

**SÍNTESIS DE ARCILLAS PILARIZADAS Y SU
APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE
MONOOLEATO DE GLICEROL VÍA
ESTERIFICACIÓN**

MARIA PATRICIA ZULUAGA MORENO

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2005

**SÍNTESIS DE ARCILLAS PILARIZADAS Y SU APLICACIÓN EN
LA OBTENCIÓN DE MONOOLEATO DE GLICEROL VÍA
ESTERIFICACIÓN**

MARIA PATRICIA ZULUAGA MORENO

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Química

Director
JULIAN DIEL URRESTA
Químico Ph.D

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2005

NOTA DE ACEPTACION

Director

Ph.D. Julian Diel Urresta

Jurado

Ph.D. Olga Lucia Hoyos

Jurado

Ph.D. Rafael Molina

Fecha de sustentación: Popayán, 14 de Enero 2005

A Mi familia

Antonio y Margarita
Alfonso
Maria Luz

Mis pilares

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá *Maria Margarita Moreno* y mi papá *Francisco Antonio Zuluaga*. Es un privilegio tener unos padres como ustedes; gracias por el gran amor que me tienen, por todo lo bello que me han regalado y por esa pasión con la que me han enseñado a afrontar las situaciones cotidianas.

A mi hermanita *Maria Luz Zuluaga* valiosa compañía y amiga eterna e incondicional por que crecimos y aprendimos que unidas todo es mejor pero que solas también podemos.

A mi esposo *Alfonso Enrique Ramírez* por su amor, dedicación y fortaleza; gracias por enseñarme que el amor es quizás uno de los pocos experimentos en química que no son para nada ingratos y vale la pena estudiarlos ampliamente.

A mi amiga y cómplice en este largo recorrido, *Lina Maria Ahumada* (Lini).

A mi director el Doctor *Julian Urresta* por iniciarme en el maravilloso mundo de la catálisis y ser mi apoyo incondicional para poder finalizar este proyecto, además por su paciencia y por permitirme ensayar, experimentar, equivocarme y tomar decisiones.

A los profesores del Departamento de Química que estuvieron presentes en mi formación profesional en especial al profesor *German Cuervo* que siempre creyó en mi y la profesora *Isabel Bravo* quien me presentó por primera vez las arcillas.

Al grupo de investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca donde me inicie en este camino y a la cúpula de profesores que lo dirigen, en especial al profesor *Luis Alfonso Vargas* por su alegría, apoyo para con todo y por enseñarme a querer la inorgánica.

A mis compañeros de grupo: *Claudia Patricia Idrobo* (Clau) por toda su colaboración y por que en medio del laboratorio surgió una amistad genial; a *Carlos Eduardo Ararat* (primo), *Luis Gabriel* (Grabiél), *Manuel Amezcuita* (Manu) y *Yeimi Franco* (Z-Yeya) por tan buenos momentos compartidos.

A *Zuly Piedad Rodríguez* (Zulu), *Ángela María Pino* (Negra), *Juan Carlos Ponce* (Jotaxyz), *Jonathan Paz* (Piz), *Aura Rosero* (Aurilla), *Esther Julia Andrade* (Jullius) y *Marcela Moreno* (Mache) personas gratas con quien compartí momentos inolvidables.

A *Carmen Solarte* (Carmensilla) y *Marta Sánchez* (Martuca) en la Unidad de Análisis Industriales de la Universidad del Cauca por su colaboración y compañía, en días enteros de trabajo al son de mucha piridina, capsaicina, café y empanadas de 100.

A *Doña Marlen* por su amor y su dosis diaria de café y a *Don Enrique* (Kike) por su colaboración y apoyo logístico.

Al grupo de investigación en Catálisis de la Universidad Nacional (Bogotá) por su excelente acogida durante mi estadía; en especial a los estudiantes *Ana María Campos*, *Yesid Hernández* y *Oscar Laguna* por su calor humano y su colaboración.

Al grupo de investigación en Catálisis de la Universidad de Poitiers (Francia) y en especial a su director el Doctor *Joel Barrault* por permitirme llevar a cabo la caracterización de los sólidos y abrirme las puertas a su grupo de trabajo.

A mis jurados los Doctores *Olga Lucía Hoyos* y *Rafel Molina* por evaluar mi trabajo y por su excelente disposición y sugerencias para complementar el documento final.

Un agradecimiento especial a la *Universidad del Cauca*, institución donde desarrollé mis estudios y pude llevar a cabo mi trabajo de grado y a la *ciudad de Popayán* que me acogió durante todo este tiempo.

Con amor

Maria Patricia Zuluaga

CONTENIDO

	pág.
1. PRELIMINARES	16
1.1 INTRODUCCION	16
1.2 OBJETIVOS	18
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
1.4 JUSTIFICACION	20
2. MARCO TEORICO	21
2.1 ARCILLAS	21
2.1.1 Bentonita	23
2.1.2 Arcillas pilarizadas	27
2.2 OLEOQUIMICA	34
2.2.1 Acidos grasos	34
2.2.2 Glicerol	36
2.2.3 Monoglicéridos	40
2.3 REACCIONES DE ESTERIFICACION DE ACIDOS GRASOS CON GLICEROL	43
2.3.1 Catálisis enzimática	44
2.3.2 Catálisis heterogénea	44
3. PARTE EXPERIMENTAL	48
3.1 SECCION A: ARCILLA PILARIZADA Y SOPORTE DE IONES METALICOS SOBRE ESTA	48

3.1.1 Arcilla pilarizada	48
3.1.2 Catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada	56
3.1.3 Reacción de esterificación Sección A	57
3.2 SECCION B: SOPORTE DE IONES METALICOS SOBRE BENTONITA	59
3.2.1 Catalizadores soportados	59
3.2.2 Reacción de esterificación Sección B	60
3.3 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	61
3.4 CARACTERIZACION DE LOS SISTEMAS CATALITICOS	64
3.4.1 Análisis elemental	64
3.4.2 Distancia interlaminar	65
3.4.3 Area superficial	65
3.4.4 Acidez	65
3.4.6 Análisis térmico	66
4. RESULTADOS Y DISCUSION	67
4.1 SECCION A: ESTUDIO DE LA REACCION DE ESTERIFICACION EN SISTEMAS: ARCILLOSO, PILARIZADO, SOPORTADO Y SU CARACTERIZACION	67
4.1.1 Estudio de la reacción de esterificación en la serie material parental y material modificado	67
4.1.2 Estudio de la reacción de esterificación en la serie catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada	86
4.2 SECCION B: ESTUDIO DE LA REACCION DE ESTERIFICACION EMPLEANDO SISTEMAS ARCILLOSOS TIPO BENTONITA SOPORTADOS Y SU CARACTERIZACION	94
5. CONCLUSIONES	99
BIBLIOGRAFIA	100
ANEXOS	114

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Clasificación de los filosilicatos con énfasis en los minerales arcillosos	23
Tabla 2. Producción de bentonita en Colombia	25
Tabla 3. Nomenclatura y fórmula de los ácidos grasos más comunes	34
Tabla 4. Composición de los ácidos grasos más comunes presentes en grasas y aceites	35
Tabla 5. Composición química del Arcicol	49
Tabla 6. Lista de los sistemas catalíticos aplicados a la reacción de esterificación en la sección A	59
Tabla 7. Lista de los sistemas catalíticos aplicados a la reacción de esterificación en la sección B	61
Tabla 8. Tiempo de retención y factor de respuesta de los compuestos	55
Tabla 9. Porcentaje de conversión y selectividad para series Arcicol y Al ³⁺ -Arcicol	68
Tabla 10. Resultados de las pruebas de caracterización para los sistemas Arcicol y Al ³⁺ -Arcicol	70
Tabla 11. Señales características en infrarrojo para piridina	77
Tabla 12. Acidez Brönsted y Lewis para material parental y material modificado	80

Tabla 13. Porcentaje de conversión y selectividad para la serie soportados sobre arcilla pilarizada	88
Tabla 14. Resultados de las pruebas de caracterización para la serie de catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada	89
Tabla 15. Porcentaje de conversión y selectividad para los sistemas catalíticos de la sección B a 10 horas de reacción	95
Tabla 16. Resultados globales de las pruebas de caracterización para la serie de catalizadores de la sección B	96

LISTA DE GRAFICOS

	pág.
Gráfico 1. Unidad estructural de los filosilicatos	21
Gráfico 2. Esquema estructural de un filosilicato tipo 2:1	22
Gráfico 3. Producción mundial de bentonita	24
Gráfico 4. Aplicaciones más frecuentes de la bentonita	27
Gráfico 5. Fenómeno de hinchamiento en arcillas	28
Gráfico 6. Esquema de las etapas sucesivas en un proceso de pilarización	29
Gráfico 7. Esquema del ion keggin	30
Gráfico 8. Principales vías petroquímicas de síntesis de glicerol	38
Gráfico 9. Principales campos de aplicación del glicerol	40
Gráfico 10. Esquema estructural del complejo monometálico	51
Gráfico 11. Esquema estructural del dímero de aluminio	51
Gráfico 12. Esquema estructural del trímero de aluminio	52
Gráfico 13. Esquema estructural del ion keggin	53
Gráfico 14. Esquema del proceso de intercambio	55
Gráfico 15. Esquema del montaje empleado en la reacción	49
Gráfico 16. Cromatograma de los compuestos a analizar	63
Gráfico 17. Porcentaje de conversión para series Arcicol y Al ³⁺ -Arcicol a 10 horas de reacción	68
Gráfico 18. Evolución del porcentaje de conversión de los sistemas Arcicol 2% y Al ³⁺ -Arcicol 2%	69

Gráfico 19. DRX material parental (Arcicol) y material Modificado (Al^{3+} -Arcicol)	71
Gráfico 20. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el material parental (Arcicol) y material modificado (Al^{3+} -Arcicol)	72
Gráfico 21. Distribución del tamaño de poro (BJH) para material parental (Arcicol) y material modificado (Al^{3+} -Arcicol)	73
Gráfico 22. Representación de los sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted en las arcillas	74
Gráfico 23. Espectro infrarrojo del material parental (Arcicol)	78
Gráfico 24. Espectro infrarrojo del material modificado (Al^{3+} -Arcicol)	79
Gráfico 25. Curvas ATG para material parental y material modificado	81
Gráfico 26. Curvas ATD para material parental y material modificado	82
Gráfico 27. Esquema del modo de acción de los catalizadores en la reacción de esterificación vía acidez Brønsted	84
Gráfico 28. Esquema del modo de acción de los catalizadores en la reacción de esterificación vía acidez Lewis	85
Gráfico 29. Porcentaje de conversión para serie soportados sobre arcilla pilarizada a las 10 horas de reacción	87
Gráfico 30. DRX serie catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada	90
Gráfico 31. Distribución del tamaño de poro (BJH) para catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada y su soporte	92
Gráfico 32. Porcentaje de conversión para los sistemas catalíticos empleados en la sección B	94
Gráfico 33. Distribución del tamaño de poro (BJH) para los sistemas catalíticos de la sección B	97

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Reacción de conversión de metanol a alcanos y de gas de síntesis a hidrocarburos	33
Ecuación 2. Reacción de pirólisis del acetato de ciclohexilo	33
Ecuación 3. Reacción de saponificación	37
Ecuación 4. Reacción de glicerólisis	40
Ecuación 5. Esterificación de ácidos grasos con glicerol	41
Ecuación 6. Síntesis selectiva de monoglicéridos	42
Ecuación 7. Reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y una olefina	46
Ecuación 8. Esterificación de alcoholes o fenoles a ácidos carboxílicos	46
Ecuación 9. Reacción de esterificación entre cloruro de propilo y ácido acético	47
Ecuación 10. Mecanismo de formación del complejo monometálico	50
Ecuación 11. Formación del dímero de aluminio	51
Ecuación 12. Cambios en el trímero de aluminio	52
Ecuación 13. Reacción final del proceso de polimerización para la formación del ion keggin	53
Ecuación 14. Reacción de conversión del precursor de aluminio	56

Ecuación 15. Reacción de esterificación del ácido oléico con glicerol	58
Ecuación 16. Reacción de silanización	62
Ecuación 17. Cálculo del porcentaje de conversión	64
Ecuación 18. Cálculo del porcentaje de selectividad	64

LISTA DE ABREVIATURAS

PILC's: Arcillas pilarizadas.

Al³⁺-Montmorillonita: Montmorillonita pilarizada con aluminio.

H⁺-Montmorillonita: Montmorillonita ácido activada.

OES: Espectrometría de emisión atómica.

ICP: Plasma de acoplamiento inductivo.

DRX: Difracción de rayos X.

TPD: Temperatura programada de desorción.

ATD: Análisis térmico diferencial.

ATG: Análisis termogravimétrico.

RESUMEN

Una arcilla tipo bentonita conocida comercialmente como "Arcicol" fue pilarizada con aluminio empleando la metodología clásica para su obtención y posteriormente se empleó como catalizador en la reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico a diferentes porcentajes másicos y empleando una relación molar glicerol:ácido 2:1 a una temperatura de trabajo de 100°C.

Adicionalmente, la arcilla pilarizada fue utilizada como soporte y tres iones metálicos fueron impregnados sobre ésta: Ni, Fe y Sn para ser utilizados como catalizadores en la misma reacción a condiciones de trabajo similares.

De otra parte, se empleó una bentonita sin ser tratada previamente como soporte de los iones metálicos antes mencionados y tales sistemas fueron aplicados a la misma reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico.

Finalmente, los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas que incluyen ICP, DRX, BET, BJH, TPD-NH₃, ATD y ATG.

En general, se encuentra actividad catalítica por parte de las arcillas naturales frente a la reacción de esterificación y dicha actividad se ve incrementada cuando son sometidas a procesos de modificación bien sea por pilarización o soporte de iones metálicos.

1. PRELIMINARES

1.1 INTRODUCCION

La reacción de esterificación es una de las más estudiadas en química orgánica ya que ella conduce a la formación de compuestos con un gran valor agregado, los ésteres. Muchos miembros de esta familia intervienen en la producción de cosméticos, perfumes, saborizantes, medicamentos y de igual manera son utilizados como intermediarios en síntesis orgánica. Desde el punto de vista cinético, la reacción es lenta lo que obliga a la utilización de catalizadores; su síntesis a gran escala se lleva a cabo a temperaturas entre 80-150°C mediante catálisis homogénea en presencia de ácidos convencionales como el sulfúrico, los cuales presentan algunos inconvenientes ya que deben usarse volúmenes grandes de solvente para extraer el catalizador del medio de reacción, causan corrosión a los reactores, generan aguas residuales ácidas y una serie de subproductos no deseados.

Actualmente se están estudiando vías alternas de producción de monoglicéridos que incluyen la biocatálisis y la catálisis heterogénea. Concretamente en esta última se han estudiado resinas sulfónicas, sistemas mesoporosos y catalizadores soportados, cuya principal ventaja radica en la facilidad del proceso de extracción del catalizador del medio de reacción, pero la selectividad hacia el monoderivado y la alta temperatura de reacción no han sido modificadas considerablemente.

Las arcillas representan una familia importante de sólidos que exhiben unas propiedades físicas y químicas tales que les confieren potencialidad para ser utilizadas como catalizadores sea directamente en reacciones diversas o después de ser sometidas a tratamientos químicos o térmicos.

Uno de los tratamientos que ha tenido bastante interés en la última década es el que concierne a la pilarización, que consiste en introducir oligómeros de metales de gran tamaño al interior de la arcilla generando un material con nuevas propiedades que incluyen aumento del área superficial, acidez y volumen de microporo, entre otros.

Por ésta razón se utilizó a este tipo de sólidos como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido oléico con glicerol para evaluar su efecto frente a la conversión y selectividad al monoderivado. Este es un estudio preliminar donde se ensayaron dos arcillas tipo bentonita en la reacción de esterificación; una de ellas fue pilarizada con aluminio y se aplicó como catalizador y a su vez como soporte para impregnación de iones metálicos y la segunda se utilizó como soporte sin tratamiento previo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Aplicar arcillas naturales y modificadas tipo bentonita como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido oleico con glicerol a temperaturas que no excedan los 100°C.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Modificar una arcilla comercial tipo bentonita por pilarización con oligómeros de aluminio.

Utilizar una arcilla pilarizada con aluminio como soporte de iones metálicos tipo níquel, hierro y estaño.

Evaluar el efecto que ejerce la impregnación de iones metálicos sobre un soporte arcilloso modificado por pilarización.

Soportar iones metálicos sobre una arcilla natural y evaluar su comportamiento en la reacción de esterificación del ácido oléico con glicerol.

Sintetizar el monoglicérido de manera selectiva.

Caracterizar por diferentes técnicas instrumentales como DRX, IR, TPD, ICPS y ATG-ATD los mejores sistemas catalíticos.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El desarrollo de la industria Oleoquímica se ha incrementado considerablemente en las últimas décadas, incentivando la producción mundial de aceites y grasas, que deben ser transformadas para obtener derivados de mayor valor agregado. Existen varias vías para dicha transformación que comprenden la hidrólisis, amidación, hidrogenación, entre otras, que generan como subproducto la glicerina, sustancia que será empleada como reactivo para la esterificación del ácido oleico.

Los monoglicéridos son compuestos que tienen una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias y son producidos mediante catálisis homogénea empleando catalizadores ácidos fuertes, que asocian al proceso problemas de manipulación, separación de los productos de reacción, generación de subproductos con rendimiento bajo del monoderivado y además causan una carga al medio ambiente por la generación de aguas residuales ácidas que deben ser neutralizadas.

Por tal motivo se estudian el potencial que presentan las arcillas naturales y modificadas por pilarización en la síntesis selectiva de monoglicéridos ya que éste tipo de sólidos pueden convertirse en una buena alternativa para obtener el éster en una sola etapa minimizando los problemas asociados con la catálisis homogénea.

1.4 JUSTIFICACION

Los monoglicéridos son sustancias que gracias a sus propiedades fisico-químicas, se utilizan ampliamente en el sector alimenticio, cosmético y de producción de fármacos, debido principalmente a que son surfactantes no iónicos que generan emulsiones finas y muy estables. Se producen industrialmente vía transesterificación o hidrólisis de grasas y aceites ó mediante la esterificación directa del glicerol con ácidos grasos, obteniéndose una mezcla de mono (35-40%), di (40-50%) y triglicéridos (10-15%) que debe ser destilada para tener un monoglicérido al 90%, proceso que aumenta considerablemente los costos de producción.

Para la reacción de esterificación, se hace necesaria la presencia de un catalizador que comúnmente es un ácido fuerte y como se mencionó anteriormente a este procedimiento se asocian desventajas que han generado una serie de estudios encaminados a encontrar nuevos materiales catalíticos que puedan reemplazar los que se usan habitualmente. Entre los sistemas que se han trabajado se encuentra la biocatálisis que resulta bastante lenta y en la catálisis heterogénea se han estudiado las resinas sulfónicas, zeolitas, sólidos soportados, pero hasta el momento no se ha logrado modificar considerablemente la selectividad hacia el monoderivado y en algunos casos se debe trabajar con altas temperaturas. Las investigaciones continúan y los esfuerzos están encaminados a encontrar un catalizador que cumpla con los requerimientos de estabilidad, actividad, selectividad y economía, además que la actual legislación obliga a que sean sistemas amigables con el medio ambiente.

Por ésta razón se realizó un estudio preliminar con el fin de evaluar la actividad que presentan los sistemas arcillosos frente a la reacción de esterificación. Las arcillas son materiales económicos, de fácil adquisición, aunque no es uno de los minerales que Colombia explote a gran escala si se registra su producción, y presentan unas propiedades físicas y químicas como cristalinidad, estabilidad, acidez tanto Brönsted como Lewis, posibilidad para ser modificadas gracias a su capacidad de intercambiar iones, que las hacen atractivas para ser potenciales sistemas catalíticos.

2. MARCO TEORICO

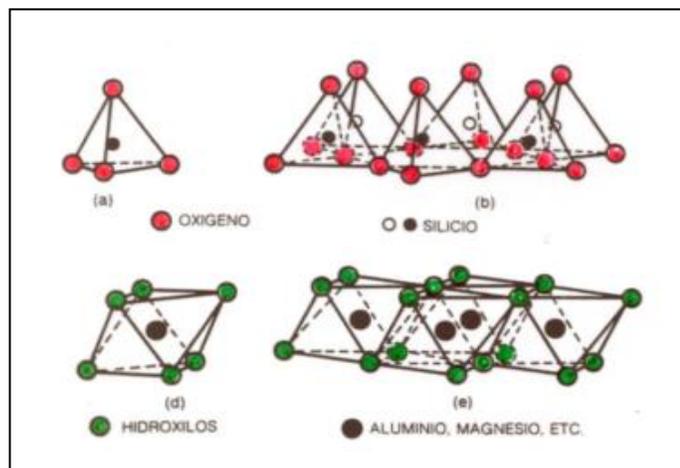
2.1 ARCILLAS

Las arcillas forman parte de los compuestos inorgánicos presentes en la fase sólida del suelo y son producto de la meteorización de los minerales primarios (que se acumulan principalmente en las fracciones de arena y limo), que al descomponerse y recombinarse generan los minerales secundarios que predominan en las arcillas; filosilicatos ó silicatos laminares con dimensiones inferiores a los $2\mu\text{m}$ ^[1].

Cabe notar que dentro de la fracción de arcilla (tamaño de grano) se involucran minerales que no son filosilicatos como el cuarzo, feldespatos, piroxenos, anfíboles entre otros; además de carbonatos, sulfatos, y compuestos organometálicos de Si, Al y Fe^[2].

El patrón de construcción de los filosilicatos se basa en el apilamiento de láminas tetraédricas de sílice (SiO_4)⁴⁻ con láminas octaédricas de alumina $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, que se representan en el grafico 1.

Gráfico 1. Unidad estructural de los filosilicatos que muestra (a) un tetraedro de silicio aislado (b) una lámina de tetraedros (d) un octaedro de aluminio aislado (e) una lámina de octaedros^[3].

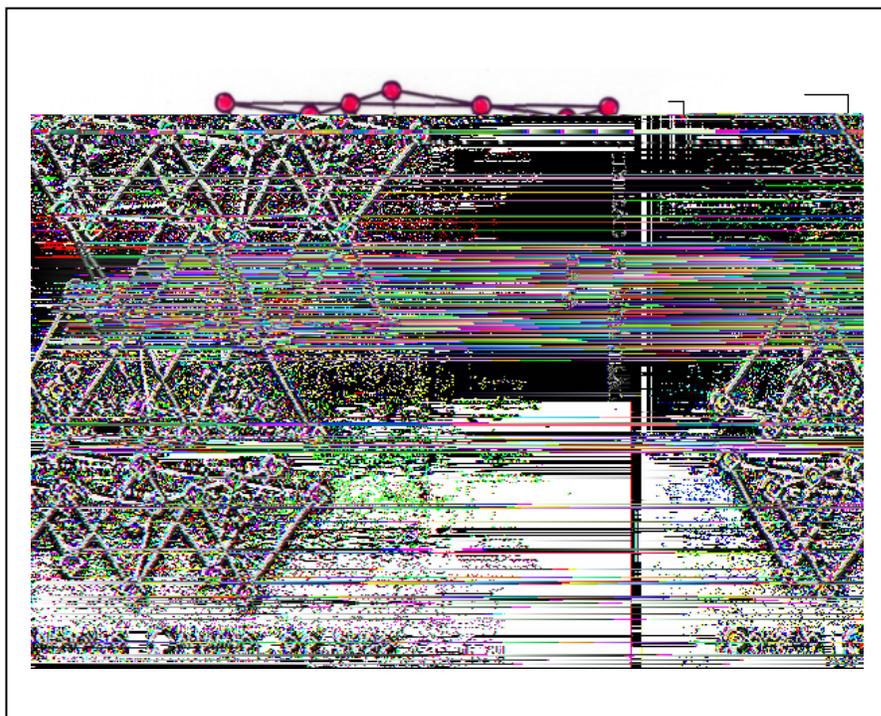


2. MARCO TEORICO

En ambas láminas tienen lugar sustituciones isomorfas, donde el catión metálico central puede estar sustituido por Al^{3+} ó Fe^{3+} en la lámina tetraédrica y por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y eventualmente por Cr, Mn, Ni, Cu ó Zn en la octaédrica; concretamente en ésta última, la sustitución del ión aluminio por el de magnesio, por ejemplo, puede realizarse de dos maneras: un ion de aluminio por uno de magnesio, ocupando así las 2/3 partes de las posiciones octaédricas dando lugar a los llamados **minerales dioctaédricos**; por otro lado, si se sustituyen dos iones de aluminio con tres de magnesio se ocupan todas las posiciones octaédricas y se tienen los **minerales trioctaédricos**^[4].

En algunos filosilicatos éste tipo de sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga, hace que las láminas no sean eléctricamente neutras y el balance de cargas se mantiene por la presencia en el espacio interlaminar, de cationes generalmente alcalinos (Na^+ , K^+) ó alcalinoterreos (Ca^{2+} , Mg^{2+}) que pueden intercambiarse y cuyo tamaño determina la separación entre las capas, entendiendo como capa la combinación de láminas que genera una secuencia estructural característica. Así, si se asocian una lámina tetraédrica (T) con una octaédrica (O) T:O se denominan bilaminares ó arcillas 1:1, pero si la combinación es entre dos tetraédricas y en medio de ellas una octaédrica se conocen como trilaminares T:O:T ó arcillas 2:1 (Gráfico 2) y finalmente las T:O:T:O ó arcillas 2:1:1^[5].

Gráfico 2. Esquema estructural de un filosilicato tipo 2:1.



Con base en los criterios anteriormente mencionados, fue como diferentes autores establecieron la clasificación de las arcillas según se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los filosilicatos con énfasis en los minerales arcillosos.

TIPO DE CAPA	GRUPO	CARGA	SUBGRUPO	ESPECIES
1:1	Caolín	X~0	Caolines (Di)	Caolinita, dickita, nacrita
	Serpentina	X~0	Serpentina (Tri)	Crisotilo, antigorita, lizardita
2:1	Talco	X~0	Talcos (Tri)	Talco
	Pirofilita	X~0	Pirofilitas (Di)	Pirofilita
	ESMECTITA	X~0.2-0.6	Esmectita (Tri) Esmectita (Di)	Saponita, hectorita, suconita Montmorillonita , beidellita
		X~0.6-0.9	Vermiculitas (Tri) Vermiculitas (Di)	Vermiculita Vermiculita
	Micas	X~1	Micas (Tri) Micas (Di)	Biotita, flogopita, lepidolita Muscovita, paragonita, illita
Micas Frágiles	X~2	Micas Frágiles(Tri) Micas Frágiles (Di)	Clintonita, amandita Margarita	
2:1:1	Cloritas	X~varia	Cloritas (Tri) Cloritas (Di) Cloritas (Tri-Di)	Clinocloro, chamosita, nimita Donbassita Cookita, sudoita

Por Moore y Reynolds (1989), basada en la clasificación de Hower y Mowatt (1966), Bayley (1980), Brindley (1981), y Srodon (1984)^[6].

2.1.1 Bentonita. La bentonita es un mineral arcilloso compuesto esencialmente ($\geq 75\%$) por montmorillonita y con presencia de feldespatos, yeso, carbonatos, cuarzo y trazas de otros minerales. Su origen es diverso pero comprende la alteración de material piroclástico que ha estado sujeto a procesos de desvitrificación, descomposición y halmirólisis acompañados por emanaciones ácidas, carbónicas y condiciones hidrotermales ^[7].

Fue descubierta en 1888 en "Fort-Benton" (Wyoming-USA) y atrajo la atención del mundo científico por su propiedad particular de hincharse en presencia de agua.

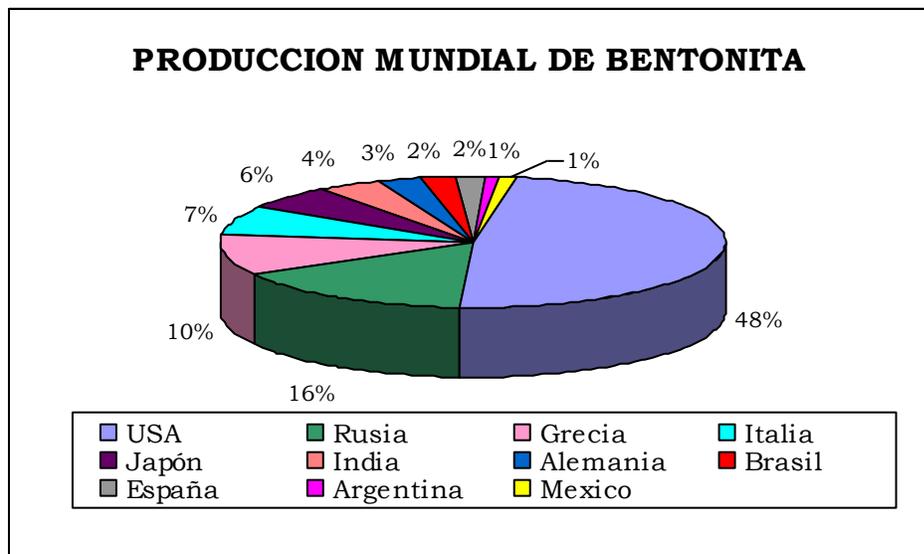
2. MARCO TEORICO

Debido al tipo de catión de intercambio presente en el espacio interlaminar, se generan dos variedades ampliamente conocidas y utilizadas: la **bentonita sódica** también llamada *wyoming, western o bentonita real* y la **bentonita cálcica** también conocida como *floridita, southern, texas o bentonita mississippi*; ésta última no exhibe la capacidad de hinchamiento de la bentonita sódica pero tiene propiedades absorbentes^[8].

En cuanto a su comercialización, se puede decir que el mercado de bentonita en el mundo está bastante distribuido; se registran explotaciones en 36 países del mundo, siendo el mayor productor Estados Unidos con las empresas "American Colloid-ACC" fundada en 1927 por **PAUL BECHTNER** con plantas procesadoras en Wyoming, Missouri y Tennessee y con "Bentonite Performance Minerals-BPM" que opera en Wyoming y Iowa ^[9].

En Europa la producción la lideran Rusia y Grecia; aunque las empresas "Laviosa Chimica Mineraria SpA" en Italia y "Süd-Chemie AG" en Alemania, exhiben altos índices de producción.

Grafico 3. Producción mundial de bentonita.



Fuente: Roskill, Según: ALCANTARA Y CABAS ^[11]

En Sur América a nivel de exportación solo Brasil y Argentina dominan el comercio; en Brasil, las empresas más destacadas son "*Bentoniti Uniao Nordeste*" y "*Argilas e Minérias Nordestino*" con una mina ubicada en el estado de Paraíba^[10] y en Argentina las industrias "*Castilioni Pes y Cia SAFIMI*" con minas en Cinco Saltos y Rio Negro, "*Talcomin*" en la provincia de Neuquen y "*Minarmco*" en Rio Negro^[11].

En Colombia, según las estadísticas del Ministerio de Minas y Energía en cuanto a producción minera nacional para bentonita desde el año 1973 hasta 1999 es la que se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. Producción de bentonita en Colombia (1973-1992).

AÑO	PRODUCCION /Ton
1973	1.200
1974	1.000
1975	1.000
1987	2.048
1988	2.458
1989	2.950
1990	3.100
1991	3.178
1992	3.258

Fuente: Ministerio Nacional de Minas y Energía.

Durante los periodos 1976-86 y 1993-99 según los datos, la cifra no fue determinada pero se hace hincapie en que la bentonita hace parte del listado de productos a los cuales Colombia les confiere preferencia arancelaria del 100%, junto con el caolin, semillas de pino, aceite de limón, aceite de cardamomo, colofonias y miga de caucho natural ^[12].

↳ **Aplicaciones de la bentonita:** Debido a sus propiedades fisicoquímicas, la bentonita exhibe un comportamiento bastante versatil en cuanto a aplicaciones se refiere; a continuación se describen algunas de ellas.

2. MARCO TEORICO

- a. Absorbente:** Por su carácter absorbente se usa en la elaboración de secantes y camas para mascotas, también se emplea en decoloración y clarificación de vinos, sidras, jugos y cervezas donde está bastante distribuida debido a su bajo costo; su efecto aquí consiste en generar una rápida coagulación y floculación de las sustancias coloidales presentes en estas bebidas. También tiene gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contienen diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos.

- b. Arenas de moldeo:** Las arenas de moldeo están compuestas por arena y arcilla, generalmente bentonita y se emplean en la fabricación de moldes para fundición; el rol que cumple la bentonita en esta área es proporcionar cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole la resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el molde y mientras se vierte el material fundido.

- c. Lodos de perforación:** La bentonita se emplea para acondicionar lodos de perforación ya que incrementa la viscosidad de éste, permitiendo transportar efectivamente los detritos de roca a la superficie.

- d. Ingeniería y construcción:** Se la aplica como material de sellado, material aislante, para preparar gravillas a usar como sustratos impermeabilizantes y como acondicionador para suelos que serán construidos.

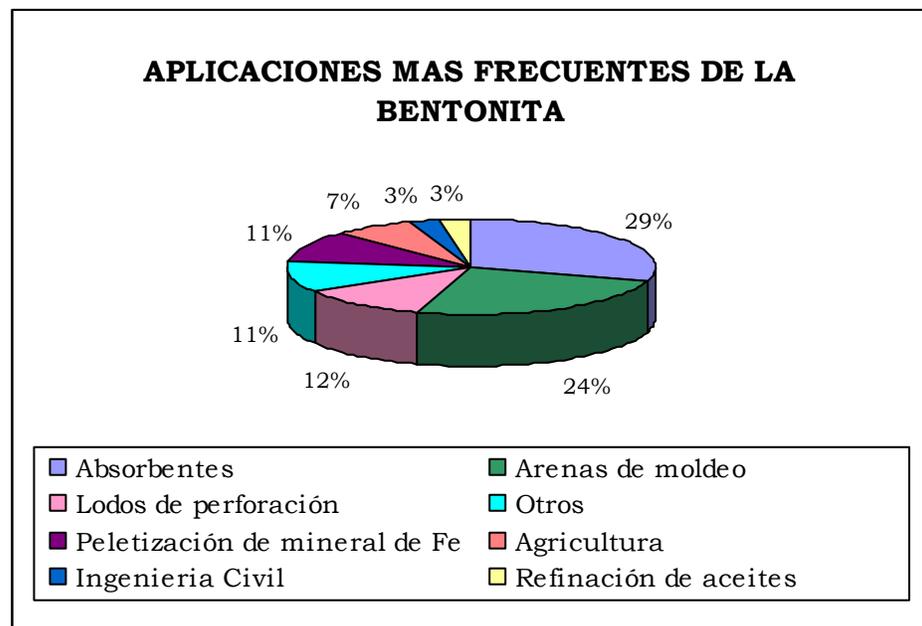
- e. Alimentación animal:** Según la "*Poultry Research Institute*" el aporte de pequeñas cantidades de bentonita (1%) a la alimentación de aves de corral produce un doble efecto como promotor del crecimiento y atrapador de toxinas. Además la bentonita actúa como ligante y soporte de vitaminas, sales minerales y antibióticos en la fabricación de alimentos peletizados para pollos, cerdos, corderos y ganado vacuno fundamentalmente.

