

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALÚMINAS SULFATADAS POR EL  
MÉTODO SOL-GEL PARA LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS.

CHRISTIAN LEONEL BLANCO FIGUEREDO

PEDRO ALONSO NARANJO HERNÁNDEZ

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

2010

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALÚMINAS SULFATADAS POR EL  
MÉTODO SOL-GEL PARA LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS.

CHRISTIAN LEONEL BLANCO FIGUEREDO

PEDRO ALONSO NARANJO HERNÁNDEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingeniero Químico

Director:

Dra. MARTHA EUGENIA NIÑO

Codirector:

Dr. RAMIRO MARTINEZ REY

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

2010

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresamos sinceros agradecimientos a:

La profesora Martha Niño, quien además de ser nuestra guía, nos ha transmitido gran parte de su valiosa experiencia y pasión por la investigación.

El profesor Ramiro Martínez por su colaboración.

Colciencias por la financiación del proyecto “Preparación de sólidos ácidos para la síntesis de alquil ésteres de ácidos grasos” 1102-452-21393.

El Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), a sus miembros, entre ellos, Profesores y compañeros por su generosa colaboración para la realización de este proyecto.

Los laboratorios de GIMBA, de Rayos X y de Espectroscopia Infrarroja por permitirnos realizar las pruebas requeridas para ese proyecto.

Nuestros amigos, que nos brindaron su compañía y apoyo en el transcurso de este caminar.

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química, por la oportunidad de formarnos como profesionales.

*A Dios, a mis padres y a  
mis hermanos.*

*Christían*

*A Dios, por darme la vida.*

*A mis padres Martha y Pedro, por todo su amor, comprensión,  
confianza y esfuerzos que han hecho estos años.*

*A mis hermanos, por su respaldo y compañía.*

*Pedro Alonso*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>18</b>
<b>1. MARCO TEORICO</b> .....	<b>20</b>
<b>1.1. LA ALÚMINA</b> .....	<b>20</b>
1.1.1. Generalidades.....	20
1.1.2. Clasificación.....	20
1.1.3. Usos.....	21
<b>1.2. MÉTODO SOL-GEL</b> .....	<b>21</b>
<b>1.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	<b>23</b>
1.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	23
1.3.2. Espectroscopia infrarroja IR-TF. ....	23
1.3.3. Caracterización superficial: Isotermas de adsorción B.E.T.....	24
1.3.4. Caracterización de la fuerza ácida.....	24
<b>1.4. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN</b> .....	<b>24</b>
1.4.1. Catalizadores sólidos ácidos. ....	26
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b> .....	<b>27</b>
<b>2.2. CARACTERIZACIÓN</b> .....	<b>28</b>
2.2.1. Difracción de Rayos X. ....	28
2.2.2. Espectroscopia infrarroja IR-TF. ....	28
2.2.3. Área superficial específica BET. ....	28
2.2.4. Propiedades ácidas. ....	29
<b>2.3. REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN</b> .....	<b>29</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>31</b>

<b>3.1.</b>	<b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA INFRARROJA IR-TF .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3.</b>	<b>ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET .....</b>	<b>35</b>
<b>3.4.</b>	<b>PROPIEDADES ÁCIDAS.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA .....</b>	<b>37</b>
	3.5.1. Caracterización de la mezcla de ácidos grasos.....	37
	3.5.2. Influencia de la relación molar ácido oleico: etanol.....	41
	3.5.3. Influencia de la Temperatura de reacción.....	42
	3.5.4. Influencia del porcentaje de catalizador.....	43
	3.5.5. Reutilización de catalizador.....	43
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>47</b>
<b>5.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>48</b>
<b>6.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1: Reacciones llevadas a cabo en la etapa de pregelación. ....	22
Figura 2: Mecanismo de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador sólido ácido con sitios ácidos Lewis. ....	25
Figura 3: Perfiles de difracción de rayos X de las alúminas sulfatadas. ....	32
Figura 4: Espectro de IR-TF de las alúminas calcinadas a 500 °C: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0,5-500, b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0,9-500, c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -2,3-500, d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -4,5-500, e) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -8,6-500. ....	33
Figura 5: Espectro de IR-TF de las alúminas calcinadas a 600 °C: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0,5-600, b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0,9-600, c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -2,3-600, d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -4,5-600, e) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -8,6-600. ....	34
Figura 6: % Conversión del ácido oleico de las alúminas sulfatadas calcinadas a 500 °C. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C. ....	39
Figura 7: Porcentaje de conversión del ácido oleico de las alúminas sulfatadas calcinadas a 600 °C. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C. ....	40

Figura 8: Influencia de la relación molar Ácido oleico:etanol. Condiciones: 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C, agitación constante.....41

Figura 9: Influencia de la temperatura de reacción. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, agitación constante.....42

Figura 10: Influencia de la cantidad de catalizador. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, temperatura de 80 °C, agitación constante. ....43

Figura 11: Comparación de la actividad catalítica del catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-500 fresco y usado. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C.....44

Figura 12: comparación de la actividad catalítica del catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-600 fresco y usado. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C.....45

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1: Indicadores de Hammett utilizados en las titulaciones.....	29
Tabla 2: Área superficial específica y medidas del tamaño de poro de las alúminas sulfatadas. ....	35
Tabla 3: Acidez superficial de las alúminas [mmol de sitios ácidos / gramo de catalizador]. ....	36
Tabla 4: Tiempos de retención de los ácidos y sus respectivos esteres.....	37
Tabla 5: Comparación de resultados obtenidos para la esterificación del ácido oleico, utilizando diferentes condiciones.....	46

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pag.</b>
ANEXO A: Configuración del cromatógrafo de gases.....	55
ANEXO B: Distribución de la fuerza ácida de las alúminas sulfatadas utilizando los indicadores de Hammett. ....	56
ANEXO C: Efecto de la cantidad de sulfatos en la conversión del ácido oleico, en alúminas sulfatadas y calcinadas a 500° C y 600 °C.....	57
ANEXO D: Comparación de las conversiones de los ácidos grasos a sus respectivos etil ésteres para los catalizadores $Al_2O_3/SO_4-4,5-500$ y $Al_2O_3/SO_4-4,5-600$ .....	58
ANEXO E: Espectro de IR-TF de las alúminas Frescas y Usadas. ....	60

**Título:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALUMINAS SULFATADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS\*.

**Autores:** Christian Leonel Blanco, Pedro Alonso Naranjo\*\*.

**Palabras claves:** Alúmina sulfatada, Sol-gel, esterificación de ácidos grasos libres.

**Resumen:** Alúminas sulfatadas se sintetizaron mediante el método sol-gel añadiendo en la gelación una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  como precursor de sulfato. En las muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , se ha encontrado que la cantidad de sulfato anclado a la superficie de la especie alúmina depende de la concentración de la solución que contiene el precursor sulfato. Las muestras se caracterizaron por DRX, IR-TF y la adsorción de nitrógeno. La cantidad de sitios ácidos de los catalizadores se determinó por titulación de las muestras con n-butilamina utilizando indicadores Hammett. La actividad catalítica de las alúminas sulfatadas fue evaluada en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres con etanol a  $80^\circ\text{C}$  usando una relación molar ácido oleico:etanol de 1:10, y un 2% de catalizador.

Los resultados mostraron que los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-0.5}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-0.9}$ , son amorfos, mientras que los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-2.3}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-4.5}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8.6}$  formaron sólidos cristalizados  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . El mayor rendimiento a oleato de etilo, 39%, se obtuvo con el catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  después de 2 horas de reacción. Se ha comprobado que el área superficial específica disminuye cuando aumenta la cantidad de sulfatados. Los resultados mostraron que las alúminas sulfatados tienen una fuerza ácida de  $\text{H}_0 \leq 4,8$ .

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dra. Martha Eugenia Niño. Codirector: Dr. Ramiro Martínez Rey

**Title:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA SULPHATE BY SOL-GEL METHOD FOR THE ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS\*.

**Autors:** Christian Leonel Blanco, Pedro Alonso Naranjo\*\*.

**Keywords:** sulfated alumina, sol-gel, esterification of free fatty acids.

**Abstract:** Sulfated aluminas were synthesized via the sol-gel method by adding in the gelling solution  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  as sulfate precursor. In samples annealed at 500 °C and 600 °C it has been found that the amount of sulfate anchored to the alumina surface species depends on the concentration of the solution containing the sulfate precursor. The samples were characterized by XRD, FT-IR and nitrogen adsorption. The amount of acids sites of the catalysts were determined by titration of samples with n-butylamine using Hammett indicators. The catalytic activity of the sulfated aluminas was performed in the esterification reaction of free fatty acids with ethanol at 80 °C using an oleic acid:ethanol molar ratio of 1:10; and a 2% of catalyst.

The results showed that the catalysts  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-0.5}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-0.9}$  were amorphous while on the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-2.3}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-4.5}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8.6}$  solids crystallized  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  was formed. The highest yield to ethyl oleate, 39%, was obtained with the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  catalyst after 2 hours of reaction. It has been found that the specific surface area decreases when the amount of sulfated increases. The results showed that the sulfated aluminas had an acid strength of  $\text{H}_0 \leq +4.8$ .

---

\* Work Degree.

\*\* Engineering Physical-Chemical Faculty, Department of chemical Engineering, Director: Dra. Martha Eugenia Niño. Codirector: Dr. Ramiro Martínez Rey.

## INTRODUCCIÓN

Las principales fuentes de energía se centran actualmente en la industria petroquímica, carbón, gas natural, hidroelectricidad y energía nuclear. A excepción de la hidroelectricidad y energía nuclear, las demás son fuentes finitas las cuales pueden agotarse en cualquier momento [1]. El diesel es un combustible fósil que está ligado con la economía y el desarrollo del país. El cambio climático y otros efectos causados por el uso de este combustible han generado en la sociedad un cambio en la conciencia lo que ha llevado a la búsqueda de combustibles alternativos que no generen estos problemas y que puedan ser producidos de fuentes renovables [2, 3].

El biodiesel se define como ésteres de monoalquilo constituidos por cadenas largas de ácidos grasos derivados de los aceites vegetales o animales como resultado de su transesterificación o esterificación directa de los ácidos grasos, por medio de una gran variedad de alcoholes [4].

En muchos procesos industriales la esterificación se lleva a cabo en presencia de líquidos ácidos los cuales no son amigables con el medio ambiente, generan problemas de corrosión y son difíciles de remover del medio de reacción [5]. La transesterificación se lleva a cabo generalmente mediante el uso de los líquidos ácidos y presenta la desventaja de experimentar la saponificación de los ácidos grasos libres (FFA) presentes en los aceites [6, 7]. Múltiples investigaciones [8, 9, 10, 11] han sido enfocadas en la sustitución de los catalizadores líquidos ácidos por catalizadores sólidos ácidos, los cuales presentan múltiples ventajas como la fácil remoción, el bajo impacto ambiental y su reutilización.

