

**CIRCONIA SULFATADA EN LA ESTERIFICACIÓN DEL GLICEROL CON  
ÁCIDO LAURICO**

**CRISTIAN DAVID MIRANDA MUÑOZ  
LUIS GABRIEL HURTADO MONTOYA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2011**

**CIRCONIA SULFATADA EN LA ESTERIFICACIÓN DEL GLICEROL CON  
ÁCIDO LAURICO**

**CRISTIAN DAVID MIRANDA MUÑOZ  
LUIS GABRIEL HURTADO MONTOYA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Químico**

**Director:  
Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, Ph.D.  
Grupo de Investigación en Catálisis  
Departamento de Química  
Universidad del Cauca**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2011**

Nota de aceptación

---

---

Director

---

Ph.D. Alfonso Enrique Ramírez Sanabria

Jurado

---

Ph.D. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado

---

Ph.D. Jaime Martín Franco

Fecha de sustentación: Popayán, Febrero 11 de 2011

## **Agradecimientos**

Con su amor y apoyo incondicional, mis Padres María Cristina y Jesús Alberto, son los que me guían en el camino de la vida. Son mis Hermanos, Cyndi vanessa y Jesús Alexis, con los que he crecido, compartido cada instante vivido; a ellos va dedicado este título. Quiero extender mis agradecimientos a mis abuelos, amparo y Edgar, pues ellos con su cariño han dado motivos de superación. A mis Tíos Javier y Diego porque siempre han estado pendientes de lo que acontece conmigo.

Agradezco muy especialmente a Johana, puesto que ha sido un gran apoyo y una gran motivación para seguir adelante, a pesar de las adversidades que se presentan en el camino.

También agradezco a mis amigos, aquellos con los que comparto inclusive por fuera de los salones de clase; Sebastián, Adrián, Edison, Ángela, Gabriel, Luis Carlos, Anderson, Oscar, Lisbeth, Viviana, y demás amigos “no químicos”.

Un agradecimiento sumamente especial, a Alfonso E. Ramírez S., quien ha sido mi gran Maestro, con su confianza, apoyo y sus conocimientos, sacamos adelante el trabajo. A él le debo mi formación como investigador y profesional con grandes expectativas para seguir avanzando académicamente. Igualmente a Luis Alfonso Vargas por sus valiosos conocimientos brindados, colaboración y sus buenos consejos. Un agradecimiento al grupo Catálisis en general, que me ha acogido como investigador, a Carlos, Gerson quienes son grandes compañeros.

Agradezco a la Universidad del Cauca, al Departamento de Química, al personal docente y administrativo, quienes a través de sus conocimientos y funciones, han dado las herramientas necesarias para una formación integral.

*Cristian David*

Quiero finalizar, mi pregrado, con los más alegres agradecimientos a las personas que con su apoyo me permitieron alcanzar la culminación de este proyecto; aquellas personas que en el pasar de los años fueron dejando huella estas personas han sido mi soporte en momentos de inquietud y tristeza.

Principalmente a Dios, quien me dio la vida, la salud y la fuerza para lograr alcanzar esta meta, quien no me dejó desfallecer y me permitió salir adelante ante los problemas de la vida. A mi familia: mi madre quien con su paciencia y cariño me motivo cada día a seguir adelante; a mi padre quien últimamente me ha acompañado y ayudado a sacar este proceso adelante y quienes con su esfuerzo me ayudaron y me financiaron este triunfo, a mis dos hermanos José Luis y Fabián Felipe quienes son mi motivación y a quienes dedico este triunfo, a mis Abuelitos quienes me “aguantaron” durante la mayor parte de mis estudios y que se dieron en la tarea de apoyarme, a mis hermanas quienes en su momento me han dado su apoyo en especial a Adrianita quien me acompañó en los momentos más duros permitiéndome dedicar el tiempo necesario para lograr sacar adelante este trabajo.

A mi tía Gloria quien aunque ya no esté con nosotros siempre me aconsejo y motivo a salir adelante y a quien siempre llevare en mi corazón.

Mis maestros Julián Urresta, Luis Alfonso Vargas y Alfonso Ramírez quienes lograron con su paciencia, y apoyo, alimentar mis esfuerzos; quiero agradecerles por ser personas con las que pude contar siempre; por los momentos en los que más que profesores se comportaron como un amigos.