- f. Otros:** la bentonita se adiciona a suelos arenosos o ácidos para mejorar sus propiedades; también hace parte en las formulaciones de abonos, fertilizantes y pesticidas y se utiliza para recubrir ciertos tipos de semillas de forma que su tamaño aumente y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.

Los geles de bentonita sirven como excipientes en productos farmacéuticos y cosméticos y se prefieren por ser imputrescibles, estables, químicamente inactivos, fisiológicamente inocuos y porque se eliminan fácilmente por la acción del agua [5, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17]

g. Catálisis: Para fines catalíticos se ha estudiado la bentonita en un sin número de reacciones químicas, donde se la aplica directamente^[18,19,20,21,22] o tratada bien sea por métodos térmicos^[23] o químicos que incluyen activación ácida^[24,25] y/o pilarización. Un resumen de las aplicaciones más frecuentes de la bentonita se presenta en el gráfico a continuación.

Gráfico 4. Aplicaciones más frecuentes de la bentonita.



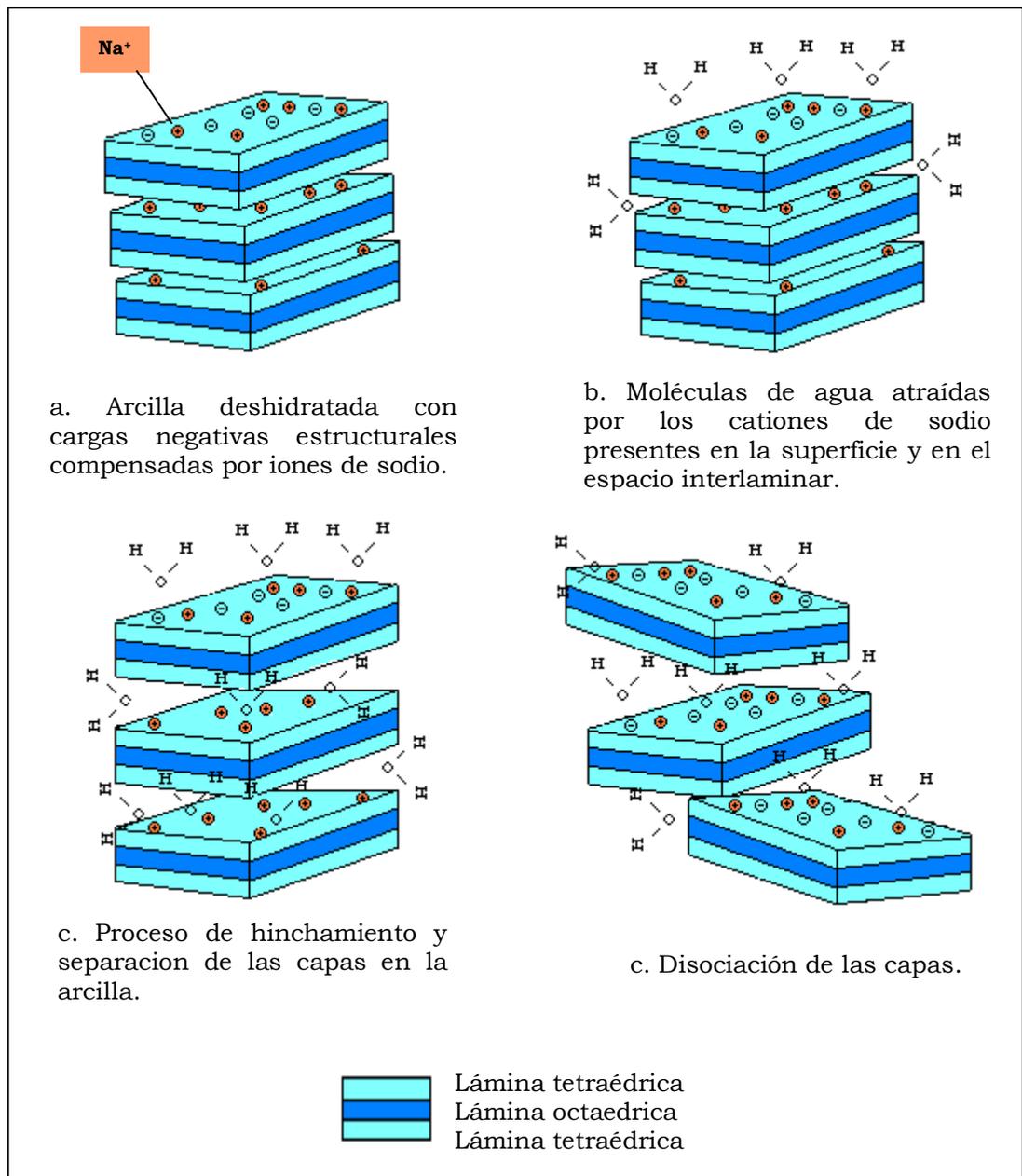
Fuente: ALCANTARA y CABAS^[11]

2.1.2 Arcillas pilarizadas. Como se mencionó anteriormente, debido a las sustituciones isomórficas que tienen lugar en las láminas de arcilla, se generan cargas negativas superficiales y estructurales que son compensadas por la presencia de cationes débilmente ligados (a excepción del K), que en contacto con el agua se hidratan generando un aumento en el espacio interlamina.

2. MARCO TEORICO

Esto hace que la arcilla exponga su superficie interna y si su carga residual negativa (E) es intermedia como para montmorillonita ($E=0.2-0.6$) y algunas vermiculitas ($E \geq 0.6$) la arcilla comienza a hincharse y por efecto de la hidratación se producen esfuerzos que vencen la atracción electrostática entre las capas provocando su disociación^[26]. Un esquema de éste proceso se visualiza en el Gráfico 5.

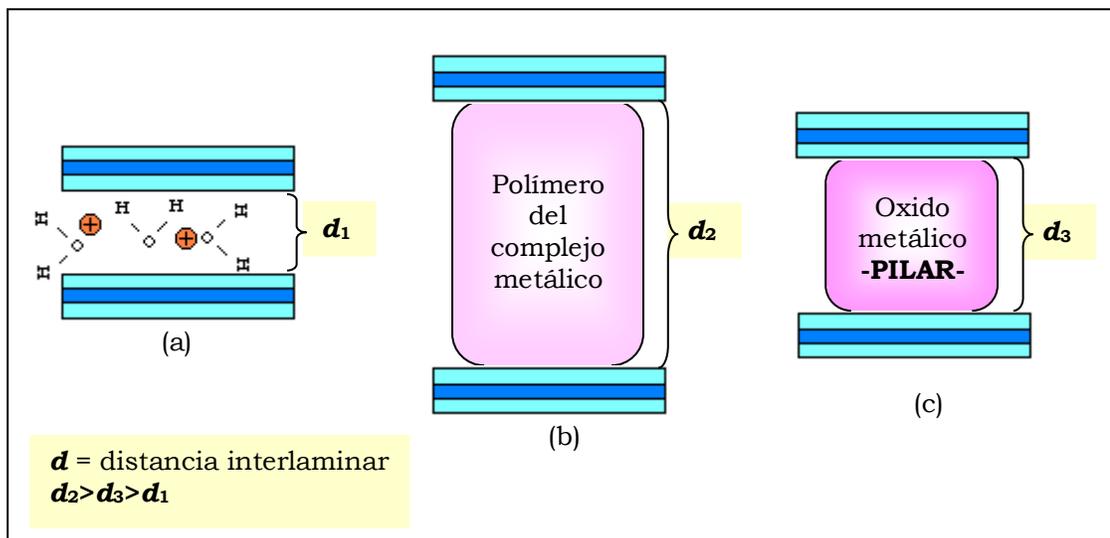
Gráfico 5: Fenómeno de hinchamiento en arcillas



2. MARCO TEORICO

Esta propiedad de hinchamiento junto con la capacidad de intercambio de iones, se aprovecha para introducir en el espacio interlaminar, cationes metálicos como el Al^{3+} , Zr^{4+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} y Fe^{3+} entre otros. Inicialmente éstos cationes se incrustan en forma de complejos y por posterior calcinación, donde se producen reacciones de deshidratación y deshidroxilación, se transforman en óxidos metálicos que actúan como pilares manteniendo constante la distancia interlaminar de la arcilla, generando una estructura microporosa con un gran aumento del área superficial disponible^[27,28].

Gráfico 6. Esquema de las etapas sucesivas en un proceso de pilarización donde se muestra (a) una arcilla hidratada (b) una arcilla intercalada (c) una arcilla pilarizada

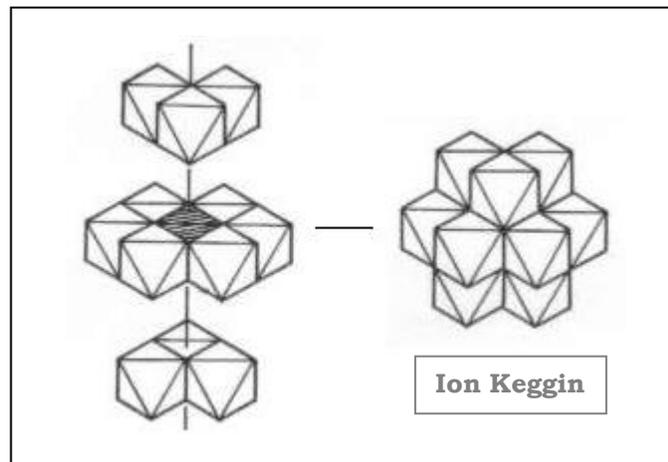


Las arcillas pilarizadas también llamadas, "**Pillared Interlayer Clays (PILC's)**" o "**Cross-Linked Smectites (CLS)**", se sintetizan adicionando a la arcilla una solución que contenga el catión generador del pilar que tras calcinación se fijará entre las láminas.

Para el caso concreto de las Al^{3+} -PILC's (donde el catión generador del pilar es el aluminio), se han propuesto diferentes metodologías, donde se manejan diversas variables que incluyen: tipo de precursor, relación OH/Al, relación Al/arcilla, concentración de las soluciones, condiciones de envejecimiento, temperatura, agitación, lavado y calcinación que imprimen al sólido terminado, características propias.

El precursor de aluminio consiste en un polihidroxication conocido como "ion keggin" que tiene un tetraédro central AlO_4^- , rodeado de 12 octaedros de hidróxido de aluminio, como se observa en el gráfico a continuación.

Grafico 7. Esquema del ion keggin [29]



Industrialmente se prepara por disolución del metal (Al) en HCl o en una solución acuosa de Al^{3+} y se comercializa como clorhydrol® de la "Reheis Chemical Co" y Locron L® de la "Hoechst". También puede obtenerse y de echo es un proceso bastante común, a partir de la hidrólisis acuosa de sales de aluminio con NaOH o Na_2CO_3 , manejando una relación OH/Al entre 1.8-2.4.

Después de tener al ion keggin en solución, se procede con su adición a la arcilla la cual se encuentra en suspensión normalmente en agua donde ya a sufrido el proceso de hinchamiento; para tal efecto se emplean concentraciones bastantes diluidas del orden de 1-5% de arcilla en agua; la adición se hace lentamente y con agitación constante y vigorosa. Finalmente y después del proceso de intercambio el producto es lavado, secado y calcinado e inicialmente una arcilla tipo montmorillonita con una distancia interlaminar (d) aproximada de 9-10Å se convierte en una arcilla pilarizada con una d entre 17-18 Å; que es básicamente el objetivo del procedimiento.

Algunos autores, debido al grán volúmen de solvente requerido en el proceso de preparación de las arcillas pilarizadas, han tratado de modificar el protocolo tradicional empleando dispersiones concentradas; como el caso de **SALERNO y MENDIOROZ**^[30] que emplean suspensiones de arcilla en acetona del 50% al igual que del precursor, con resultados comparables a los obtenidos por el método convencional, de igual manera **FETER y COLABORADORES**^[31] manejan las mismas condiciones pero durante el proceso de intercalación someten el sistema a irradiación microondas por 7 minutos, disminuyendo notablemente el tiempo de preparación. Tambien se ha estudiado a partir de soluciones diluidas, el efecto que ejercen la adición de un agente surfactante como el bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB)^[32] y la sonoquímica^[33] en las propiedades fisicoquímicas de las PILC's y recientemente se publicó un método de preparación donde el precursor de aluminio consiste en un sólido de nitrato de Al₁₃ que se macera junto la arcilla en polvo y en presencia de un poco de agua desionizada se realiza la intercalación, dializando el conjunto y evacuando el agua varias veces^[34].

Históricamente, las arcillas modificadas estuvieron ligadas a procesos catalíticos desde 1936, cuando se empleó una arcilla activada con ácido en hidrocrqueo, pero la aparición de las zeolitas en 1964 las desplazó completamente de este medio^[35]. Posteriormente fueron reportadas en 1955 por **BARRER y MCLEOD** quienes trabajaron el concepto de intercalación de arcillas con iones orgánicos de tipo tetraalquilamonio; sin embargo, estos materiales se descomponían a temperaturas bajas (<250°C) causando el colapso de la estructura. Hoy en día, este tipo de PILC's se emplean industrialmente como agentes gelificantes, densificantes, de relleno y como adsorbentes de contaminantes orgánicos.

En 1973 el estudio de las PILC's fue reactivado debido al incremento en el precio de los combustibles que obligaba a encontrar nuevos materiales para procesar las fracciones pesadas de crudo. Las zeolitas que eran el material usado tradicionalmente, contenian poros relativamente pequeños que requerían un pre-procesado de los hidrocarburos antes de poder actuar catalíticamente. En ese sentido surgió la necesidad de preparar materiales con propiedades similares pero con tamaño de poro superior, a fin de favorecer la difusión de las moléculas y elevar el aprovechamiento de la fase activa (normalmente Pt) necesaria para las operaciones de hidroisomerización e hidrocrqueo^[36,37].

Y fué así como varios autores: **BRINDLEY** y **SEMPELS** (1977), **LAHAV** y **COLABORADORES** (1978), **VAUGHAN** y **LUSSIER** (1980) reportaron por primera vez la pilarización de montmorillonita con polihidroxidaciones de aluminio y posteriormente varias publicaciones fueron realizadas por diferentes grupos de trabajo a cerca de la síntesis de pilares mixtos en arcillas: Al-Cr (1986-88), Al-Zr (1984-87), Al-Si (1979-87), Al-Mg (1979-81), Al-Fe (1986-89) y Al-Ga (1991) entre otros [38,39].

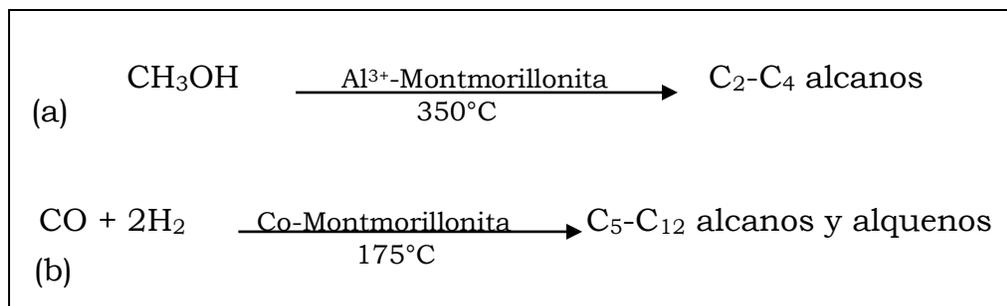
↳ **Aplicaciones de las Al^{3+} -PILC's.** El campo de aplicación de las arcillas pilarizadas es muy variado y las numerosas investigaciones realizadas muestran buenos resultados para su uso en:

- a. Descontaminación de aguas:** Donde se las aplica en presencia de peróxido de hidrógeno, para la oxidación de derivados fenólicos que se encuentran diluidos en la materia orgánica y que resultan nefastos para el ambiente. Aquí se las ha evaluado, pilarizadas con aluminio y modificadas con Al-Cu presentando estos últimos sistemas los mejores resultados de conversión de fenol, llevando la reacción a temperatura ambiente y presión atmosférica. Lo que las convierte en una buena alternativa frente a procesos biológicos lentos o fotocatalíticos, de hidrogenación, de ozonización o de incineración que son bastante costosos [40,41].
- b. Procesos petroquímicos:** Las arcillas pilarizadas se han utilizado en reacciones de hidrocraqueo e isomerización de n-alcanos para generar alcanos ramificados que incrementan el índice de octano de la fracción combustible.

Dentro del grupo de arcillas evaluadas se incluyen; beidelitas y montmorillonitas pilarizadas con aluminio y galio para la reacción de isomerización de decano^[42]. Saponitas, montmorillonitas^[43]; bentonitas y vermiculitas^[44], pilarizadas con aluminio, sobre las que se deposita platino y recientemente, se reportó la aplicación de una montmorillonita pilarizada con zirconio, sobre la que se deposita paladio^[45], para la reacción de hidroconversión de heptano. También han sido ensayadas en la conversión de metanol a alcanos y de gas de síntesis a hidrocarburos (Ecuación 1).

2. MARCO TEORICO

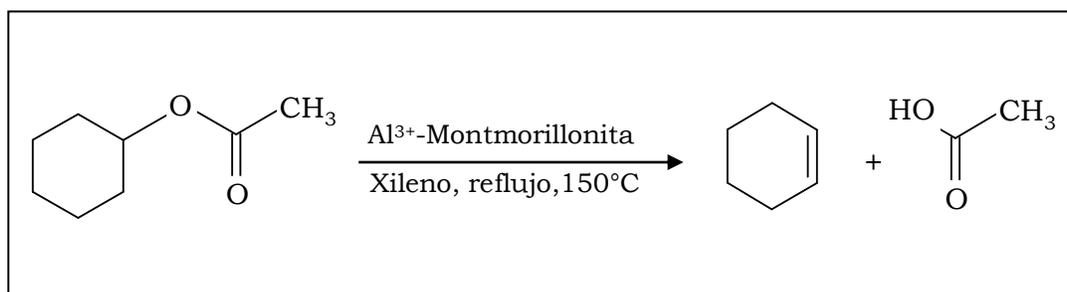
Ecuación 1. (a) Reacción de conversión de metanol a alcanos y (b) reacción de gas de síntesis a hidrocarburos



c. Decoloración de aceites: Una Al^{3+} -bentonita es utilizada en la decoloración de materias grasas vegetales, donde el aceite bruto con olor y sabor fuerte se transforma en productos intermedios neutros, inodoros e insípidos que sirven para obtener productos refinados. El procedimiento incluye la agitación del aceite que se encuentra a una temperatura aproximada de 85°C junto con la arcilla modificada durante 20 minutos en presencia de vacío y su posterior filtración^[46].

d. Pirólisis de ésteres: Los ésteres por pirólisis generan ácidos y olefinas y en ausencia de catalizador la reacción puede realizarse pero a altas temperaturas ($>400^\circ\text{C}$). Sin embargo empleando una montmorillonita pilarizada con aluminio puede llevarse a cabo a 150°C aproximadamente^[47].

Ecuación 2. Reacción de pirólisis del acetato de ciclohexilo.



e. Otros: Entre otras aplicaciones, las arcillas pilarizadas han sido estudiadas en reacciones de deshidratación de alcoholes^[48,49], reducción de NO por NH_3 ^[50] y etileno^[51]; además de servir como soporte en la

preparación de catalizadores al adsorber iones metálicos en su superficie como: Ni, para la hidrogenación de benceno^[52]; Rh, para la reducción de NO por CO^[53]; Mo, para la hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación del gas oil^[54] y para hidrogenación del naftaleno^[55], Pt^[56], Zn^[57], Mn, Co^[58], Fe^[59], entre otros y en catálisis por transferencia de fase^[60].

2.2 OLEOQUIMICA

2.2.1 Acidos grasos. Los ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos alifáticos con un grupo terminal COOH en su estructura; cadenas lineales de entre 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar saturadas o insaturadas, por lo general mediante dobles enlaces carbono-carbono.

Tabla 3. Nomenclatura y fórmula de los ácidos grasos más comunes.

NOMBRE TRADICIONAL	NOMENCLATURA IUPAC	No ATOMOS DE CARBONO	FORMULA
Caproico	Hexanoico	6	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH
Caprílico	Octanoico	8	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH
Cáprico	Decanoico	10	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH
Laurico	Dodecanoico	12	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH
Mirístico	Tetradecanoico	14	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH
Miristoléico	Δ ⁹ Tetradecenoico	14	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Palmitico	Hexadecanoico	16	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH
Palmitoléico	Δ ⁹ Hexadecenoico	16	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Esteárico	Octadecanoico	18	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH
Petroselínico	Δ ⁶ Octadecenoico	18	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -COOH
Oléico	Δ ^{9c} Octadecenoico	18	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Elaidico	Δ ^{9t} Octadecenoico	18	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Vacénico	Δ ¹¹ Octadecenoico	18	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₉ -COOH
Linoléico	Δ ^{9c, Δ^{12c}} Octadecadienoico	18	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Linoléico	Δ ^{9c, Δ^{12c, Δ^{15c}} Octadecatrienoico}	18	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Eleosteárico	Δ ^{9c, Δ^{11t, Δ^{13t}} Octadecatrienoico}	18	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Ricinoléico	Δ ^{9, 12} -Hidroxi Octadecenoico	18	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CHOH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Araquidónico	Eicosanoico	20	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH
Gandóico	Δ ¹¹ Eicosenoico	20	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₉ -COOH
Behénico	Docosanoico	22	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH
Erucico	Δ ¹³ Docosenoico	22	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₁₁ -COOH

2. MARCO TEORICO

Su fuente principal son las grasas y aceites de origen animal y vegetal respectivamente, donde se encuentran esterificados con el glicerol dando origen a los triacilgliceroles mejor conocidos como triglicéridos. En la Tabla 4 se muestra el contenido de ácidos grasos en diferentes fuentes naturales.

Tabla 4. Composición de los ácidos grasos más comunes presentes en grasas y aceites.

FUENTE	ACIDOS GRASOS						
	Laurico C ₁₂	Mirístico C ₁₄	Palmitico C ₁₆	Esteárico C ₁₈	Oléico C _{18:1}	Linoléico C _{18:2}	Linoléico C _{18:3}
Sebo de res	0-2	2-3	25-30	21-26	39-42	1-3	0-1
Cerdo		1-2	22-26	13-16	39-40	8-12	0-1
Pato		0-2	22-25	6-11	47-56	10-15	1-2
Pollo			25-30	5-10	35-40	20-30	0-1
Manteca		1-2	25-30	12-18	48-58	6-12	0-1
Palma		1-6	32-47	1-6	40-52	9-12	
Oliva	0-1	0-2	7-20	1-3	61-80	4-22	
Maíz		0-2	8-13	1-4	24-32	55-62	0-2
Mani		2-4	8-13	3-6	39-66	18-42	
Soya		0-1	8-13	2-5	17-26	50-60	4-10
Algodón		1-2	17-31	1-3	13-21	34-60	0-1
Palmiste	44-51	15-17	7-10	2-3	12-18	1-4	
Linaza		0-1	5-9	4-7	9-29	8-29	45-67
Colza			2-7	1-3	50-65	15-30	6-14
Girasol			5-7	4-6	15-25	62-70	0-1
Almendras			6-8	1-2	64-82	8-28	
Nuez		0-2	6-8	1-3	14-21	54-65	9-15
Semilla de grosella			6-8	1-2	9-13	44-51	27-36
Semilla de uva	0-1		7-10	3-6	14-22	65-73	

La concentración de cada uno de los ácidos grasos en sus fuentes naturales y el hecho de que existan variaciones en su composición, depende de varios factores; en el caso de las grasas las variables de edad, sexo y tipo de alimentación del animal determinan el porcentaje de cada ácido graso presente y su isómero correspondiente dependiendo de las enzimas involucradas en el proceso biosintético de los triglicéridos. Para los aceites, los factores a tener en cuenta incluyen, clima, temperatura, tipo de suelo, humedad, nutrientes; en resumen el hábitat de la planta^[61,62].

↳ **Acido oleico.** El ácido oléico (ácido cis-9-octadecenóico) es probablemente el más abundante de todos los ácidos grasos naturales y aislarlo en estado puro es difícil ya que su punto de ebullición es demasiado próximo al de los ácidos C₁₈ (esteárico, linolénico y linoléico); por tanto se prefiere transformarlos en ésteres metílicos y someter la mezcla a una destilación fraccionada bajo presión ó realizar una hidrogenación catalítica selectiva para convertir los ácidos grasos poli-insaturados en ácido oléico, sin conversión apreciable de éste en esteárico. Antiguamente, el ácido oléico de calidad comercial se conocía como "aceite rojo" y se obtenía por hidrólisis ácida del sebo; aunque se destilaba varias veces el producto era una mezcla que contenía 40-50% de ácidos grasos saturados (palmítico y esteárico), 10% de linoléico y 40-45% de oléico; se recogía el destilado y se enfriaba hasta 4°C formándose así una torta que era prensada; el líquido exprimido era el aceite rojo y el sólido ácido esteárico. El problema era que el producto salía contaminado y como era empleado para tratar fibras, producía en éstas la combustión espontánea a consecuencia del calor generado por la autooxidación de los ácidos polietenoides, además por ésta autooxidación se formaban también polímeros gomosos, olores desagradables y colores oscuros, feos y poco deseables.

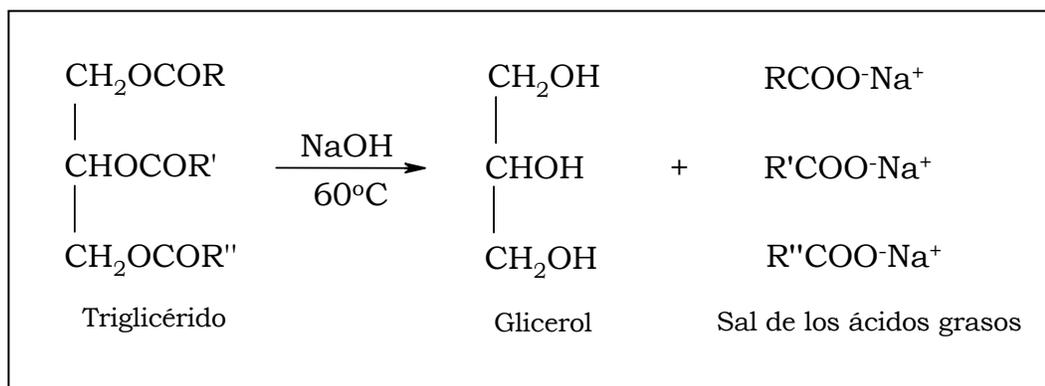
Por ello es que desde 1945 se comenzó a utilizar en lugar del prensado la cristalización en un solvente, el cual suele ser metanol acuoso 85-90% que hace precipitar los ácidos grasos saturados y los insaturados se separan por filtración, aunque la hidrogenación selectiva mencionada anteriormente desplazó este proceso.

Comercialmente el ácido oléico se usa en la preparación de jabones para diversas aplicaciones, lubricación de fibras textiles, fabricación de grasas, aceites sulfonados, detergentes sintéticos, revestimientos, resinas, entre otros y su derivado más útil es el alcohol oléico que se usa en la preparación de ésteres que sirven como plastificantes e ingredientes de ceras sintéticas [63,64].

2.2.2 Glicerol. El término glicerol (1,2,3-propanotriol) deriva su nombre del griego "glukeros" que significa "sabor azucarado"; fue descubierto en 1779 por el sueco **K.W SCHEELE** al calentar una mezcla de litargirio (PbO) con aceite de oliva, al lavar el producto con agua obtuvo una solución dulce y por posterior evaporación un líquido altamente viscoso al que

llamó "el verdadero principio dulce"; posteriormente **CHEVREUL**, **PELOUZE** y **BERTHELOT** lo identificaron químicamente como un alcohol trivalente que puede separarse de las grasas y aceites por saponificación (Ecuación 3).

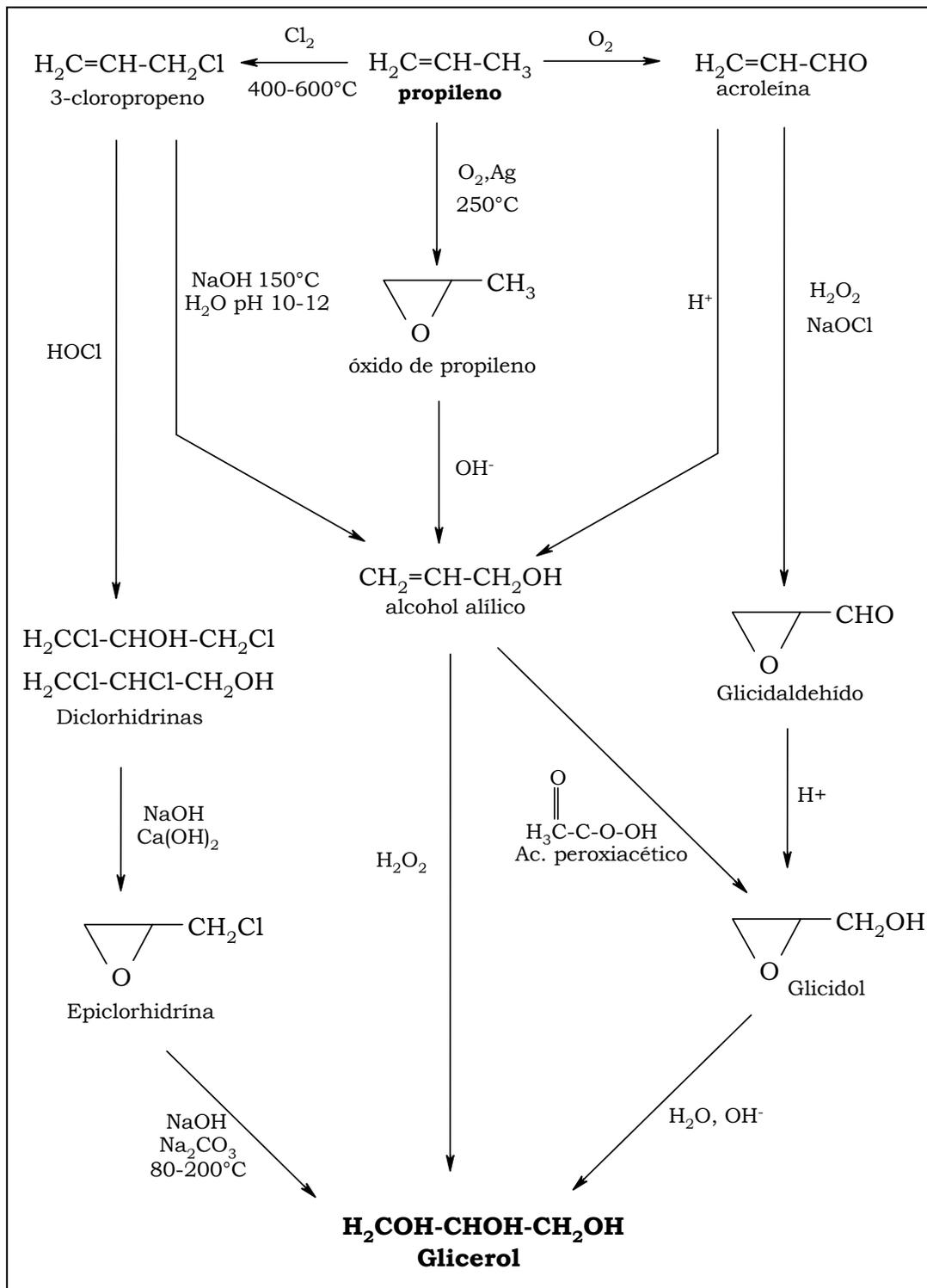
Ecuación 3: Reacción de saponificación



También puede obtenerse glicerol por dos rutas que emplean triglicéridos como material de partida: la hidrólisis ácida (proceso twitchell) y la transesterificación con metanol en medio ácido.

En 1848, el químico italiano **SOBRERO** sintetizó el explosivo nitroglicerina que más tarde el sueco **NOBEL** (1866) por seguridad y manejo lo transformaría en dinamita; estos descubrimientos incrementaron la demanda de éste compuesto que fue suplida en gran parte por el desarrollo en 1850 de un método de recuperación de glicerina a partir de las lejías de jabón. Pero desde 1930 cuando las industrias "*I.G Farben*" en Alemania y "*Shell*" en Estados Unidos desarrollaron una vía sintética de preparación de glicerina a partir de la petroquímica empleando propeno como material de partida (Gráfico 8) se ha convertido éste en el proceso de producción industrial de glicerina por excelencia desde 1948^[65], aunque estadísticas recientes perfilan a la producción de biodiesel como la principal encargada de suplir la demanda de glicerina en los años próximos^[66].

Gráfico 8. Principales vias de síntesis de glicerol por petroquímica [67].



↳ **Aplicaciones del glicerol.** En virtud de su no toxicidad y la ausencia de color y olor, el glicerol tiene su principal campo de acción en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética, además de que sus propiedades fisicoquímicas lo convierten en una materia prima indispensable en otros campos, donde se lo usa directamente o como reactivo.

En la parte de **alimentos** se utiliza como solvente de saborizantes y colorantes, su viscosidad proporciona un carácter excipiente; se adiciona a helados por que mejora la textura y permite el uso de menos sacarosa y en los confites y dulces previene la cristalización del azúcar.