La alúmina ha sido utilizada ampliamente como catalizador o soporte catalítico, en diversos procesos industriales, debido a sus propiedades texturales (diámetro de poro, área superficial). El presente trabajo tuvo como objetivo principal la síntesis de la alúmina sulfatada mediante el método sol-gel y analizar su actividad catalítica en la esterificación de ácido oleico al 79%.

En este trabajo fueron sintetizadas una serie de alúminas sulfatadas por el método sol-gel *in situ*, se analizó el efecto de la cantidad de sulfato adicionado y la temperatura de calcinación. La caracterización se realizó utilizando las técnicas: difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo y análisis textural BET. La acidez superficial de los catalizadores fue determinada empleando los indicadores de Hammett. La evaluación catalítica se llevo a cabo mediante la esterificación de ácido oleico al 79% con etanol.

Los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-600}$  presentaron los mejores porcentajes de conversión del ácido oleico con valores de 38 y 41% respectivamente.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1. LA ALÚMINA

#### 1.1.1. Generalidades.

El óxido de aluminio es un compuesto químico de aluminio y oxígeno que tiene fórmula química  $Al_2O_3$ , tradicionalmente referida como alúmina. Es un material cerámico de color blanco. Para la obtención de la alúmina existen una amplia variedad de métodos de síntesis principalmente por rutas químicas las cuales utilizan una amplia gama de precursores dentro de los cuales se destacan la bohemita y los alcóxidos, estos procesos se llevan a cabo con el fin de obtener el tamaño, la distribución de tamaño y la morfología de partícula [12, 13]

En la utilización de las alúminas como catalizadores se emplean técnicas para aumentar su efectividad y selectividad en los diferentes procesos. La sulfatación de las alúminas es un método utilizado para aumentar su acidez. Dentro de los procesos de preparación de alúminas sulfatadas se destacan principalmente tratamiento térmico [14], sol-gel [15, 16], entre otros.

#### 1.1.2. Clasificación.

Existen 7 fases reportadas de la alúmina:  $\eta$ ,  $\chi$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$  y  $\alpha$ . De las cuales la alfa alúmina ( $\alpha-Al_2O_3$ ) conocida también como corindón es la más estable termodinámicamente, se obtiene a temperaturas superiores a  $1000^\circ C$ , esta fase es poco utilizada en la química orgánica. Entre  $800 - 1000^\circ C$  se encuentra la fase delta-alúmina ( $\delta-Al_2O_3$ ) la cual contiene una pequeña cantidad de grupos OH, e

incluye las variedades  $\kappa$  y  $\theta$ . La fase gamma-alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) se obtiene a temperaturas entre 400 – 600 °C, esta fase de la alúmina es ampliamente usada en la química orgánica, y contiene las variedades  $\eta$  y  $\chi$  [17]. La transformación entre las fases de la alúmina está ligada fuertemente al precursor y el tratamiento térmico usado en su estabilización [18].

### 1.1.3. Usos.

Debido a la variedad de estructuras que presenta. La alúmina tiene una gran aplicabilidad en múltiples ramas de la tecnología. Entre las cuales se destacan: Biomedicina, catálisis, herramientas industriales, microelectrónica, aislantes térmicos, aislantes eléctricos, medio ambiente, entre otros.

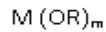
## 1.2. MÉTODO SOL-GEL

Proceso en el cual los precursores metálicos como alcóxidos son hidrolizados y polimerizados para obtener óxidos metálicos mediante tratamientos térmicos. La síntesis de catalizadores sólidos ácidos utilizando el método sol-gel in situ es llevada a cabo en dos etapas: pregelación y postgelación.

La pregelación se lleva a cabo en dos fases: la hidrólisis que consiste en la adición de un alcóxido al agua. Este alcóxido se adiciona generalmente mezclado con un alcohol y la condensación o reacciones de polimerización en donde los grupos alcoxi (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilos (M-OH) para formar metaloxanos (M-O-M). Las reacciones que se llevan a cabo en esta etapa se presentan en la figura 1.

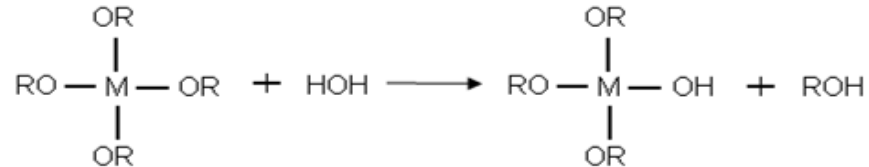
Figura 1: Reacciones llevadas a cabo en la etapa de pregelación.

Precursor

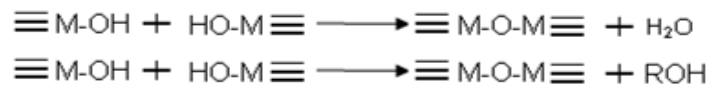


Donde M: Metal que corresponde al alcóxi.  
 m: Valencia  
 R: Alquilo (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, etc)

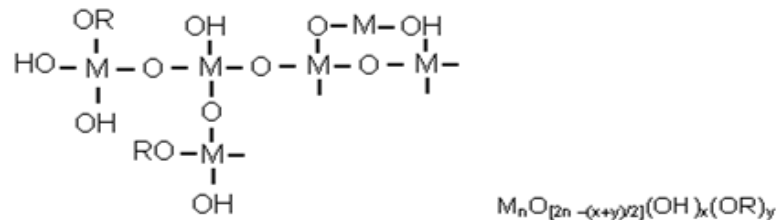
Hidrólisis



Polimerización



Productos



Fuente: González et al. 1997

La postgelación ocurre cuando el gel es secado y calcinado. Durante este proceso se producen una serie de cambios que incluyen la desorción de agua, evaporación de solvente y cambios estructurales. Además en esta etapa se forman dos tipos de geles: los aerogeles que se producen en una autoclave a condiciones súper críticas y los xerogeles que son formados por un tratamiento térmico en aire [16].

El proceso sol-gel es un método importante para formar partículas extremadamente finas de tamaño uniforme [19], alta área superficial, buena distribución de poro y una alta estabilidad térmica [16].

### 1.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 1.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica analítica primaria usada para la identificación de fases de materiales cristalinos y que puede proveer información de las dimensiones de la celda unitaria. La determinación de estas fases es fundamental en estudios de geología, ciencia ambiental, ingenierías y ciencias básicas. Los materiales analizados deben estar finamente molidos, homogenizados y su composición molar definida [20, 21, 22].

#### 1.3.2. Espectroscopia infrarroja IR-TF.

El término espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier hace referencia a la manera en que los datos son recogidos y convertidos a partir de un patrón de referencia a un espectro. La técnica IR-TF es la más usada para la identificación de enlaces químicos y estructuras de materiales orgánicos o inorgánicos, la técnica mide las frecuencias vibracionales de los enlaces, lo cual permite diferenciar las sustancias por sus grupos funcionales. Esta técnica puede ser aplicada al análisis de sólidos, líquidos y gases [23].

### 1.3.3. Caracterización superficial: Isotermas de adsorción B.E.T.

El área superficial específica de un catalizador se determina con base en la teoría Brunauer, Emmett y Teller (BET), a través de un análisis de adsorción-desorción de un gas inerte. Esta teoría expresa cuantitativamente las isotermas de adsorción y desorción, este método utiliza las multicapas para determinar el área superficial del sólido [24].

### 1.3.4. Caracterización de la fuerza ácida.

La fuerza ácida de un catalizador influye en su actividad. La distribución de la fuerza ácida sobre la superficie del sólido depende de la presencia de sitios Lewis y Brønsted que son formados en su preparación.

La acidez de Hammett permite medir la distribución de fuerza ácida mediante el empleo de indicadores con diferente pKa. Esta fuerza ácida a su vez es la capacidad de la superficie del sólido de convertir una base neutra absorbida en su respectivo ácido conjugado. El método de titulación con amina (n-butilamina) usa los indicadores de Hammett para determinar esta fuerza, la cual se puede expresar como el número o milimol de sitios ácidos por unidad de peso ó por unidad de área superficial del sólido [25, 26].

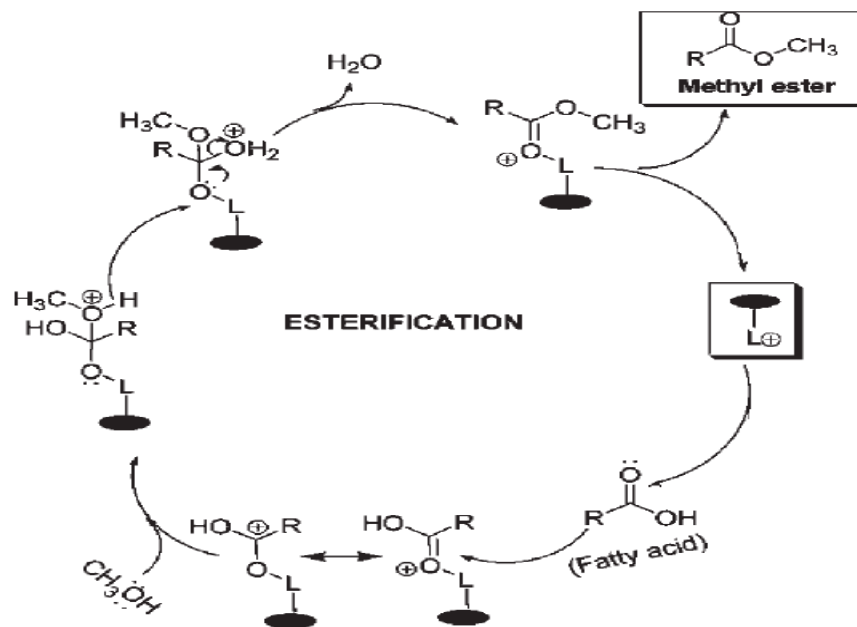
## 1.4. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Los ésteres de ácidos grasos son sustancias muy importantes en la industria química y en la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales. Principalmente producidos por las reacciones de esterificación, la esterificación Fisher es el método más simple y más empleado para su obtención, consiste en la

reacción de un alcohol con un ácido carboxílico [27], empleando ácidos fuertes de Brönsted, como el ácido sulfúrico y el ácido p-toluenosulfónico, los cuales son corrosivos y dañinos para el ambiente. Por tal motivo se hace necesario el uso de procesos especiales de neutralización, la cuales implican una separación costosa e incompleta del catalizador de la mezcla [5, 28].

El mecanismo de reacción de esterificación usando un ácido de Lewis es como se muestra en la figura 2. La reacción tiene lugar entre el ácido graso libre y el alcohol, la interacción entre el oxígeno del grupo carbonilo y el sitio ácido produce un carbocatión, el cual es atacado nucleofílicamente por el alcohol, produciendo una molécula de agua y un alquil éster de ácido graso [8].

Figura 2: Mecanismo de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador sólido ácido con sitios ácidos Lewis.