A mis amigos, este agradecimiento es especial para mí, puesto que mis compañeros, son la personas que confiaron y creyeron en mí, gracias por ser como mis hermanos y sobre todo por su valiosa amistad. Agradezco a Cristian Miranda, Oscar Lucero, Luis Carlos Losada, Anderson Hoyos, Lisbeth Muñoz, Viviana Navia... que son con los que compartí las mismas experiencias y hoy nos ponemos el hombro cada vez que nos necesitamos, por su apoyo y ánimo en cada etapa a lo largo de estos años de estudio. A mis grandes amigos Ary Chávez, Andrés Campo y María Semanate quienes han estado conmigo en las buenas y en las malas muchas gracias por estar hay siempre

En general gracias a todos mis familiares, amigos y compañeros puesto que este triunfo no hubiese sido posible sin la colaboración desinteresada de todos. *Luis Gabriel*

## Tabla de Contenido

	Pág.
<b>Introducción</b>	12
<b>1. Generalidades</b>	14
1.1 Resumen.....	15
1.2 Planteamiento del problema.....	17
1.3 Justificación.....	18
1.4 Objetivos.....	19
<b>2. Antecedentes</b>	21
2.1 Reacciones de esterificación	22
2.2 Catalizadores ácidos.....	22
2.2.1 Catalizadores ácidos heterogéneos.....	23
2.3 Óxido de circonio (ZrO <sub>2</sub> )	24
2.4 Circonia Sulfatada (ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) como catalizador.....	25
2.4.1 Circonia sulfatada (ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) como catalizador en la obtención de esteres.....	28
<b>3. Sección experimental</b>	31
3 Catalizadores.....	32
3.1 ZrO <sub>2</sub> (fase tetragonal y monoclinica).....	32
3.2 Obtención de la circonia sulfatada por sulfatación del óxido de circonio.....	32
3.3 Caracterización de los catalizadores.....	33
3.3.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF).....	33
3.3.1.1 Estudio de Deconvolución.....	34
3.3.2 Análisis de Área Superficial (S <sub>BET</sub> ).....	35
3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	35

3.3.4 Difracción de rayos X (DRX).....	36
3.3.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	37
3.3.6 Acidez Superficial con indicadores Hammett.....	38
3.4 Test Catalíticos.....	40
3.4.1 Seguimiento de la reacción de esterificación.....	41
<b>4. Circonia sulfatada en la esterificación de glicerol con ácido laurico</b>	<b>43</b>
4. Resultados y análisis.....	44
4.1 Caracterización de los catalizadores.....	44
4.1.1 Espectroscopía Infrarroja.....	44
4.1.1.1 Estudio de Deconvolución.....	51
4.1.2 Análisis de Área Superficial ( $S_{BET}$ ).....	52
4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	53
4.1.4 Difracción de rayos X (DRX).....	56
4.1.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	59
4.1.6 Acidez Superficial con indicadores Hammett.....	64
4.2 Esterificación del glicerol con ácido laurico.....	68
4.2.1 Reacción en ausencia de catalizador.....	68
4.2.2 Óxido de circonio en fase monoclinica y tetragonal como catalizador	69
4.2.3 Efecto de la Fase.....	70
4.2.3 a) Circonia sulfatada fase Monoclinica 1M como catalizador.....	70
4.2.3 b) Circonia sulfatada fase Tetragonal 1M como catalizador.....	72
4.2.3 c) Comparación entre las circonias en fase monoclinica y fase tetragonal sulfatadas a 1M.....	73
4.2.4 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la obtención de circonia sulfatada.....	75
4.2.4 a) Circonia sulfatada fase Tetragonal 6M como catalizador.....	75
4.2.5 Estudio de la estabilidad de los catalizadores empleados en la esterificación.....	78
4.2.5 a) Estabilidad circonia sulfatada 1M fase monoclinica.....	79
4.2.5 b) Estabilidad circonia sulfatada 1M fase tetragonal.....	80

4.2.5 c) Estabilidad circonia sulfatada 6M fase tetragonal.....	82
<b>5. Conclusiones</b>	<b>85</b>
<b>6. Referencias Bibliográficas</b>	<b>87</b>