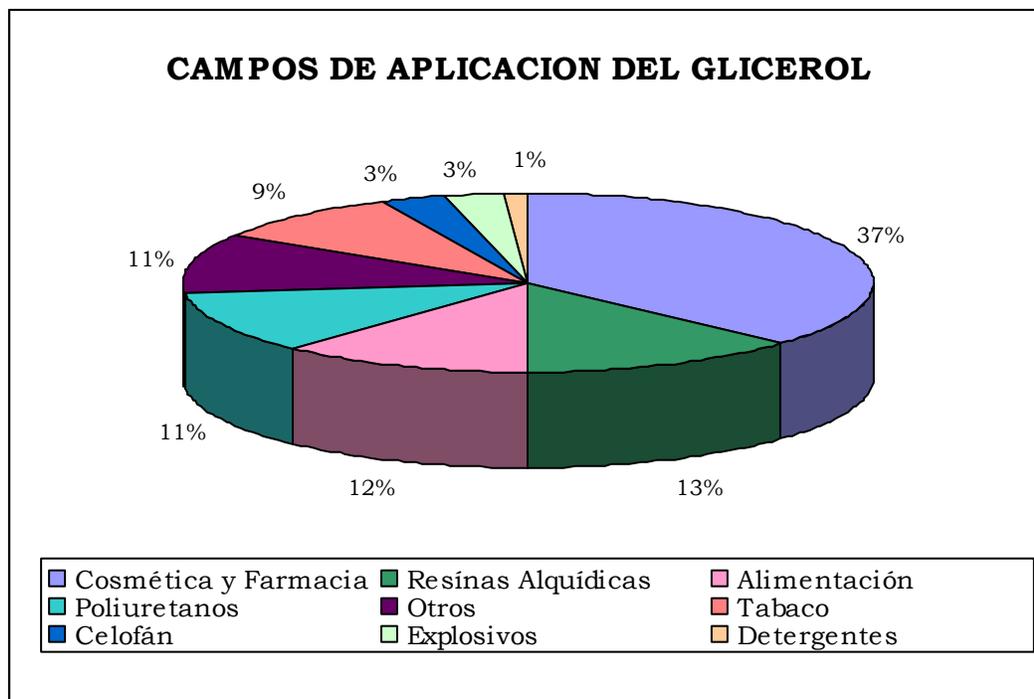
Se aplica como suavizante de las hojas de celulosa con las que se fabrica el **celofán**; además se adiciona a las hojas de **tabaco** para hacerlas friables, evitar su deshidratación e imprimir un sabor dulce en el producto terminado^[68].

En el campo de la tecnología **farmacéutica**, es un disolvente excepcional, capaz de formar soluciones concentradas y permanentes imposibles de obtener por otra vía, como geles, supositorios, lociones, ungüentos y cápsulas. En **cosmética**, se adiciona a cremas, lociones y jabones para afeitar, por que humecta la piel y la hace mas suave^[69].

Sus derivados se usan como tranquilizantes, la nitroglicerina es un vasodilatador en espasmos coronarios y junto con el fenol, forman una solución que se emplea como anestésico y sirve como medio de cultivo bacteriológico^[70].

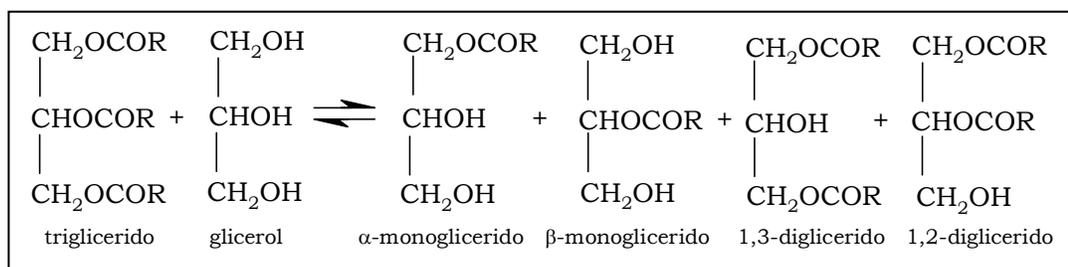
Otra aplicación del glicerol es en **recubrimientos**, ya que las resinas alquídicas que son la base en la industria de las pinturas son ésteres de glicerol con anhídrido ftálico que se emplean para hacer recubrimientos en forma de esmaltes, anticorrosivos, barnices y lacas para protección de superficies ^[71,72] y es el bloque de formación para los poli-éteres en la producción de **poliuretanos** ^[73,74].

Gráfico 9. Principales campos de aplicación del glicerol.

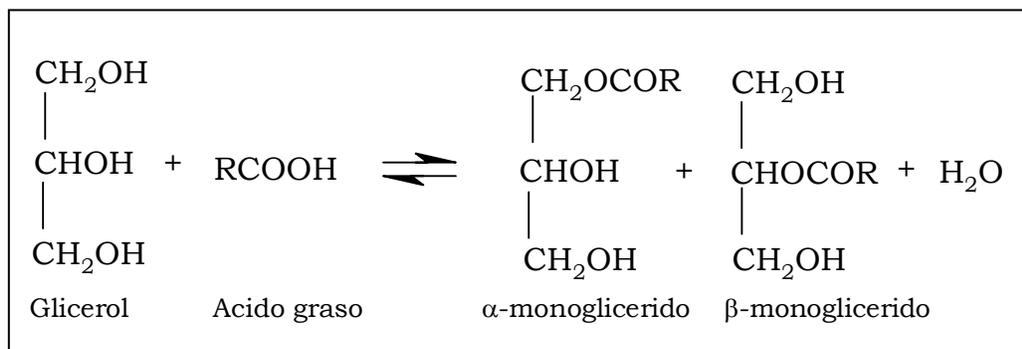


2.2.3 Monoglicéridos. Los monoglicéridos; ésteres parciales de ácidos grasos con glicerol, son surfactantes no iónicos que tienen múltiples aplicaciones en diversas industrias. Las vías comerciales para su producción comprenden principalmente la transesterificación de aceites y grasas o glicerólisis (Ecuación 4) y la esterificación directa del glicerol con ácidos grasos (Ecuación 5).

Ecuación 4. Reacción de glicerólisis.



Ecuacion 5. Esterificación de ácidos grasos con glicerol.



Se reportan otros métodos de síntesis como la transesterificación de ésteres metílicos por glicerol y la hidrólisis parcial de triglicéridos. Pero en todos los casos se obtiene una mezcla de mono (35-40%), di (40-50%) y triglicéridos (10-15%) contaminada con algo de glicerol libre (1-7%) y ácidos grasos (0.2-9%) dependiendo del proceso y las variables manejadas.

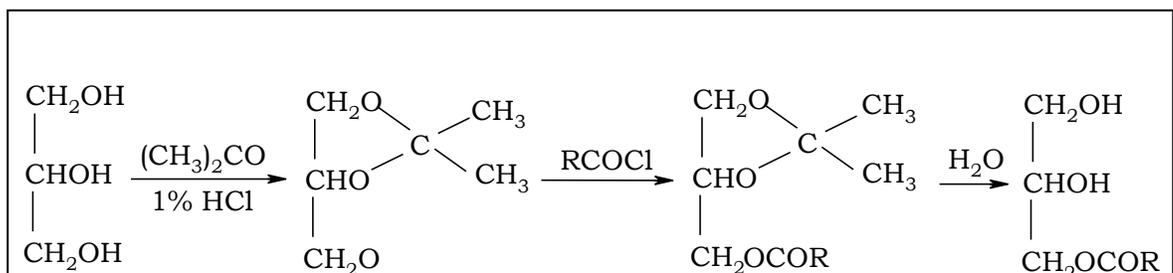
Así, la obtención de monoglicéridos más puros (94-96%) hace necesario un mecanismo extra que involucra la destilación, obteniendo lo que comercialmente se denomina monoglicérido-90, que presenta la ventaja de ser incoloro, inodoro y formar emulsiones altamente estables que no se obtienen usando monoglicérido-40 convencional^[75].

Por otro lado, mediante rutas químicas se puede sintetizar monoglicérido puro, pero son procesos no rentables a escala industrial que requieren la protección de dos de los grupos hidroxilo del glicerol con el fin de dirigir la esterificación hacia el OH restante (Ecuación 6).

Ecuación 6. Síntesis selectiva de monoglicéridos para (a) (-monoglicérido[]) y (b) (-monoglicérido[]).

2. MARCO TEORICO

(a) (-monoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
a) (-monoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
) (-monoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
(-monoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
(-monoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
-monoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
monoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
onoglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
noglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
oglicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
glicerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
licerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
icerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
cerido[] y (b) (-monoglicerido[]).
erido[] y (b) (-monoglicerido[]).
rido[] y (b) (-monoglicerido[]).
ido[] y (b) (-monoglicerido[]).
do[] y (b) (-monoglicerido[]).
of] y (b) (-monoglicerido[]).
[] y (b) (-monoglicerido[]).
] y (b) (-monoglicerido[]).
] y (b) (-monoglicerido[]).
y (b) (-monoglicerido[]).
y (b) (-monoglicerido[]).
(b) (-monoglicerido[]).
(b) (-monoglicerido[]).
b) (-monoglicerido[]).
) (-monoglicerido[]).
(-monoglicerido[]).
(-monoglicerido[]).
-monoglicerido[]).
monoglicerido[]).
onoglicerido[]).
noglicerido[]).
oglicerido[]).
glicerido[]).
licerido[]).
icerido[]).
cerido[]).
erido[]).
rido[]).
ido[]).
do[]).
of]).
[]).
].
].
.



↳ **Aplicaciones de los monoglicéridos.** Cerca del 60% de la producción mundial de monoglicéridos se emplea en el **sector alimenticio**, debido básicamente a su acción emulsificante por el balance hidrófilo/hidrófobo (HBL) en su estructura; se adiciona a productos como la margarina, masa para pan y pastel, helados, postres fríos y yogurs en concentraciones de 0.3-2% en peso de monoglicérido comercial (40%), además sirven como agentes texturizantes y estabilizantes^[78]. Se emplean como aditivos en lácteos y cárnicos ya que no permiten la migración de la grasa hacia la superficie y retardan el envejecimiento del pan y la tortilla^[79].

En la industria **cosmética** se emplean debido a que incrementan la permeabilidad de la piel facilitando la absorción percutánea de las drogas y no producen irritaciones, por tanto se adicionan a cremas y lociones para limpieza facial y a ungüentos que forman películas protectoras

2. MARCO TEORICO

hidrofílicas capaces de absorber sustancias polares y solubilizar dermatológicamente compuestos apolares^[75].

En el sector **farmacéutico**, su importancia radica en la capacidad de formar microemulsiones agua/aceite que son termodinámicamente estables, transparentes^[80,81] y no son tóxicas (excepto el monorricinoleato de glicerol que no es apto para el consumo humano). En ésta industria el monooleato de glicerol es importante por la habilidad excepcional que presenta de incorporar una variedad de drogas con diferentes propiedades fisicoquímicas; siendo estable física y enzimáticamente, lo que lo convierte en un candidato unico para ser usado como liberador de drogas^[82,83].

Existen otras aplicaciones entre las cuales se pueden mencionar; su uso como tensoactivos (cuando están sulfatados), agentes de lavado con espuma controlada, lubricantes y antiestáticos para fibras textiles, plastificantes para cauchos y plásticos y en la preparación de productos para pulir y limpiar.

2.3 REACCIONES DE ESTERIFICACION DE ACIDOS GRASOS CON GLICEROL.

Comunmente, la reacción de esterificación de ácidos grasos con glicerol, se lleva a cabo empleando catalizadores en fase **homogénea** como los ácidos p-toluensulfónico, sulfúrico o fosfórico; se emplea en exceso uno de los reactivos que usualmente es el glicerol y el agua producida en la reacción es removida bien sea por destilación, con un agente deshidratante o un tamiz molecular^{[ar[]]}. Pero debido a las desventajas que acarrea el empleo de ácidos fuertes; que además de ocasionar corrosión en los equipos generan corrientes residuales altamente ácidas que deben ser neutralizadas y con el objetivo mejorar el porcentaje de selectividad hacia el monoderivado (>35-40%), se han adelantado múltiples investigaciones que aplican otro tipo de catálisis, entre las cuales se pueden mencionar:

2.3.1 Catálisis enzimática: Las lipasas son el grupo de enzimas sobre el cual se han centrado las investigaciones para su uso como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos; se han estudiado lipasas inmovilizadas tipo *Novozym SP-435* y *Lypozyme IM*, donde la enzima es filtrada al vacío, lavada con alcohol, secada e inertizada en corriente de nitrógeno y posteriormente puesta en contacto con el reactivo a transformar, manejando temperaturas entre 20-60°C^[85]; también se han trabajado; la lipasa del páncreas porcino y la *Candida rugosa* cuya actividad es máxima manejando una relación molar glicerol:ácido oleico 10:1, con un 5% de agua como reactivo y en presencia de iso-octano o hexano como solvente a 30°C^[86].

Aunque se emplean temperaturas bajas lo que se traduce en menor consumo energético y la no descomposición térmica de los ácidos grasos, se requieren 20 horas o más, para completar la reacción (80-90% de conversión) pero la selectividad es similar a la obtenida en otros procesos (40% de MG).

Por otro lado, **PINSIRODOM** y **COLABORADORES** quienes trabajan con la lipasa *Penicillium camembertii* aseguran que las lipasas tienen rangos de temperatura específicos donde se aumenta la producción de monoglicérido, dependiendo del ácido graso empleado; así para el cáprico (C₁₀) la temperatura crítica es de 20°C, para el laurico (C₁₂), mirístico (C₁₄), oleico (C_{18:1}), linoléico (C_{18:2}) de 30, 40, 0 y -10°C respectivamente y sus resultados reportan porcentajes de selectividad en monoglicérido de hasta 98% a las 32 horas de reacción^[87].

2.3.2 Catálisis heterogénea: Existen numerosos catalizadores heterogéneos que han sido aplicados a la reacción de esterificación de ácidos grasos, que incluyen resinas, zeolitas, óxidos soportados y demás, a continuación se describirán algunos de ellos.

a. Zeolitas: En particular; **MACHADO Y COLABORADORES** emplearon zeolitas comerciales tipo *Beta*, *Y* y *mordenita* para esterificación del glicerol con ácido laurico obteniendo los mejores resultados para la zeolita *beta* con 20% de conversión y 60% de selectividad hacia el monoglicérido^[88]; también se ha trabajado el material zeolítico *MCM-41* solo y con grupos sulfónicos obtenidos por funcionalización post-síntesis de éste con

mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS), metiltrimetoxisilano (MTMS) y propiltrimetoxisilano (PTMS) para obtener catalizadores mesoporosos que trabajan a temperaturas entre 100-150°C con un porcentaje de selectividad del 50%^[89] y se encuentran trabajos donde la MCM-41 ha sido grefada con grupos básicos tipo aminas obteniendo monoglicéridos hasta con un 85% de selectividad a las 21 horas de reacción pero partiendo de glicidol en lugar de glicerol, a 110°C como temperatura de trabajo y bajo atmósfera de argón^[90].

b. Resinas sulfónicas: Otros autores han centrado su atención en el uso de resinas sulfónicas para esterificación; obteniendo: Con una *Amberlyst-15*, 53% de selectividad para una relación ácido graso:glicerol de 1:1 y temperatura de reacción de 112°C^[75]. Con una *Amberlyst-31*, 60% de selectividad para una relación ácido graso:glicerol de 1:6 y temperatura de reacción 90°C pero a las 12 horas de reacción y bajo atmósfera de nitrógeno^[91]. Con las resinas *K1481* y *Amberlyst-16*, 49 y 45% de conversión respectivamente y cerca de 78% de selectividad a monooleato a las 24 horas de reacción, con una relación ácido graso:glicerol de 1:6 y 90°C como temperatura de reacción^[92]. Así mismo se han trabajado éstas resinas pero funcionalizadas con compuestos organosulfónicos para la obtención de metil-ésteres empleando 85-120°C y relación ácido graso:metanol de 1:20 pero a alta presión^[93].

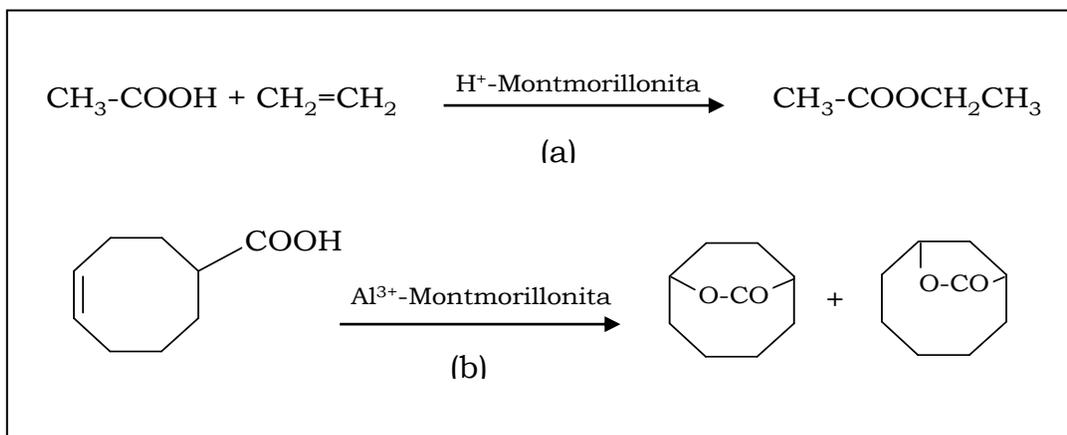
c. Catalizadores soportados: Se ha trabajado el soporte sobre óxidos metálicos generalmente de sílice y alúmina con metales como el Cu, Ni y Ti; teniendo los mejores resultados (50% de selectividad hacia el monooleato de glicerol) con el sistema Ni/Al₂O₃ 2% empleando una relación ácido oleico:glicerol 1:2 y temperatura de reacción 250°C; aunque se presentan problemas a la hora de recuperar el catalizador del medio de reacción^[94] y recientemente se publicó un estudio donde se soporta guanidina sobre un polímero de poliestireno-divinilbenzeno (PS-TBD) y se transesterifican el glicerol con metil ésteres de ácidos grasos para obtener monoglicéridos con un 62% de selectividad a 110°C^[95].

e. Arcillas soportadas o pilarizadas: Según **NAGENDRAPPA** ^[47] en su artículo titulado "Síntesis orgánica usando arcillas como catalizadores" se menciona que básicamente son tres, los métodos conocidos para síntesis de ésteres empleando éste tipo de sistemas como catalizadores.

2. MARCO TEORICO

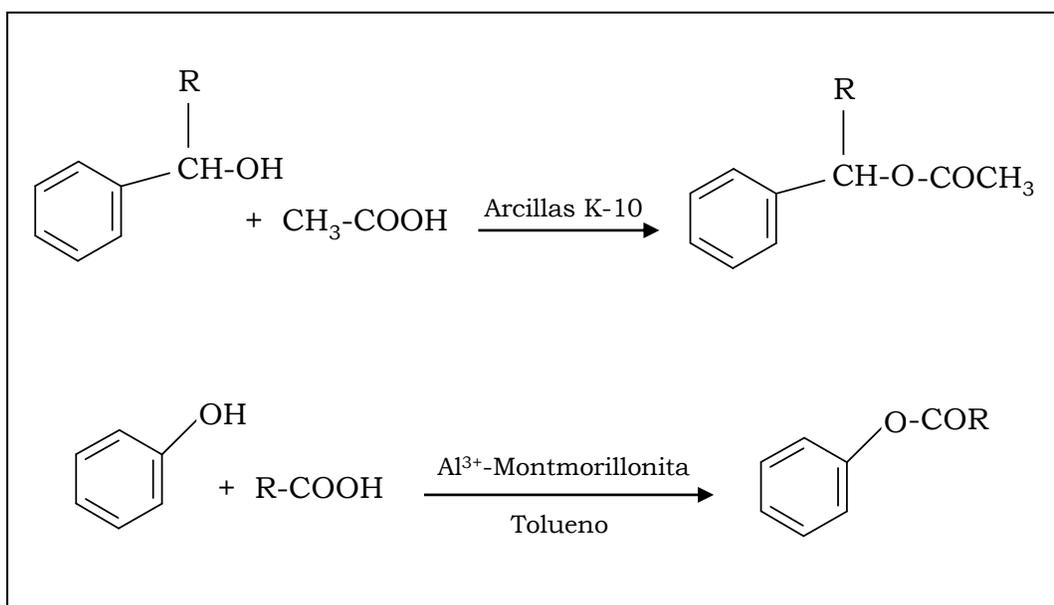
El primero consiste en la adición de un ácido carboxílico a un compuesto olefínico (Ecuación 7).

Ecuación 7. Reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y una olefina (a) en presencia de una montmorillonita acido-activada y (b) en presencia de una arcilla pilarizada con aluminio que incluye la isomerización del doble enlace.



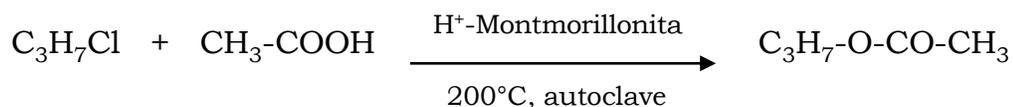
El segundo consiste en poner a refluxo una mezcla de alcoholes o fenoles con ácidos carboxílicos en presencia de arcillas (Ecuación 8).

Ecuación 8. Esterificación de alcoholes o fenoles con ácidos carboxílicos



El tercero comprende la sustitución de un haluro de alquilo por un ácido carboxílico en presencia de una montmorillonita acido activada.

Ecuación 9. Reacción de esterificación entre: cloruro de propilo y ácido acético



Por otro lado, **KANTAM** y **COLABORADORES** reportan una Fe³⁺-montmorillonita para esterificación de ácido esteárico con metanol donde obtienen metil estearato al 98% en un tiempo de reacción de 5 horas, además de que el catalizador puede ser recuperado varias veces sin pérdida apreciable de su actividad^[96] y según **ABRO**^[92] para la reacción de esterificación de ácido oleico con glicerol específicamente, se ensayó una arcilla tipo montmorillonita pilarizada con titanio y el porcentaje de conversión fue de 25%, teniendo selectividades de 44%, 47% y 9% para el mono, di y trioleato de glicerol respectivamente, a 90°C y con una relación molar glicerol: ácido oleico de 6:1.

- [1] **LOMELI**, Guadalupe y **TAMAYO**, Ramón. Minerales [on line]. México: Universidad Autónoma de México [cited 3 Febrero, 2003]. Disponible en internet en: <http://www.sagan-gea.org/hojaredsuelo/paginas/Csuelo.html>.
- [2] **HUERTA**, Miguel. Geoquímica de sedimentos, capítulo 2: Arcillas. [On line]. Universidad Autónoma de California. Instituto de investigaciones Oceanológicas. División de Geoquímica Ambiental. [cited 10 Octubre, 2002]. Disponible en internet en: <http://www.ens.uabc.mx/curso%20internet%20miguel%20angel/2.arcillas/arcillas.htm>.
- [3] **GARCIA**, Emilia. Estructura de los filosilicatos [on line]. [cited 30 julio, 2002] disponible en internet en: <http://www.ucm.es/info/crismine/Marisa/Estructura.htm>.
- [4] **AVGUSTINIK**, A. Cerámica, España: Reverte, S.A., 1983, p.3-5.
- [5] **GARCIA**, Emilia y **SUAREZ**, Mercedes. Las arcillas: propiedades y usos [On line]. España: Universidad Complutense y de Salamanca. [cited 18 Septiembre, 2001]. Disponible en internet en: <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/arcillas.htm>.
- [6] Caracterización de los productos de alteración; arenas y arcillas en suelos de Colombia. Capítulo 5, p.157. s.p.i.
- [7] **MOLL**, William. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Geológicoal Origin. En: Clays and clay minerals. Vol.49, No.5 (2001); p.374-380.
- [8] Bentonita [On line]. México: Arcillas Procesadas S.A. de C.V., [cited 21 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: <http://www.arcillas.com.mx/descripcion.htm>.
- [9] Bentonite [On line]. Volclay Korea (2001),. [cited 21 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: <http://www.volclay.co.kr/c-bentonite.htm>.
- [10] **KEEGAN**, Nina. Bentonite production: Unlucky for some. En: Industrial minerals. No.371 (Agosto.1998); p.21-31.
- [11] **ALCANTARA**, F. y **CABAS**, H. Oferta minera de la República Argentina: Minerales no metalíferos de uso industrial-bentonita [On line]. Argentina: Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), [cited 22

Marzo, 2004]. Disponible en internet en: http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/Index.htm.

[12] Producción minera nacional (1980-1998) [On line].Bogota: Ministerio de Minas y Energía, Departamento Nacional de Planeación, Unidad de Infraestructura y Energía, MME-DMG, IFI Concesión Salinas, Empresas Explotadoras del sector, Ecocarbón, mineralco S.A, UPME entidad encargada de la actualización [cited 26 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: http://www.dnp.gov.co/ArchivosWeb/Direccion_Infraestructura_Energia/Minas_Energia/Indicadores/Indicadores_mineria.pdf.

[13] **MURRAY**, H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. En: Clay minerals. Vol.34, No.1 (marzo.1999); p.39.

[14] Historia y aplicaciones de la bentonita [On line]. Colombia: Bentocol, 2002 [cited 5 Enero, 2003]. Disponible en internet en: <http://www.bentocol.com>.

[15] **CASTAING**, Julien. Uso de las arcillas en alimentación animal, XIV curso de especialización: Avances en nutrición y alimentación animal [on line]. Francia: Asociación general de productores de maíz. [cited 2 septiembre, 2004] Disponible en internet en: <http://www.etsia.upm.es/fedna/capitulos/98CAPVIII.pdf>.

[16] **LOPEZ**, Carlos. Pildorización de semillas. [on line]. Málaga: Estación experimental la Mayora. [cited 2 septiembre, 2004] Disponible en internet en: <http://www.ciencias.uma.es/publicaciones/encuentros/ENCUENTROS53/pildorizacion.html>.

[17] **VISERAS**, Cesar et al. Estudios de filosilicatos naturales para su uso en farmacia. I. Caracterización mineralógica y textural. En: Tecnología y farmacia, VI congreso SEFIG y 3ras jornadas TF. [on line]. España: Universidad de Granada [cited 2 septiembre, 2004]. Disponible en internet en: http://www.sefig.com/doc/Congreso%20Granada/TF/038_TF.pdf. p. 145-47.

[18] **SILVA**, Fernando et al. Natural clays as efficient catalysts for obtaining chiral β -enamino esters. En: Catalysis communications, No.5 (Enero.2004); p.151-55.

- [19] **VASVAZOVA**, Palmira et al. Traitement thermique des acides gras du type linoléique avec de la bentonite. En:OCL. Vol.5, No.3 (mai/juin.1998); p.233-236
- [20] **SILVA**, Fernando et al. Natural clays as efficient catalyst for transesterification of β -keto esters with carbohydrate derivatives. En: Tetrahedron letters, No.43 (2002); p.1165-68
- [21] **ECHAVARRIA**, Adriana et al. Uso de bentonitas en aguas residuales de Curtiembres para la remoción de Cr (III). En: Revista Colombiana de Química. Vol.27, No.1 (1998). Disponible en internet en: www.icfes.gov.co/revistas/recolqui/982701/te.html.
- [22] **KOSTER**, R.M et al. Active sites in the clay catalysed dimerisation of oleic acid. En: Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, No.134 (1998); p.159-169.
- [23] **DA SILVA**, Humberto et al. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. En: Journal of colloid and interface science, No.260 (2003); p.302-304.
- [24] **VENARUZZO**, J.L. et al. Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases. En: Microporous and mesoporous materials, No.56 (2002); p.73-80.
- [25] **DE SOUZA**, Pérsio y **VALENZUELA**, Francisco. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. En: Quimi. Nova. Vol.24, No.3 (2001); p.345-353.
- [26] **GARCIA**, Marisa. Bentonitas. [on line] España: Universidad Complutense de Madrid. [cited 20 julio, 2004]. disponible en internet en: <http://www.ucm.es/info/crismine/Pagina%20web/BENTONIT.htm>.
- [27] **ARELLANO**, Sofia ; **GALLARDO**, Tzayhri y **OSORIO**, Guillermo. Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio. En: Revista de la sociedad química de México. Vol.44, No.3 (2000); p.204-208.
- [28] **BISSESSUR**, Rabin ; **HEISING**, Joy y **KANATZIDIS**, Mercouri. Toward Pillared Layered Metal Sulfides. Intercalation of the Chalcogenide Clusters Co₆Q₈(PR₃)₆ (Q = S, Se, and Te and R =Alkyl) into MoS₂. En: Chemistry of materials. Vol.8 (1996); p.318-320.

- [29] [on line]. Unoura's home page. [cited 10 enero.2004]. Disponible en internet en: <http://www-kschem0.kj.yamagatau.ac.jp/~unoura/html/research.htm>.
- [30] **SALERNO**, Patricia y **MENDIOROZ**, Sagrario. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersion. En: Applied Clay Science. Vol.799 (2002); p.1-9.
- [31] **FETTER**, G et al. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. En: Applied Clay Science. Vol.162 (1997); p.41-45.
- [32] **KHALAF.H**; **BOURAS.O** y **PERRICHON.V**. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared algerian bentonite. En: Microporous materials. Vol.8 (1997); p.141-150.
- [33] **SCOOT, C**. Preparación de catalizadores ultradispersos utilizando ultrasonido. En: Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores, Ponencia del XVIII Simposio Iberoamericano de catálisis, (2: 2002 : Isla Margarita), Venezuela: Isla Margarita, 2002.
- [34] **AOUAD, A.**; **MANDALIA, T.** y **BERGAYA, F.** A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. En: Applied clay science [article in press] (2004); 8p.
- [35] **CHENG**, Soofin. From layer compounds to catalytic materials. En: Catalysis today, No.49 (1999); p.303-312.
- [36] **MEIER, L.P.** **NUEESCH, R.** y **MADSEN, F.T.** Organic pillared clays. En: Journal of colloid and interface science, No.238 (2001); p.24-32.
- [37] **BERGAYA, Faiza** y **LAGALY, Gerhard**. Surface modification of clay minerals. En: Applied clay science, No.19 (2001); p.1-3.
- [38] **KLOPROGGE, J.T.** Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. En: Journal of porous materials, No.5 (1998); p.5-41.
- [39] **BERGAYA, Faiza**. Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al₁₃-xFex] pillars. En: Clay mineral, No.28 (1993); p.109-122.
- [40] **MOLINA, Rafael**; **MORENO, Sonia** y **DAZA, Carlos Enrique**. Bentonita colombiana modificada con Al-Cu para la oxidación de fenol en medio

acuoso diluido. [on line]. En: Scientia et Technica año X, No.25 (Agosto.2004), p.265-270. ISSN 0122-1701 [cited 1 Oct., 2004]. Disponible en internet en: <http://www.utp.edu.co/php/revistas/ScientiaEtTechnica/docsFTP/143139265-270.pdf>.

[41] **BARRAULT**, Jöel et al. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. En: Applied catalysis B, No.15 (1998); p.269-274.

[42] **MOLINA**, Rafael et al. Hydroisomerization-Hydrocracking of Decane over Al- and Ga-Pillared Clays. En: Journal Catalysis, No. 148 (Julio. 1994);p.304-314.

[43] **MORENO**, Sonia et al. Al-pillared clays from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. En: Applied catalysis A: General, No.165 (1997); p.103-114.

[44] **CAMPOS**, Ana Maria. Modificación y caracterización de esmectitas colombianas de alta y baja carga interlamina y su evaluación catalítica en la hidroconversión de heptano. Bogotá, 2002, 102 p. Trabajo de grado (Químico). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

45 **BOUCHENAFSA-SAIB**, N.; **ISSAADI**, R. y **GRANGE**, P. Hydroconversion of *n*-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/Sulfated zirconia and Pd/ γ -alumina. En: Applied catalysis A: General. Vol.259 (2004); p.9-15.

[46] **SUN KOU**, Maria del Rosario. Modificación de arcillas naturales para su posterior uso como adsorbentes. En: Revista de química. Vol.13, No.1 (1999); p.7-21.

[47] **NAGENDRAPPA**, Gopalpur. Organic synthesis using clay catalysts. [on line]. En: Resonance (Enero.2002); p.64-77, [cited 20 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: <http://www.ias.ac.in/resonance/Jan2002/pdf/Jan2002p64-77.pdf>.

[48] **DE STEFANIS**, Adriana; **PEREZ**, Giorgio y **TOMLINSON**, Anthony. PLS Vs zeolites as sorbents and catalysts, part 7. the role of oxide pillars and aluminosilicate sheets in alcohol dehydration on PILC's. En: React.kinet.Catal.Lett.Vol.79, No.2 (2003); p.227-232.

[49] **CHO**, Youg-Gou y **KO**, An-Nan. Kinetics of 2-propanol dehydration over montmorillonite clays and pillared montmorillonites. En: Journal of the chinese chemical society. Vol.47, No.6 (diciembre: 2000); p.1205-10.

[50] **YANG**, Ralph et al. pillared clays as superior catalysts for selective catalytic reduction of NO [On line]. Departamento de ingeniería química: Universidad de Michigan [cited 5 Marzo,2002]. Disponible en internet en: www.netl.doe.gov/publications/proceedings/98/98ucr/YANG.PDF.

[51] **YANG** R.T.; **THARAPPIWATTANANON**. N. y **LONG**, R.Q. Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen. En: Applied catalysis B: Environmental, No.19 (1998); p.289-304.

[52] **LOULOUDI**, A. et al. Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared saponite catalysts. En: Applied Catalysis A: General, No.242 (2003); p.41-49.

[53] **MORFIS**.S.; **PHILIPPOPOULOS**, C. y **PAPAYANNAKOS**, N. Application of Al-pillared clay minerals as catalytic carriers for the reaction of NO with CO. En: Applied Clay Science. No 13 [1998]; p.203–212.

[54] **SALERNO**, P.; **MENDIOROZ**, S. y **LOPEZ AGUDO**, A. Al-pillared montmorillonite based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation. En: Applied Catalysis A: General, No.259 (2004). p.17-28.

[55] **COLIN**,J.A et al. Pillar effects in MoS₂ catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction: a preliminary study. En: Applied surface (2004-article in press)

[56] **LAMBERT**, Jean-François y **VICENTE**, Miguel Angel. Preparation of platinum catalysts based on pillard clays. [On line]. Laboratoire de reactivité de surface: Université Pierre et Marié Curie [cited 3 Abril, 2004]. Disponible en internet en: www.mariecurie.org/annals/volume2/vicente.doc.

[57] **AUGUSTINE**, Robert. Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. New York: Marcel dekker, 1996; p.206-208. ISBN 0-8247-9021-9.

[58] **VICENTE**, M.A. et al. Preparation and characterization of Mn and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. En: Applied Catalysis A: General, No.267 (2004); p.47-58.

