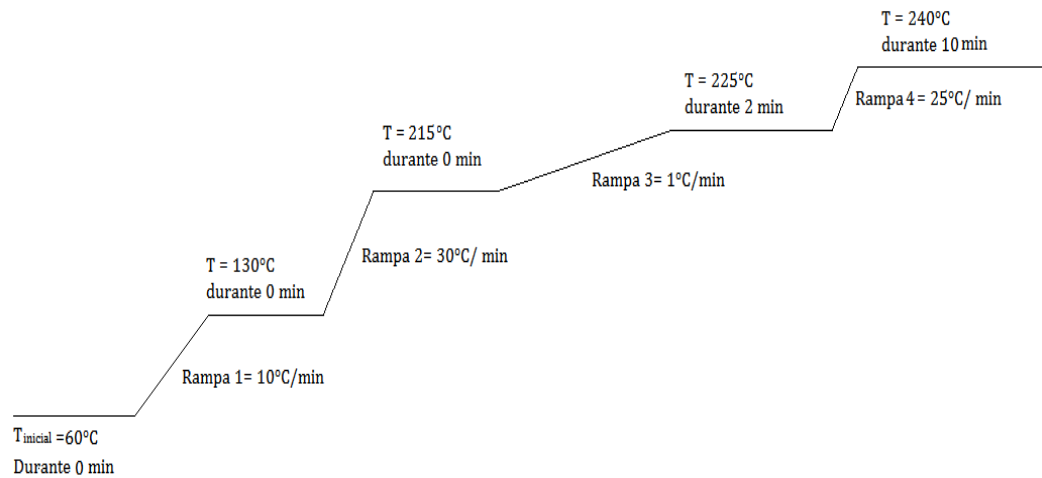
## ANEXO B

### Condiciones de operación utilizadas en el cromatógrafo de gases para los análisis.

**Tabla A.1.** Configuración del cromatógrafo de gases utilizado para el análisis.

<b>Inyector</b>	Temperatura: 240°C. Gas de arrastre: He. Presión: 8,48 psi. Flujo: 34 mL/min.
<b>Columna</b>	Capilar HP-InnoWax 30m X 0,320mm X 0,25µm Flujo constante 1,5 mL/min. Presión: 8,48 psi. Velocidad media: 28 cm/seg.
<b>Horno</b>	Temperatura inicial: 80°C por 0 min. Rampa 1: 10°C/min hasta 130°C por 0 min. Rampa 2: 30°C/min hasta 215°C por 0 min. Rampa 3: 1°C/min hasta 225°C por 2 min. Rampa 4: 25°C/min hasta 240°C por 10 min.
<b>Detector</b>	FID Temperatura: 250°C. H <sub>2</sub> : 35 mL/min. Aire: 350 mL/min.