Fuente: Kulkarni et al. 2006.

#### 1.4.1. Catalizadores sólidos ácidos.

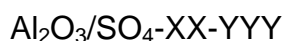
El uso de catalizadores sólidos ácidos se ha venido implementando como una alternativa en el proceso de esterificación, debido al fuerte potencial que presentan ya que eliminan la corrosión y los problemas ambientales. Existen numerosas investigaciones en las cuales se analiza el uso de óxidos metálicos sulfatados en procesos catalíticos como: reacciones de isomerización [29], acilación de aromáticos [30], alquilación [31], acilación de Friedel-Crafts [32] y esterificación [15, 33].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En un balón de tres bocas se adicionaron 100 mL de ter-butanol (Aldrich 99%), 18 mL de agua destilada y las cantidades apropiadas de sulfato de amonio 2M que garantizaran la adición de un % peso de sulfato nominal de 0.5, 0.9, 2.3, 4.5, y 8.6% a temperatura ambiente; el pH se ajustó a 9 mediante la adición de hidróxido de amonio (Merck 25%). En un embudo de adición se mezclaron 100 mL de ter-butanol con 32 mL de tri-secbutoxido de aluminio (Aldrich, 97%) y se adicionaron al balón de tres bocas gota a gota por dos horas. La mezcla de reacción se calentó a reflujo con agitación constante a 600 rpm durante 12 horas. Finalmente se secó en la estufa y se calcinó a 500 °C y 600 °C durante 3 horas.

Los catalizadores obtenidos se nombraron de la siguiente forma:



Donde:

XX: Porcentaje de sulfato adicionado en la preparación.

YYY: Temperatura a la cual se calcinó el catalizador.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN

### 2.2.1. Difracción de Rayos X.

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

### 2.2.2. Espectroscopia infrarroja IR-TF.

Para determinar la presencia de iones sulfato en las alúminas sulfatadas, se tomaron los espectros de absorción en el infrarrojo (IR-TF) utilizando un equipo marca Bruker modelo Tensor 27, utilizando la pastilla de KBr.

### 2.2.3. Área superficial específica BET.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de todas las alúminas sulfatadas fueron obtenidas en un equipo Nova 1200 marca Quantachrome. El área superficial fue calculada utilizando la ecuación de BET y las medidas de tamaño de diámetro de poro fueron calculadas utilizando el método BJH.

#### 2.2.4. Propiedades ácidas.

La acidez superficial y fuerza ácida de los catalizadores fue determinada por el método de titulación con n-butilamina utilizando los indicadores de Hammett mostrados en la tabla 1:

Tabla 1: Indicadores de Hammett utilizados en las titulaciones.

<b>Indicador</b>	<b>Color básico</b>	<b>Color ácido</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>
Rojo de metilo	Amarillo	Rojo	6,8
Azul de timol	Amarillo	Rojo	1,65
Antraquinona	Incoloro	Amarillo	-8.2

Fuente: Yurdakoc et al. 1999.

0,05 g del catalizador fueron dispersados en 5 mL de benceno, con agitación constante durante 15 minutos. A continuación, se agregaron a la solución anteriormente preparada, dos gotas de una solución del indicador en benceno. Posteriormente se tituló con una solución de n-butilamina de 0,01 N en benceno. La acidez superficial fue calculada en términos de milimoles de sitios ácidos por gramo de catalizador y la fuerza ácida fue expresada en términos de la función de acidez de Hammett [25, 26, 34].

### 2.3. REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

La reacción se llevo a cabo en un microrreactor Parr 4842 a una temperatura de 80 °C y con una agitación constante. La carga consistió en 9.1 mL de ácido oleico al 79% marca Carlo Erba, 13.42 mL de etanol marca (Aldrich 99.5%) se adicionaron 0.13 g de catalizador. Para analizar el proceso de transformación del

ácido oleico en oleato de etilo, se realizó el seguimiento de la reacción de esterificación por cromatografía de gases, en un cromatógrafo Agilent 6890, tomando una muestra de la mezcla cada 15 minutos durante la primera hora y otra muestra a las 2 horas de reacción.

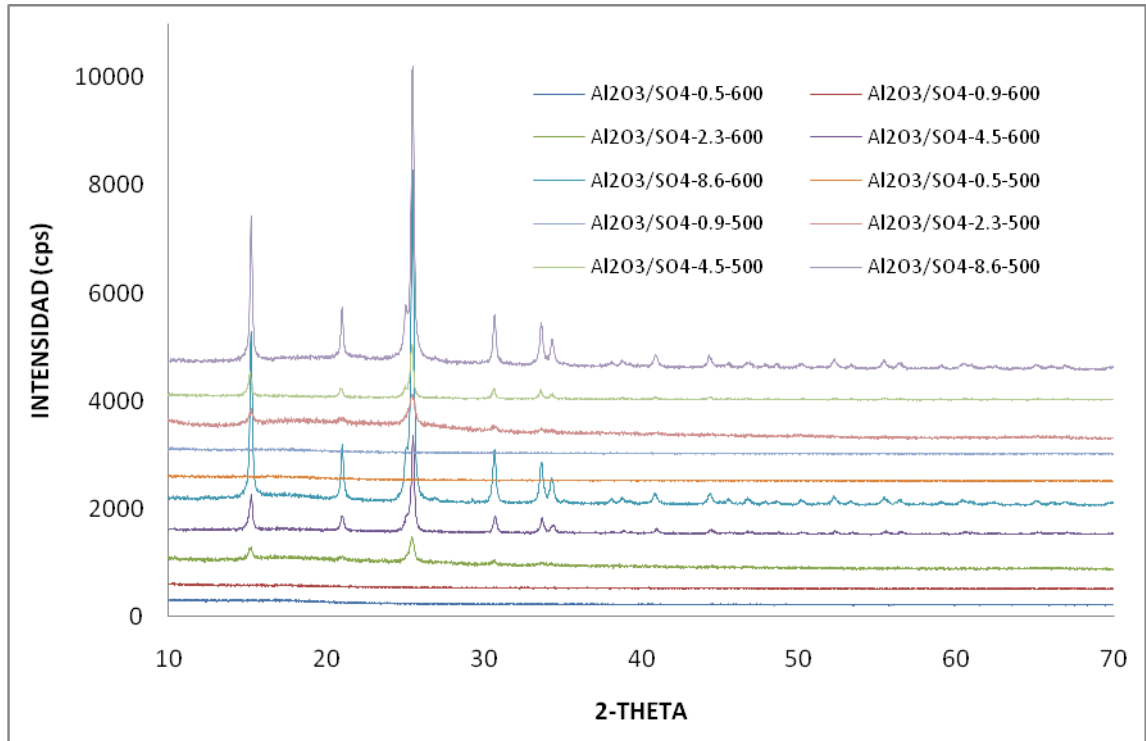
Los parámetros del método utilizado en el cromatógrafo Agilent 6890 se presentan en el anexo A.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las alúminas sulfatadas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -0.5-500,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -0.5-600,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -0.9-500,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -0.9-600 son amorfas. Los sulfatos se encuentran altamente dispersos en la superficie del catalizador [15, 35]. Los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -2.3-500,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -2.3-600,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-500,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-600,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -8.6-500 y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -8.6-600 presentan una estructura cristalina con reflexiones características  $2\theta$  aproximado de  $15^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $31^\circ$  y  $33^\circ$ , representativos de la fase cristalina del sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) según la tarjeta 010-81-1835 de la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Estos resultados son similares a los observados por Huang et al. 1997, Smirnova et al. 2008 y Yang et al. 1997 [15, 35, 36]. En la figura 3 se aprecian los perfiles de difracción de las alúminas sulfatadas.

Figura 3: Perfiles de difracción de rayos X de las alúminas sulfatadas.

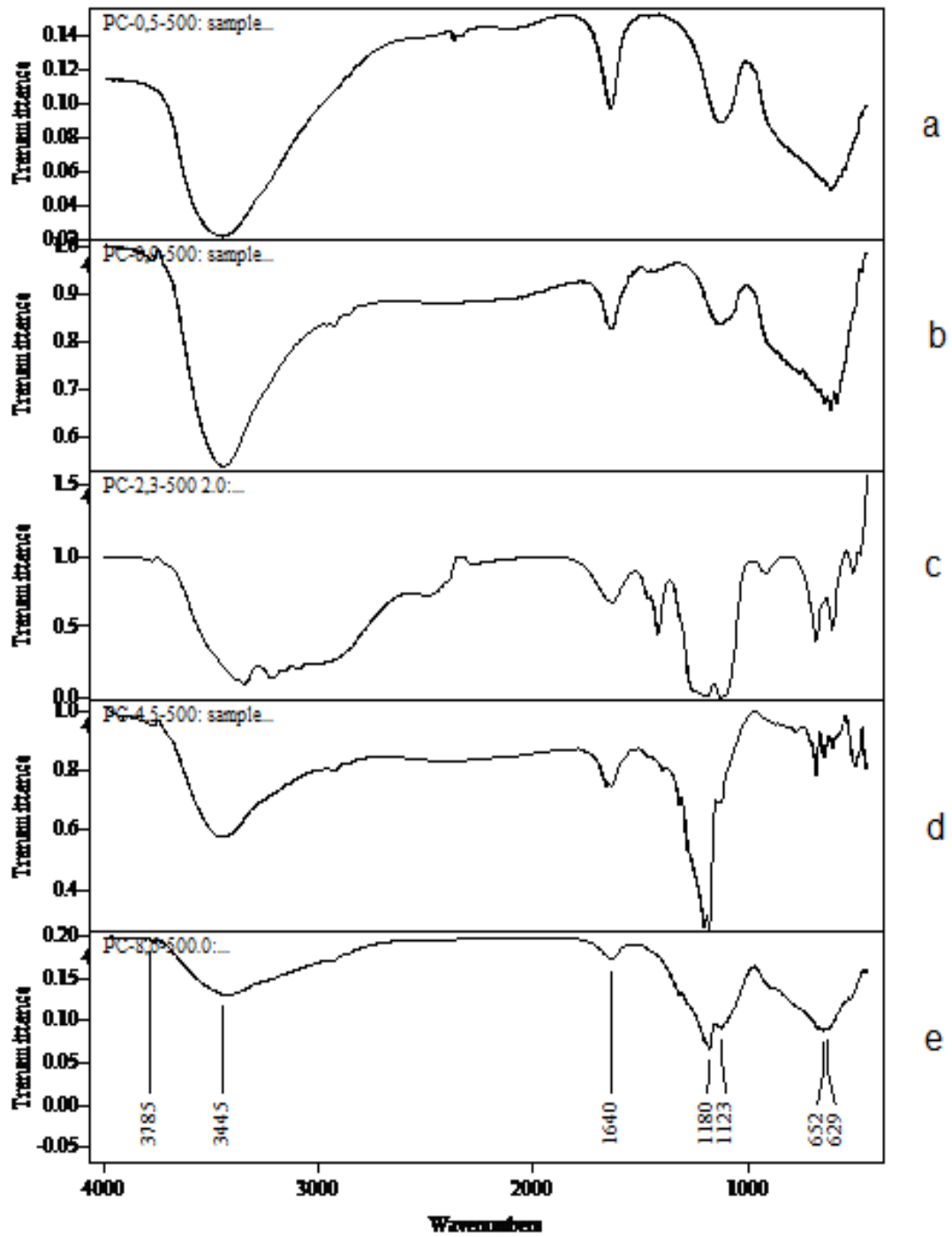


Fuente: Los Autores.