- [59] **BELVER**, C.; **BANARES-MUNOZ**, M.A. y **VICENTE**, M.A. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts, I. Preparation and characterization. En: Applied catalysis B: Environmental, No.50 (2004); p.101-112.
- [60] **VARMA**, Raiender y **NAICKER**, Kannan. Surfactant pillared clays in phase transfer catalysis: A new rout to alkyl azides. En: Tetrahedrom letters, No.39 (1998); p. 2915-2913. Disponible en internet en: www.rhodium.ws/chemistry/mw.alkyl.azides.html.
- [61] **KARLESKIND**, Alain et al. Manuel des corps gras. Paris: Lavoisier TEC y DOC, 1992, Tomo I, 787 p. ISBN 2-85206-662-9.
- [62] **WOLFE**, Drew. Química General, Orgánica y Biológica. 2ed. USA: McGraw-Hill, 1996. p.440-450. ISBN 970-10-0907-X.
- [63] **KIRK**, Raymond et al. Enciclopedia de tecnología química. México: UTEHA, 1961. (V.1); p.336-37.
- [64] **BAILEY**, Alton. Aceites y Grasas Industriales. 2a edición. Barcelona: Reverte, 1951, p.12.
- [65] **KIRK**, Raymond et al. Enciclopedia de tecnología química. México: UTEHA, 1961. (V.8); p.830-843.
- [66] **GUNSTONE**, Frank y **HEMING**, Michael. Glycerol-an important product of the oleochemical industry. En: Lipid technology, Vol.16, No.8 (2004); p.177-179.
- [67] **VANHOVE**, Céline. Reactions de transesterification selective du glycérol par des esters méthyliques en presence d'oxydes basiques, Poitiers, 1999, 167p. Thèse (Docteur chimie appliquée). Ecole superieure d'ingénieurs de Poitiers. Ecole doctorale des sciences pour L'ingenieur.Chimie.
- [68] Production of Glycerol. [boletín informativo en linea]. s.l. [cited 3 Noviembre. 2003]. Disponible en internet via anonimo: www.chemical-engineering-design.com/design%20thesis/Glycerol/Glycerol.htm.
- [69] **JUNGERMANN**, E y **NORMAN**, O. Glycerine: A Key Cosmetic Ingredient. En: Cosmetic Science and Technology Series, Vol 11, No.113 p.15-19.

[70] **MORRIS**, Humberto; **QUINTANA**, Maria y **HERNANDEZ**, Lisethy. Obtención de glicerol a partir de la microalga *Dunaliella salina*. En: Revista Cubana de Farmacia. Vol.34, No.2 (2000); p.134-7. [cited 17 Noviembre. 2003]. disponible en internet en: www.infomed.sld.cu/revistas/far/Vol34_2_00/far09200.pdf.

[71] **LAGUNA**, Norma y **GOMEZ**, Monica. CARBOQUIMICA: Fabricantes de recubrimientos. [on line]. [cited 18 Noviembre. 2003], Disponible en internet en: www.carboquímica.com.co/esp/recubre.html#ver.

[72] The University of Southern Mississippi, Department of Polymer science. [on line]. (Agosto.2003).[cited 18 Noviembre. 2003]. Disponible en internet en: www.psrc.usm.edu/spanish/urethane.htm.

[73] **SOLES**,P. Texel: la base de la moda. [on line]. [cited 18 Nov.,2003]. Disponible en internet en: www.texel.com.ve/.

[74] Bayer en la argentina: Ambitos de actividad. [on line]. [cited 18 Nov.,2003]. Disponible en internet en: www.bayer.com.ar/argentina/ambitos_de_actividad/poliuretanos.htm.

[75] **BOSSAERT**, Wim et al. Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides. En: Journal of Catalysis. Vol 182 (1999); p.156-164

[76] **JUNGERMAN**, E. Chemical reactions of glycerine. En: Cosmetics science and technology series, No.11 (1991); p.97-112.

[77] **MARKLEY**, Klare. Fatty acids: their chemistry, properties, production and uses, part 2, New York: Interscience publisher, 1961 p.809.

[78] **MOULOUNGUI**, Zéphirin et al. Pure α -monoglycerides for industrial applications. En: Agro-Food-Industry Hi-tech (July/August.1998); p.10-11.

[79] Monoglicéridos, [cited 16 enero,2003]. Available from internet: www.geocities.com/grupoindustrialaisa/aisa1700.html.

[80] **RYBINSKI**, W.; **GUCKENBIEHL**, B. y **TESMANN**, H. Influence of co-surfactants on microemulsions with alkyl polyglycosides. En: Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, No.142 (1998); p.333-342.

- [81] **DRUMMOND**, Calum y **FONG**, Celesta. Surfactant self-assembly objects as novel drug delivery vehicles. En: Current opinion in colloid & interface science, No.4 (2000); p.449-456.
- [82] **SIEKMANN**, Britta et al. Preparation and structural investigations of colloidal dispersions prepared from cubic monoglyceride-water phases. En: International journal of pharmaceutics, No.244 (2002); p.33-43.
- [83] **ENGSTRÖM**, Sven; **PETERSSON**, Tomas y **NYQUIST**, Hakan. Cubic phases for studies of drug partition into lipid bilayers. En: European journal of pharmaceutical sciences, No.8 (1999); p.243-254.
- [84] **LACAZE**, Corinne y **MOULOINGUI**, Zéphirin. Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol. En: Applied Catalysis A: General. Vol.204 (2000); p.223-227.
- [85] **DIETRICH, G.** et. al, Obtención de monoglicéridos por esterificación enzimática, En: II Congreso de Ingeniería de Procesos de MERCOSUL (1999 : Bahía blanca) Ponencia del II Congreso de Ingeniería de Procesos de MERCOSUL, Argentina: ENPROMER'99, 1999, 1-5p.
- [86] **YESILOGLU**, Yesim y **KILIC**, Ismail. Lipase-catalyzed esterification of glycerol and oleic acid. En: JAOCS. Vol.81, No.3 (2004); p.281-284.
- [87] **PINSIRODOM**, Praphan et al. Critical temperature for production of MAG by esterification of differenet FA with glycerol using *Penicillium camembertii* lipase. En: JAOCS. Vol.81, No.6 (2004); p.543-547.
- [88] **MACHADO** M de S. et al. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. En: Applied Catalysis A: General. No.203(2000); p.321-328.
- [89] **MOHINO**, Federico et al. Síntesis selectiva de monoésteres de glicerina y ácidos grasos empleando catalizadores mesoporosos ácidos. [on line]. Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Madrid [cited 20 Noviembre. 2002]. Disponible en internet en: www.icp.csic.es/gtm/SECAT1_ESTER.PDF.
- [90] **XUANHAO**, Lin; **CHUAH**, Gaik Khuan y **JAENICKE**, Stepan. Base-funtionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides. En: Journal of molecular catalysis A: Chemical. Vol.150 (1999); p.287-294.

- [91] **POUILLOUX**, Yannick et al. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins preparation of monoglycerides. En: Journal of molecular catalysis A: Chemical, Vol.149 (1999); p.243-254.
- [92] **ABRO**, Sylvie. Reactions d'esterification et de transesterification selectives du glycerol en presence de catalyseurs solides, Poitiers, 1996, 142p. These (Docteur chimie appliquée). Ecole superieure d'ingénieurs de Poitiers. Ecole doctorale des sciences pour L'ingenieur.Chimie.
- [93] **MBARAKA**, Isa et al. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. En: Journal of catalysis. Vol.219 (2003); p.329-336.
- [94] **QUINONES**, Emilse y **LEDEZMA**, Maria. Reacciones de esterificación del glicerol con ácido oléico en presencia de catalizadores soportados tipo Cu o Ni en óxidos de manganeso, lantano, cinc, silicio y aluminio. Popayan, 2001, 78p. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales Exactas y de la Educación. Departamento de Química.
- [95] **JEROME**, François et al. "One pot" and selective synthesis of monoglycerides over homogeneous and heterogeneous guanidine catalysts. En:Green chemistry. Vol.6, No.2 (2004); p. 72-74.
- [96] **KANTAM**, Lakshmi; **BHASKAR**,V y **CHOUDARY**, B.M. Direct Condensation of Carboxylic Acids with Alcohols: The atom economic protocol catalysed by Fe³⁺-Montmorillonite. En: Catalysis letter. Vol.78, No.1-4, (marzo. 2002); p.185-188.

3. PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental consta de dos secciones. La primera comprende la aplicación de una arcilla tipo bentonita (conocida comercialmente como Arcicol) que fué pilarizada con aluminio y usada como catalizador en la reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico empleando una relación glicerol:ácido de 2:1. Posteriormente tres iones metálicos fueron soportados sobre ésta; Ni, Sn y Fe siguiendo la metodología usual para la obtención de catalizadores másicos por el método de impregnación que es aplicada en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca y con cada uno de ellos se efectuó la reacción **(SECCION A)**.

La segunda parte consiste en la aplicación de una muestra de arcilla expansible sobre la cual se soportaron los mismos 3 iones metálicos, pero con una metodología diferente a la de la sección A, que se desarrolla a partir de soluciones diluidas y con cada muestra se efectuó la reacción de esterificación cambiando la relación glicerol:ácido oleico de 2:1 a 1:1 **(SECCION B)**.

3.1 SECCION A: ARCILLA PILARIZADA Y SOPORTE DE IONES METALICOS SOBRE ESTA.

3.1.1 Arcilla pilarizada. La muestra de arcilla empleada como material parental, corresponde a una bentonita colombiana "Arcicol". Fué donada por la empresa "*Bentonitas Colombianas LTDA - BENTOCOL*" con reservas en el Municipio de Tuluá (Valle del Cauca) y su composición química puede verse en la tabla 5.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 5. Composición química de Arciccol [97].

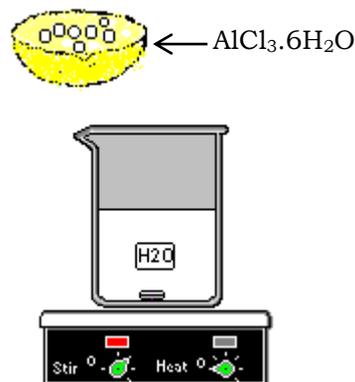
COMPUESTO	Cantidad (%)*
SiO ₂	50.52
Fe ₂ O ₃	7.27
Al ₂ O ₃	17.25
CaO	1.21
MgO	2.27
Na ₂ O	2.48
K ₂ O	0.70
Mn	0.060

*%: Porcentaje en peso, gramos del elemento por 100g de muestra
Determinación por absorción atómica de llama

El procedimiento experimental de pilarización, corresponde a la metodología clásica que se lleva a cabo a partir de soluciones diluidas; para lo cual se recibió una capacitación en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia, bajo la tutoría del Doctor Rafael Molina.

↳ **Preparación del precursor para pilarización**

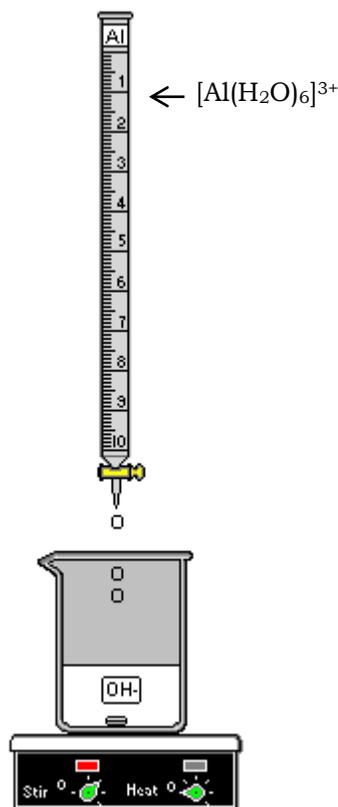
- Se prepara una solución 0.2M de AlCl₃·6H₂O (99%, Carlo Erba), adicionando lentamente el sólido al agua que debe permanecer con agitación magnética constante y vigorosa.



Este primer paso, es la obtención de una solución metálica y corresponde a una **solvatación** de los iones por parte de las moléculas de agua para generar la especie [Al(H₂O)₆]⁺³.

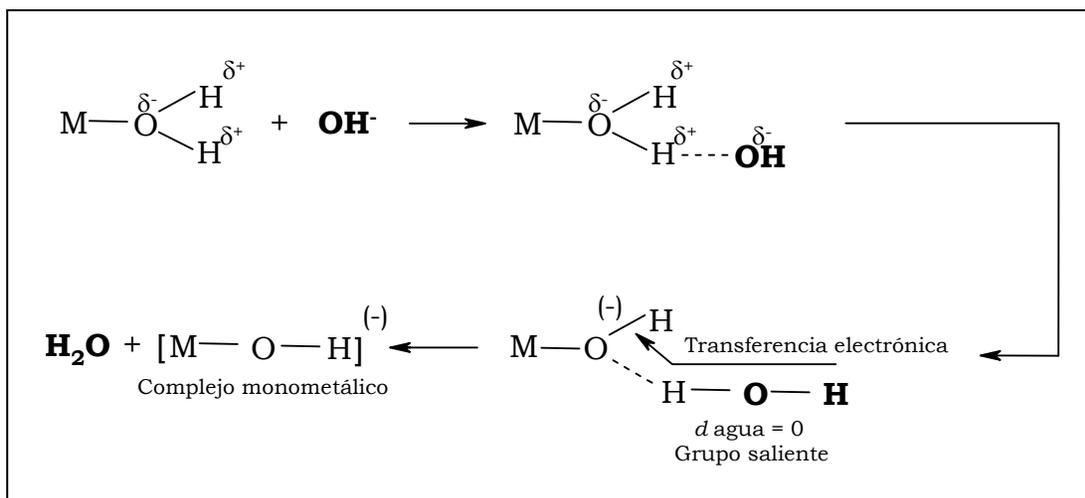
3. PARTE EXPERIMENTAL

- b. La solución metálica preparada, es adicionada gota a gota sobre una solución de NaOH 0.2M (98.7%, Mallinckrodt) hasta obtener una relación OH/Al de 2.2 y permanece con agitación hasta el día siguiente. Se deja en reposo y posteriormente, antes de ser utilizada, se somete a un proceso de envejecimiento que consiste en calentarla a 60°C durante 2h.



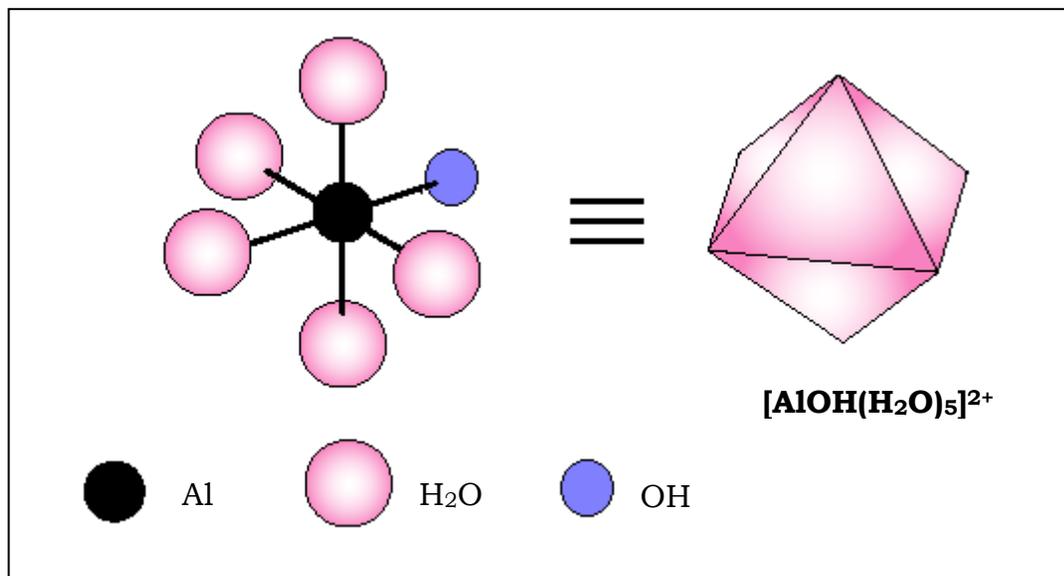
En éste paso del proceso, la evolución química del precursor consiste en una **hidrólisis**, donde el catión metálico solvatado sufre una desprotonación por acción de la base presente y comienza la formación de los ligandos hidroxilo como se indica en el mecanismo representado por la Ecuación 10, para generar el complejo monometálico de aluminio de geometría octaédrica que se ilustra en el Gráfico 10.

Ecuación 10. Mecanismo de formación del complejo monometálico.



3. PARTE EXPERIMENTAL

Gráfico 10. Esquema estructural del complejo monometálico de aluminio

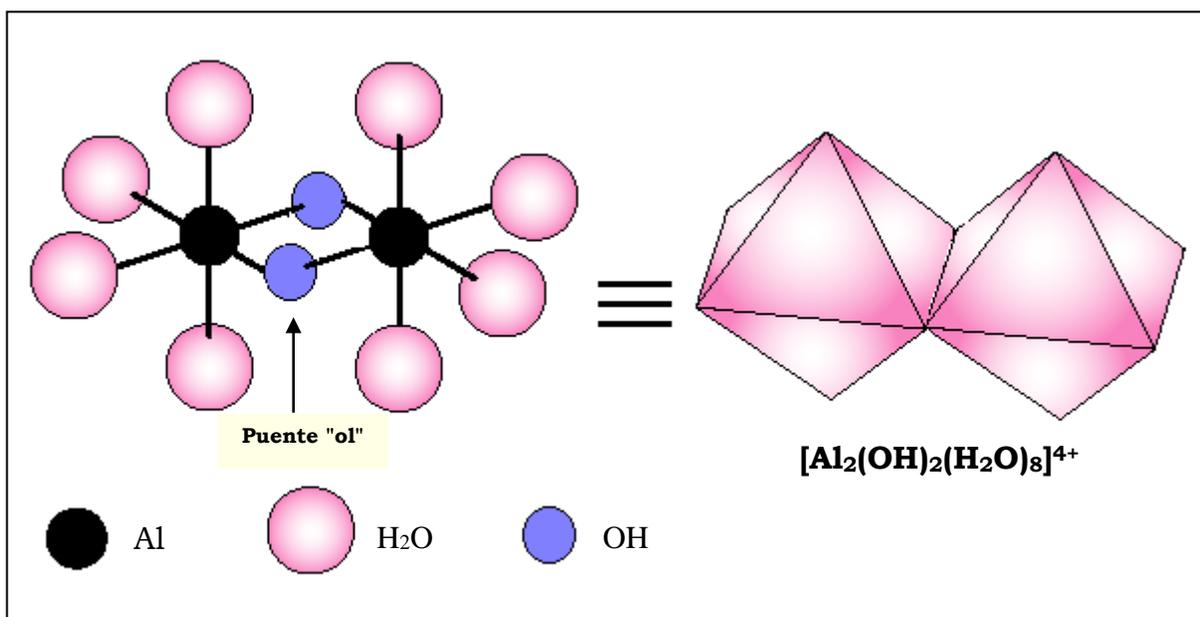


El nuevo complejo monometálico formado $[AlOH(H_2O)_5]^{2+}$, puede interactuar con otro en una reacción de **polimerización** para formar un dímero que contenga dos átomos metálicos unidos por un doble puente "ol" vía **condensación por olación**; como lo ilustran la Ecuación 11 y el Gráfico 11.

Ecuación 11. Formación del dímero de aluminio



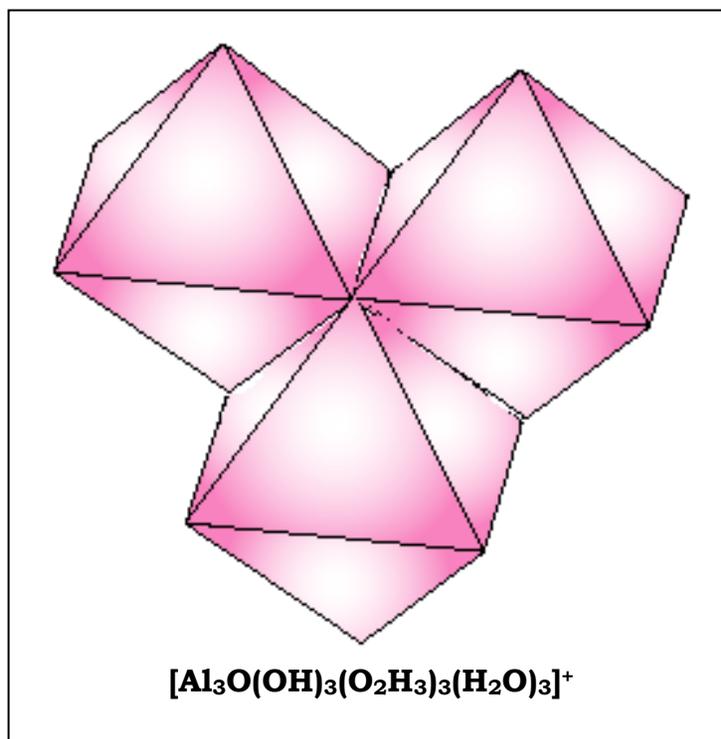
Gráfico 11. Esquema estructural del dímero de aluminio



3. PARTE EXPERIMENTAL

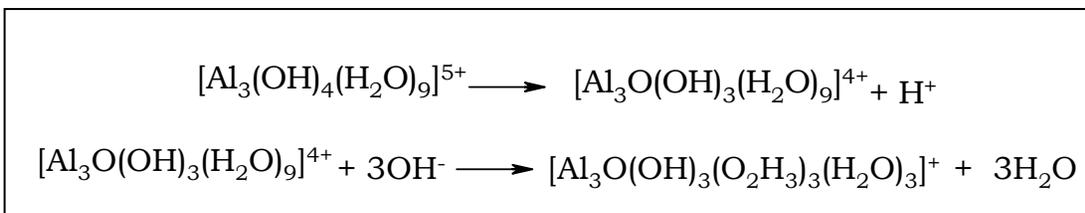
Al dímero formado, se adiciona otra molécula de monómero, generando el trímero $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ que se ilustra en el Gráfico 12.

Gráfico 12. Esquema estructural del trímero



Dicho trímero pierde un protón y en medio básico libera tres moléculas de agua como lo indica la ecuación 12.

Ecuación 12. Cambios en el trímero de aluminio.



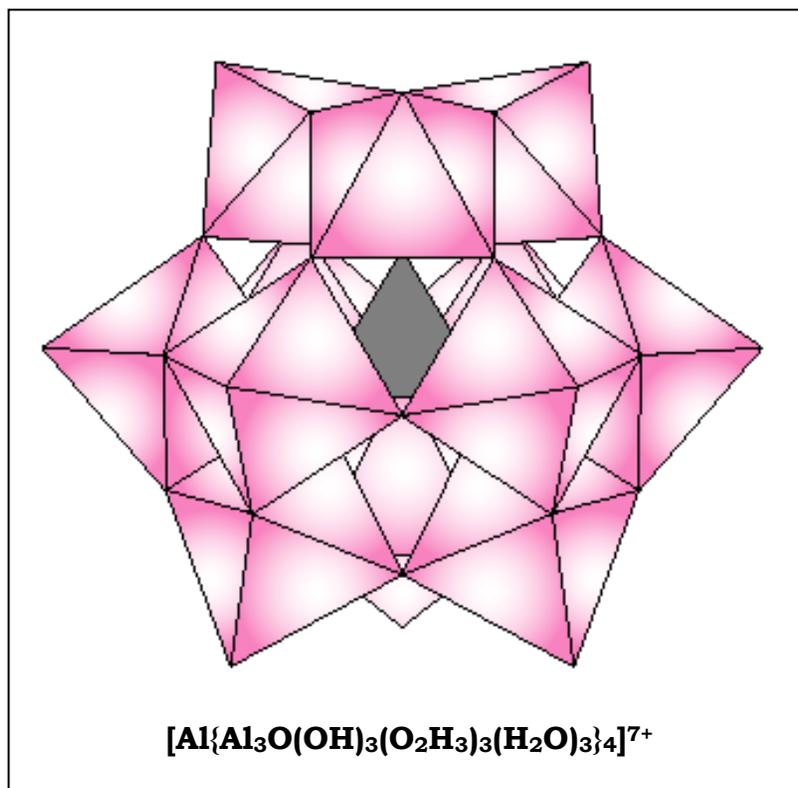
3. PARTE EXPERIMENTAL

Esta reacción es necesaria para que la siguiente policondensación ocurra. En éste último paso se forma el "**ion-keggin**" que es el catión complejo con 13 átomos de aluminio; en el que un aluminio ocupa una posición tetraédrica central mientras que los 12 restantes ocupan sitios octaédricos^[98] y que fue mencionado anteriormente. A continuación, puede verse la reacción de formación del ion (Ecuación 13) al igual que su geometría desde otro plano.

Ecuación 13. Reacción final del proceso de polimerización para la formación del ion keggin

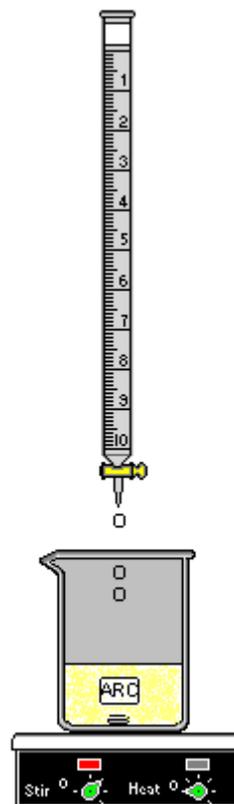


Gráfico 13. Esquema estructural del ion Keggin^[99].



↳ *Proceso de intercambio.*

- c. La solución envejecida es adicionada gota a gota sobre una suspensión al 2% de arcilla en agua que ha sufrido previamente un proceso de hinchamiento (agitación vigorosa 12h antes de la adición); para proveer 20meq Al/g arcilla. Al final de la adición se lleva el sistema a 80°C por dos horas y permanece con agitación magnética durante 12 horas más.



Esta etapa corresponde al proceso de intercambio de iones, donde los cationes interlaminares presentes en la arcilla son desplazados por el ion keggin presente en la solución pilarizante que está siendo adicionada, como lo ilustra el gráfico 14.

- d. El producto es lavado por centrifugación hasta disminuir la conductividad del residuo a un valor cercano al del agua con que se efectúan los lavados (Conductímetro: Hanna Instruments Modelo HI 8033). Luego es secado en una estufa por espacio de 12-16 horas a 60°C.

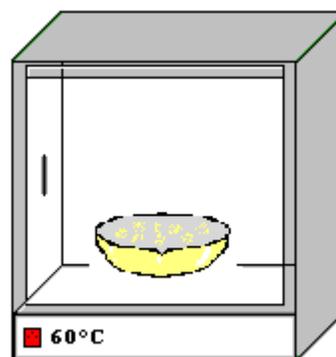
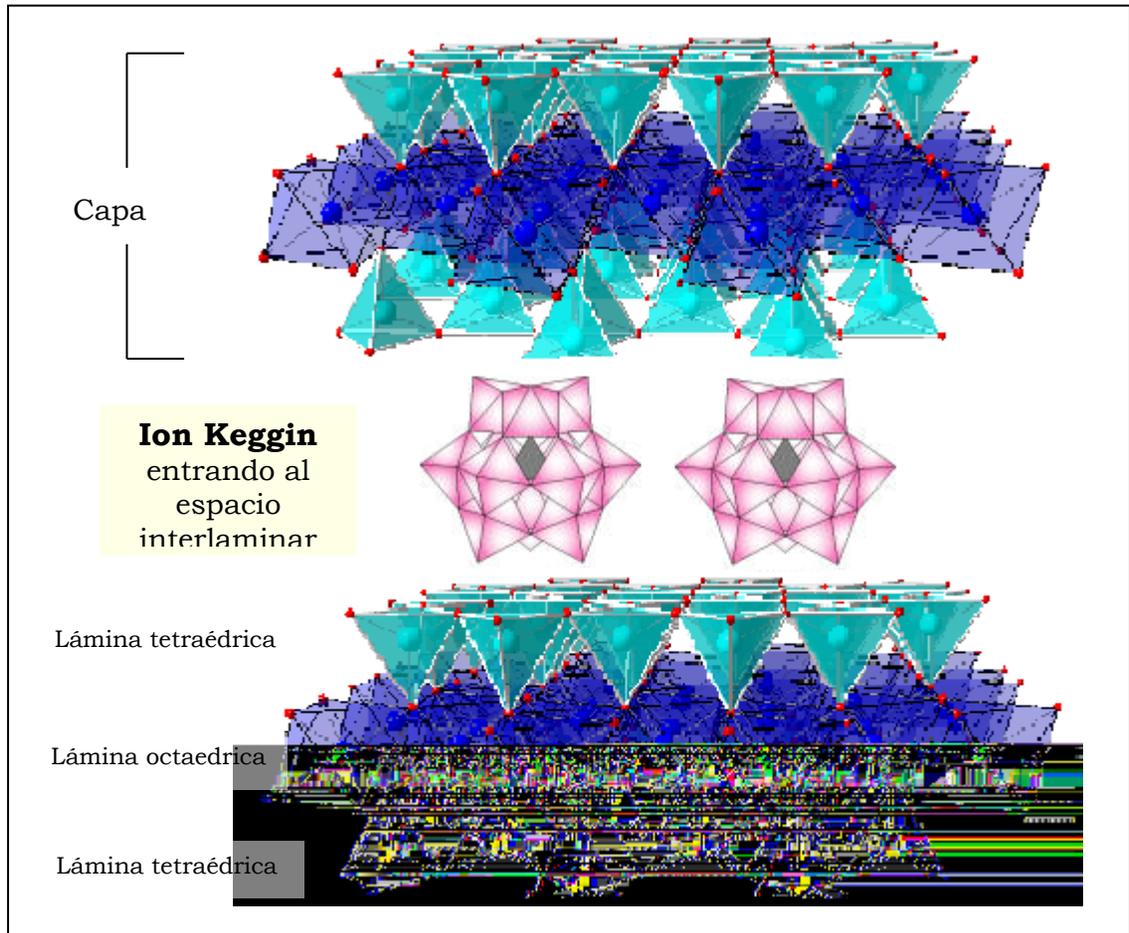
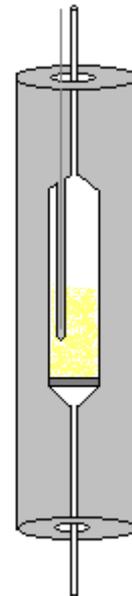


Gráfico 14. Esquema del proceso de intercambio



e. Finalmente el sólido es macerado y se hace pasar por un tamiz malla 200 μ m para ser calcinado en un horno circular (Scala) con flujo constante de aire, utilizando la siguiente rampa de temperatura:

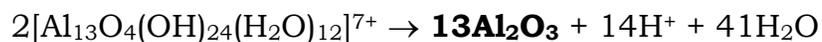
25°C \rightarrow 110°C (30min) \rightarrow 400°C (2h)
Rata: 4°C/min



3. PARTE EXPERIMENTAL

Con la calcinación los oligómeros de aluminio primero se deshidratan, luego se deshidroxilan y las especies pilarizadas son ahora partículas neutras de Al_2O_3 . El equilibrio en el balance eléctrico es mantenido por protones que surgen de la reacción de conversión del aluminio como lo indica la ecuación 14.

Ecuación 14. Reacción de conversión del precursor de aluminio

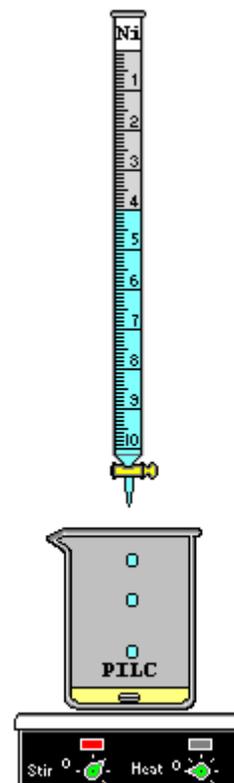


3.1.2 Catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada. La arcilla pilarizada y calcinada (**Al^{3+} -Arcicol**) es empleada como soporte y en su superficie se adsorben especies metálicas; en éste caso de Fe, Ni y Sn.

Las sales empleadas como precursor de los iones metálicos fueron:

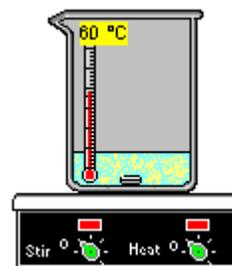
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics)
- $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Carlo Erba)
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.2%, Mallinckrodt)

- a. Una cantidad de arcilla pilarizada y calcinada (Al^{3+} -Arcicol) es humedecida con agua y permanece en agitación mientras que se adiciona lentamente y gota a gota una solución 0.1M de la sal que contiene el catión a soportar hasta obtener 2% del metal en peso.



3. PARTE EXPERIMENTAL

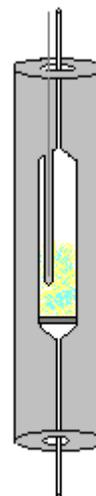
- b. Una vez finalizada la adición, el solvente es evaporado a 60°C hasta la obtención de una pasta. El conjunto es entonces llevado a la estufa donde permanece 12h a 110°C.