## Lista de Tablas

<b>Tabla 2.1</b> Ejemplos de la utilización de circonia sulfatada como catalizador..	26
<b>Tabla 2.2</b> Circonia sulfatada como catalizador en esterificaciones.....	29
<b>Tabla 3.1</b> Catalizadores sintetizados.....	33
<b>Tabla 3.2</b> Indicadores Hammett Utilizados.....	39
<b>Tabla 3.3.</b> Cantidades utilizados en la esterificación.....	41
<b>Tabla 3.4</b> Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacción de esterificación.....	42
<b>Tabla 4.1.</b> Áreas superficiales de los sólidos.....	52
<b>Tabla 4.2</b> Características de las estructuras cristalinas de la circona.....	54
<b>Tabla 4.3</b> Energías de enlace de los óxidos de circonio de partida y de las circonias sulfatadas.....	62
<b>Tabla 4.4</b> Composiciones elementales de los óxidos de circonio de partida y sulfatados.....	63
<b>Tabla 4.5</b> Relación S/Zr.....	64
<b>Tabla 4.6</b> Fuerza ácida de los óxidos de circonio y circonias sulfatadas.....	65
<b>Tabla 4.7</b> Acidez superficial de los catalizadores medida en mmol de sitios ácidos/g de catalizador.....	67
<b>Tabla 4.8</b> Porcentajes de conversión de las reacciones estudiadas.....	78
<b>Tabla 4.9</b> Fuerza de acidez correspondiente a la circonia sulfatada 1M monoclinica antes y después de reacción.....	80
<b>Tabla 4.10</b> Fuerza de acidez correspondiente a la circonia sulfatada 1M Tetragonal antes y después de reacción.....	81
<b>Tabla 4.11</b> Fuerza de acidez correspondiente a la circonia sulfatada 6M Tetragonal antes y después de reacción.....	83

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b> Reacción de esterificación, entre un ácido carboxílico y un alcohol.....	22
<b>Figura 3.1</b> Espectrofotómetro IR-FT.....	34
<b>Figura 3.2</b> Microscopio Electrónico de Transmisión.....	36
<b>Figura 3.3</b> Montaje empleado para la reacción de esterificación entre el glicerol y el ácido laurico.....	40
<b>Figura 4.1</b> Espectro Infrarrojo de los óxidos de Circonio, fases tetragonal y monoclinica.....	44
<b>Figura 4.2</b> Estructura cristalina para: a) Fase Monoclinica, b) Fase tetragonal.....	45
<b>Figura 4.3</b> Espectros de IR para el óxido de circonio en fase monoclinica y las correspondientes circonias sulfatadas obtenidas.....	46
<b>Figura 4.4</b> Espectros de IR para el óxido de circonio fase Tetragonal y las correspondientes circonias sulfatadas obtenidas.....	47
<b>Figura 4.5</b> Banda correspondiente al grupo sulfato unido al $ZrO_2$ .....	48
<b>Figura 4.6</b> Espectros de IR para las diferentes estructuras generados por la unión entre el grupo sulfato y el circonio.....	49
<b>Figura 4.7</b> Modelo propuesto por Clearfield .....	50
<b>Figura 4.8</b> Tiempo de sulfatación vs área banda/área total ( $A_B/A_T$ ).....	51
<b>Figura 4.9</b> Micrografías de óxido de circonio, a) Fase monoclinica, b) Fase tetragonal.....	54
<b>Figura 4.10</b> Micrografías de las circonias sulfatadas fase Monoclinica.....	55
<b>Figura 4.11</b> Micrografías de las circonias sulfatadas fase Tetragonal.....	56
<b>Figura 4.12</b> Difractogramas de las fases monoclinica y tetragonal del óxido de circonio.....	57
<b>Figura 4.13</b> Difractogramas de las circonias sulfatadas. a) Fase monoclinica, b) Fase tetragonal.....	58

<b>Figura 4.14</b> Espectros XPS del óxido de circonio en fase (a) monoclinica y (b) tetragonal.....	59
<b>Figura 4.15</b> Espectros XPS de circonias sulfatadas a 1M: (a) monoclinica y (b) tetragonal.....	60
<b>Figura 4.16</b> Espectros XPS de circonias sulfatadas a 6M: ( a) monoclinica y (b) tetragonal .....	62
<b>Figura 4.17</b> Pruebas de acidez de las circonias sulfatadas.....	66
<b>Figura 4.18</b> Conversión de ácido laurico en ausencia de catalizador.....	68
<b>Figura 4.19</b> Óxidos de circonio fase monoclinica y tetragonal como catalizadores.....	69
<b>Figura 4.20</b> Conversión de ácido laurico utilizando circonia sulfatada 1M fase monoclinica.....	70
<b>Figura 4.21</b> Selectividad hacia monolaurato de glicerol utilizando circonia sulfatada 1M fase monoclinica.....	71
<b>Figura 4.22</b> Conversión de ácido laurico utilizando circonia sulfatada 1M fase tetragonal.....	72
<b>Figura 4.23</b> Selectividad hacia monolaurato de glicerol utilizando circonia sulfatada 1M fase tetragonal.....	73
<b>Figura 4.24</b> Conversiones de ácido laurico utilizando circonias sulfatadas 1M fases monoclinica y tetragonal.....	74
<b>Figura 4.25</b> Conversión de ácido laurico utilizando circonia sulfatada 6M fase tetragonal.....	76
<b>Figura 4.26</b> Selectividad hacia monolaurato de glicerol utilizando circonia sulfatada 6M fase tetragonal.....	77
<b>Figura 4.27</b> Espectros de IR de la circonia sulfatada 1M fase monoclinica en el transcurso de reacción.....	79
<b>Figura 4.28</b> Espectros de IR de la circonia sulfatada 1M fase tetragonal en el transcurso de reacción.....	81
<b>Figura 4.29</b> Espectros de IR de la circonia sulfatada 6M fase tetragonal en el transcurso de reacción.....	82