### 3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA IR-TF

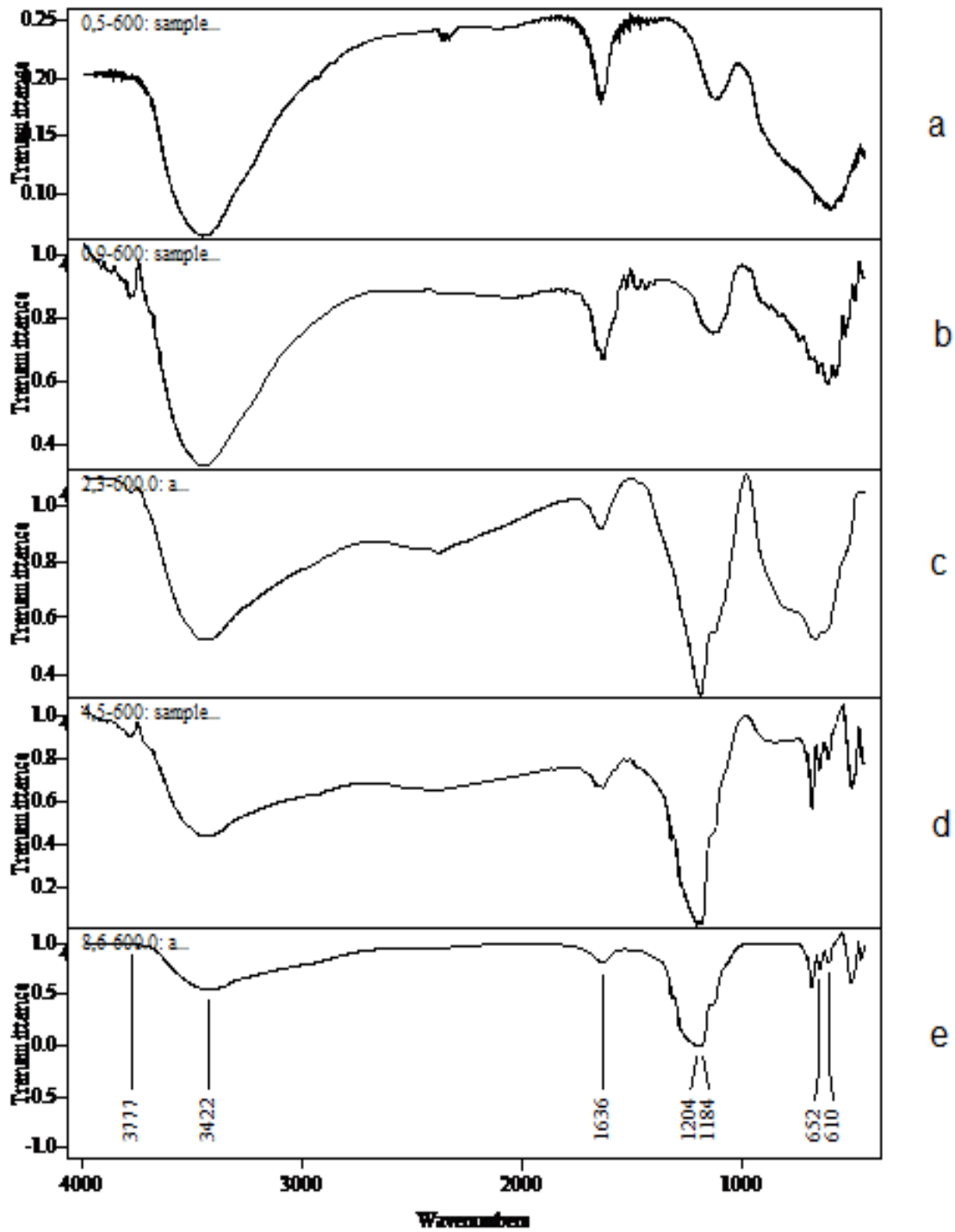
La espectroscopia infrarroja muestra un pico aproximadamente en  $3450\text{ cm}^{-1}$  y otro aproximadamente en  $1640\text{ cm}^{-1}$  asociados a las vibraciones de estiramiento y flexión de los grupos OH del agua absorbida en la superficie del sólido [14], respectivamente. Los picos observados aproximadamente entre  $500$  y  $690\text{ cm}^{-1}$  están asignados a la flexión de los enlaces Al-O [37]. El pico ubicado alrededor de los  $1125\text{ cm}^{-1}$  se asocia a las vibraciones de estiramiento de los enlaces S-(OH), los sulfatos se coordinan a los átomos de Al como un grupo bidentado [37]. El pico alrededor de los  $3780\text{ cm}^{-1}$  se presenta por las vibraciones de los enlaces Al-OH [15, 38]. Las figuras 4 y 5 muestran los resultados obtenidos.

Figura 4: Espectro de IR-TF de las alúminas calcinadas a 500 °C: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-0,5-500, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-0,9-500, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-2,3-500, d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-4,5-500, e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-8,6-500.



Fuente: Los Autores.

Figura 5: Espectro de IR-TF de las alúminas calcinadas a 600 °C: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{0,5-600}$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{0,9-600}$ , c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2,3-600}$ , d)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{4,5-600}$ , e)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{8,6-600}$ .



Fuente: Los Autores.

### 3.3. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET

La tabla 2 reporta el área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de las alúminas sulfatadas. La variación en el área superficial puede ser atribuida a la variación en la cantidad de iones sulfatos adicionados en su preparación; un aumento en la cantidad de iones sulfato adicionados conllevan a una disminución del área superficial [35, 39].

Tabla 2: Área superficial específica y medidas del tamaño de poro de las alúminas sulfatadas.

Alúmina	Área Superficial [m <sup>2</sup> /g]	Volumen de Poro [cm <sup>3</sup> /g]	Diámetro de Poro [Å]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.5-500	257	1.723	129
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.5-600	268	1.749	130
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.9-500	150	0.769	110
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.9-600	165	0.788	112
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -2.3-500	5	0.168	59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -2.3-600	5	0.162	58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -4.5-500	3	0.183	114
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -4.5-600	3	0.175	114
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -8.6-500	1	0.006	132
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -8.6-600	1	0.006	125

Fuente: Los Autores.

### 3.4. PROPIEDADES ÁCIDAS

El anexo B muestra la distribución de la fuerza ácida de las alúminas preparadas, realizada utilizando los indicadores de Hammett. Los signos positivos (+) significan

que el sólido presenta una fuerza ácida mayor que la del indicador y los negativos (-) que su fuerza ácida es menor.

Según los resultados mostrados en el anexo B para la distribución de la fuerza ácida de las alúminas sulfatadas, todas presentan un valor de  $H_0$  menor que +4.8, que es el valor del  $H_0$  para el rojo de metilo.

La tabla 3 muestra cantidad de sitios ácidos de las alúminas sulfatadas medida utilizando rojo de metilo como indicador de Hammett.

Los resultados presentados muestran un incremento en la acidez superficial de las alúminas sulfatadas a medida que aumenta la cantidad nominal de sulfatos.

Tabla 3: Acidez superficial de las alúminas [mmol de sitios ácidos / gramo de catalizador].

<b>Catalizadores</b>	<b>Rojo de metilo</b> <b><math>H_0 = +4.8</math></b>
$Al_2O_3/SO_4-0.5-500$	0.28
$Al_2O_3/SO_4-0.5-600$	0.25
$Al_2O_3/SO_4-0.9-500$	0.35
$Al_2O_3/SO_4-0.9-600$	0.36
$Al_2O_3/SO_4-2.3-500$	0.4
$Al_2O_3/SO_4-2.3-600$	0.42
$Al_2O_3/SO_4-4.5-500$	0.46
$Al_2O_3/SO_4-4.5-600$	0.47
$Al_2O_3/SO_4-8.6-500$	0.59
$Al_2O_3/SO_4-8.6-600$	0.62

Fuente: Los Autores.

### 3.5. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

#### 3.5.1. Caracterización de la mezcla de ácidos grasos.

La cromatografía de gases se efectuó para encontrar la conversión de los ácidos grasos y el rendimiento a su respectivo etil éster, en la esterificación de ácido oleico al 79 %. La tabla 4 muestra el tiempo de retención ( $t_R$ ) de los ésteres y los ácidos grasos.

Tabla 4: Tiempos de retención de los ácidos y sus respectivos esterés.

<b>Étil éster</b>	<b><math>t_R</math> [minutos]</b>	<b>Fr</b>	<b>Ácido graso</b>	<b><math>t_R</math> [minutos]</b>	<b>Fr</b>
Palmitato	9.861	1.223	Palmitico	16.850	1.000
Palmitoleato	11.130	1.779	Palmitoleico	21.366	1.534
Estearato	11.415	1.446	Esteárico	22.211	1.624
Oleato	14.093	1.290	Oleico	32.020	1.658
Linoleato	14.739	1.220	Linoleico	34.319	1.413

Fuente: Los Autores.