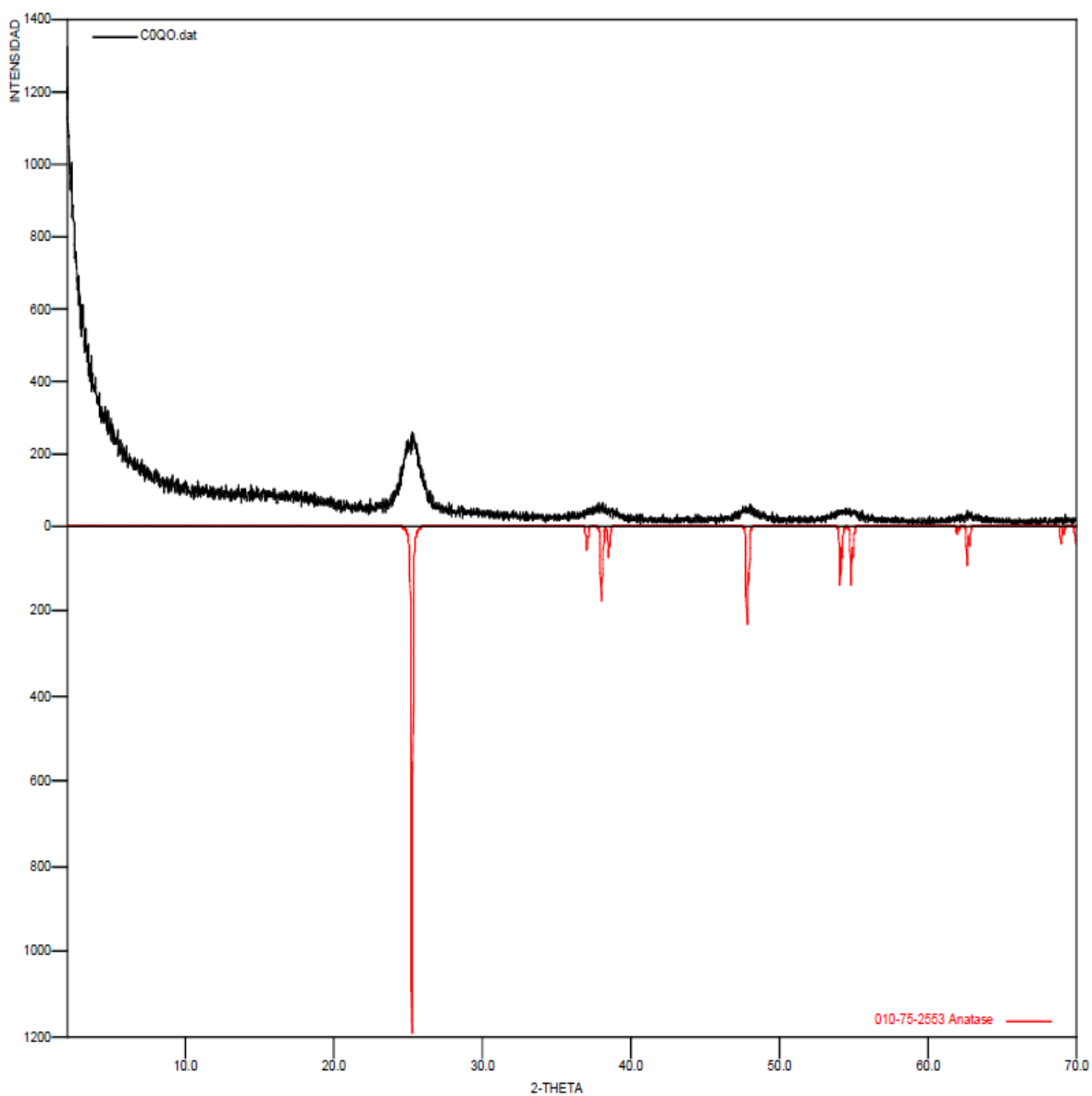
**Figura A.1.** Rampa de calentamiento del horno del cromatógrafo de gases.