- c. El sólido obtenido es calcinado en un horno circular (Scala) bajo flujo constante de aire seco (10L/h) usando la siguiente rampa de temperatura:

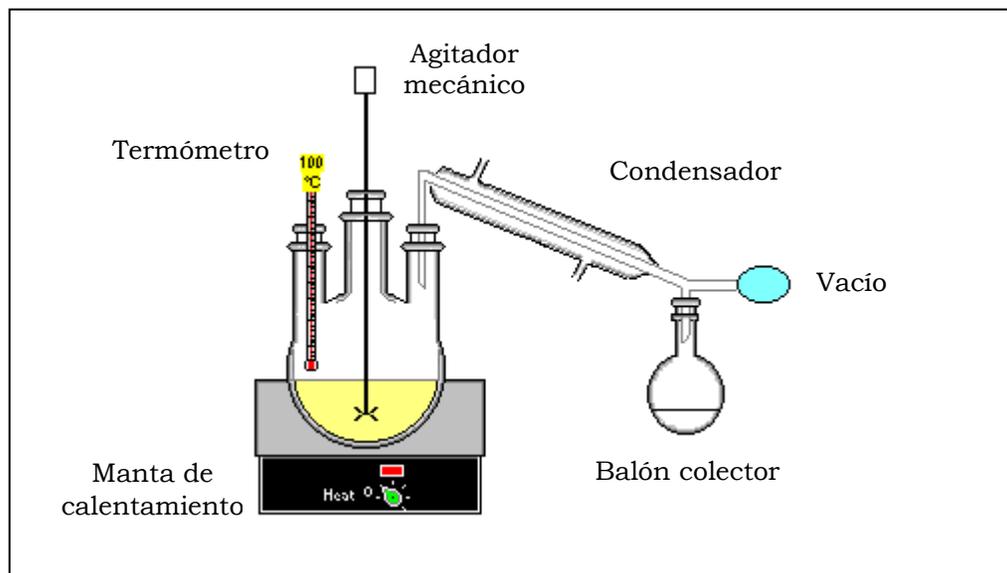
25°C → 110°C (30min) → 450°C (2h)

Rata: 4°C/min



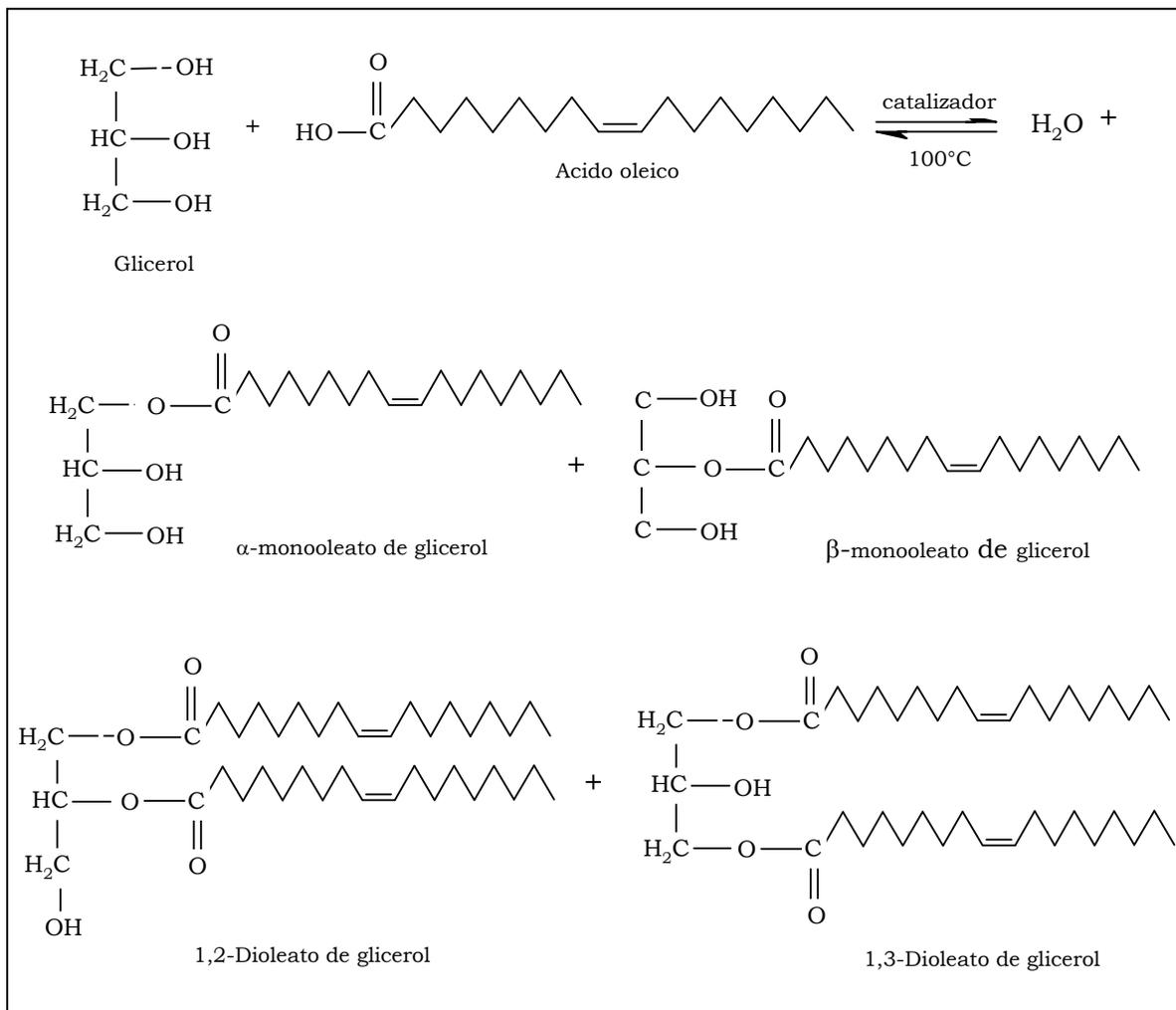
3.1.3 Reaccion de esterificacion seccion A. Para la reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico (Ecuación 15) se utilizó el montaje que se indica en el gráfico 15.

Gráfico 15. Esquema del montaje empleado en la reacción



3. PARTE EXPERIMENTAL

Ecuacion 15. Reacción de esterificación del ácido oleico con glicerol.



Se colocan en el balón de reacción una relación molar 2:1 de glicerol (99.9%, Fisher) y ácido oléico total (97.0%, TC Químicos) y una vez alcanzada la temperatura de trabajo 100°C se adiciona el catalizador en relaciones de 2, 4 y 6% de sólido sobre la masa total del sistema, ésto con el fin de determinar la mejor relación catalizador:reactivos.

El conjunto permanece con agitación mecánica constante y el agua producida es evacuada por medio del vacío aplicado (300-400mmHg) con el fin de desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

El tiempo total de reacción es de 10 horas tomando muestras cada 2 horas mediante la extracción de una alícuota que posteriormente es analizada por cromatografía de gases. Un resumen de los sistemas catalíticos correspondientes a la sección A, se encuentra en la tabla a continuación.

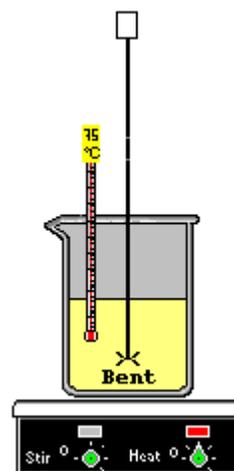
Tabla 6. Lista de los sistemas catalíticos aplicados a la reacción de esterificación en la sección A.

SISTEMA CATALITICO	PORCENTAJE DEL SOLIDO SOBRE LA MASA TOTAL DEL SISTEMA (%)		
Arcicol	2	4	6
Al ³⁺ -Arcicol	2	4	6
Ni/ Al ³⁺ -Arcicol	2	4	-
Sn/ Al ³⁺ -Arcicol	2	4	-
Fe/ Al ³⁺ -Arcicol	2	4	-

3.2 SECCION B: SOPORTE DE IONES METALICOS SOBRE BENTONITA.

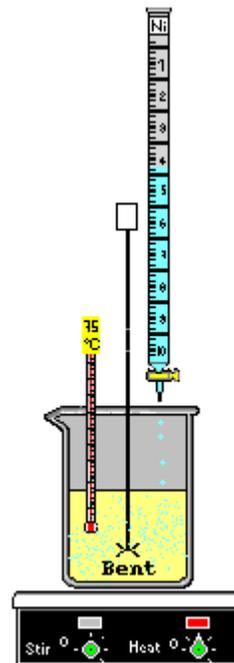
3.2.1 Catalizadores soportados. Para la preparación de los catalizadores soportados se empleó una bentonita Colombiana suministrada por el Laboratorio de Análisis de Suelos de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, y las sales de los iones metálicos a soportar (Ni, Sn y Fe) corresponden a las citadas en el numeral 3.1.2 de la sección A.

- Se prepara una suspensión al 0.5% de arcilla en agua que permanece con agitación mecánica por 2 horas, lapso en el cual se lleva a 75°C.



3. PARTE EXPERIMENTAL

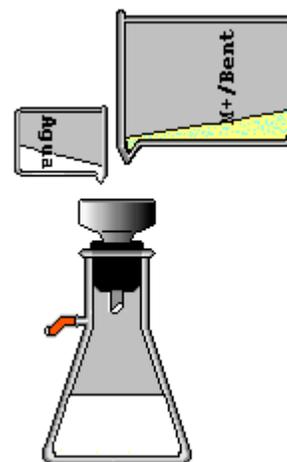
- b. Se comienza a adicionar lentamente y gota a gota una solución 0.2M del metal a soportar hasta obtener 2% del metal en peso y al final de la adición, el conjunto se mantiene por 2 horas más a 75°C.



- c. Posteriormente la solución es filtrada y el sólido es lavado varias veces con agua destilada. Se seca en estufa a 60°C por 12 horas, se macera y pasa por un tamiz malla 200 μ m para su posterior calcinación en un horno circular bajo flujo constante de aire seco (10L/h) mediante la siguiente rampa de temperatura:

25°C → 50°C_(30min) → 100°C_(30min) →
450°C_(4h14min)

Rata = 4°C/min



3.2.2 Reacción de esterificación seccion B. El montaje utilizado es similar al del gráfico 15, pero la relación glicerol:ácido oleico fué modificada a 1 y el vacío aplicado para extraer el agua producida en la reacción fué de 4×10^{-3} mbar.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Un resumen de los sistemas catalíticos correspondientes a la sección B, se encuentra en la tabla 7.

Tabla 7. Lista de los sistemas catalíticos aplicados a la reacción de esterificación en la sección B.

SISTEMA CATALITICO	PORCENTAJE DEL SOLIDO SOBRE LA MASA TOTAL DEL SISTEMA (%)		
Bentonita	2	4	6
Ni/ Bentonita	2	4	6
Sn/ Bentonita	2	4	6
Fe/ Bentonita	2	4	6

3.3 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Para efectuar la cuantificación de los productos de reacción se utilizó la técnica analítica de cromatografía en fase gaseosa, equipo que está asignado a la Unidad de Análisis Industriales de la Universidad del Cauca, es un cromatógrafo Hewlett Packard 6890, provisto de un detector FID, en donde se separan los compuestos presentes y se relaciona el área de cada uno con la cantidad de éste en la muestra.

La columna capilar utilizada fue una Rtx-5 de 15m de longitud, 0.25mm de diámetro interno y la fase estacionaria 5% difenilpolisiloxano, 95% polisiloxano con un espesor de 0.25µm.

Las condiciones del análisis se enlistan a continuación:

- Temperatura del inyector: 300°C
- Temperatura del detector: 320°C
- Flujo de aire: 400mL/min
- Flujo de hidrógeno: 40mL/min
- Make-up: 20mL/min
- Gas transportador: Helio
- Flujo en columna: 2mL/min
- Split: 500: 1
- Volúmen de inyección: 0.2µm

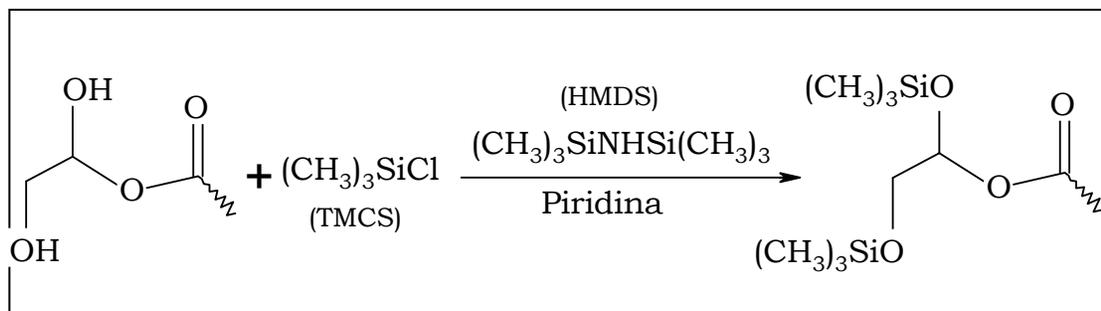
3. PARTE EXPERIMENTAL

- Rampa de temperatura en el horno:

RATA(°C/min)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)
	100	1
10	170	2
15	230	3
10	300	18

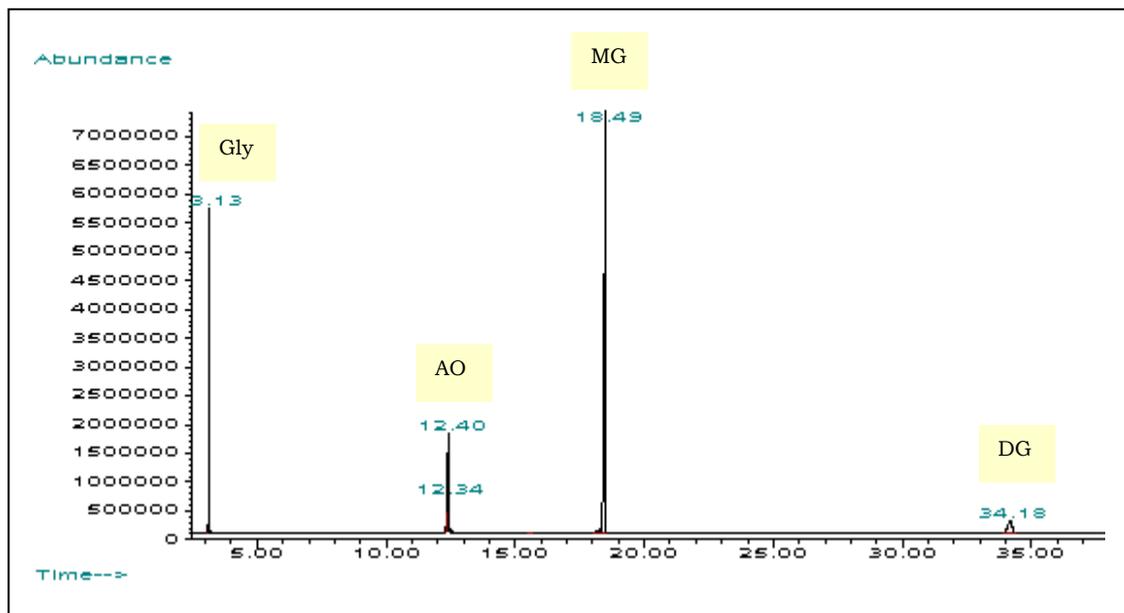
La muestra debió ser derivatizada previamente antes de ser inyectada en el cromatógrafo y éste proceso se conoce con el nombre de silanización, Ecuación 16.

Ecuacion 16: Reaccion de silanización.



Para tal fin a 20-30 mg de muestra se adicionan 400 μL de piridina; una vez se solubiliza la muestra mediante agitación se adicionan 210 μL de Hexametildisilazano (HMDS) y 110 μL de Trimetilclorosilano (TMCS), se deja en reposo 15 min, se centrifuga a 3000 rpm durante 20 min y se inyectan 0.2 μL del sobrenadante. Un cromatograma tipo puede observarse en el gráfico 16.

Gráfico 16. Cromatograma de los compuestos a analizar



En la Tabla 8 se consignan los tiempos de retención junto con los factores de respuesta obtenidos para los reactivos y diferentes productos a analizar.

Tabla 8. Tiempo de retención y factor de respuesta de los compuestos.

COMPUESTO	Tr (min)	FACTOR DE RESPUESTA
Glicerol (Gly)	~3.129	1.2512
Acido Oleico (AO)	~12.341 ~12.398	0.5298
Monocleato de glicerol (MG)	~18.491	0.3935
Dioleato de glicerol (DG)	~34.179	0.1270

El porcentaje de conversión del ácido oleico viene dado por la ecuación 17.

Ecuación 17. Calculo del porcentaje de conversión

$$\% \text{Conversión: } \frac{(A_{MG} \cdot Fr_{MG}) + (A_{DG} \cdot Fr_{DG})}{(A_{MG} \cdot Fr_{MG}) + (A_{DG} \cdot Fr_{DG}) + (A_{AO} \cdot Fr_{AO})} \times 100$$

Donde:

A = Area
Fr = Factor de respuesta
MG = Monooleato de glicerol
DG = Dioleato de glicerol
AO = Acido oléico

El porcentaje de selectividad hacia el monoderivado se determina con la ecuación 18.

Ecuación 18. Calculo del porcentaje de selectividad

$$\% \text{Selectividad: } \frac{(A_{MG} \cdot Fr_{MG})}{(A_{MG} \cdot Fr_{MG}) + (A_{DG} \cdot Fr_{DG})} \times 100$$

3.4 CARACTERIZACION DE LOS SISTEMAS CATALITICOS

Los sólidos estudiados, fueron caracterizados en el Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica "LACCO" de la Universidad de Poitiers (Francia), para lo cual se realizó una pasantía de 4 meses de duración, bajo la tutoría del Doctor Jöel BARRAULT.

3.4.1 Análisis elemental. Para conocer el contenido de aluminio y/o de alguno de los metales soportados presentes en los catalizadores, se empleó un espectrómetro de emisión atómica (OES) Perkin Elmer Optima 2000 DV con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y detector CCD. Antes de su introducción, la muestra (0.01-0.02mg) es tratada previamente con HNO₃ (4mL), HCl (1.5mL) y HF (1.5mL).

3.4.2 Distancia interlaminar. La determinación del valor d , en el plano (001) de una arcilla (distancia interlaminar), sirve como herramienta para confirmar si el proceso de pilarización fue llevado a cabo exitosamente y se obtiene mediante la técnica de difracción de Rayos X.

La experiencia se llevo a cabo en un difractómetro Bruker-AXS D5005 equipado con un ánodo de Cu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406\text{\AA}$), monocromador en grafito y detector de centelleo. Las condiciones del análisis fueron:

- Adquisición 2θ entre: 2-15°
- tamaño de paso: 0.1°
- Tiempo de adquisición: 10 segundos por paso

La muestra en polvo, es colocada directamente sobre el portamuestra y luego ajustada hasta tener una superficie lo más homogénea posible.

3.4.3 Area superficial: El modelo de BET y BJH fueron los utilizados para determinar el área superficial, volumen de microporo y distribución del tamaño de poro de los catalizadores estudiados; las mediciones se hicieron en un Micromeritics Flowsorb II 2300; mediante la adsorción y posterior desorción de nitrógeno a -196°C. El pretratamiento de la muestra incluye una desgasificación con vacío a 90°C durante 1 hora y luego a 350°C por 4 horas adicionales.

3.4.4 Acidez. La acidez total de los sólidos fue determinada mediante la técnica de temperatura programa de desorción (TPD), empleando como molécula sonda al amoníaco. El equipo es un Micromeritics Auto Chem 2910 con detector TCD.

La muestra es introducida en una celda de cuarzo y llevada a la temperatura de calcinación bajo flujo constante de helio (etapa de limpieza de la superficie); posteriormente y a temperatura ambiente se hace la adsorción del amoníaco (etapa de preparación) y finalmente comienza a elevarse la temperatura y a registrarse las medidas (etapa de análisis).

Para algunas muestras, se determinó el tipo de acidez empleando la técnica de espectroscopía infrarroja y la piridina como molécula sonda. El equipo utilizado fué un Thermo Nicolet NEXUS y la muestra es prensada junto con el KBr para generar la pastilla que es sometida a un pretratamiento que incluye; mantenerla durante 12 horas a 400°C bajo flujo constante de aire y posteriormente llevarla a temperatura ambiente y ponerla en contacto con la piridina en fase de vapor para que conforme se aumenta la temperatura y se cuenta con una estabilidad en el vacío, sean registrados los espectros.

3.4.5 Análisis térmico. El análisis térmico diferencial (ATD) y el termogravimétrico (ATG) de las muestras fueron llevados a cabo en un TA Instrument SDT 2960.

El sólido es colocado directamente en una celda de platino junto con la referencia inerte y por medio de una termobalanza se registra la pérdida de masa con respecto a la temperatura; además de las transferencias de calor.

El análisis se hace bajo flujo constante de argón (100mL/min) y se eleva la temperatura hasta 800°C con una rata de 10°C/min.

[97] **SANCHEZ**, Sara Lucia. Ficha técnica de Bentonita Arcicol y Bentonita Sonoita, Aprobadas el 1 de julio de 2003; Análisis realizado por "Química y Consultoría Colombiana - QUIMIA" para "Bentonitas Colombianas - BENTOCOL". Santa Fé de Bogotá, 3p.

[98] **ALAIN**, Pierre. Introduction to sol-gel processing. USA: Kluwer academic publishers, 1998, Capitulo III-Química de los precursores en solución. ISBN 0792381211.

[99] [on line].Japón: (marzo.2003), [cited 20 junio.2003]. disponible en internet en: http://www.res.titech.ac.jp/~kako/yamase_j/hp_naruke/polyoxo.html.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

En éste capítulo se van a estudiar los resultados globales obtenidos para la reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico para cada sistema catalítico, los cuales serán tratados posteriormente junto con la caracterización de los sólidos por series de sistemas conforme se avanza en el mismo.

4.1 SECCION A. ESTUDIO DE LA REACCION DE ESTERIFICACION EN SISTEMAS: ARCILLOSO, PILARIZADO, SOPORTADO Y SU CARACTERIZACION.

Para ésta primera sección, se cuenta con dos series. La primera comprende el estudio de la reacción de esterificación con los sistemas: material parental (Arcicol) y material modificado por pilarización (Al^{3+} -Arcicol). La segunda serie, los resultados obtenidos con catalizadores soportados sobre la arcilla pilarizada que incluye los sistemas Ni/, Sn/ y Fe/ Al^{3+} -Arcicol.

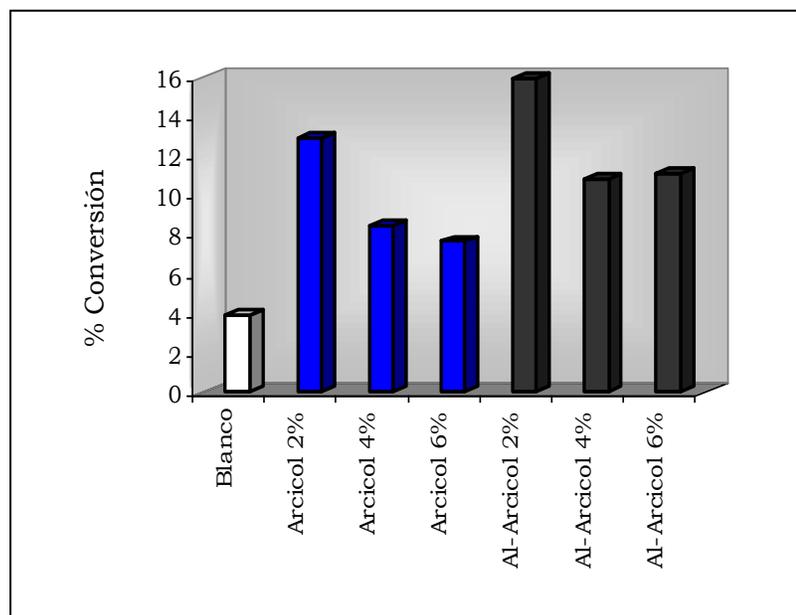
4.1.1 Estudio de la reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico en la serie material parental y material modificado.

a. Influencia del porcentaje de catalizador en la reacción de esterificación.

El gráfico a continuación muestra el porcentaje de conversión total obtenido para las series Arcicol y Al^{3+} -Arcicol a los diferentes porcentajes máxicos trabajados 2, 4 y 6% respectivamente y su comparación con el porcentaje obtenido en ausencia de catalizador (Blanco), con el fin de evaluar la posible existencia de reacciones homogéneas o de otros factores como la temperatura.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Gráfico 17. Porcentaje de conversión total para series Arcicol y Al³⁺-Arcicol a 10 horas de reacción.



Como puede observarse del gráfico anterior el sistema que presenta mayor porcentaje de conversión es el correspondiente a Al³⁺-Arcicol 2% seguido del sistema Arcicol 2%; con 15.8872% y 12.8430% respectivamente.

En la tabla a continuación se consignan los valores de porcentaje de conversión total y selectividad frente al monoglicérido, para cada sistema catalítico a las 10 horas de reacción.

Tabla 9. Porcentaje de conversión total y selectividad para series Arcicol y Al³⁺-Arcicol.

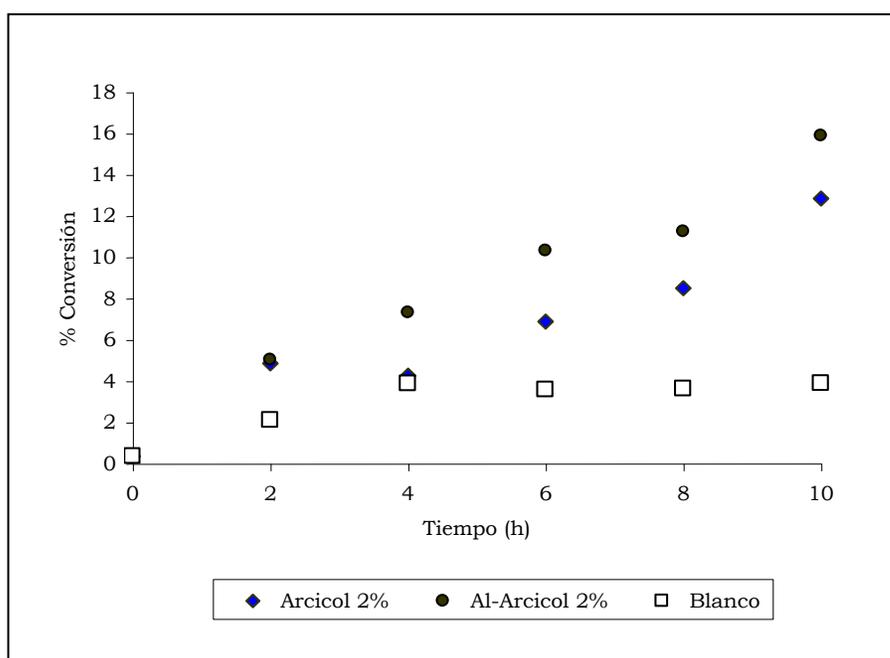
SISTEMA CATALITICO	% CONVERSION	% SELECTIVIDAD A MONOGLICERIDO
Blanco	3.89	95.90
Arcicol 2%	12.84	85.92
Arcicol 4%	8.45	80.05
Arcicol 6%	7.62	84.70
Al ³⁺ -Arcicol 2%	15.89	84.74
Al ³⁺ -Arcicol 4%	10.79	90.13
Al ³⁺ -Arcicol 6%	11.08	82.93

4. RESULTADOS Y DISCUSION

En ambas series Arcicol y Al^{3+} -Arcicol se evidencia un efecto fuerte del porcentaje de catalizador presente en la reacción. En ambos casos se obtiene un mayor valor cuando se emplea menor cantidad del sólido; a porcentajes máxicos del 4 y 6% la conversión entre estos no varía considerablemente y se mantiene una diferencia de 4-5% menor frente al sistema 2%. Esto indica que la actividad del sistema catalítico en la reacción de esterificación es dependiente de la masa de solido empleada, con la tendencia $2\% > 4\% \approx 6\%$.

Seguidamente se presenta con detalle el comportamiento de los dos sistemas catalíticos de cada serie que presentaron el mejor porcentaje de conversión conforme avanza la reacción.

Gráfico 18. Evolución del porcentaje de conversión de los sistemas Arcicol 2% y Al^{3+} -Arcicol 2%.



En el gráfico se observa el efecto térmico producido en la reacción (blanco); a las cuatro horas alcanza su punto máximo y se mantiene prácticamente constante en el tiempo. Las dos curvas de los sistemas catalíticos en cuestión, exhiben un comportamiento ascendente en el porcentaje de conversión conforme avanza el tiempo; el sistema arcicol 2% presenta una actividad de $1.8\text{mol/g}\cdot\text{h}$ frente a $2.40\text{mol/g}\cdot\text{h}$ para Al^{3+} -Arcicol, lo que

4. RESULTADOS Y DISCUSION

indica que el proceso de modificación de la arcilla esta generando un sólido que aumenta su actividad 60% veces más que la inicial para dicha reacción.

b. Caracterización de los sistemas catalíticos Arcicol y Al³⁺-Arcicol

El estudio de las principales propiedades estructurales de los sistemas sólidos empleados, permite comprender el fundamento de su comportamiento dentro de la reacción. A continuación se encuentran los datos arrojados por estos dos sistemas catalíticos en las pruebas de caracterización (Tabla 10) y el resultado detallado de algunas de las mismas más adelante.

Tabla 10. Resultados de las pruebas de caracterización para los sistemas Arcicol y Al³⁺-Arcicol

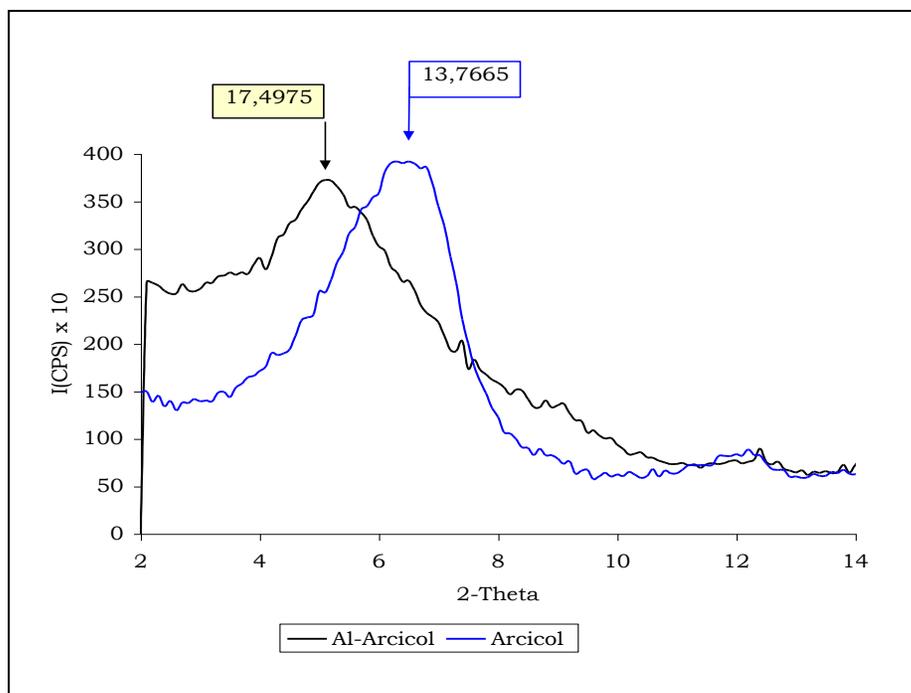
PROPIEDAD	MATERIAL PARENTAL	MATERIAL MODIFICADO
Contenido de Aluminio (%)	11.10	15.53
Distancia interlaminar (Å)	13.77	17.50
S _{BET} (m ² /g)	50.47	162.51
V _μ (mm ³ /g)	10.67	42.27
Acidez en mL/g (Temperatura de desorción)	0.04 _(74°C) 11.08 _(247°C)	0.05 _(74°C) 13.41 _(268°C) 10.52 _(329°C)
ATG-Perdida de peso a 800°C(%)	17.24	17.57
ATD-Temperatura del efecto (°C)	80.02 _(endo) 464.94 _(endo)	94.25 _(endo) 477.24 _(endo)

Un primer resultado es el que concierne a la cantidad de aluminio presente en las muestras. En la Tabla 10 se observa como el contenido de éste metal en el material modificado por pilarización (Al³⁺-Arcicol) sufrió un aumento con respecto al material parental (Arcicol) y dicho aumento, corresponde al valor reportado en la literatura de "5-6% de aumento en el contenido de aluminio total para arcillas intercaladas con aluminio respecto al material de partida^[58]". Este valor indica que se realizó la incorporación de aluminio en las arcillas lo que podría estar generando un eventual aumento de los sitios ácidos en el sólido modificado, que

4. RESULTADOS Y DISCUSION

justificarían la mejor actividad presentada por dicho sistema frente a la reacción de esterificación. Para comprobar si el proceso de modificación, además de generar un aumento en el porcentaje de aluminio, dió lugar a la formación de pilares se hizo uso de la técnica de DRX y el difractograma se muestra a continuación.

Gráfico 19. DRX material parental (Arcicol) y material modificado(Al^{3+} -Arcicol)



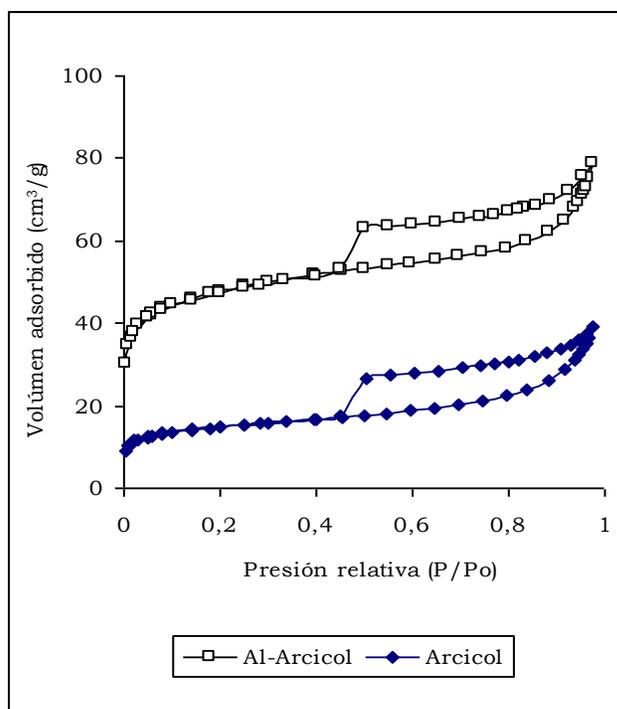
El difractograma obtenido para la arcilla de partida exhibe una reflexión asignada al plano $d_{(001)}$ (correspondiente al espaciado interlaminar) situada en un ángulo de difracción de 6.5° con un valor $d=13.77\text{\AA}$ que aumenta a 17.50\AA y se desplaza hasta 5.2° en el caso de la arcilla pilarizada. Este aumento en la distancia interlaminar, implica que el proceso de pilarización llevado a cabo fue efectivo, que el aumento en el contenido de aluminio se debe a la formación de pilares y además, la forma del pico de difracción, fuerte y pronunciada para la arcilla modificada, implica un eventual ordenamiento en los pilares obtenidos.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Al ser la catálisis heterogénea un fenómeno de superficie, uno de los objetivos de modificar un sólido para ser empleado como catalizador es aumentar la superficie del mismo; ésta variable es crucial ya que los reactivos deben ser adsorbidos en la superficie para ser activados y reaccionar y a mayor superficie mayor área de contacto.

Como lo muestra la Tabla 10 el área superficial del material parental se vio triplicada después de la modificación, al igual que el volumen de microporo; efectuar el estudio de las isotermas de cada sistema determinadas por BET y la distribución del tamaño de poro por BJH, permite conocer que tanto se afecta la estructura del material parental con la modificación química a la que se somete por medio de la pilarización, evaluando además del área los posibles cambios presentados en los poros del solido.