Las áreas obtenidas en el cromatógrama y el factor de respuesta (FR) se usaron para obtener el porcentaje en peso de cada uno de los ácidos y su respectivo éster. Con el porcentaje en peso de cada ácido fue calculado su porcentaje de conversión en un tiempo dado y junto con los porcentajes en peso de los etil ésteres obtenidos fue calculado el rendimiento de cada uno de ellos. A continuación se presentan las ecuaciones usadas.

$$\% \text{ en peso de comp.} = \left[ (\text{Área del compuesto normalizada})_t * (\text{fr del comp.}) \right]$$

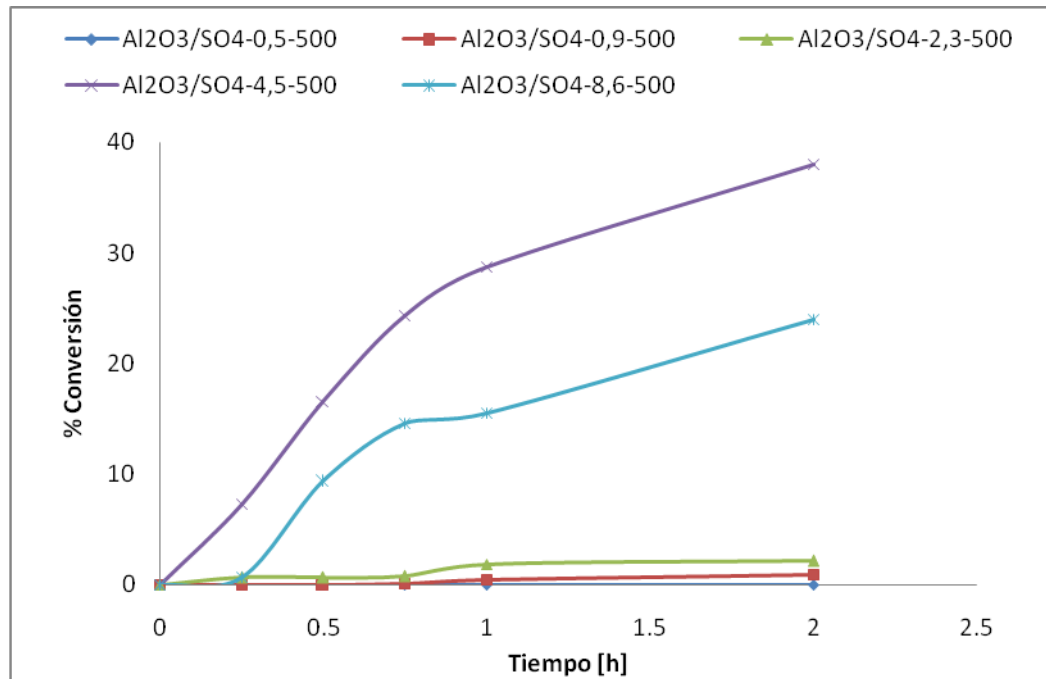
$$\% \text{ conversión ácido} = \left[ \frac{(\% \text{ peso de ácido})_i - (\% \text{ peso de ácido})_t}{(\% \text{ peso de ácido})_i} \right] * 100$$

$$\% \text{ rendimiento ester} = \left[ \frac{(\% \text{ peso de ester})_t}{(\% \text{ peso de ácido})_i} \right] * 100$$

En las figuras 6 y 7 se muestran las conversiones del ácido oleico obtenidas a medida que transcurre la reacción de esterificación utilizando las alúminas sulfatadas calcinadas a 500 °C y 600 °C, respectivamente.

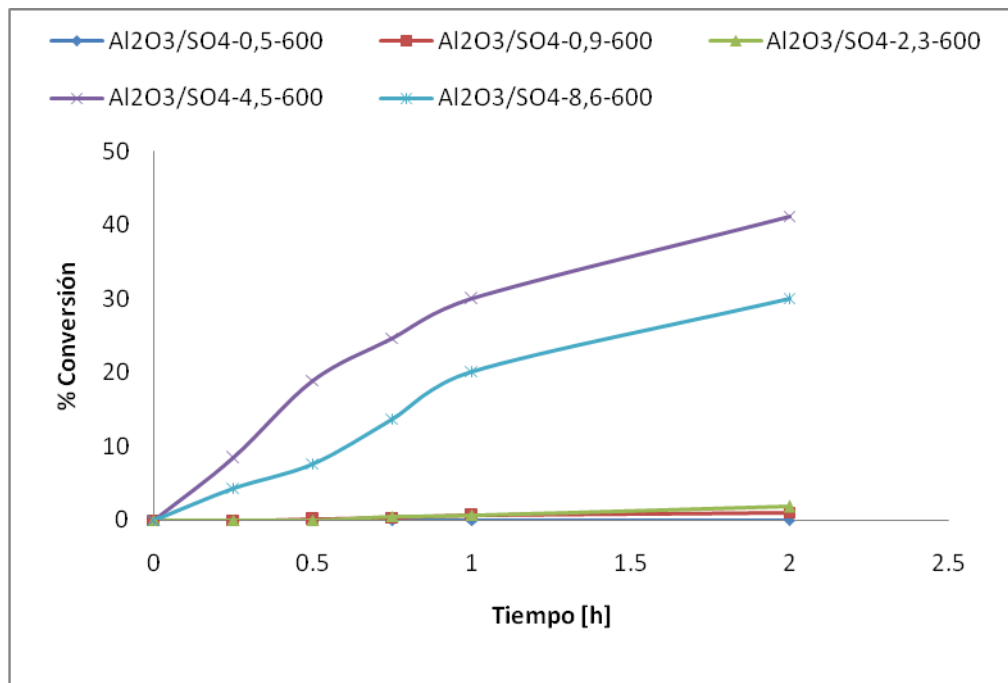
La figura 6 muestra que el catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  alcanzo una conversión de 38 % luego de 2 horas de reacción superando los preparados con 0.5%, 0.9%, 2.3% y 8.6 % peso de sulfato de amonio. Este comportamiento se debe a un efecto de la cantidad de sulfatos en la conversión del ácido. El catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-8.6-500}$  alcanza una conversión menor (24%) con respecto al catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$ . Este comportamiento puede ser debido a una saturación de grupos sulfato en la superficie del sólido.

Figura 6: % Conversión del ácido oleico de las alúminas sulfatadas calcinadas a 500 °C. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C.



Fuente: Los Autores.

Figura 7: Porcentaje de conversión del ácido oleico de las alúminas sulfatadas calcinadas a 600 °C. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C.



Fuente: Los Autores.

Como se puede observar en la figura 6 y 7 los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-600}$  presentaron los mejores porcentajes de conversión del ácido oleico con valores de 38 y 41% respectivamente. En el anexo C se muestra el efecto de la cantidad de sulfatos en la conversión del ácido oleico a las temperaturas de calcinación 500 °C y 600 °C. La cantidad de sulfatos apropiada para obtener la mejor conversión se encuentra alrededor del 4.5%. Los catalizadores calcinados a 600 °C y 500 °C presentan la misma tendencia.

En el anexo D se muestran las conversiones de cada ácido y el rendimiento a su respectivo etil éster para los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-600}$ .

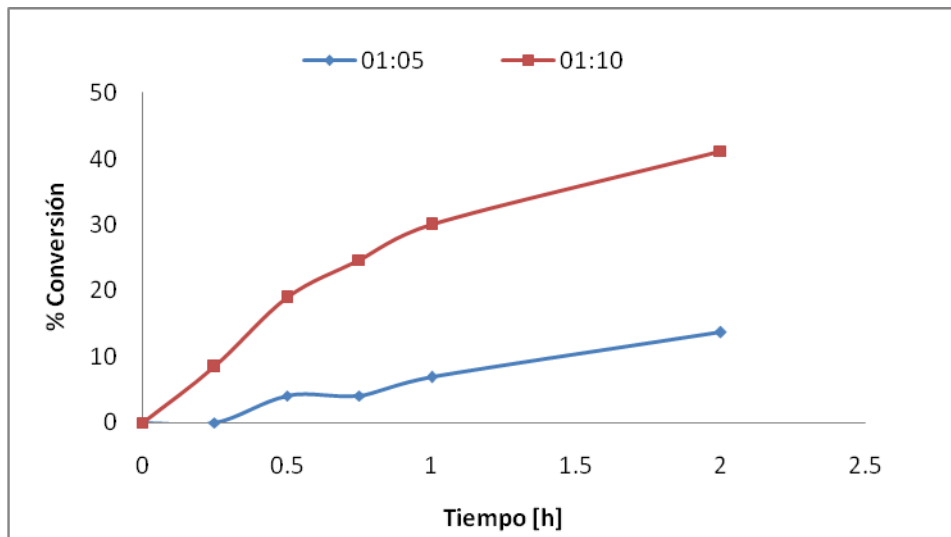
Los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-500 y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-600 muestran una velocidad de reacción diferente con cada ácido graso.

### 3.5.2. Influencia de la relación molar ácido oleico: etanol.

El catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-600 fue seleccionado para realizar este análisis debido a que mostró la mayor conversión del ácido oleico.

La figura 8 presenta la variación en la conversión del ácido oleico dependiente de la relación molar ácido oleico:etanol empleada.

Figura 8: Influencia de la relación molar Ácido oleico:etanol. Condiciones: 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C, agitación constante.



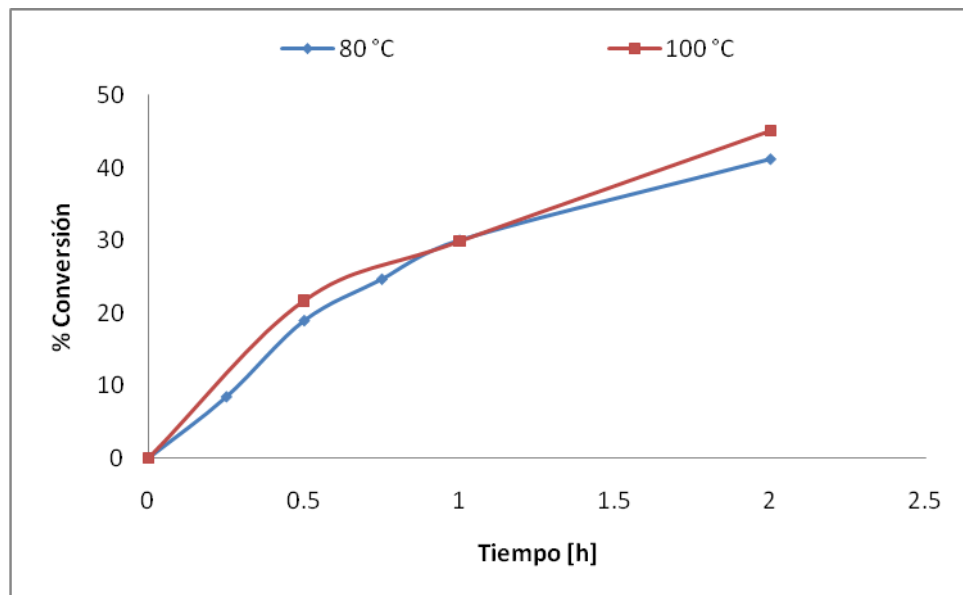
Fuente: Los Autores.

Los resultados muestran que la conversión del ácido oleico es directamente proporcional a la relación molar.

### 3.5.3. Influencia de la Temperatura de reacción.

La figura 9 muestra la dependencia de la conversión del ácido oleico al 79% con respecto a la temperatura de reacción. Se observa que la temperatura de 100 °C arroja mayores porcentajes de conversión de ácido oleico en comparación con los obtenidos a 80 °C. Por lo anterior, se puede afirmar que la reacción de esterificación es endotérmica, dado que un aumento en la temperatura incrementa la conversión del ácido oleico.

Figura 9: Influencia de la temperatura de reacción. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, agitación constante.