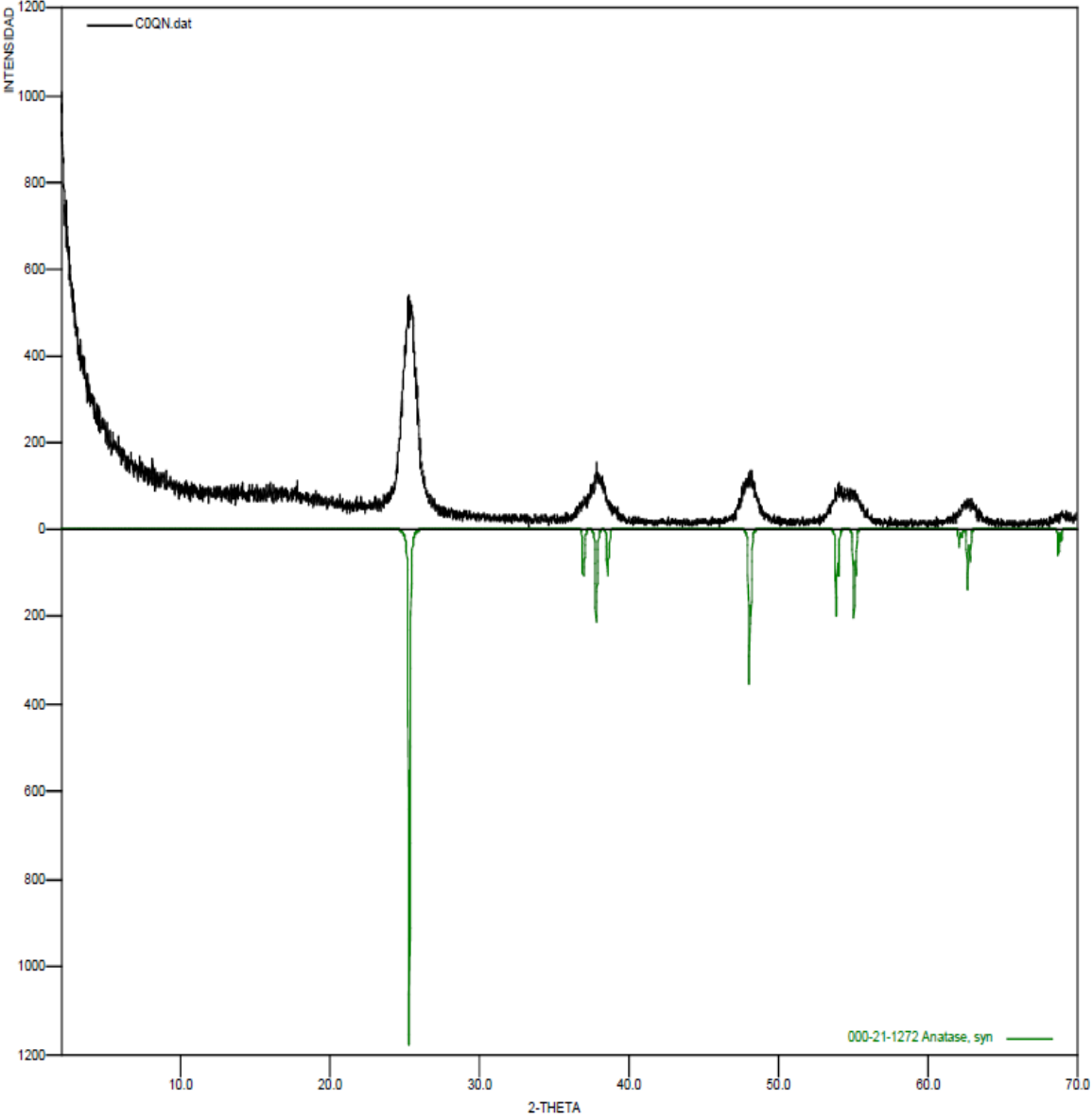
## ANEXO C

### Perfiles de difracción DRX de las titanias sulfatadas y sus tarjetas correspondientes

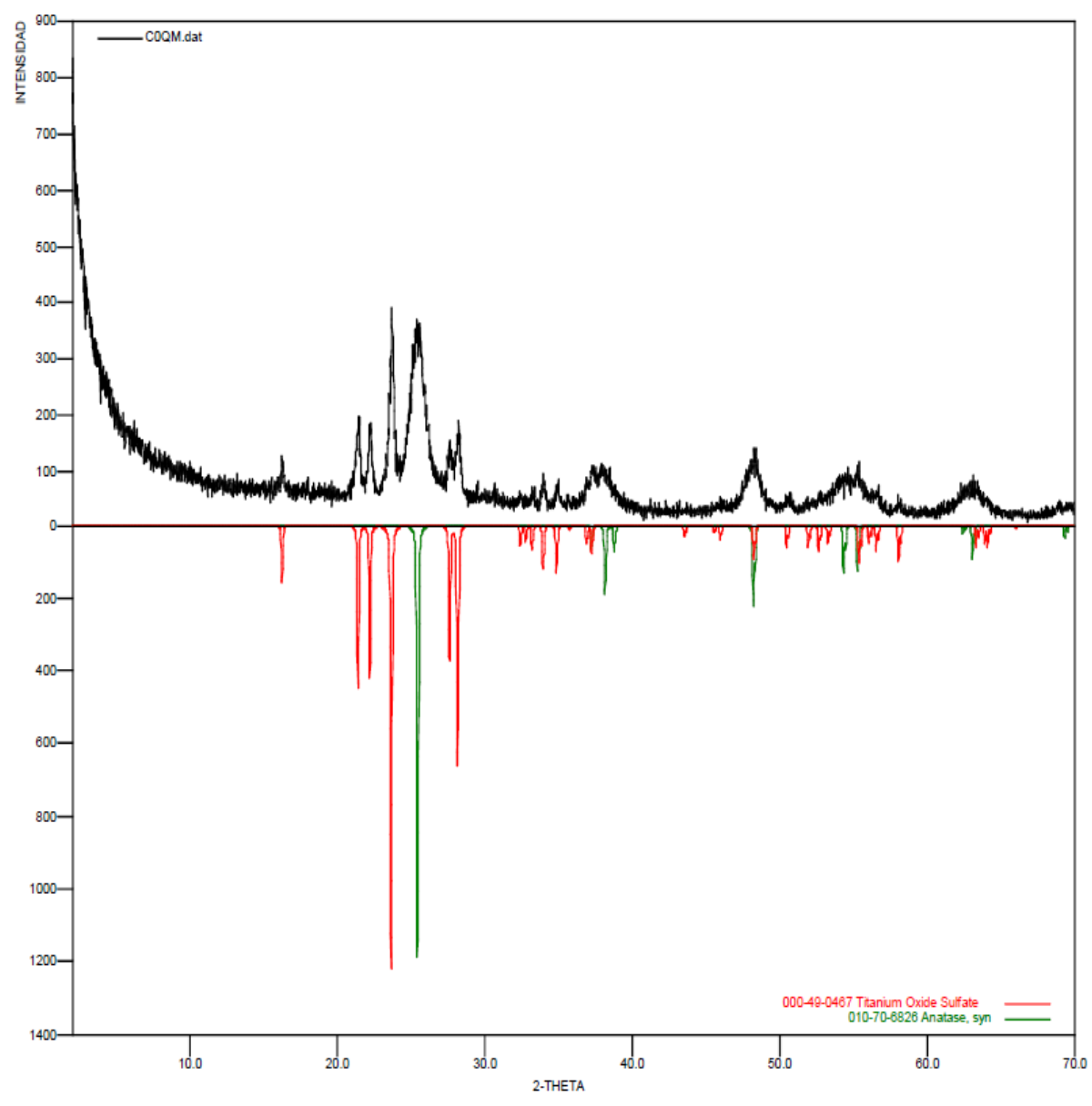
**Figura B.1.** Perfil de difracción del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-IS-CA}$ . Número tarjeta: 010-75-2553



**Figura B.2.** Perfil de difracción del catalizador TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS-CM. Número tarjeta: 000-21-1272