Grafico 20. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el material parental (Arcicol) y material modificado (Al^{3+} -Arcicol).



Este tipo de isotermas según la IUPAC se clasifican como de "tipo 4" con una histéresis "H4", en donde la curva de adsorción y la de desorción son casi horizontales; el adsorbato se encuentra inmovilizado hasta que llega el

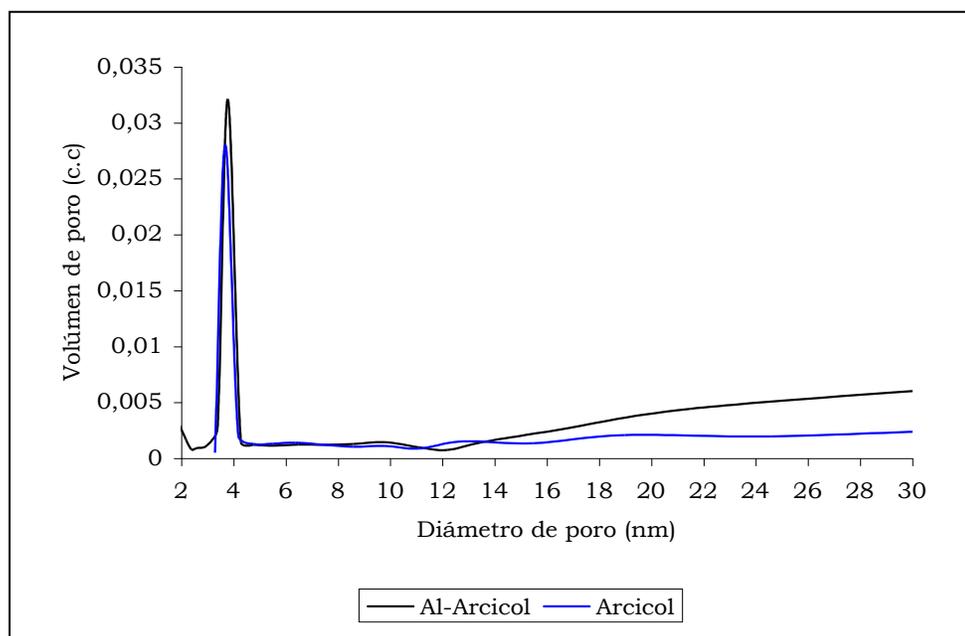
4. RESULTADOS Y DISCUSION

punto de presión crítica en ($P/P_0=0.42$ para N_2 a 77K) que corresponde al menisco de adsorción en microporos y en $P/P_0=0.9$ correspondiente a los macroporos dicho comportamiento se atribuye a poros en forma de hendiduras o **slit-shaped**^[100].

La forma de la histéresis en ambas isotermas es similar, lo que indica que la estructura laminar del material de partida se mantiene y que presenta una distribución de tamaño que está dentro del dominio de los microporos. Se destaca principalmente el gran aumento del área superficial en el material modificado y que es consecuencia del proceso de pilarización, lo que se podría adjudicar a la generación de microporos que generan una mayor accesibilidad del N_2 hacia el interior del material ^[101] y a nivel catalítico a un mayor número de centros activos de reacción.

Como puede observarse en el Gráfico 21 la distribución de diámetro de poro se comporta de manera similar para ambos sistemas; es continua presentando poros dominantes en la región $\sim 3.8\text{nm}$, con un ligero aumento en el volúmen de poro para el sistema pilarizado. Con lo que se confirma que la estructura se mantiene después de la modificación generándose microporosidad estable y permanente debido al aumento en el volúmen del microporo y a la distribución de diámetro de poro.

Gráfico 21. Distribución del tamaño de poro (BJH) para material parental (Arcicol) y material modificado (Al^{3+} -Arcicol).

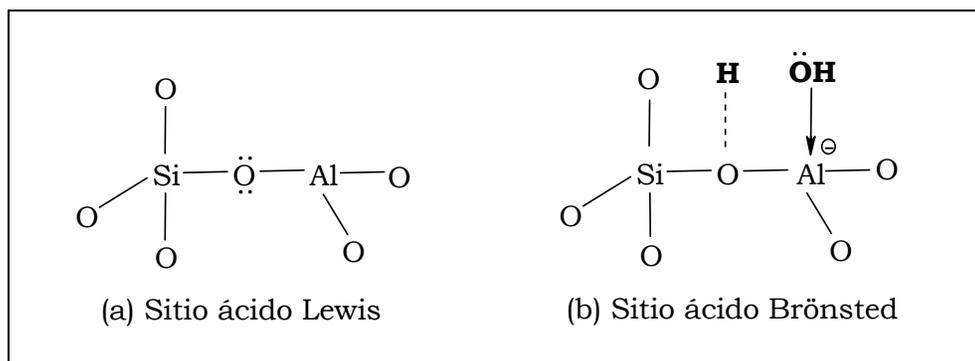


4. RESULTADOS Y DISCUSION

Como se mencionó anteriormente la incorporación de aluminio en el material genera un aumento en los sitios ácidos del mismo; dicho efecto debe notarse entonces en el valor de acidez total del sólido (Tabla 10), encontrando experimentalmente un aumento 2.15 veces mayor en el sistema Al^{3+} -arcicol con respecto al sistema Arcicol y que se debe a la presencia de los pilares de aluminio.

En su estado natural las arcillas presentan acidez tipo Brønsted y tipo Lewis y esto es producto de su organización estructural; en las láminas de arcilla los átomos de silicio que se encuentran con mayor abundancia, están tetracoordinados con átomos de oxígeno, lo que obliga (para mantener la estructura homogénea) al átomo de aluminio con carga +3 a una tetracoordinación. Así, el aluminio con tres enlaces Al-O tendría latente un cuarto lugar para enlazarse, aceptando un par de electrones, generando un sitio ácido Lewis como se indica en el Gráfico 22 (a).

Gráfico 22. Representación de los sitios ácido tipo Lewis y Brønsted en las arcillas.



Por otro lado, el átomo de aluminio puede tetracoordinarse por ejemplo, con una molécula de agua en un sitio ácido Lewis, aceptando el par electrónico de un ión hidroxilo (OH^-) al mismo tiempo que el ión hidronio (H^+) complementario se uniría al átomo de oxígeno adyacente aceptando la densidad de carga asociada con uno de los pares electrónicos libres de dicho átomo, generando un sitio susceptible para la fácil liberación de un protón, lo que se denomina **sitio ácido Brønsted**^[44, 102, 103].

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Pero además de la acidez que genera la sustitución isomórfica; existen otros factores que contribuyen con esta propiedad y que se mencionan a continuación.

- La acidez Brönsted esencialmente resulta de la disociación de las moléculas de agua adsorbidas; esta disociación es inducida por el campo eléctrico de los cationes de intercambio con los cuales las moléculas de agua están asociadas. También contribuyen a la acidez Brönsted la presencia de los grupos silanoles (Si-OH) superficiales provenientes de la ruptura de uniones Si-O-Si de la capa tetraédrica.
- La acidez Lewis resulta de la baja coordinación de átomos de Al o Mg en el borde del cristal y de la presencia de cationes de intercambio ácidos y domina cuando el agua es removida^[104].

En las arcillas pilarizadas, también se observan los dos tipos de acidez, pero generalmente se admite que la contribución de los pilares a la acidez en arcillas modificadas es principalmente de tipo Lewis. Además el número de centros ácidos aumenta con la cantidad de pilares, pero decrece con el aumento de la temperatura de calcinación y entre 300-500°C ocurre prácticamente la desaparición de la misma; esto puede ser debido a la deshidroxilación de la superficie y/o a la pérdida total de las moléculas de agua.

Como se mencionó en el capítulo anterior; la transformación del ión keggin en Al_2O_3 libera protones (Ecuación 13) que podrían eventualmente aumentar la acidez Brönsted, pero ello no ocurre pues a altas temperaturas los protones del espacio interlaminar migran hacia la capa octaédrica donde no están accesibles, desestabilizando la estructura y ésto ocasiona que las muestras calcinadas posean principalmente acidez Lewis ^[105].

Experimentalmente la acidez total de las muestras fue determinada por medio de la temperatura programada de desorción (TPD) que permite conocer el número, fuerza y disponibilidad de los sitios activos presentes en un sólido a partir de las mediciones de cantidad de gas desorbido a varias temperaturas. Después de que la muestra ha sido desgasificada, la molécula sonda (NH_3) es adsorbida y comienza a elevarse linealmente la temperatura y el calor proporcionado al sistema hace que el enlace

adsorbato(NH_3)-adsorbente(*sitios ácidos presentes en el sólido*) se rompa y es aquí cuando comienza la desorción; las moléculas desorbidas entran al flujo de gas inerte y son detectadas.

El volumen de especies desorbidas combinado con el factor estequiométrico y la temperatura a la cual las especies pre-adsorbidas se desorben, proporciona un porcentaje del número y fortaleza de sitios ácidos presentes en el sólido^[106] mas no del tipo de acidez. Para el proceso de cuantificación la relación cantidad de amoniaco: acidez del sólido es directa puesto que cada mol de NH_3 corresponde a 1 mol de sitio ácido^[107].

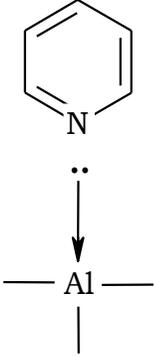
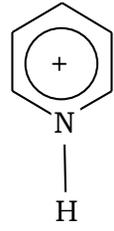
Los resultados de temperatura programada de desorción empleando amoniaco como molécula sonda exhiben dos zonas características; la primera que se presenta en $74^\circ C$ y cuyo efecto es prácticamente despreciable para la acidez total del sólido y se da por efectos de fisisorción, debido a que la adsorción de amoniaco fue realizada a temperatura ambiente y la segunda que se encuentra entre $250-270^\circ C$ y es la que básicamente contribuye con la cuantificación de la acidez.

Como lo señala la Tabla 10 el material parental posee una acidez de $11.08120 mL/g$ que se ve duplicada gracias al proceso de modificación vía pilarización con un valor global de $23.92725 mL/g$; a dicho valor contribuyen la desorción observada en $268^\circ C$ que corresponde a la estructura química de la arcilla y la otra a $329^\circ C$ que sería entonces la proveniente de la modificación por pilarización.

Como se mencionó anteriormente el análisis por TPD empleando amoniaco como molécula sonda, no permite diferenciar el tipo de acidez presente en los sólidos, información que se considera importante determinar, debido a que teóricamente la reacción de esterificación puede ser realizada en presencia de sólidos que presenten una acidez tipo Brønsted o Lewis y es interesante conocer la contribución de cada una en la acidez total de los sistemas que se están manejando. Para tal efecto se hace necesario emplear una técnica instrumental adicional que en este caso fue la espectroscopía de infrarrojo empleando como molécula sonda la piridina.

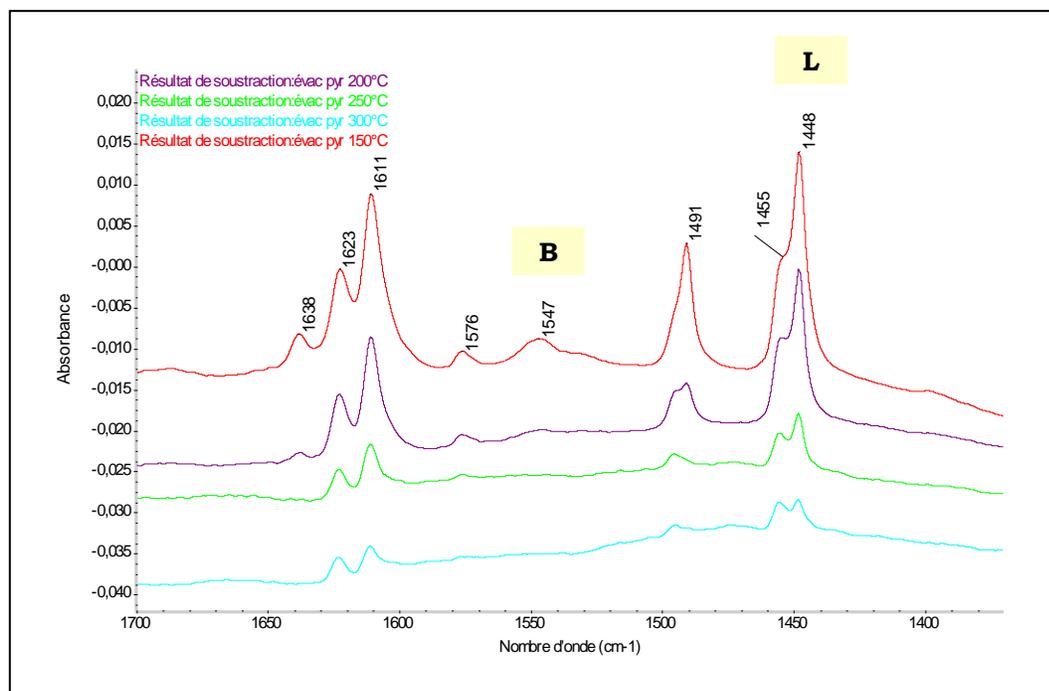
Para tal fin la muestra desgasificada es puesta en contacto con la piridina en fase de vapor; las moléculas del adsorbato entran en contacto con el sólido y reaccionan con los sitios ácidos de éste a diferentes temperaturas. Posteriormente y después de la etapa de desorción se registran los espectros en la región 1400-1700cm⁻¹ donde aparecen las señales de la piridina (en su forma adsorbida sobre los átomos de aluminio y que corresponde a la acidez tipo Lewis) y el ión piridinium (que corresponde a la acidez Brönsted) respectivamente. En la tabla a continuación se encuentran los modos de vibración que resultan más afectados después de la adsorción, aunque no todos son tenidos en cuenta a la hora de la cuantificación.

Tabla 11. Vibraciones características en IR para piridina.

MODO	PIRIDINA COORDINADA	ION PIRIDINIUM
	 <p style="text-align: center;">-ACIDEZ LEWIS-</p>	 <p style="text-align: center;">-ACIDEZ BRÖNSTED-</p>
υ19b*	1447	1532
υ19a	1490	1488
υ8a	1575	1610
υ8b	1610	1634

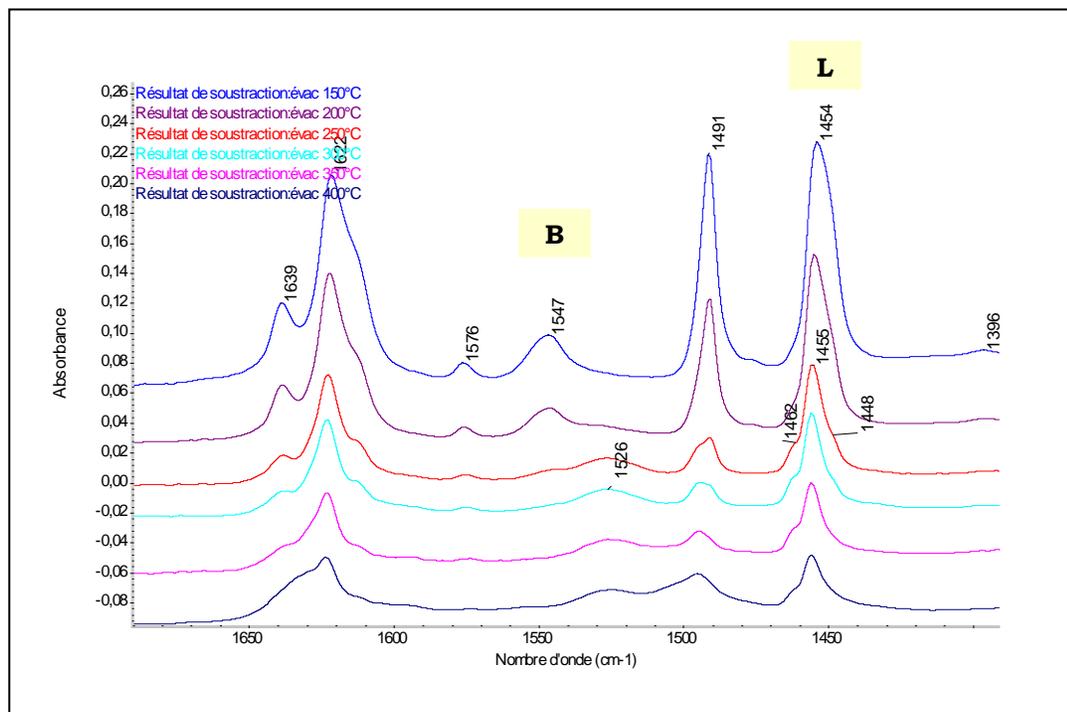
* Señales utilizadas para cuantificación de acidez^[108, 109]

Gráfico 23. Espectro infrarrojo del material parental (Arcicol) donde se indican las señales correspondientes a: acidez Brönsted (**B**) y acidez Lewis (**L**) empleadas para cuantificación.



Antes de entrar a examinar las diferencias entre los dos sistemas catalíticos el primer fenómeno a evaluar es el comportamiento que exhiben estos sólidos frente a la temperatura ya que ambos son calcinados y utilizados en la reacción a una temperatura determinada.

Como se puede observar el espectro IR de la arcilla de partida exhibe las señales características de vibración para la piridina en su forma adsorbida y como ion piridinium; se hace evidente la disminución en la intensidad para todas las señales conforme se aumenta la temperatura a la cual se hace la adsorción y en particular la señal en 1547cm^{-1} correspondiente a la acidez Brönsted (B), desaparece a 250°C y a mayor temperatura tan solo se tiene algo de acidez Lewis (L).

Gráfico 24. Espectro infrarrojo del material modificado (Al^{3+} -Arcicol).

Al igual que para el material parental, la arcilla modificada por pilarización presenta las mismas señales en el espectro IR, pero éstas son mucho más intensas, lo que indica un aumento en la acidez tanto Brønsted como Lewis para el material modificado. A 250°C en este sistema prácticamente se ha abatido la acidez Brønsted, pero a esta misma temperatura la arcilla todavía exhibe una acidez Lewis bien marcada, que disminuye cuando se hace el análisis a 400°C pero que no logra extinguirse como si lo hace la señal de acidez Brønsted.

En la Tabla a continuación se muestra numéricamente el comportamiento ya observado por ambos sistemas en los espectros infrarrojo, pero de ésta manera se podrán visualizar claramente las diferencias entre ambos.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 12. Acidez Brönsted y Lewis para material parental (Arcicol) y material modificado (Al³⁺-Arcicol).

T DESORCION (°C)	ACIDEZ (µmol/g)			
	Arcicol		Al ³⁺ -Arcicol	
	Bronsted	Lewis	Bronsted	Lewis
150	3	18	30	95
200	0	11	19	70
250	0	4	6	43
300	0	0	0	37
350	0	0	-	28
400	-	-	-	20

A 150°C (temperatura más próxima a la temperatura de trabajo en la reacción), el material modificado presenta un aumento en la acidez global que equivale a 5.95 veces más el valor que exhibe el material parental y del cual el 76% de la cuota se debe a la acidez Lewis aunque cabe resaltar como después de la modificación, la acidez Brönsted se vió más aumentada en proporción que la acidez Lewis ya que paso de 3µmol/g a 30; donde la diferencia es 10 veces mayor en comparación con la Lewis que es de 5.28.

Entre 200-250°C la acidez global disminuye haciendose casi nula para el material parental que a 200°C ya ha perdido toda su acidez Brönsted; fenómeno que se presenta en la arcilla modificada pero 100°C por encima. Y entre 350-400°C solo el material modificado presenta acidez y esta es del tipo Lewis.

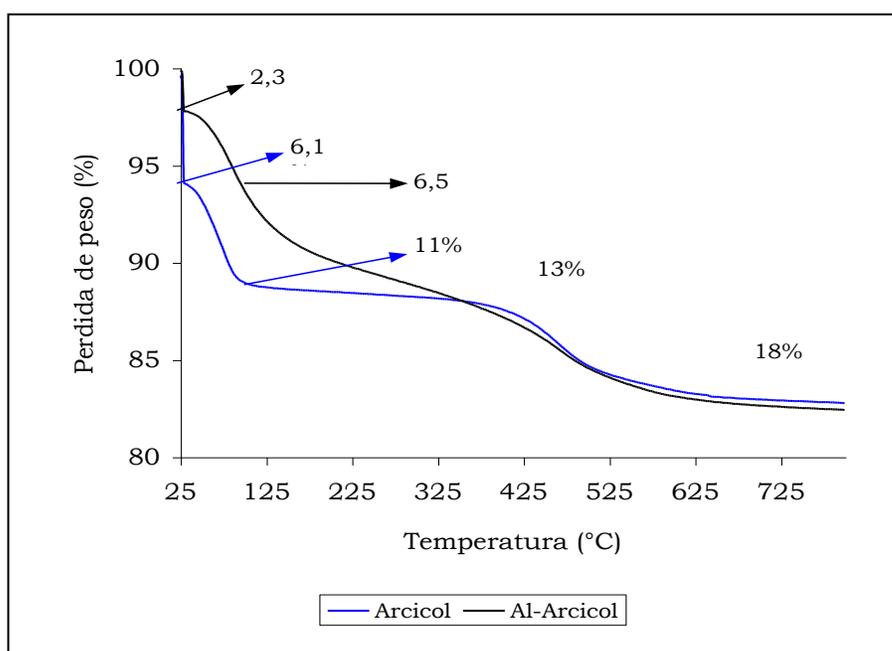
De la presencia y fortaleza de los sitios ácidos en estos dos sistemas catalíticos, se puede inferir que: en primer lugar se observa que ambos sistemas exhiben una acidez dominante tipo Lewis, y que dicha acidez disminuye conforme se aumenta la temperatura, pero es más estable frente a este factor que la acidez Brönsted. En segundo lugar, que el proceso de modificación por pilarización al que se vio sometido el material parental, generó un aumento tanto en la acidez de éste como en la fortaleza de sus sitios ácidos que permanecen a alta temperatura.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez conocido que la temperatura ocasiona cambios en estos sistemas, se consideró pertinente conocer el comportamiento que presentan al ser sometidos a variaciones graduales de temperatura; para tal efecto se emplearon las técnicas de ATG y de ATD.

El gráfico siguiente muestra los termogravigramas obtenidos para los dos sistemas en cuestión, donde se calcula la pérdida de masa con respecto a la temperatura.

Gráfico 25. Curvas ATG para material parental y material modificado



A 25°C y bajo atmósfera inerte, ambos sólidos exhiben una pérdida de masa del 6.1% para Arcicol y 2.3% para Al³⁺-Arcicol, lo que muestra la fuerte hidratación que presentan éstos sistemas, ya que a temperatura ambiente se da cierto grado de pérdida de agua fisisorbida que puede ser evacuada a condiciones mínimas.

A medida que aumenta la temperatura, la pérdida de agua se hace mayor presentando un punto de inflexión cercano a los 100°C donde exhiben una pérdida de masa del 11% para Arcicol y 6.5% para Al³⁺-Arcicol, que corresponde al agua de hidratación. Este efecto es menor para el material

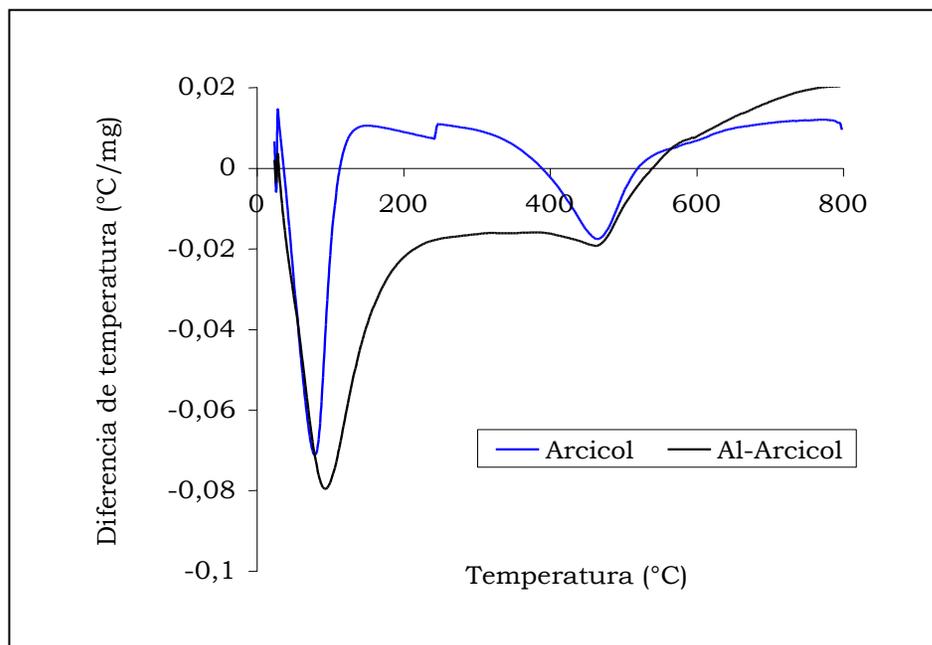
4. RESULTADOS Y DISCUSION

modificado debido a la presencia del oligómero de aluminio que ha desplazado la mayor parte del agua presente en el espacio interlaminar.

El otro punto de inflexión cercano a 500°C, corresponde a la pérdida de agua por deshidroxilación donde ambos materiales exhiben una disminución en su masa que esta alrededor del 13%, que a 800°C alcanza un aumento de 17.24% para Arcicol y 17.57% para Arcicol pilarizada.

Por otro lado; se tienen las curvas térmicas diferenciales que se obtienen a la par de los termogravigramas pero que se presentan en forma separada para visualizar fácilmente los fenómenos exotérmicos y endotérmicos que sufren los sistemas.

Gráfico 26. Curvas ATD para material parental y material modificado.



En ambos sistemas se evidencian los dos efectos endotérmicos que gobiernan este tipo de materiales. En primer lugar cercano a los 100°C la pérdida de agua fisisorbida y próximo a 500°C la pérdida de agua por deshidroxilación; hasta 800°C no se presentan señales exotérmicas que se reportan en la teoría para fenómenos de recristalización; donde la

4. RESULTADOS Y DISCUSION

montmorillonita cambia a mullita y silica [58,110], pero se observa que las curvas comienzan a ascender en un valor cercano a los 600°C.

La diferencia entre las curvas térmicas para los dos materiales, es básicamente que la curva del material pilarizado se encuentra desplazada y en ella los picos son mas amplios, implica esto que las perdidas de energía son graduales y no tan extremadamente marcadas como en el material parental debido posiblemente al efecto extra que ejercen los pilares de alumina que sufren una deshidroxilacion a menos temperatura que las láminas de arcilla.

La temperatura de calcinación para estos sólidos fue de 400°C y puede observarse como la deshidroxilación que es básicamente donde el ion keggin se vuelve óxido, ocurre 100°C por encima de la temperatura de trabajo pero si se observa la rampa de calentamiento mencionada la muestra se mantiene a ésta temperatura cerca de 2h; precisamente para contrarrestar dicho efecto.

De los resultados de caracterización de los sistemas Arcicol y Al³⁺-Arcicol; se tiene que:

- El proceso experimental de modificación del material parental (Arcicol) genera un sólido pilarizado (Al³⁺-Arcicol) con aumento en el contenido de aluminio que se debe a la generación de pilares.
- Dicho proceso genera microporos estables que producen un aumento en el area superficial, en el volúmen de microporo y además, la estructura laminar de la arcilla se mantiene presentando una distribución de poro constante con predominio en la zona 3.8nm.
- En el material modificado se aumenta considerablemente el valor de la acidez debido a los pilares; con predominio de acidez tipo Lewis.

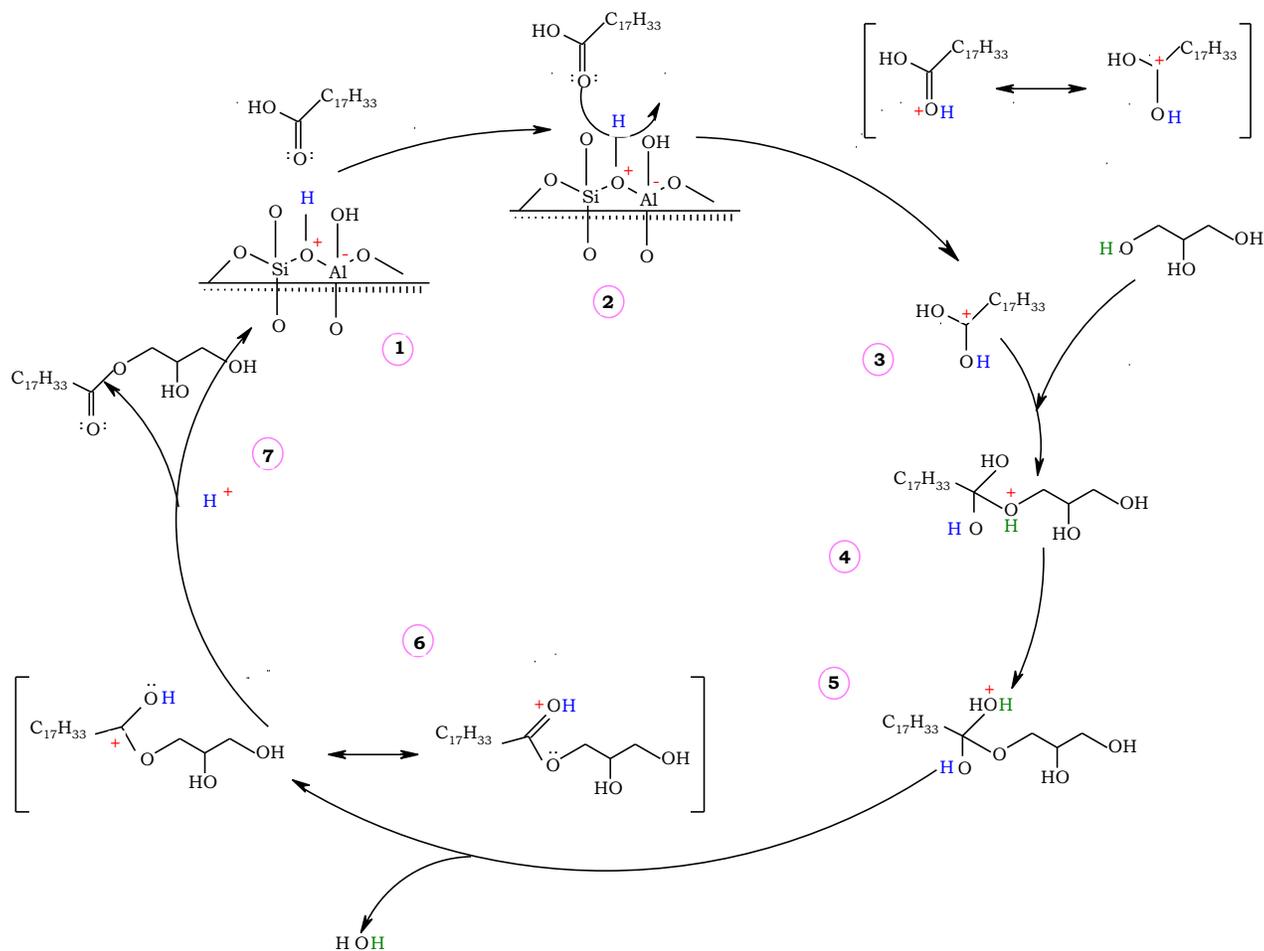
Después de conocer un poco las propiedades fisico-químicas de los sólidos de esta primera serie; se esperaría en teoría que el sistema modificado por pilarización presentara una actividad mucho mayor frente a la reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico que la arcilla natural

4. RESULTADOS Y DISCUSION

simplemente calcinada; debido al aumento en el área, la acidez y el volúmen de microporo. Dicha actividad aunque mayor no es tan fuertemente marcada; pero lo que sí es notorio es que se logra aumentar el porcentaje de conversión sin afectar la selectividad hacia el monoderivado. Además de ésto; es importante recalcar que la temperatura de trabajo es tan solo de 100°C y probablemente no se está consiguiendo activar a los sistemas catalíticos hasta el punto tal en que las propiedades que exhibe el material modificado puedan ser evidentes.

Un posible modo de acción de los diferentes procesos que intervienen en el curso de la reacción de esterificación del glicerol con ácido oléico a través de una catálisis heterogénea con este tipo de sólidos que exhiben una acidez tanto Brønsted como Lewis, puede verse en los gráfico 27 y 28.

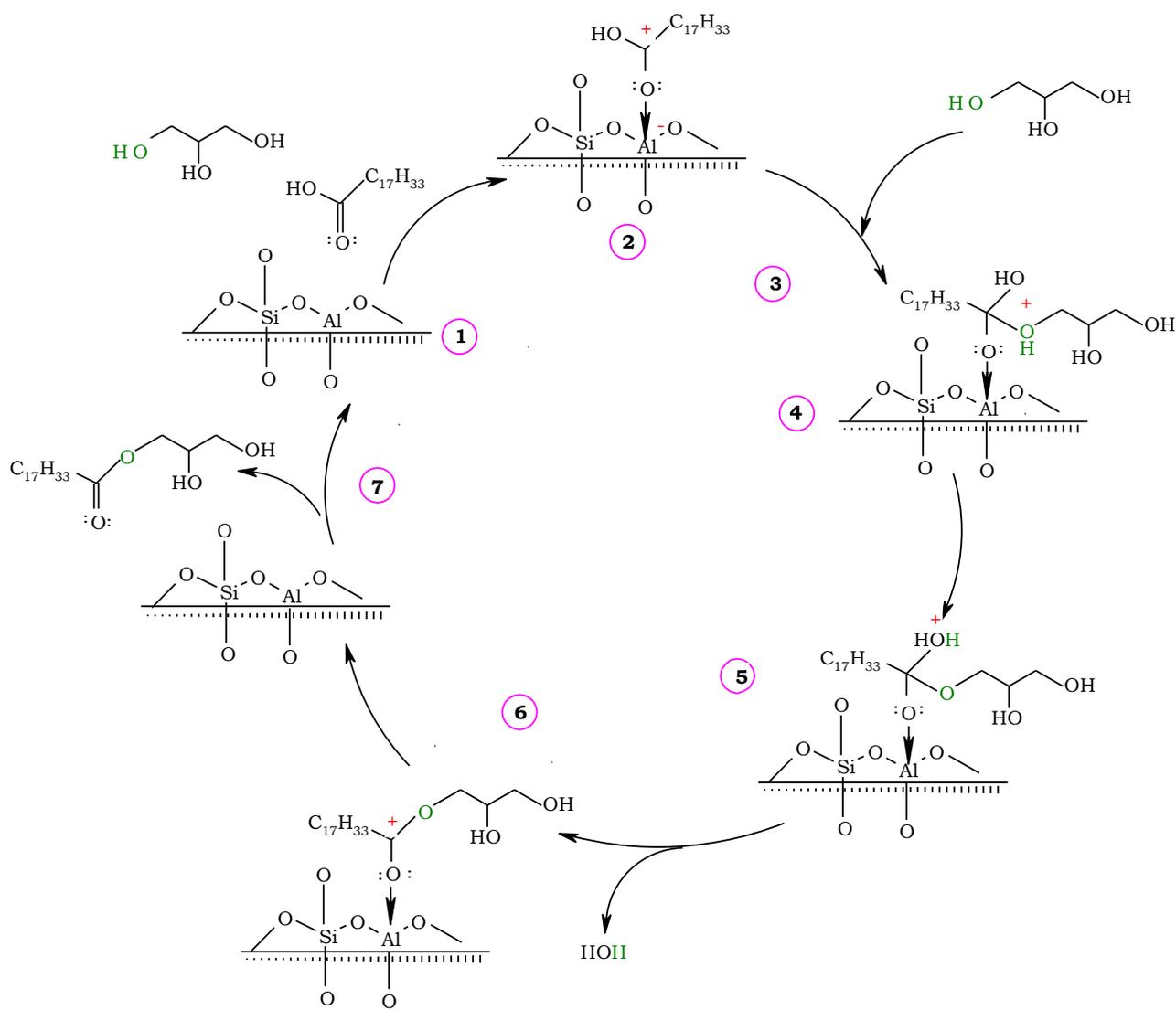
Gráfico 27. Esquema del modo de acción de los catalizadores en la reacción de esterificación vía acidez Brønsted.