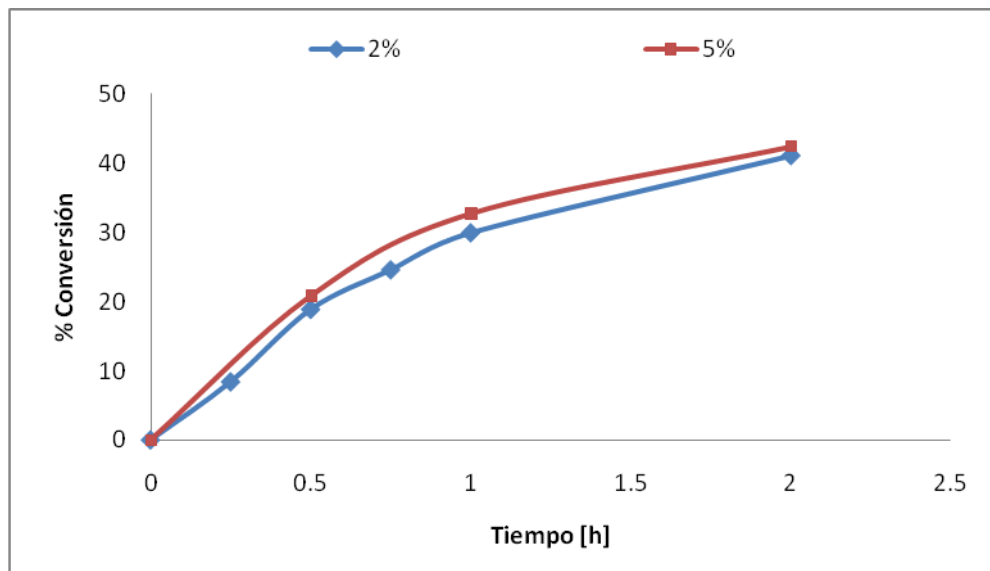


Fuente: Los Autores.

#### 3.5.4. Influencia del porcentaje de catalizador.

El análisis de la cantidad de catalizador usado en la reacción permite ver que al aumentar la cantidad se obtiene una mejor conversión. Las cuales son mostradas en la figura 10.

Figura 10: Influencia de la cantidad de catalizador. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, temperatura de 80 °C, agitación constante.



Fuente: Los Autores.

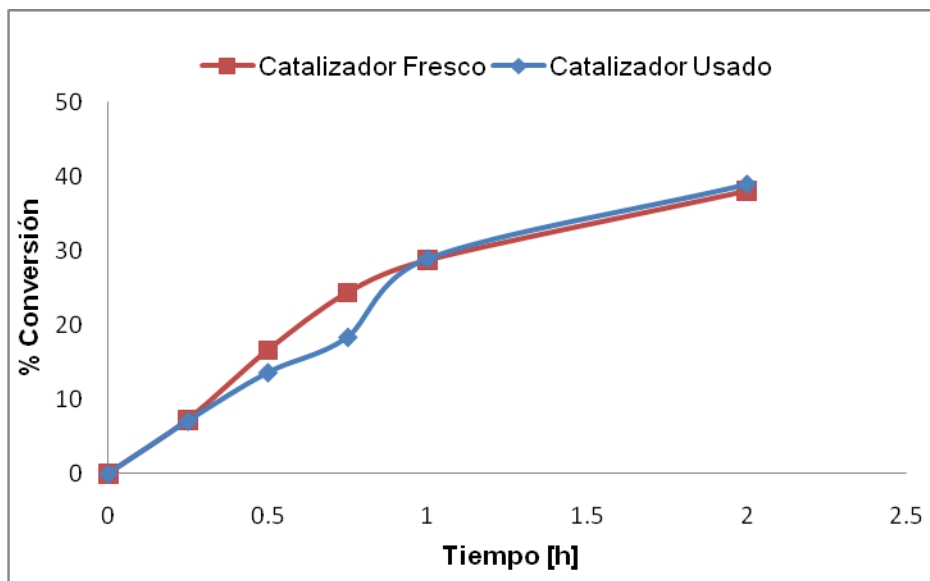
#### 3.5.5. Reutilización de catalizador.

Con el fin de determinar que tanto se afectaba la actividad catalítica de los catalizadores después de ser utilizados. Estos fueron evaluados por segunda vez en la reacción de esterificación del ácido oleico al 79,0%. Para este análisis se utilizaron los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-600}$ . En las figuras 11 y 12 se presentan los resultados de la reacción utilizando los catalizadores

recuperados después de las 2 horas de reacción, lavados con hexano y secados en la estufa a 100 °C por 12 horas. Adicionalmente se realizaron pruebas de espectroscopia de infrarrojo utilizando pastillas de KBr para verificar la presencia de los sulfatos en la superficie del sólido. En el anexo E se muestran los espectros de infrarrojo. Los picos ubicados alrededor de los 1125, 645 y 604  $\text{cm}^{-1}$  muestran la presencia de iones sulfato [Álvarez et. al 2009].

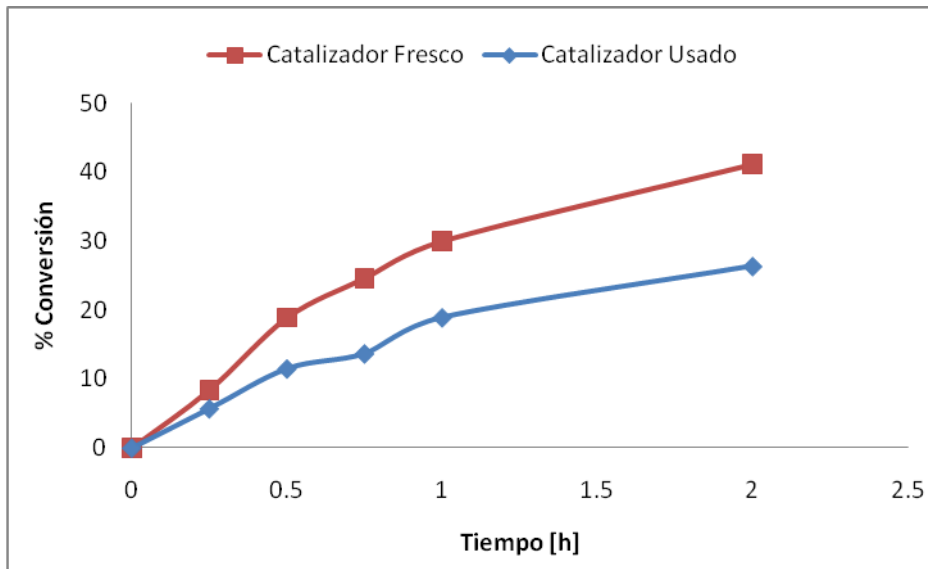
La actividad catalítica del  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  no presenta una variación considerable cuando se utilizó por segunda vez.

Figura 11: Comparación de la actividad catalítica del catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  fresco y usado. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C.



Fuente: Los Autores.

Figura 12: comparación de la actividad catalítica del catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-600}$  fresco y usado. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C.



Fuente: Los Autores.

La actividad catalítica del  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-600}$  arrojo una variación considerable cuando se utilizo por segunda vez, alcanzando un disminución del 36 % en la actividad catalítica transcurridas dos horas de reacción.

El catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4.5-500}$  a pesar de no ser el que presenta la mayor conversión se puede ver que posee una mayor estabilidad catalítica, esto puede atribuirse a la temperatura de calcinación.

La tabla 5 muestra una comparación de los resultados obtenidos en la esterificación de ácido oleico con la  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4,5-600}$  y otros catalizadores reportados en la literatura:

Tabla 5: Comparación de resultados obtenidos para la esterificación del ácido oleico, utilizando diferentes condiciones.

Autor	Catalizador	T [°C]	Relación molar ácido:alcohol	% Catalizador	% Conversión
Este trabajo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-4,5-</sup> 600	80	1:10 (etanol)	2	41.16 a 2 horas
Ropero et al [2010] [40]	TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2-</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	1:10 (etanol)	2	68.5 a 2 horas
Takagaki et al [2006] [5]	D-glucosa-SO <sub>3</sub> H	80	1:10 (etanol)	7,1	26.4 a 1 hora
Díaz et al [2001] [41]	SO <sub>3</sub> H-MCM-41	120	1:1 (glicerol)	5	17 a 2 horas
Álvarez et al [2009] [15]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	1:10 (etanol)	3	40 a 2 horas
Sreeprasanth et al [2006] [42]	Fe-Zn-1	160	1:15 (metanol)	3	32.9 a 2 horas

Fuente: Los Autores.

Álvarez et al. 2009 evaluó alúminas sulfatadas con las mismas condiciones de este trabajo, utilizando una cantidad mayor de catalizador y obtuvo resultados similares, en un tiempo mayor de reacción. Ropero et al. 2010 evaluó titanias sulfatadas empleando las mismas condiciones y obtuvo mejores resultados.

Takagaki et al. 2006, Díaz et al. 2001 y Sreeprasanth et al. 2006 evaluaron catalizadores con condiciones mayores a la utilizada en este trabajo y obtuvieron resultados menores a los que se alcanzaron en este trabajo.

#### 4. CONCLUSIONES

La cantidad de sulfato de amonio adicionado durante la preparación de la alúmina afecta considerablemente su actividad mientras que las temperaturas de calcinación de 500 °C y 600 °C no afectan la actividad de las alúminas sulfatadas.

La  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4.5-600 presenta problemas difusionales en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres.

Las alúminas sulfatadas calcinadas a 500 °C son más estables en el medio de reacción durante la esterificación de ácidos grasos libres que las calcinadas a 600 °C.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

[1]. MEHER, L.; VIDYA, D. and NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2006 vol. 10, p. 248–268.

[2]. ZABETI, M.; WAN DAUD, W. and AROUA, M. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. En: Fuel Processing Technology. 2009, vol. 90, p. 770–777.

[3]. YUN, L. and LING, W. Bio-diesel preparation from waste oil using cation exchange resin as heterogeneous catalyst. En: Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2009, vol. 45, p. 6.

[4]. RIVEROS, L. y MOLANO, M. Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido. Universidad de los Andes. 2006, p. 43.

[5]. TAKAGAKI, A.; TODA, M.; OKAMURA, M.; KONDO, J.; HAYASHI, S.; DOMEN, K. and HARA, M. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. En: Catalysis Today. 2006, vol. 116, p. 157–161.

[6]. LOU, W.; ZONG, M. and DUAN, Z. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. En: *Bioresource Technology*. 2008, vol. 99, p. 8752–8758.

[7]. SHANMUGAM, S.; VISWANATHAN, B. and VARADARAJAN T. Esterification by solid acid catalysts—a comparison. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, vol. 223, p. 143–147.

[8]. KULKARNI, M.; GOPINATH, R.; MEHER, L. and DALAI, A. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. En: *Green Chem*. 2006, p. 1056-1062.

[9]. SEJIDOV, F.; MANSOORI, Y. and GOODARZI, N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, vol. 240, p. 186–190.

[10]. LÓPEZ, D.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. and GOODWIN, J. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. En: *Journal of Catalysis*. 2007, vol. 247, p. 43–50.

[11]. MARCHETTI, J.M. and ERRAZU, A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. En: *Fuel*. 2008, vol. 87, p. 3477–3480.