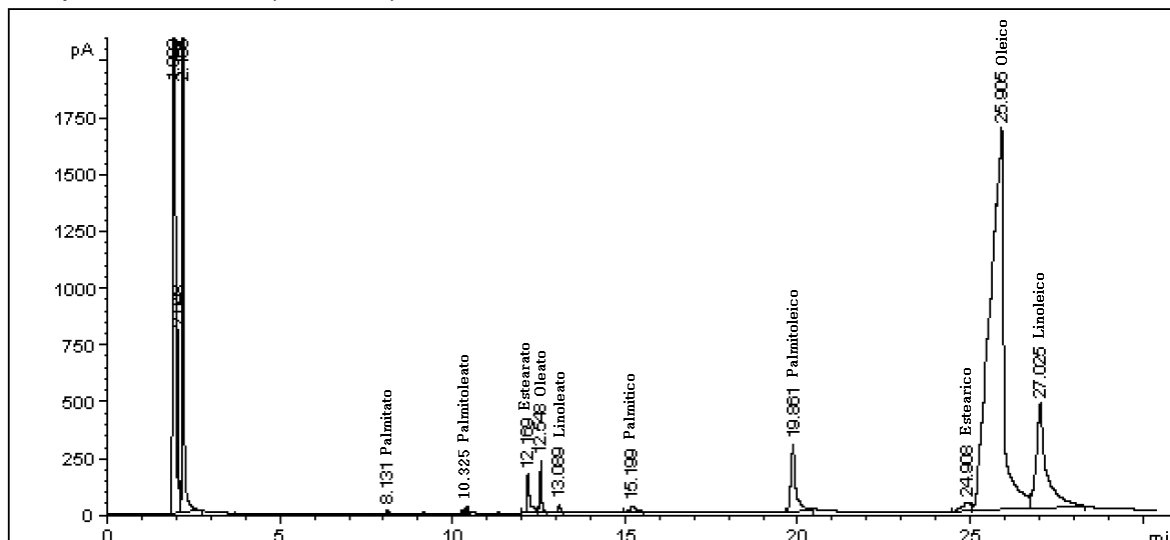
**Figura B.3.** Perfil de difracción del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4\text{-I-CM}$ . Número tarjeta: 010-70-6826 Anatasa, 000-49-0467 Óxido sulfato de titanio.



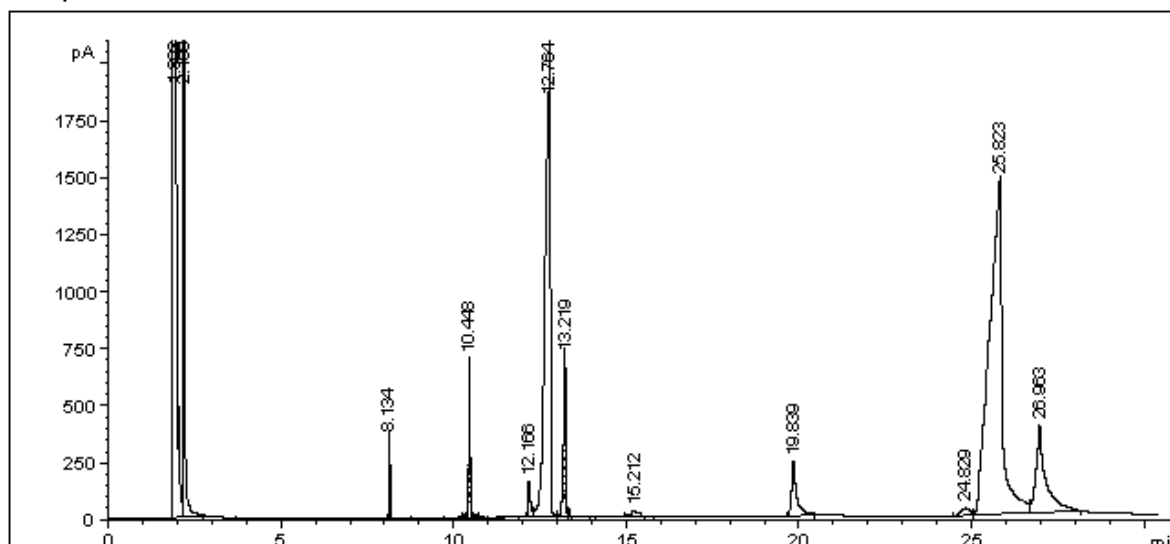
## ANEXO D

### Cromatogramas obtenidos en la esterificación de ácido oleico

**Figura D.1.** Espectro de cromatografía de gases de la mezcla de reacción para un tiempo de 0 horas (T=353K).



**Figura D.2.** Espectro de cromatografía de gases de la mezcla de reacción para un tiempo de 3 horas.



**Figura D.3.** Espectro de cromatografía de gases de la mezcla de reacción para un tiempo de 6 horas.