4. RESULTADOS Y DISCUSION

El ciclo catalítico consta de 7 etapas que incluyen: ①Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador. ②Protonación del grupo carbonilo por el sitio Brönsted de la arcilla. ③Ataque nucleofílico del glicerol. ④Formación del intermediario tetraédrico. ⑤Transferencia protónica entre átomos de oxígeno. ⑥Eliminación de agua. ⑦Regeneración del sitio Brönsted en el catalizador y difusión del producto a la fase fluida.

Grafico 28. Esquema del modo de acción de los catalizadores en la reacción de esterificación vía acidez Lewis.



El ciclo catalítico consta de 7 etapas que incluyen: ①Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador. ②Adsorción del ácido oléico en el sitio Lewis de la arcilla. ③Ataque nucleofílico del glicerol. ④Formación del intermediario tetraédrico. ⑤Transferencia protónica entre átomos de oxígeno. ⑥Eliminación de agua. ⑦Regeneración del catalizador y difusión del producto a la fase fluida.

4.1.2 Estudio de la reacción de esterificación en la serie catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada.

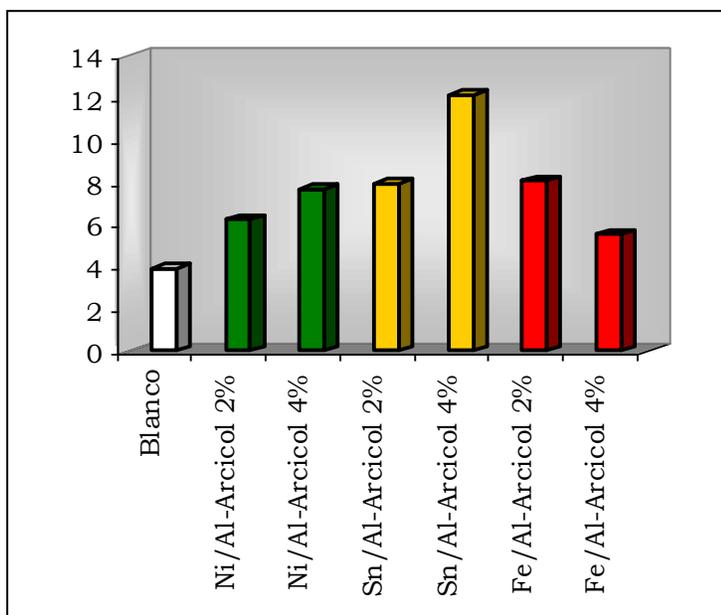
Una vez realizado el estudio del efecto que produce utilizar una arcilla modificada por pilarización en la reacción de esterificación del ácido oléico con glicerol, se decidió evaluar el comportamiento del sólido obtenido como soporte de cationes metálicos. Los tres metales seleccionados han sido trabajados y se ha observado que el estaño es capaz de activar la función carbonilo del ácido generando una buena selectividad, el níquel fue empleado en un trabajo de investigación desarrollado anteriormente en el laboratorio arrojando buenos resultados y el hierro a sido reportado por varios autores por su flexibilidad frente a diversos tipos de reacciones que incluyen adiciones nucleofílicas y demás.

a. Influencia del porcentaje de catalizador en la reacción de esterificación.

El gráfico a continuación muestra el porcentaje de conversión obtenido para la serie catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada que incluye los sistemas Ni/, Sn/ y Fe/Al³⁺-Arcicol, a los diferentes porcentajes máxicos trabajados; 2 y 4% respectivamente.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Grafico 29. Porcentaje de conversión para serie soportados sobre arcilla pilarizada a 10 horas de reacción.



Para esta serie, varios hechos son remarcables y aunque la conversión en monoglicérido se ve aumentada con respecto a la reacción sin catalizador, éstas no logran igualar la actividad presentada por el soporte. Además, en la reacción no se observa un patrón lineal de comportamiento; por ejemplo, al aumentar el porcentaje másico de catalizador en el medio de reacción los sistemas que contienen níquel y estaño presentan un aumento en la conversión y la diferencia es marcada para éste último, pero sucede lo contrario cuando el catión adicionado es hierro, se obtiene mayor conversión cuando se trabaja al 2%.

Lo que queda claro es que la presencia del metal en el sólido modificado esta disminuyendo la actividad del catalizador. Para los sistemas soportados trabajados al 2% másico se disminuye a un poco más de la mitad la conversión con respecto a su soporte pilarizado y para los trabajados al 4% la disminución se observa para los metales níquel y hierro con 0.83 y 2.92% menos de conversión pero se ve aumentado cuando el metal es estaño con 3.69% más de conversión con respecto al soporte al mismo porcentaje, pero dicho aumento no logra superar el obtenido con el soporte pilarizado trabajado al 2%.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se encuentran consignados los valores de conversión y selectividad hacia el monoderivado para la serie de catalizadores soportados sobre la arcilla pilarizada a las 10 horas de reacción.

Tabla 13. % Conversión y selectividad para la serie soportados sobre arcilla pilarizada.

SISTEMA CATALITICO	% CONVERSION	% SELECTIVIDAD
Blanco	3.89	95.90
Ni/Al ³⁺ -Arcicol 2%	6.19	97.73
Ni/Al ³⁺ -Arcicol 4%	7.67	98.21
Sn/Al ³⁺ -Arcicol 2%	7.92	90.37
Sn/Al ³⁺ -Arcicol 4%	12.14	93.30
Fe/Al ³⁺ -Arcicol 2%	8.07	91.83
Fe/Al ³⁺ -Arcicol 4%	5.53	94.50

La Tabla 13 muestra como el material que contiene níquel presenta los mejores porcentajes de selectividad; sin tener necesariamente los valores mas bajos de conversión.

Según los resultados obtenidos para esta reacción es evidente que en lugar de mejorarse el sólido, se está inhibiendo gran parte de su naturaleza con la presencia del metal; pueden ser diversos factores que incluyan un bloqueo de los sitios activos, por ejemplo, una transformación en el soporte, pérdida o cambio de la estructura cristalina, entre otros. Con miras a tratar de esclarecer este problema, se realizaron diversas pruebas de caracterización.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

b. Caracterización de los sistemas catalíticos de la serie soportados sobre arcilla pilarizada.

Tabla 14. Resultados de las pruebas de caracterización para la serie de catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada.

PROPIEDAD	SISTEMA CATALITICO		
	Ni/Al ³⁺ -Arcicol	Sn/Al ³⁺ -Arcicol	Fe/Al ³⁺ -Arcicol
Contenido de Aluminio (%)	14.06	15.45	14.90
Contenido del metal soportado (%)	2.34	1.08	6.98
Distancia interlaminar	18.75	18.47	18.02
S _{BET} (m ² /g)	58.88	109.71	81.72
V _μ (mm ³ /g)	24.53	33.60	21.33
Acidez mL/g	0.17 ₍₇₃₎	0.02 ₍₅₀₎	0.03 ₍₇₂₎
(Temperatura de desorción-°C)	8.72 ₍₂₈₃₎	9.76 ₍₂₃₈₎	11.90 ₍₂₄₇₎
ATG-Perdida de peso a 800°C(%)	7.89	4.00	5.03
ATD-Temperatura del efecto (°C)	80.08 _(endo)	83.26 _(endo)	82.05 _(endo)
	460.30 _(endo)	412.66 _(endo)	429.63 _(endo)
	547.90 _(endo)	573.00 _(endo)	645.79 _(endo)

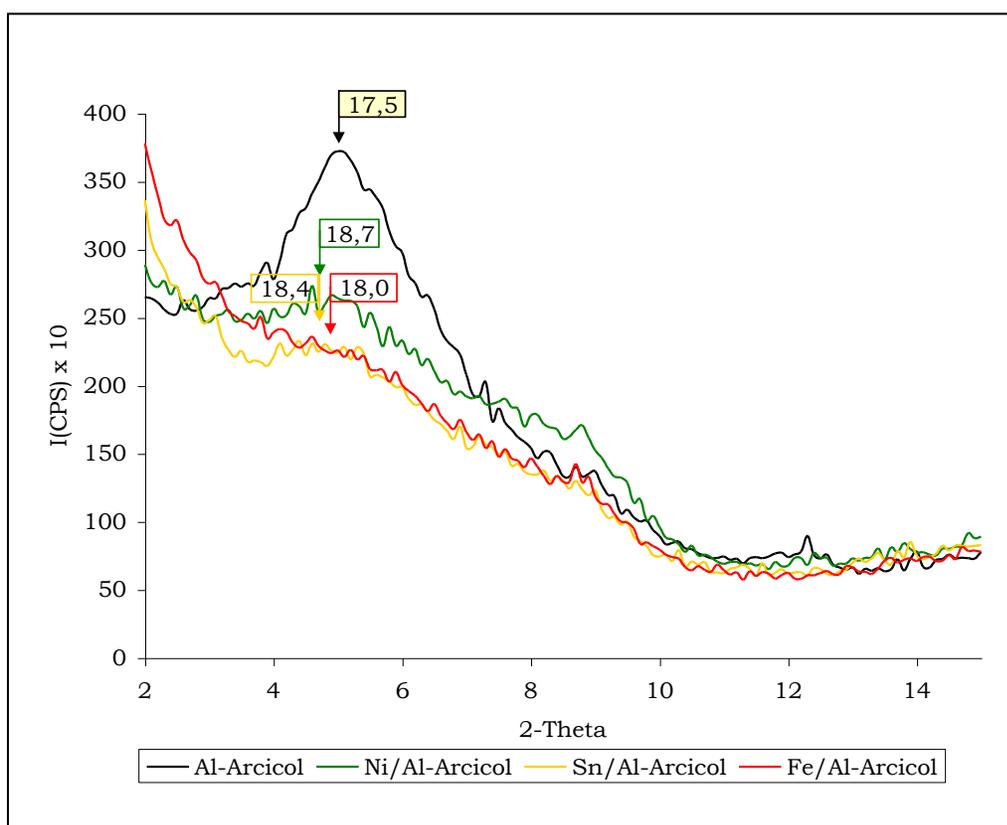
Como puede observarse en la Tabla 14, el contenido de aluminio total en los sistemas soportados disminuye con respecto a su soporte pilarizado (15.53%) sistema para el cual se logró una mayor actividad. En el caso del estaño la disminución es tan solo del 0.08%, para el hierro de 0.63% pero en el caso del níquel se ha perdido 1.47% del aluminio, lo que estaría indicando que efectivamente el soporte se esta viendo afectado. En éste sentido, **VICENTE** y **LAMBERT**^[111] en su estudio de catalizadores soportados sobre arcillas pilarizadas, mencionan que al entrar en contacto los pilares con la solución precursora del metal a soportar, puede existir cierto grado de dilución de los mismos.

Los catalizadores soportados fueron preparados al 2% del metal en peso; los resultados de espectrometría de emisión atómica (ICPS) muestran que dicho porcentaje corresponde para el níquel pero tan solo se cuenta con la mitad para el estaño, implicando que el soporte de níquel sobre la arcilla pilarizada fue más efectivo que el soporte de estaño, pero a su vez la remoción de aluminio fué más fuerte cuanto más metal logró ser depositado en el sistema. Para el hierro la comparación no es posible debido a que no se determinó su contenido en el material parental por ésta técnica.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Con la idea de un posible ataque por parte de la solución metálica a los pilares del soporte, se evaluó su cristalinidad mediante DRX; a continuación se verán los resultados obtenidos para los tres sistemas en cuestión comparados con el soporte pilarizado.

Gráfico 30. DRX serie catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada.



Como puede observarse en el difractograma, el valor d en cada caso no se modifica sustancialmente, más bien sufre un ligero aumento con tendencia $\text{Ni} > \text{Sn} > \text{Fe}$, que según **BELVER Y COLABORADORES**^[59] lo adjudican a que el precursor es capaz de producir un escaso hinchamiento de las láminas en el soporte.

Lo que es bastante notorio y se presenta en los tres sistemas es la pérdida de la señal de difracción correspondiente al espaciado interlaminar; la señal fuerte y definida que exhibe el soporte pilarizado desaparece cuando

los iones son soportados sobre sí; esto implica que los nuevos sistemas generados tras la incorporación de los iones presentan menor grado de cristalinidad y una pérdida significativa en su ordenamiento, debido como se menciono anteriormente a la posible dilución de los pilares, o quizás al efecto térmico de la doble calcinación a la que fueron sometidos.

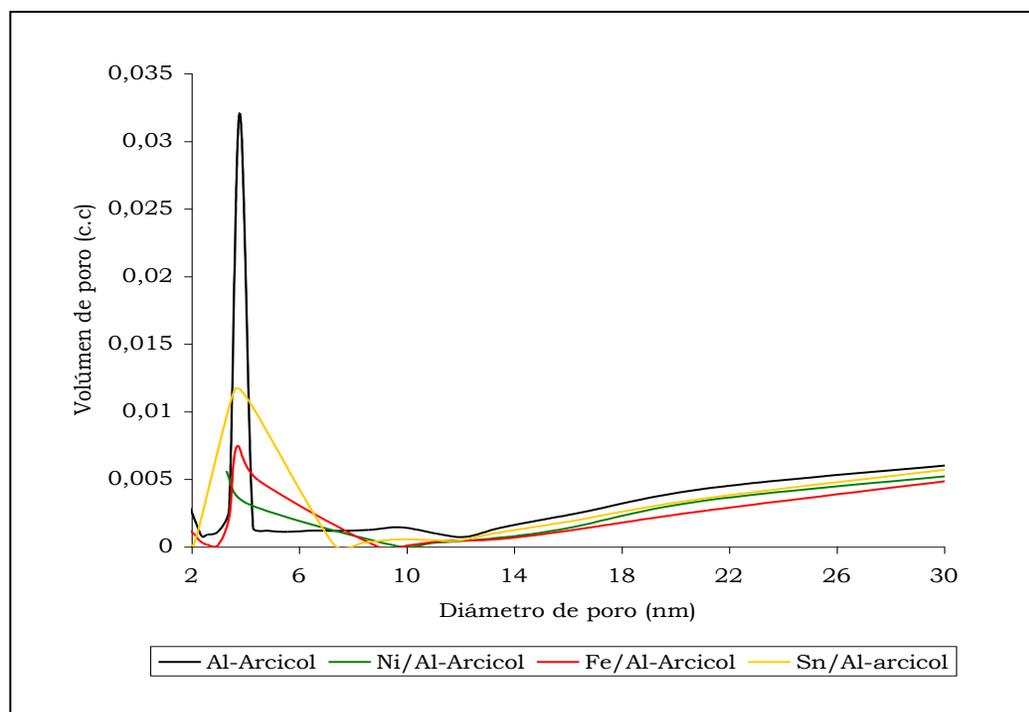
Dichos cambios, deben traer consigo una influencia en el área superficial de los sólidos que se evidencia en los resultados de adsorción-desorción de nitrógeno (Tabla 14). Los sistemas soportados sobre la arcilla modificada exhiben una disminución con respecto al soporte pilarizado; el sistema que se ve mas afectado es el que contiene al níquel con una pérdida del 64% del área que exhibía el soporte, para el hierro la pérdida es del 50% y para el estaño de 33%.

Este comportamiento ha sido descrito previamente por algunos autores [52,58,59,111], que lo atribuyen a un bloqueo parcial o total del acceso a las galerías internas por parte de los complejos metálicos formados; que depende de la densidad de los pilares en la interlamina, de la carga del metal soportado y del radio entre el volúmen ocupado por éstos complejos y el volúmen vacío entre los pilares. En cuanto a tamaño el Ni<Fe<Sn y se ve como el área superficial disminuye su valor en el mismo orden lo que podría indicar que a menor talla del catión mayor posibilidad de que éste se ubique en el interior del material modificado.

Teóricamente el metal a soportar se enlaza a la superficie del soporte mediante un mecanismo de anclaje (anchor/grafting) que es una reacción química entre el precursor metálico y los grupos funcionales presentes en la superficie del soporte que en este caso serían los grupos hidroxilo de las láminas de arcilla o eventualmente a sitios reactivos presentes en la superficie de los pilares dando lugar a una reorganización en la esfera de coordinación de los cationes [58, 59, 101].

En el gráfico 31, se muestra las incidencias de la incorporación de los metales en la porosidad del soporte, medida por absorcion-desorcion de N₂ utilizando el método BJH.

Gráfico 31. Distribución del tamaño de poro (BJH) para catalizadores soportados sobre arcilla pilarizada y su soporte.



Lo que se observa en el gráfico 31, es que el volumen de poro disminuye notablemente en todos los casos; la distribución del diámetro de poro estrecha y homogénea con un máximo en 3.8nm que exhibe la arcilla pilarizada no se observa en los sistemas soportados; para el Sn la curva es bastante amplia entre 2-8nm, para el Fe se extiende hasta 9nm y está ausente para el níquel. Esta distribución implica que los poros del soporte se están modificando tras la incorporación de los iones metálicos; están aumentando de tamaño y perdiendo homogeneidad.

Este posible bloqueo de las zonas internas del soporte por parte de los complejos metálicos formados debe generar a si mismo la imposibilidad de acceder a los sitios ácidos del sólido lo que se evidencia con los valores de acidez total que presentan los sistemas soportados sobre arcilla pilarizada. En ellos se abaten la acidez que se logró con la pilarización del soporte, dicho valor en todos los casos disminuye a la mitad lo que podría explicar la teoría antes expresada, donde las especies metálicas adsorbidas no se encuentran exclusivamente en la superficie del sólido si no también sobre los pilares.

Para el análisis térmico, el cambio en el peso (ATG) no es tan marcado como el que sufre el soporte; debido a que antes de la impregnación ya han sido sometidos a una calcinación a 400°C. Los efectos endotérmicos que sufrén estos sistemas cuando se someten al analisis ATD presentan 3 zonas características, que comprenden las dos mencionadas anteriormente para los sistemas material parental y material modificado (pero en menor intensidad) y una más debido a la presencia del metal; es por tal motivo que estos sistemas fueron sometidos a una calcinación posterior a 450°C después de la impregnación, para lograr la formación de los óxidos respectivos de cada metal soportado.

Esta serie de catalizadores permite evaluar en cierto modo la estabilidad térmica y química de la arcilla pilarizada obtenida inicialmente. En la primera serie (numeral 3.1.1), se concluye que el proceso de modificación por pilarización fué llevado a cabo y se generó un sólido que presenta un aumento del área superficial, volúmen de microporo, acidez y buena distribución de diámetro de poro, lo que imprimió un aumento en la actividad de dicho sistema frente a la reacción de esterificación.

En esta segunda sección dicho material se vió sometido al efecto térmico de una doble calcinación a mayor temperatura y al efecto químico del soporte de iones metálicos que generaron inicialmente un grado de dilución de los pilares formados, pérdida de la cristalinidad, heterogeneidad en el diámetro de poro y bloqueo parcial de las zonas internas del soporte lo que se vio traducido en la disminución del área superficial y pérdida de la acidez posiblemente debida a la localización de partículas metálicas situadas en los pilares de alúmina y por consecuencia una disminución en su capacidad catalítica frente a la reacción.

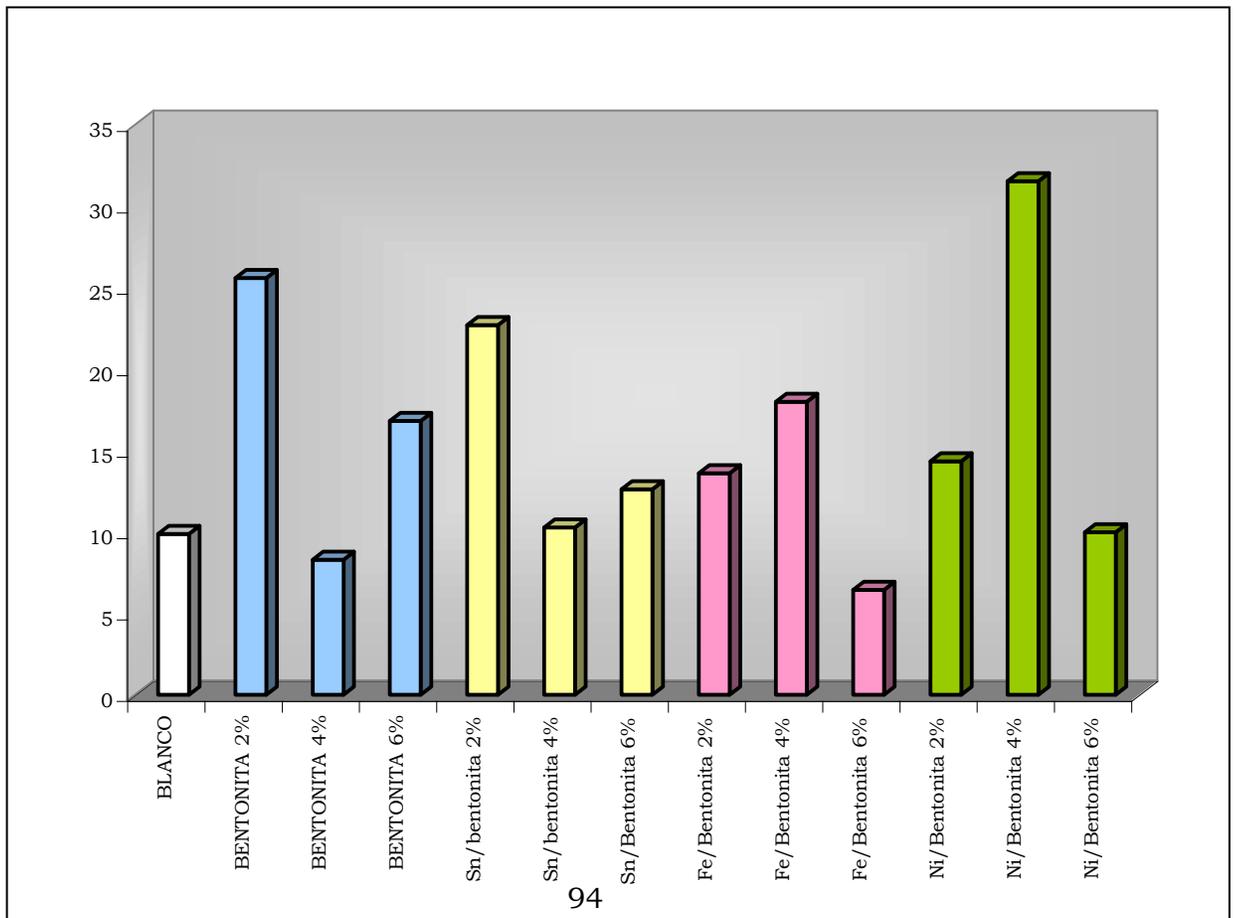
Tal efecto es bastante notorio para el níquel e intermedio para el hierro; en cuanto al estaño se observa que es el catión que afecta en menor proporción las características del soporte. Lo anterior concuerda con el comportamiento de los sólidos frente a la reacción donde el estaño genera las mejores actividades en comparación con los otros cationes metálicos de la serie. Lo que además estaría sugiriendo que los sitios ácidos en el soporte son los principales causantes de la actividad catalítica que presenta el sólido y que con sistemas ordenados, cristalinos y con un diámetro de poro homogéneo se favorece la reacción.

4.2 SECCION B. ESTUDIO DE LA REACCION DE ESTERIFICACION EMPLEANDO SISTEMAS ARCILLOSOS TIPO BENTONITA SOPORTADOS Y SU CARACTERIZACION.

En ésta parte del estudio se utilizó una arcilla tipo bentonita, sin tratamiento previo alguno, como soporte de iones metálicos para evaluar su actividad en la reacción de esterificación de glicerol con ácido oléico. Esta sección comprende entonces, los sistemas catalíticos obtenidos por el soporte de Ni, Sn y Fe sobre una bentonita y su aplicación en la reacción a diferentes porcentajes masicos: 2, 4 y 6%. Comparado a su vez, con el porcentaje obtenido para el soporte y para la reacción en ausencia de catalizador.

a. Influencia del porcentaje de catalizador en la reacción de esterificación.

Gráfico 32. Porcentaje de conversión para los sistemas catalíticos empleados en la sección B a 10 horas de reacción.



4. RESULTADOS Y DISCUSION

Como puede observarse del gráfico anterior el sistema que presenta mayor porcentaje de conversión es el correspondiente a Ni/Bentonita 4% seguido del sistema bentonita 2%; con 31.5306% y 25.5909% respectivamente.

En general, la presencia de mayor cantidad de catalizador en el medio de reacción está causando un sinergismo inverso al verse disminuido en todos los casos el porcentaje de conversión. Los sistemas que contienen Ni y Fe aumentan su actividad cuando se encuentran en un porcentaje másico del 4%. Para los sistemas Bentonita y Sn/Bentonita, la mayor conversión se obtiene cuando se utiliza la menor cantidad de catalizador (porcentaje másico del 2%). Es bastante notorio como en todos los sistemas, al porcentaje másico que genera la menor actividad catalítica se exhiben unos porcentajes de conversión muy parecidos al que se obtiene con la reacción en ausencia de catalizador. Caso dramático es aquel que se presenta con los sistemas Bentonita 4% y Fe/Bentonita 6%; en ambos casos el porcentaje de conversión obtenido es menor que el que muestra la reacción en ausencia de catalizador y dicho efecto es tan marcado en el sistema que contiene hierro que es capaz de alterar fuertemente la selectividad como se observa en la Tabla 15. En los sistemas que presentan Sn 4% y Ni 6% el porcentaje de conversión es ligeramente mayor comparado con el blanco pero con el estaño la selectividad aumenta un poco.

Tabla 15. Porcentaje de de conversión y selectividad para los sistemas catalíticos de la sección B a las 10 horas de reacción.

SISTEMA	%CONVERSION	% SELECTIVIDAD A MONOGLICERIDO
BLANCO	9,88	89,80
BENTONITA 2%	25,60	62,87
BENTONITA 4%	8,29	95,40
BENTONITA 6%	16,80	76,50
Sn/Bentonita 2%	22,70	84,57
Sn/Bentonita 4%	10,26	92,86
Sn/Bentonita 6%	12,61	92,43
Fe/Bentonita 2%	13,60	78,42
Fe/Bentonita 4%	17,99	69,86
Fe/Bentonita 6%	6,43	87,60
Ni/Bentonita 2%	14,33	65,33
Ni/Bentonita 4%	31,53	60,78
Ni/Bentonita 6%	9,98	89,10

Este comportamiento confirma que la reacción de esterificación se ve fuertemente afectada por la cantidad de catalizador presente en el medio de reacción; comportamiento que había sido observado ya, con los sistemas catalíticos de la sección A (numeral 3.1).

b. Caracterización de los sistemas catalíticos de la sección B.

En este caso, para proponer una explicación a los diferentes hechos las variables químicas y estructurales a evaluar en los sólidos incluyeron acidez total, área, volumen de microporo y distribución en el diámetro de poro. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla 16.

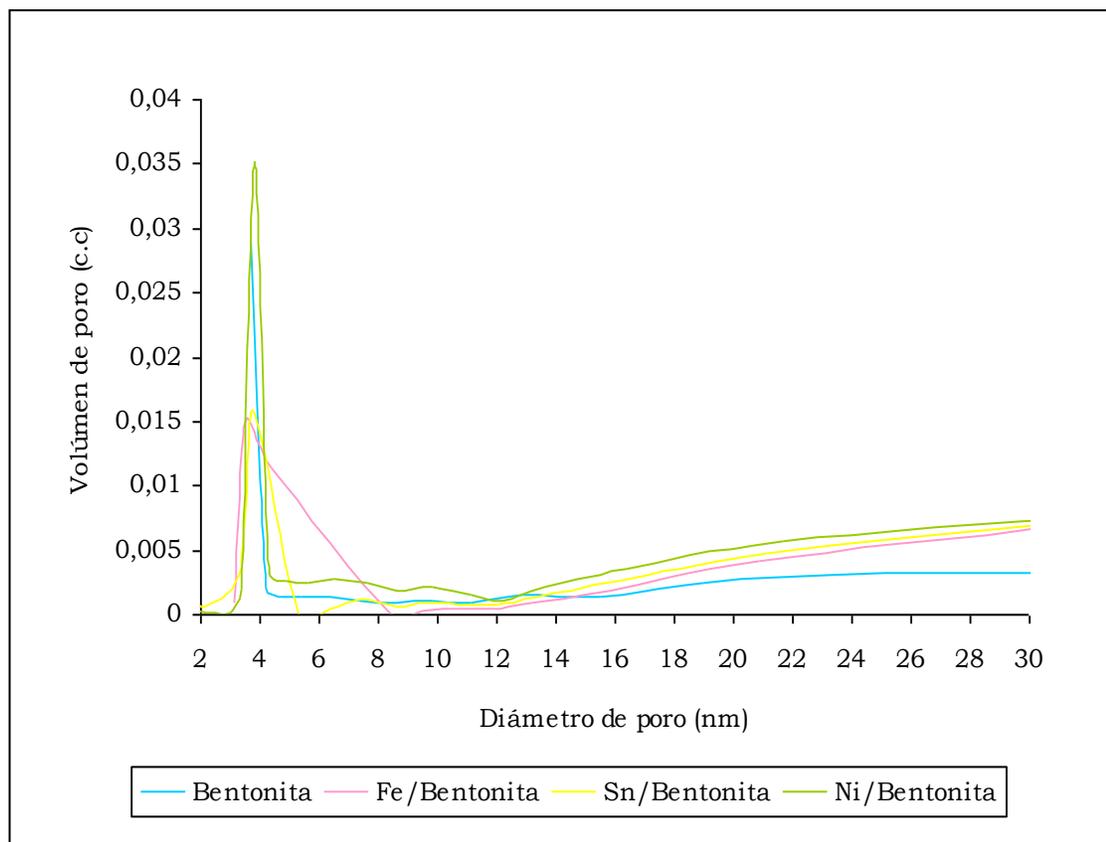
Tabla 16. Resultados globales de las pruebas de caracterización para la serie de catalizadores de la sección B.

PROPIEDAD	SISTEMA CATALITICO			
	Bentonita	Ni/Bentonita	Sn/Bentonita	Fe/Bentonita
$S_{BET}(m^2/g)$	46.51	79.16	99.43	89.33
$V_{\mu}(mm^3/g)$	9.84	13.47	18.93	26.52
Acidez en mL/g -(Temperatura de desorción °C)	12.99 ₍₃₀₇₎	13.50 ₍₂₉₀₎	13.74 ₍₂₈₂₎ 14.17 ₍₃₃₆₎	14.46 ₍₂₉₀₎

Un primer efecto que se observa con el soporte de los iones metálicos en la arcilla, es el aumento del área superficial en un 33, 46 y 53% para el níquel, hierro y estaño, respectivamente. El volumen de microporo después de la impregnación al igual que el área también se ve aumentado; en orden decreciente se tiene Ni<Sn<Fe; alcanzando con este último un aumento 2.7 veces mayor.

Como se evidenció en la sección anterior, los sólidos que exhibían una distribución en el diámetro de poro mucho más homogénea y estrecha presentaron las mejores actividades frente a la reacción. A continuación se muestran los datos obtenidos por BJH para los sistemas catalíticos de ésta sección.

Gráfico 33. Distribución del tamaño de poro (BJH) para los sistemas catalíticos de la sección B.



De la gráfica, es bastante remarcable el comportamiento del sistema que contiene níquel, pues se observa que presenta el mayor volumen de poro de toda la serie y un comportamiento homogéneo en cuanto al tamaño de los poros que solo se evidencia en el soporte (sistemas que mostraron la mejor actividad). Para el estaño y el hierro, aunque presentan una zona dominante, la distribución no es homogénea sobre todo para éste último, donde se extiende hasta 8.5nm. En la reacción se observa como el comportamiento catalítico conserva esta tendencia. El sistema que contiene níquel presenta el mayor porcentaje de conversión, seguido del soporte, el estaño y el hierro.

En cuanto al factor de acidez; la bentonita posee aproximadamente un valor de 13 mL/g y dicho valor solo sufre un ligero aumento cuando se soportan Ni y Fe sobre su superficie, pero aumenta considerablemente cuando el metal es el Sn. La temperatura de desorción de amoníaco para estos sistemas tiene una constante entre 280-310°C pero el estaño presenta una señal fuerte en 336°C y cuyo valor sugiere un aporte a la acidez que es prácticamente del 50%.

Esta marcada diferencia frente a los demás sistemas de la serie no logró un cambio notorio en la actividad del sólido, se aumenta la conversión cuando se trabajó al 2% pero no logra superar la que presenta el soporte a éste mismo porcentaje másico; lo que estaría indicando que evidentemente la presencia del metal genera sitios ácidos pero ellos no están afectando fuertemente el curso de la reacción, por lo que se puede pensar que probablemente al no ser los sitios ácidos de fácil acceso a los reactivos quizás se encuentran ubicados en el espacio interlaminar y que después de la calcinación se vuelva tan estrecho, que el ácido no logre acceder a ellos lo que si puede hacerlo el amoníaco y más en fase de vapor.