[12]. COBO, J.; RODRIGUEZ, J.; VILLAQUIRÁN, C. y SCIAN, A. Efecto del etanol y de la concentración inicial de precursor de aluminio en la obtención de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de precipitación controlada. En: Rev Acad. Colomb. Cienc. 2005, vol. 29, p. 571-580.

[13]. YANG, T.; CHAN, T. and YEH, C. Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1997, vol. 115, p. 339-346.

[14]. GUZMÁN, M.L.; LÓPEZ, E.; FRIPIAT, J.J.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, F.; RODRÍGUEZ, A. and NAVARRETE, J. Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment. En: Journal of Catalysis. 2003, vol. 220, p. 317–325.

[15]. ALVAREZ, M.; ORTIZ, M.; ROPERO, J.; NIÑO, M.; RAYON, R.; TZOMPANTZI, F. and GOMEZ, R. Evaluation of sulfated aluminas synthesized via the sol-gel method in the esterification of oleic acid with ethanol. En: Chemical Engineering Communications. 2009, vol. 196, p. 1152 — 1162.

[16]. GONZÁLEZ, R.; LOPEZ, T. and GÓMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. En: Catalysis Today. 1997, vol. 35, p. 293-317.

[17]. KABALKA, W. and PAGNI, R. Organic Reactions on Alumina. En: Tetrahedron. 1997, vol. 53, No. 24, p. 7999-8065.

[18]. WANG, J.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LOPEZ, T. and GOMEZ, R. Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst. En: J. Phys. Chem. B. 1999, vol. 103, p. 299-303.

[19]. BROWN, T.; BURSTEN, B. and BURDGE J. Química la ciencia central. 2004, p. 468.

[20]. DAVIS, B.; KEOGH, R.; ALERASOOL, S.; ZALEWSKI, D.; DAY, D. and DOOLIN, P. Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Unpromoted and Promoted Sulfated Zirconia. Journal of Catalysis. 1999, vol. 183, p. 45–52.

[21]. CONNOLLY, R. Introduction to X-Ray Powder Diffraction, Spring 2007.

[22]. DALAI, A.; SETHURAMAN, R.; KATIKANENI, S. and IDEM, R. Synthesis and Characterization of Sulfated Titania Solid Acid Catalysts. En: Ind. Eng. Chem. Res. 1998, vol. 37, p. 3869-3878.

[23]. MA, Z. And ZAERA, F. Surface and nano molecular catalysis. Chapter 1: Characterization of heterogeneous catalysts. New York 2005.

[24]. DROGUETT, S. Elementos de catalísis heterogénea. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Monografía N° 26. Washington. 1983.

[25]. CUI, H.; DWIGHT, S.; SOLED, S. and WOLD, A. Surface acidity and photocatalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. En: Journal of Solid State Chemistry. 1995, vol. 115, p.187-191.

[26]. YURDAKOC, M.; AKCAY, M.; TONBUL, Y. and YURDAKOC, K. Acidity of Silica-Alumina Catalysts By Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption. En: Turk. J. Chem. 1999, vol. 23, p. 319 - 327.

[27]. MAZO, P.; GALEANO, L.; RESTREPO, G and RIOS, L. Esterification free fatty acid palm oil. Conventional heating vs microwave. En: Scientia et Technica Año XIII. 2007, vol. 35.

[28]. OLIVEIRA, C.; DEZANETI, L.; GARCIA, F.; MACEDO, J.; DIAS, J.; DIAS, S. and ALVIM, S. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. En: Applied Catalysis A: General. 2010, vol. 372, p. 153–161.

[29]. LEI, T.; XU, J.S.; TANG, Y.; HUA, W.M and GAO, Z. New solid superacid catalysts for *n*-butane isomerization:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub> supported sulfated zirconia. En: Applied Catalysis A: General. 2000, vol. 192, p. 181–188.

[30]. ZANE, F.; MELADA, S.; SIGNORETTO, M. and PINNA, F. Active and recyclable sulphated zirconia catalysts for the acylation of aromatic compounds. En: Applied Catalysis A: General. 2006, vol. 299, p. 137–144.

[31]. HESS, A. and KEMNITZ, E. Surface acidity and catalytic behavior of modified zirconium and titanium dioxides. En: Applied Catalysis A: General. 1997, vol. 149, p. 373-389.

[32]. HUA, W.; XIA, Y.; YUE, Y. and GAO, G. Promoting Effect of Al on  $\text{SO}_4^{2-}$ /MxOy (M = Zr, Ti, Fe) Catalysts. En: Journal of Catalysis. 2000, vol. 196, p. 104–114.

[33]. JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. and DALAI, A. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Applied Catalysis B: Environmental. 2008, vol. 85, p. 86–91.

[34]. CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. En: Chem. Rev. 1995, vol. 95, p. 559-414.

[35]. SMIRNOVA, M.; URGUNTSEV, G.; AYUPOV, A.; VEDYAGIN, A. and ECHEVSKY, G. Isobutane/butene alkylation on sulfated alumina: Influence of sulfation condition on textural, structural and catalytic properties. En: Applied Catalysis A: General. 2008, vol. 344, p. 107–113.

[36]. HUANG, X.; MENG, G.; HUANG, Z. and GENG, J. Preparation of unsupported alumina membrane by sol-gel techniques. En: Journal of Membrane Science. 1997, vol. 133, p. 145-150.

[37]. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. A John Wiley & Sons, Inc., publication. 2009.

[38]. STEVENS, R.; CHUANG, S. and DAVIS, B. In situ infrared study of pyridine adsorption/desorption dynamics over sulfated zirconia and Pt-promoted sulfated zirconia. En: Applied Catalysis A: General. 2003, vol. 252, p. 57–74.

[39]. MEKHEMER, G.; KHALAF, H.; MANSOUR, S. and NOHMAN, A. Sulfated Alumina Catalysts: Consequences of Sulfate Content and Source. En: Monatshefte für Chemie. 2007, vol. 136, p. 2007–2016.

[40]. ROPERO, J.L.; ALDANA, A.; GÓMEZ, R. and NIÑO, M.E. 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. En: Applied Catalysis A: General. 2010, vol. 379, p. 24-29.

[41]. DÍAZ, I.; MOHINO, F.; PÉREZ, J. and SASTRE, E. Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid. En: Applied Catalysis A: General. 2001, vol. 205, p. 19–30.

[42]. SREEPRASANTH, P.S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D. and RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. En: Applied Catalysis A: General. 2006, vol. 314, p. 148–159.

## 6. ANEXOS

### ANEXO A: Configuración del cromatógrafo de gases

Tabla A1: Parámetros y configuración del cromatógrafo de gases utilizado para los análisis de la mezcla de reacción.

Inyector	Temperatura: 240 °C Gas de arrastre: He Presión: 6.21 psi Flujo: 24.1 mL/min
Columna	HP-InnoWax Polietilenglicol 30 m x 0.320 mm x 0.25 µm
	Flujo constante de 1 mL/min Presión: 90 psi Velocity average: 21 cm/seg
Horno	Temperatura inicial: 80 °C Rampa 1: 10 °C/min hasta 130 °C por 0 min Rampa 2: 35 °C/min hasta 212 °C por 0 min Rampa 3: 1.5 °C/min hasta 225 °C por 2 min Rampa 4: 20 °C/min hasta 237 °C por 0 min Rampa 5: 2 °C/min hasta 230 °C por 16 min
Detector	FID Temperatura: 250 °C H <sub>2</sub> : 35 mL/min Aire: 350 mL/min

Fuente: Los Autores.

ANEXO B: Distribución de la fuerza ácida de las alúminas sulfatadas utilizando los indicadores de Hammett.

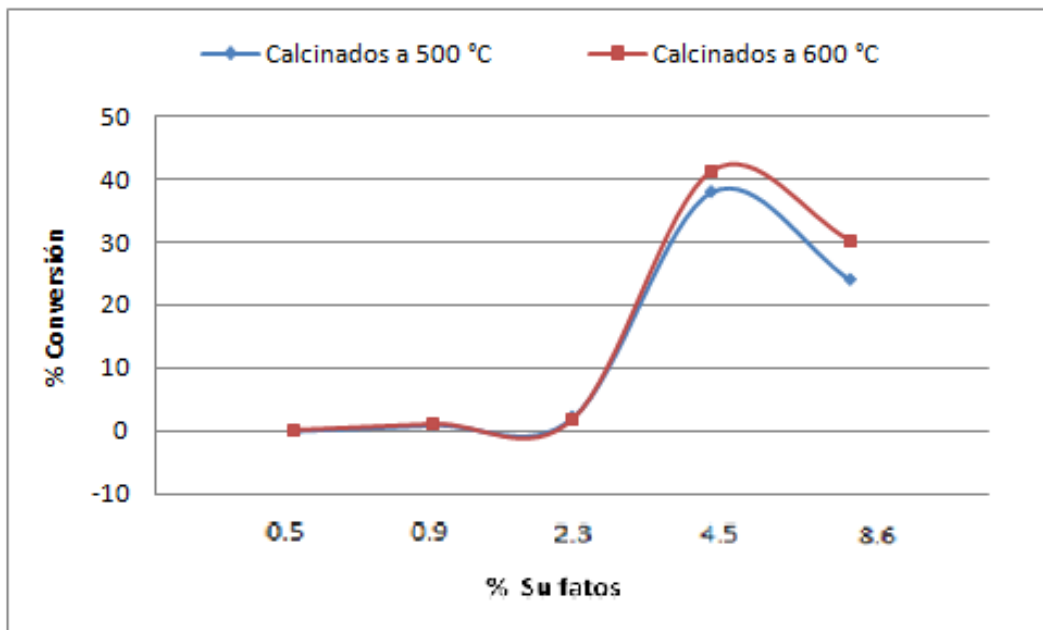
Tabla B1: Distribución de la fuerza ácida de las alúminas sulfatadas utilizando los indicadores de Hammett.

Alúmina	Valor de H <sub>0</sub>		
	≤ +4.8	≤ +1.65	≤ - 8.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.5-500	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.5-600	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.9-500	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -0.9-600	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -2.3-500	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -2.3-600	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -4.5-500	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -4.5-600	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -8.6-500	+	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> -8.6-600	+	-	-

Fuente: Los Autores.

ANEXO C: Efecto de la cantidad de sulfatos en la conversión del ácido oleico, en alúminas sulfatadas y calcinadas a 500° C y 600 °C

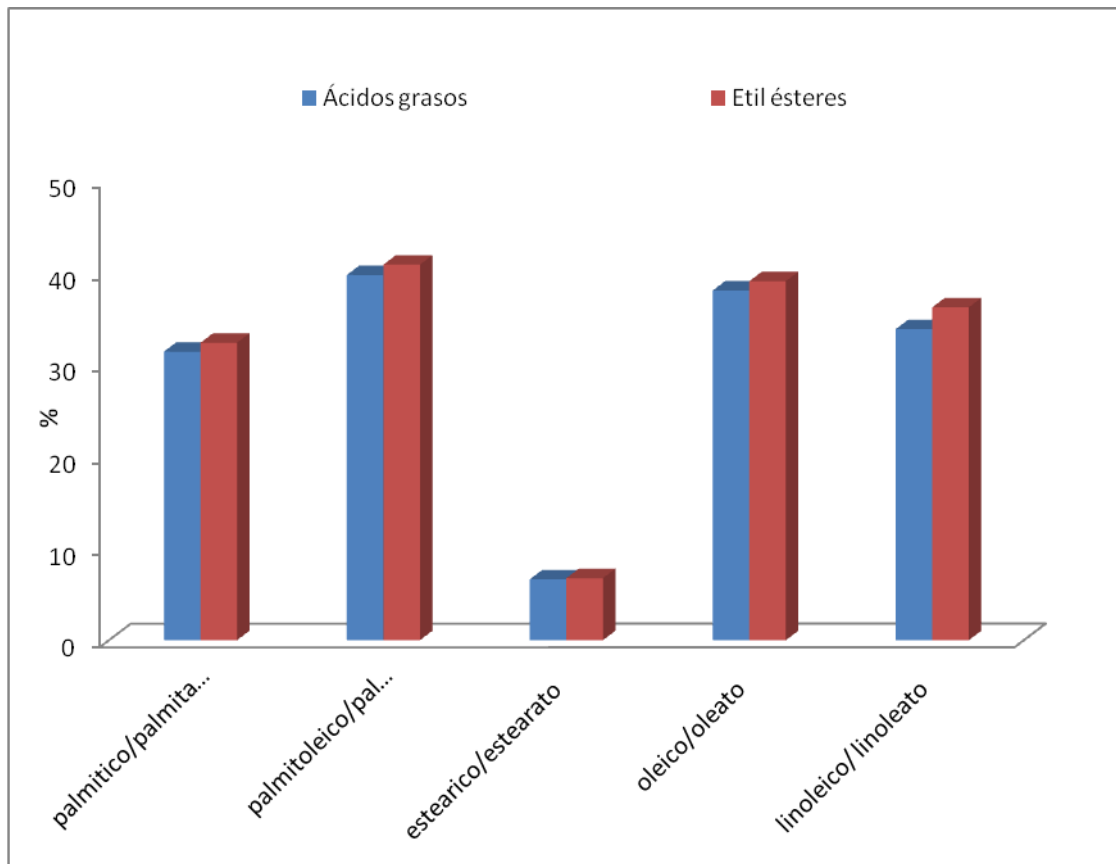
Figura C1: Efecto de la cantidad de sulfatos en la conversión del ácido oleico, de alúminas sulfatadas y calcinadas a 500 °C y 600 °C  
Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C, agitación constante.



Fuente: Los Autores.

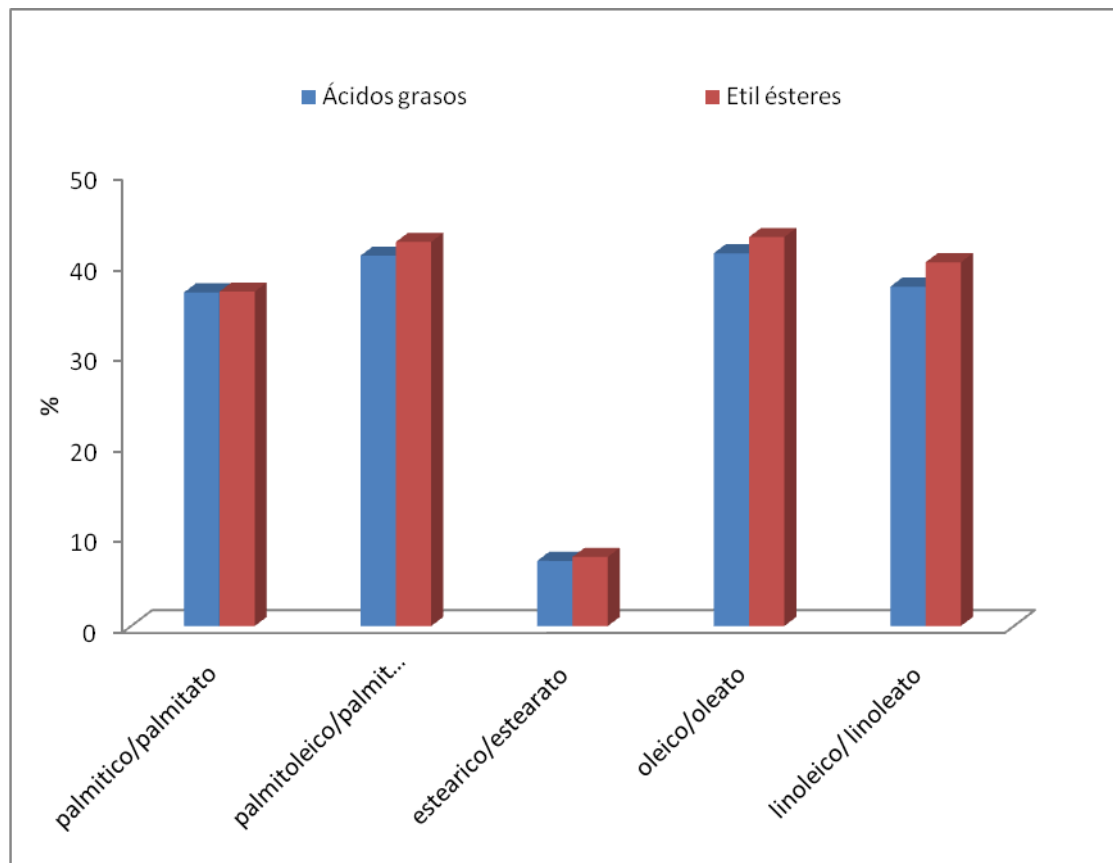
ANEXO D: Comparación de las conversiones de los ácidos grasos a sus respectivos etil ésteres para los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4,5-500}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4,5-600}$

Figura D1: Comparación de las conversiones de los ácidos grasos, con los rendimientos de sus respectivos etil ésteres para el catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4\text{-4,5-500}$ . Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C, agitación constante.



Fuente: Los Autores.

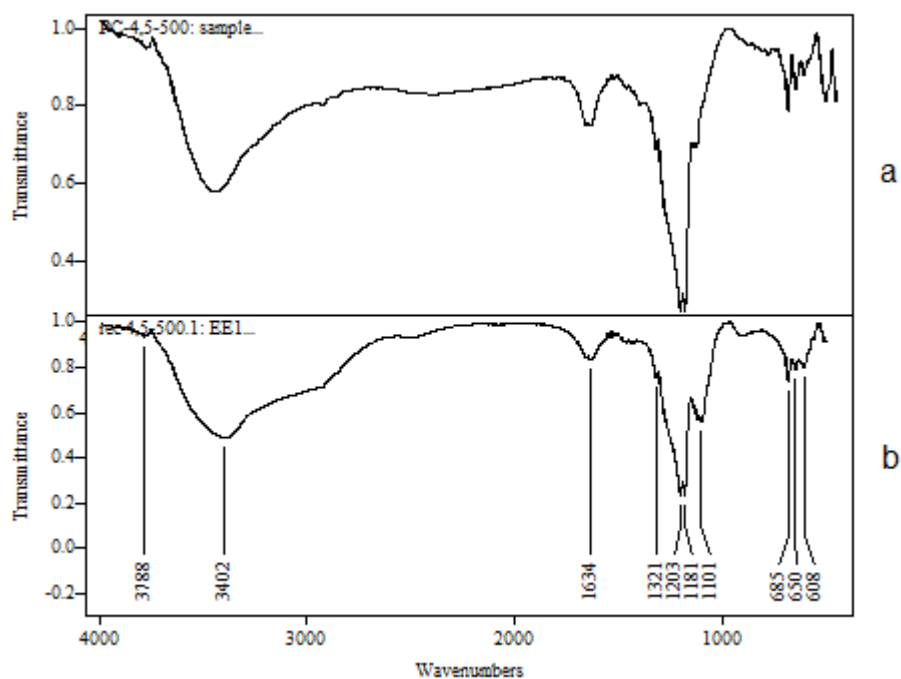
Figura D2: Comparación de las conversiones de los ácidos grasos con los rendimientos de sus respectivos etil ésteres para el catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ -4,5-600. Condiciones: Relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, 2 % en peso de catalizador respecto al peso de la mezcla inicial de ácidos grasos, temperatura de 80 °C, agitación constante.



Fuente: Los Autores.

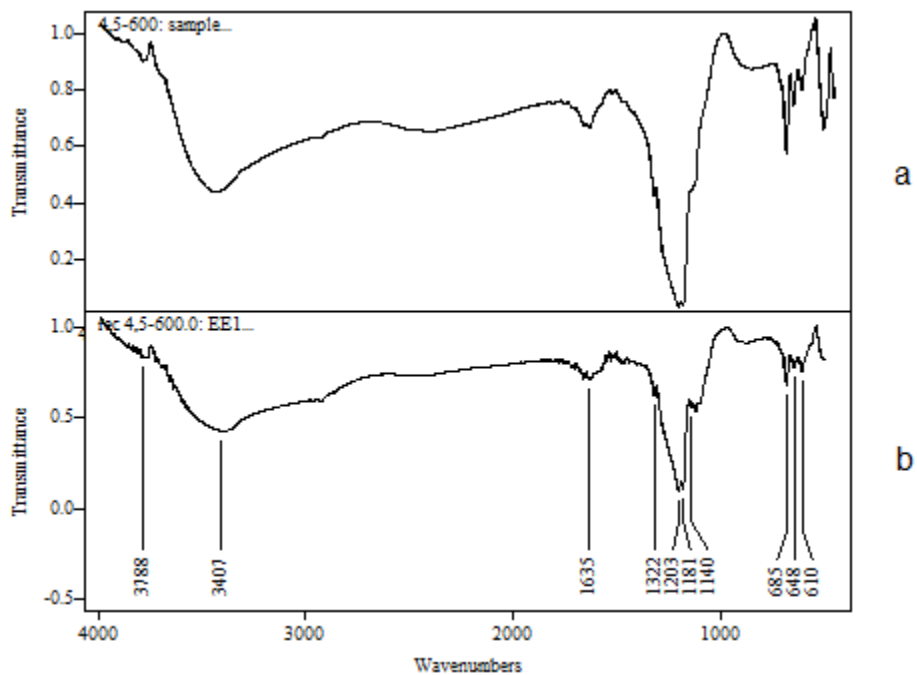
ANEXO E: Espectro de IR-TF de las alúminas Frescas y Usadas.

Figura E1: Espectro de IR-TF de las alúminas calcinadas a 500 °C: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-4,5-500 fresco, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-4,5-500 usado.



Fuente: Los Autores.

Figura E2: Espectro de FT-IR de las alúminas calcinadas a 600 °C: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-4,5-600 fresco, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>-4,5-600 usado.



Fuente: Los Autores.