Se observa como los sistemas que contienen níquel e hierro no alcanzan a modificar sustancialmente la acidez total del sólido; estos resultados concuerdan con los obtenidos para la primera sección donde se cuestionó que impregnar metales en un soporte pilarizado estaba abatiendo la acidez que se había generado gracias a la modificación y además que las arcillas en su estado natural presentan una gran actividad frente a esta reacción.

[100] **ROUQUEROL**, François; **ROUQUEROL**, Jean y **SING**, Kenneth. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. San Diego: Academic press, 1999, p.18-25. ISBN 0125989202.

[101] **SAPAG**, Karim y **MENDIOROZ**, Sagrario. Síntesis y caracterización de Co, Fe y Rh soportados en Al-PILCs. En: Actas del XVI Simposio Iberoamericano de catálisis, Cartagena: Armonía impresores, 1998, Vol.III., p.2141-2146. ISBN 958-9318-59-2

[102] **VACCARI, A.** Clays and catalysis: a promising future. En: Applied clay science, No.14 (1999) p.161-198.

[103] Reconstruyendo la naturaleza:La ingeniería molecular. [On line]. [cited 21 Sept.,2001]. Disponible en internet en: www.omega.ilce.mx:3000/sities/ciencia/volumen3/ciencia3/109/htm/sec_7.htm.

[104] **CORMA**, Avelino; **FORNES**, Vicente y **PERGHER**, Sibebe. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades [on line] En: Química nova, Vol.22, No.5 (Octubre.1999); [cited 5 julio.2004]. Disponible en internet en: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=SO100-40421999000500013#fig1.

[105] **ASENJO**, M.B; **SALERNO**, Patricia y **MENDIOROZ**, Sagrario. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. En: Thermochemica acta, No.379 (2001); p.101-109.

[106] Micromeritics Instrument Corporation. Operator's manual Autochem 2910: Automated catalyst characterization system; part# 291-42801-01 (Agosto. 2001); p.1-12

[107] **TROMBETTA**, Marcella et al. Solid acid catalysts from clays: evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH₃-TPD and catalytic tests. En: Applied Catalysis A: General, No.193 (2000); p. 55-69

[108] **CHAE**, Ho Jeong et al. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. En: Catalysis Today, No. 68 (2001); p. 31–40

[109] **RIVES**, Vicente. La espectroscopía IR en el estudio de la reactividad de lo sólidos [on line]. Ecuador: UCLM, (2003), [cited 10 agosto.2004]. Disponible en internet en: <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/curso%20%de%20catalisis/uimp/Vrives-2.ppt>.

[110] **GUGGENHEIM**, Stephen y **GROOS**, Koster. baseline studies of the clay minerals society source clays: Thermal analysis. En: Clays and clay minerals. Vol.49, No.5 (2001); p.433-443.

[111] **VICENTE**, Miguel Angel y **LAMBERT**, Jean-François. Synthesis of Pt pillared nanocomposite catalysts from [PtII(NH3)4Cl2 precursor. En: Physica. Chemistry. Chemistry. Physica.-PCCP-. No.3 (2001); p.4843-4852.

5. CONCLUSIONES

Se amplió la línea de sólidos trabajados en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca además de conocerse la naturaleza y el comportamiento de las arcillas como catalizadores en el área de la oleoquímica.

Las arcillas, sistemas sólidos utilizados como soporte de iones metálicos y como catalizadores en la esterificación del ácido oléico con glicerol, presentaron una respuesta atractiva frente a la síntesis selectiva de monoglicéridos en cuanto fueron activas comparadas con la reacción en ausencia de catalizador. La reacción logra ser efectuada sin el empleo de solventes, a una baja temperatura, sin utilizar un exceso del alcohol y con la ventaja adicional que da la remoción del catalizador del medio de reacción por simple filtración.

El proceso de modificación por pilarización del material parental fue llevado a cabo, obteniéndose un sólido que exhibe aumento en su distancia interlamina, acidez, área superficial y volumen de microporo, características que fueron ventajosas frente a la reacción, ya que se incrementó el porcentaje de conversión sin modificación de la selectividad hacia el monoderivado.

El empleo de la arcilla pilarizada como soporte de iones metálicos produjo un cambio drástico en su estructura al generarse un bloqueo parcial de la galería interna de los pilares y una pérdida en la homogeneidad del diámetro de poro lo que conlleva a una disminución en la actividad de estos sistemas catalíticos frente a la reacción.

Cuando estos mismos iones fueron soportados sobre la arcilla sin modificar se produjo un tipo de materiales que presentaron actividad catalítica frente a la reacción y por consiguiente se recomienda estudiar la variable del porcentaje de metal soportado sobre la arcilla para encontrar una relación que genere mayor actividad, al igual que la relación molar de los reactivos presentes, ya que se observa mayor conversión empleando una cantidad equimolar de éstos.

BIBLIOGRAFIA

[1] **LOMELI**, Guadalupe y **TAMAYO**, Ramón. Minerales [en línea]. México: Universidad Autónoma de México [citado 3 Febrero, 2003]. Disponible en internet en: <http://www.sagan-gea.org/hojaredsuelo/paginas/Csuelo>.

[2] **HUERTA**, Miguel. Geoquímica de sedimentos, capítulo 2: Arcillas. [en línea]. Universidad Autónoma de California. Instituto de investigaciones Oceanológicas. División de Geoquímica Ambiental. [citado 10 Octubre, 2002]. Disponible en internet en: <http://www.ens.uabc.mx/curso%20internet%20miguel%20angel/2.arcillas/arcillas.htm>.

[3] **AVGUSTINIK**, A. Cerámica, España: Reverte, S.A., 1983, p.3-5.

[4] **GARCIA**, Emilia. Estructura de los filosilicatos [en línea]. [citado 30 julio, 2002] disponible en internet en: <http://www.ucm.es/info/crismine/Marisa/Estructura.htm>.

[5] **GARCIA**, Emilia y **SUAREZ**, Mercedes. Las arcillas: propiedades y usos [en línea]. España: Universidad Complutense y de Salamanca. [citado 18 Septiembre, 2001]. Disponible en internet en: <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/arcillas.htm>.

[6] Caracterización de los productos de alteración; arenas y arcillas en suelos de Colombia. Capítulo 5, p.157. s.p.i.

[7] **MOLL**, William. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Geological Origin. En: Clays and clay minerals. Vol.49, No.5 (2001); p.374-380.

[8] Bentonita [en línea]. México: Arcillas Procesadas S.A. de C.V., [citado 21 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: <http://www.arcillas.com.mx/descripcion.htm>.

- [9] Bentonite [en línea]. Volclay Korea (2001),. [citado 21 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: http://www.volclay.co.kr/c_bentonite.htm.
- [10] **KEEGAN**, Nina. Bentonite production: Unlucky for some. En: Industrial minerals. No.371 (Agosto.1998); p.21-31.
- [11] **ALCANTARA**, F. y **CABAS**, H. Oferta minera de la República Argentina: Minerales no metalíferos de uso industrial-bentonita [en línea]. Argentina: Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), [citado 22 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones /Oferta/Index.htm.
- [12] Producción minera nacional (1980-1998) [en línea].Bogota: Ministerio de Minas y Energía, Departamento Nacional de Planeación, Unidad de Infraestructura y Energía, MME-DMG, IFI Concesión Salinas, Empresas Explotadoras del sector, Ecocarbón, mineralco S.A, UPME entidad encargada de la actualizacion [citado 26 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: http://www.dnp.gov.co/ArchivosWeb/Direccion_Infraestructura_Energia/Minas_Energia/Indicadores/Indicadores_mineria.pdf.
- [13] **MURRAY**, H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. En: Clay minerals. Vol.34, No.1 (marzo.1999); p.39.
- [14] Historia y aplicaciones de la bentonita [en línea]. Colombia: Bentocol, 2002 [citado 5 Enero, 2003]. Disponible en internet en: <http://www.bentocol.com>.
- [15] **CASTAING**, Julien. Uso de las arcillas en alimentación animal, XIV curso de especialización: Avances en nutrición y alimentación animal [en línea]. Francia: Asociación general de productores de maíz. [citado 2 septiembre, 2004] Disponible en internet en: <http://www.etsia.upm.es/fedna/capitulos/98CAPVIII.pdf>.
- [16] **LOPEZ**, Carlos. Pildorización de semillas. [en línea]. Málaga: Estación experimental la Mayora. [citado 2 septiembre, 2004] Disponible en internet en:http://www.ciencias.uma.es/publicaciones/encuentros/ENCUENTROS_53 /pildorizacion.html.

- [17] **VISERAS**, Cesar et al. Estudios de filosilicatos naturales para su uso en farmacia. I. Caracterización mineralógica y textural. En: Tecnología y farmacia, VI congreso SEFIG y 3ras jornadas TF. [en línea]. España: Universidad de Granada [citado 2 septiembre, 2004]. Disponible en internet en :http://www.sefig.com/doc/Congreso%20Granada/TF/038_TF.pdf.p.145-47.
- [18] **SILVA**, Fernando et al. Natural clays as efficient catalysts for obtaining chiral β -enamino esters. En: Catalysis communications, No.5 (Enero.2004); p.151-55.
- [19] **VASVAZOVA**, Palmira et al. Traitement thermique des acides gras du type linoléique avec de la bentonite. En:OCL. Vol.5, No.3 (mai/juin.1998); p.233-236.
- [20] **SILVA**, Fernando et al. Natural clays as efficient catalyst for transesterification of β -keto esters with carbohydrate derivatives. En: Tetrahedron letters, No.43 (2002); p.1165-68.
- [21] **ECHAVARRIA**, Adriana et al. Uso de bentonitas en aguas residuales de Curtiembres para la remoción de Cr (III). En: Revista Colombiana de Química. Vol.27, No.1 (1998). Disponible en internet en: www.icfes.gov.co/revistas/recolqui/982701/te.html.
- [22] **KOSTER**, R.M et al. Active sites in the clay catalysed dimerisation of oleic acid. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, No.134 (1998); p.159-169.
- [23] **DA SILVA**, Humberto et al. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. En: Journal of colloid and interface science, No.260 (2003); p.302-304.
- [24] **VENARUZZO**, J.L. et al. Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases. En: Microporous and mesoporous materials, No.56 (2002); p.73-80.

- [25] **DE SOUZA**, Pêrsio y **VALENZUELA**, Francisco. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. En: Quimica Nova. Vol.24, No.3 (2001); p.345-353.
- [26] **GARCIA**, Marisa. Bentonitas. [en línea] España: Universidad Complutense de Madrid. [citado 20 julio, 2004]. disponible en internet en: <http://www.ucm.es/info/crismine/Pagina%20web/BENTONIT.htm>.
- [27] **ARELLANO**, Sofia ; **GALLARDO**, Tzayhri y **OSORIO**, Guillermo. Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio. En: Revista de la sociedad química de México. Vol.44, No.3 (2000); p.204-208.
- [28] **BISSESSUR**, Rabin ; **HEISING**, Joy y **KANATZIDIS**, Mercouri. Toward Pillared Layered Metal Sulfides. Intercalation of the Chalcogenide Clusters $\text{Co}_6\text{Q}_8(\text{PR}_3)_6$ (Q = S, Se, and Te and R =Alkyl) into MoS_2 . En: Chemistry of materials. Vol.8 (1996); p.318-320.
- [29] [en línea]. Unoura's home page. [citado 10 enero.2004]. Disponible en internet en: <http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~unoura/html/research.htm>.
- [30] **SALERNO**, Patricia y **MENDIOROZ**, Sagrario. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersion. En: Applied Clay Science. Vol.799 (2002); p.1-9.
- [31] **FETTER**, G et al. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. En: Applied Clay Science. Vol.162 (1997); p.41-45.
- [32] **KHALAF.H**; **BOURAS.O** y **PERRICHON.V**. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared algerian bentonite. En: Microporous materials. Vol.8 (1997); p.141-150.

- [33] **SCOOT**, C. Preparación de catalizadores ultradispersos utilizando ultrasonido. En: Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores, Ponencia del XVIII Simposio Iberoamericano de catálisis, (2: 2002 : Isla Margarita), Venezuela: Isla Margarita, 2002.
- [34] **AOUAD**, A.; **MANDALIA**, T. y **BERGAYA**, F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. En: Applied clay science [article in press] (2004); 8p.
- [35] **CHENG**, Soofin. From layer compounds to catalytic materials. En: Catalysis today, No.49 (1999); p.303-312.
- [36] **MEIER**, L.P. **NUEESCH**, R. y **MADSEN**, F.T. Organic pillared clays. En: Journal of colloid and interface science, No.238 (2001); p.24-32.
- [37] **BERGAYA**, Faiza y **LAGALY**, Gerhard. Surface modification of clay minerals. En: Applied clay science, No.19 (2001); p.1-3.
- [38] **KLOPROGGE**, J.T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. En: Journal of porous materials, No.5 (1998); p.5-41.
- [39] **BERGAYA**, Faiza. Pillaring of synthetic hectorite by mixed $[Al_{13-x}Fe_x]$ pillars. En: Clay mineral, No.28 (1993); p.109-122.
- [40] **MOLINA**, Rafael; **MORENO**, Sonia y **DAZA**, Carlos Enrique. Bentonita colombiana modificada con Al-Cu para la oxidación de fenol en medio acuoso diluido. [en línea]. En: Scientia et Technica año X, No.25 (Agosto.2004), p.265-270. ISSN 0122-1701 [citado 1 Oct., 2004]. Disponible en internet en: <http://www.utp.edu.co/php/revistas/ScientiaEtTechnica/docsFTP/143139265-270.pdf>.
- [41] **BARRAULT**, Jöel et al. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. En: Applied catalysis B, No.15 (1998); p.269-274.

[42] **MOLINA**, Rafael et al. Hydroisomerization-Hydrocracking of Decane over Al- and Ga-Pillared Clays. En: Journal Catalysis, No. 148 (Julio. 1994);p.304-314.

[43] **MORENO**, Sonia et al. Al-pillared clays from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. En: Applied catalysis A: General, No.165 (1997); p.103-114.

[44] **CAMPOS**, Ana Maria. Modificación y caracterización de esmectitas colombianas de alta y baja carga interlamina y su evaluación catalítica en la hidroconversión de heptano. Bogotá, 2002, 102 p. Trabajo de grado (Químico). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

[45] **BOUCHENAFSA-SAIB**, N.; **ISSAADI**, R. y **GRANGE**, P. Hydroconversion of *n*-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/Sulfated zirconia and Pd/ γ -alumina. En: Applied catalysis A: General. Vol.259 (2004); p.9-15.

[46] **SUN KOU**, Maria del Rosario. Modificación de arcillas naturales para su posterior uso como adsorbentes. En: Revista de química. Vol.13, No.1 (1999); p.7-21.

[47] **NAGENDRAPPA**, Gopalpur. Organic synthesis using clay catalysts. [en línea]. En: Resonance (Enero.2002); p.64-77, [citado 20 Marzo, 2004]. Disponible en internet en: <http://www.ias.ac.in/resonance/Jan2002/pdf/Jan2002p64-77.pdf>.

[48] **DE STEFANIS**, Adriana; **PEREZ**, Giorgio y **TOMLINSON**, Anthony. PLS Vs zeolites as sorbents and catalysts, part 7. the role of oxide pillars and aluminosilicate sheets in alcohol dehydration on PILC's. En: React.kinet.Catal.Lett.Vol.79, No.2 (2003); p.227-232.

[49] **CHO**, Youg-Gou y **KO**, An-Nan. Kinetics of 2-propanol dehydration over montmorillonite clays and pillared montmorillonites. En: Journal of the chinese chemical society. Vol.47, No.6 (diciembre: 2000); p.1205-10.

[50] **YANG**, Ralph et al. pillared clays as superior catalysts for selective catalytic reduction of NO [en línea]. Departamento de ingeniería química: Universidad de Michigan [citado 5 Marzo,2002]. Disponible en internet en: www.netl.doe.gov/publications/proceedings/98/98ucr/YANG.PDF.

[51] **YANG** R.T.; **THARAPPIWATTANANON**. N. y **LONG**, R.Q. Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen. En: Applied catalysis B: Environmental, No.19 (1998); p.289-304.

[52] **LOULOUDI**, A. et al. Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared saponite catalysts. En: Applied Catalysis A: General, No.242 (2003); p.41-49.

[53] **MORFIS**.S.; **PHILIPPOPOULOS**, C. y **PAPAYANNAKOS**, N. Application of Al-pillared clay minerals as catalytic carriers for the reaction of NO with CO. En: Applied Clay Science. No 13 [1998]; p.203–212.

[54] **SALERNO**, P.; **MENDIOROZ**, S. y **LOPEZ AGUDO**, A. Al-pillared montmorillonite based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation. En: Applied Catalysis A: General, No.259 (2004). p.17-28.

[55] **COLIN**,J.A et al. Pillar effects in MoS₂ catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction: a preliminary study. En: Applied surface (2004-article in press).

[56] **LAMBERT**, Jean-François y **VICENTE**, Miguel Angel. Preparation of platinum catalysts based on pillard clays. [en línea]. Laboratoire de reactivité de surface: Université Pierre et Marié Curie [citado 3 Abril, 2004]. Disponible en internet en: www.mariecurie.org/annals/volume2/vicente.doc.

[57] **AUGUSTINE**, Robert. Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. New York: Marcel dekker, 1996; p.206-208. ISBN 0-8247-9021-9.

- [58] **VICENTE**, M.A. et al. Preparation and characterization of Mn and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. En: Applied Catalysis A: General, No.267 (2004); p.47-58.
- [59] **BELVER**, C.; **BANARES-MUNOZ**, M.A. y **VICENTE**, M.A. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts, I. Preparation and characterization. En: Applied catalysis B: Environmental, No.50 (2004); p.101-112.
- [60] **VARMA**, Raiender y **NAICKER**, Kannan. Surfactant pillared clays in phase transfer catalysis: A new rout to alkyl azides. En: Tetrahedrom letters, No.39 (1998); p. 2915-2913. Disponible en internet en: www.rhodium.ws/chemistry/mw.alkyl.azides.html.
- [61] **KARLESKIND**, Alain et al. Manuel des corps gras. Paris: Lavoisier TEC y DOC, 1992, Tomo I, 787 p. ISBN 2-85206-662-9.
- [62] **WOLFE**, Drew. Química General, Orgánica y Biológica. 2ed. USA: McGraw-Hill, 1996. p.440-450. ISBN 970-10-0907-X.
- [63] **KIRK**, Raymond et al. Enciclopedia de tecnología química. México: UTEHA, 1961. (V.1); p.336-37.
- [64] **BAILEY**, Alton. Aceites y Grasas Industriales. 2a edición. Barcelona: Reverte, 1951, p.12.
- [65] **KIRK**, Op.cit., (V.8); p.830-843.
- [66] **GUNSTONE**, Frank y **HEMING**, Michael. Glycerol-an important product of the oleochemical industry. En: Lipid technology, Vol.16, No.8 (2004); p.177-179.

[67] **VANHOVE**, Céline. Reactions de transesterification selective du glycérol par des esters méthyliques en presence d'oxydes basiques, Poitiers, 1999, 167p. Thèse (Docteur chimie appliquée). Ecole supérieure d'ingénieurs de Poitiers. Ecole doctorale des sciences pour L'ingénieur.Chimie.

[68] Production of Glycerol. [boletín informativo en línea]. s.l. [citado 3 Noviembre. 2003]. Disponible en internet via anonimo: www.chemical-engineering-design.com/design%20thesis/Glycerol/Glycerol.htm.

[69] **JUNGERMANN**, E y **NORMAN**, O. Glycerine: A Key Cosmetic Ingredient. En: Cosmetic Science and Technology Series, Vol 11, No.113 p.15-19.

[70] **MORRIS**, Humberto; **QUINTANA**, Maria y **HERNANDEZ**, Lisethy. Obtención de glicerol a partir de la microalga Dunaliella salina. En: Revista Cubana de Farmacia. Vol.34, No.2 (2000); p.134-7. [citado 17 Noviembre. 2003]. disponible en internet en: www.infomed.sld.cu/revistas/far/Vol34_2_00/far09200.pdf.

[71] **LAGUNA**, Norma y **GOMEZ**, Monica. CARBOQUIMICA: Fabricantes de recubrimientos. [en línea]. [citado 18 Noviembre. 2003], Disponible en internet en: www.carboquímica.com.co/esp/recubre.html#ver.

[72] The University of Southern Mississippi, Department of Polymer science. [en línea]. (Agosto.2003).[citado 18 Noviembre. 2003]. Disponible en internet en: www.psrc.usm.edu/spanish/urethane.htm.

[73] **SOLES**,P. Texel: la base de la moda. [en línea]. [citado 18 Nov.,2003]. Disponible en internet en: www.texel.com.ve/.

[74] Bayer en la argentina: Ambitos de actividad. [en línea]. [citado 18 Noviembre.2003]. Disponible en internet en: www.bayer.com.ar/argentina/ambitos_de_actividad/poliuretanos.htm.

- [75] **BOSSAERT**, Wim et al. Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides. En: Journal of Catalysis. Vol 182 (1999); p.156-164.
- [76] **JUNGERMAN**, E. Chemical reactions of glycerine. En: Cosmetics science and technology series, No.11 (1991); p.97-112.
- [77] **MARKLEY**, Klare. Fatty acids: their chemistry, properties, production and uses, part 2, New York: Interscience publisher, 1961 p.809.
- [78] **MOULOUGUI**, Zéphirin et al. Pure α -monoglycerides for industrial applications. En: Agro-Food-Industry Hi-tech (July/August.1998); p.10-11.
- [79] Monogliceridos, [cited 16 enero,2003]. Available from internet: www.geocities.com/grupoindustrialaisa/aisa1700.html.
- [80] **RYBINSKI**, W.; **GUCKENBIEHL**, B. y **TESMANN**, H. Influence of co-surfactants on microemulsions with alkyl polyglycosides. En: Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, No.142 (1998); p.333-342.
- [81] **DRUMMOND**, Calum y **FONG**, Celesta. Surfactant self-assembly objects as novel drug delivery vehicles. En: Current opinion in colloid & interface science, No.4 (2000); p.449-456.
- [82] **SIEKMANN**, Britta et al. Preparation and structural investigations of colloidal dispersions prepared from cubic monoglyceride-water phases. En: International journal of pharmaceutics, No.244 (2002); p.33-43.
- [83] **ENGSTRÖM**, Sven; **PETERSSON**, Tomas y **NYQUIST**, Hakan. Cubic phases for studies of drug partition into lipid bilayers. En: European journal of pharmaceutical sciences, No.8 (1999); p.243-254.

- [84] **LACAZE**, Corinne y **MOULOINGUI**, Zéphirin. Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol. En: Applied Catalysis A: General. Vol.204 (2000); p.223-227.
- [85] **DIETRICH, G.** et. al, Obtención de monoglicéridos por esterificación enzimática, En: II Congreso de Ingeniería de Procesos de MERCOSUL (1999 : Bahía blanca) Ponencia del II Congreso de Ingeniería de Procesos de MERCOSUL, Argentina: ENPROMER'99, 1999, 1-5p.
- [86] **YESILOGLU**, Yesim y **KILIC**, Ismail. Lipase-catalyzed esterification of glycerol and oleic acid. En: JAOCS. Vol.81, No.3 (2004); p.281-284.
- [87] **PINSIRODOM**, Praphan et al. Critical temperature for production of MAG by esterification of different FA with glycerol using *Penicillium camembertii* lipase. En: JAOCS. Vol.81, No.6 (2004); p.543-547.
- [88] **MACHADO** M de S. et al. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. En: Applied Catalysis A: General. No.203(2000); p.321-328.
- [89] **MOHINO**, Federico et al. Síntesis selectiva de monoésteres de glicerina y ácidos grasos empleando catalizadores mesoporosos ácidos. [en línea]. Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Madrid [citado 20 Noviembre. 2002]. Disponible en internet en: www.icp.csic.es/gtm/SECAT1_ESTER.PDF.
- [90] **XUANHAO**, Lin; **CHUAH**, Gaik Khuan y **JAENICKE**, Stepan. Base-functionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides. En: Journal of molecular catalysis A: Chemical. Vol.150 (1999); p.287-294.
- [91] **POUILLOUX**, Yannick et al. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins preparation of monoglycerides. En: Journal of molecular catalysis A: Chemical, Vol.149 (1999); p.243-254.

[92] **ABRO**, Sylvie. Reactions d'esterification et de transesterification selectives du glycerol en presence de catalyseurs solides, Poitiers, 1996, 142p. These (Docteur chimie appliquee). Ecole superieure d'ingenieurs de Poitiers. Ecole doctorale des sciences pour L'ingenieur.Chimie.

[93] **MBARAKA**, Isa et al. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. En: Journal of catalysis. Vol.219 (2003); p.329-336.

[94] **QUINONES**, Emilse y **LEDEZMA**, Maria. Reacciones de esterificación del glicerol con ácido oléico en presencia de catalizadores soportados tipo Cu o Ni en óxidos de manganeso, lantano, cinc, silicio y aluminio. Popayan, 2001, 78p. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales Exactas y de la Educación. Departamento de Química.

[95] **JEROME**, François et al. "One pot" and selective synthesis of monoglycerides over homogeneous and heterogeneous guanidine catalysts. En:Green chemistry. Vol.6, No.2 (2004); p. 72-74.

[96] **KANTAM**, Lakshmi; **BHASKAR**,V y **CHOUDARY**, B.M. Direct Condensation of Carboxylic Acids with Alcohols: The atom economic protocol catalysed by Fe³⁺-Montmorillonite. En: Catalysis letter. Vol.78, No.1-4, (marzo. 2002); p.185-188.

[97] **SANCHEZ**, Sara Lucia. Ficha técnica de Bentonita Arcicol y Bentonita Sonoita, Aprobadas el 1 de julio de 2003; Análisis realizado por "Química y Consultoría Colombiana - QUIMIA" para "Bentonitas Colombianas - BENTOCOL". Santa Fé de Bogotá, 3p.

[98] **ALAIN**, Pierre. Introduction to sol-gel processing. USA: Kluwer academic publishers, 1998, Capitulo III-Química de los precursores en solución. ISBN 0792381211.

[99] [en línea].Japón: (marzo.2003), [citado 20 junio.2003]. disponible en internet en: http://www.res.titech.ac.jp/~kako/yamase_j/hp_naruke/polyoxo.html.

- [100] **ROUQUEROL**, François; **ROUQUEROL**, Jean y **SING**, Kenneth. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. San Diego: Academic press, 1999, p.18-25. ISBN 0125989202.
- [101] **SAPAG**, Karim y **MENDIOROZ**, Sagrario. Síntesis y caracterización de Co, Fe y Rh soportados en Al-PILCs. En: Actas del XVI Simposio Iberoamericano de catálisis, Cartagena: Armonía impresores, 1998, Vol.III., p.2141-2146. ISBN 958-9318-59-2.
- [102] **VACCARI, A.** Clays and catalysis: a promising future. En: Applied clay science, No.14 (1999) p.161-198.
- [103] Reconstruyendo la naturaleza: La ingeniería molecular. [en línea]. [citado 21 Sept.,2001]. Disponible en internet en: www.omega.ilce.mx:3000/sities/ciencia/volumen3/ciencia3/109/htm/sec_7.htm.
- [104] **CORMA**, Avelino; **FORNES**, Vicente y **PERGHER**, Sibebe. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades [en línea] En: Química nova, Vol.22, No.5 (Octubre.1999); [citado 5 julio.2004]. Disponible en internet en: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=SO10040421999000500013#fig1.
- [105] **ASENJO**, M.B; **SALERNO**, Patricia y **MENDIOROZ**, Sagrario. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. En: Thermochemica acta, No.379 (2001); p.101-109.
- [106] Micromeritics Instrument Corporation. Operator's manual Autochem 2910: Automated catalyst characterization system; part# 291-42801-01 (Agosto. 2001); p.1-12
- [107] **TROMBETTA**, Marcella et al. Solid acid catalysts from clays: evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH₃-TPD and catalytic tests. En: Applied Catalysis A: General, No.193 (2000); p. 55-69

[108] **CHAE**, Ho Jeong et al. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. En: Catalysis Today, No. 68 (2001); p. 31–40

[109] **RIVES**, Vicente. La espectroscopía IR en el estudio de la reactividad de lo sólidos [en línea]. Ecuador: UCLM, (2003), [citado 10 agosto.2004]. Disponible en internet en: <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/curso%20de%20catalisis/uimp/Vrives-2.ppt>.

[110] **GUGGENHEIM**, Stephen y **GROOS**, Koster. baseline studies of the clay minerals society source clays: Thermal analysis. En: Clays and clay minerals. Vol.49, No.5 (2001); p.433-443.

[111] **VICENTE**, Miguel Angel y **LAMBERT**, Jean-François. Synthesis of Pt pillared nanocomposite catalysts from [PtII(NH₃)₄Cl₂] precursor. En: Physica. Chemistry. Chemistry. Physica.-PCCP-. No.3 (2001); p.4843-4852.

ANEXOS

PERSPECTIVAS

A partir de los resultados del trabajo llevado a cabo se pretende continuar con el estudio de las arcillas en su estado natural y modificadas por pilarización o soporte de diferentes iones metálicos, para observar su comportamiento y evolución frente a otras variables que serán evaluadas en el trabajo a futuro y que incluyen:

- Aumentar la temperatura de trabajo de reacción para observar cómo afecta esta variable la actividad de los sistemas catalíticos en la reacción.
- Seguir el curso de la reacción en un lapso mayor de tiempo para conocer la tendencia de la curva y el punto en el cual la conversión se hace máxima.
- Variar el porcentaje de metal soportado.
- Emplear otra técnica de preparación de arcillas pilarizadas donde se disminuya la cantidad de solvente requerido.
- Reutilizar los sistemas catalíticos para saber como varía la actividad conforme se recicla el sólido.
- Evaluar el comportamiento de los catalizadores en otras reacciones orgánicas dentro de la línea de oleoquímica.

Además; se quiere conocer el comportamiento catalítico de otras arcillas; en particular se desea trabajar con una arcilla tipo bentonita, comercialmente disponible con el nombre "Sonoita".

Algunos análisis químicos preliminares, fueron realizados, además de probarse en la reacción de esterificación estudiada, empleando un porcentaje másico de catalizador del 2% para compararla con su homóloga en Arcicol. A continuación se muestran la composición química de la misma (Tabla 1), algunas propiedades que fueron determinadas (Tabla 2) y los resultados del test catalítico (Gráfico 1).

Tabla 1. Composición química de la bentonita *Sonoita*.

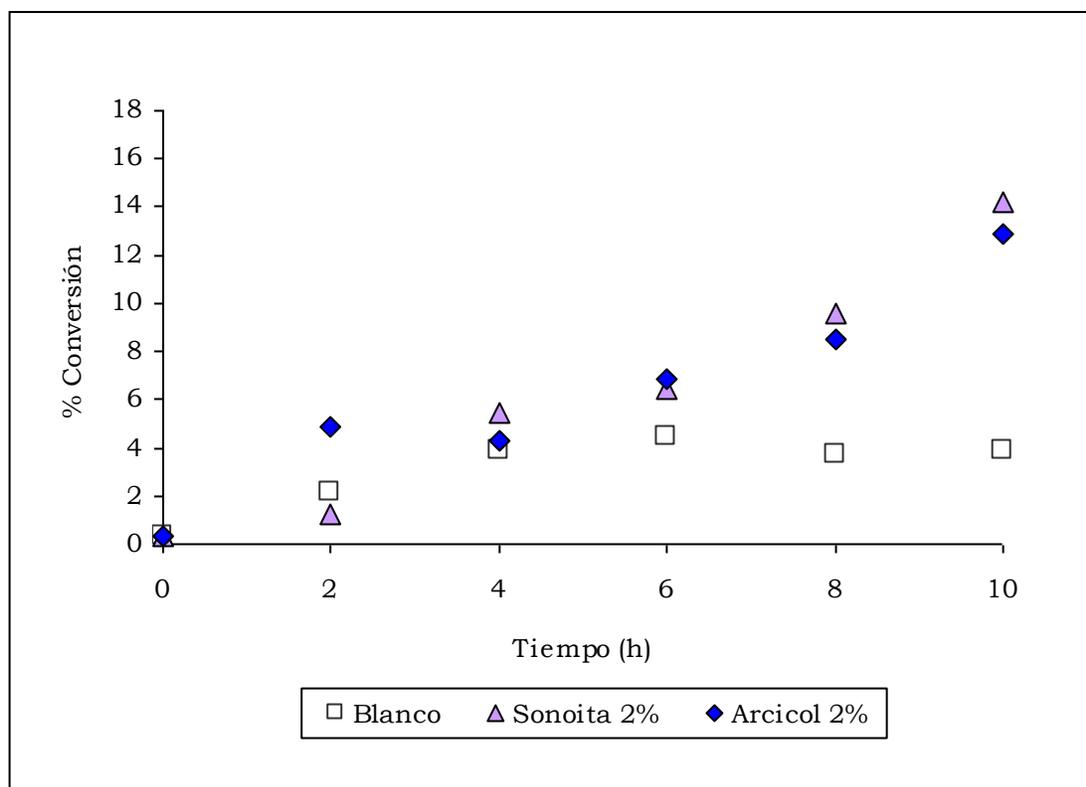
COMPUESTO	(%)
SiO ₂	52.94
Fe ₂ O ₃	7.62
Al ₂ O ₃	17.92
CaO	1.48
MgO	2.50
Na ₂ O	0.85
K ₂ O	0.76
Mn	0.065

*%: Porcentaje en peso, gramos del elemento por 100g de muestra
Determinación por absorción atómica de llama

Tabla 2. Propiedades varias para bentonita "*Sonoita*".

PROPIEDAD	VALOR
Distancia interlaminar $d_{(001)}$ (Å)	15.13
Area superficial (m ² /g)	49.98
Volúmen de microporo (mm ³ /g)	15.90
Diámetro promedio de poro (nm)	3.81
Acidez en mL/g	12.80 (311°C)
(Temperatura de desorción)	7.62 (321°C)

Gráfico 1. Evolución del porcentaje de conversión durante las 10 horas de reacción para *Sonoita* 2% y Arcicol 2%.



De la gráfica se observa cómo empleando la arcilla "*Sonoita*" sometida únicamente al proceso de calcinación en comparación con Arcicol se obtiene un pequeño aumento en el porcentaje de conversión; para arcicol a las 10 horas se obtiene 12.84% y para *Sonoita* 14.22%.