## Introducción

La investigación es una actividad sistemática dirigida a obtener conocimientos que se necesitan para ampliar los diversos campos de la ciencia y la tecnología. El presente trabajo nació dentro de las actividades investigativas cotidianas que se desarrollan en el Grupo de Investigación en Catálisis, adscrito al Departamento de Química de La Universidad del Cauca. Dicho trabajo surge a partir de la necesidad de buscar alternativas a los procesos existentes en la obtención de compuestos de alto valor agregado como los monoglicéridos y así mitigar de una u otra manera el daño que ocasiona al medio ambiente el convencionalismo con el que se obtienen estos esteres. La investigación se centra en la preparación, caracterización y aplicación de catalizadores de tipo heterogéneo a procesos de tipo industrial, como la oleoquímica.

Este trabajo tiene como objeto de estudio la reacción de esterificación entre el glicerol y el ácido laurico, utilizando la circonia sulfatada como catalizador. Es de resaltar, que este catalizador es posible obtenerlo independientemente en la fase monoclinica y en la fase tetragonal, establece ambos a temperatura ambiente, por ello, el desarrollo experimental es llevado a cabo por Luis Gabriel empleando la fase monoclinica y por Cristian David en la fase tetragonal. En el manuscrito se relata lo concerniente a la reacción, la metodología seguida, los resultados obtenidos y su interpretación.

El presente documento se encuentra dividido por capítulos. En el primero se encuentran las generalidades del trabajo, donde se resume, se plantea el problema de estudio y su justificación, así como los objetivos del trabajo. En el segundo capítulo, se hace una recopilación bibliográfica acerca del uso de la circonia sulfatada como catalizador, así como también su empleo en reacciones de esterificación; esto con el objetivo de ubicar al lector en el contexto. El capítulo tres, trata sobre la metodología seguida y en el cuarto se indican los resultados

obtenidos en la reacción de esterificación entre el glicerol y el ácido laurico como tal, aplicando y adecuando a su vez la información que se encuentra reportada en la literatura, esto para poder comparar nuestros resultados, y de esta manera realizar las respectivas conclusiones en el quinto capítulo. Las referencias bibliográficas se citan al final del documento.

# **Capítulo 1.**

# **Generalidades**

## 1. Resumen

Una de las tendencias de investigación para la producción de ésteres, se encamina hacia el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos ácidos que puedan sustituir a sus homólogos homogéneos, como el ácido sulfúrico. La circonia sulfatada es un tipo de catalizador ácido heterogéneo que ha recibido gran interés en los últimos años debido a que presenta una serie de ventajas como son: su gran estabilidad térmica y su buena actividad, aunque esta última depende de la forma de cristalización en la que se encuentre la circonia y a su vez del método de sulfatación y la temperatura de calcinación a la cual se conforma el catalizador [1-3].

Con el fin de aportar información útil a los estudios de utilización de la circonia sulfatada como catalizador, se examinó la influencia de la fase de partida del óxido en la actividad catalítica frente a la reacción de esterificación entre el glicerol y el ácido laurico.

Para cumplir con los objetivos fijados se siguió una metodología que incluyó, en primera instancia la preparación de las fases monoclinica y tetragonal del óxido de circonio, empleando el método de precipitación controlada. Como segundo, se procedió a sulfatar el óxido de circonio en cada una de las dos fases, por medio del método de inmersión en ácido sulfúrico a dos diferentes concentraciones, 1 y 6M. En la siguiente etapa, se llevó a cabo la caracterización de los sólidos por medio de las técnicas de Espectroscopía Infrarroja, Microscopía Electrónica de Transmisión, Área superficial, Difracción de rayos X, Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, adicionalmente se hizo un estudio de Deconvolución a partir de la técnica de Infrarrojo y se midió la Acidez superficial a través del método de titulación con *n*-butilamina utilizando indicadores tipo Hammett. La etapa final consistió en la utilización de las dos fases de la circonia sulfatada, como catalizadores en la reacción de esterificación del glicerol con ácido laurico. Tanto

el tiempo de reacción como el comportamiento del catalizador, actividad, selectividad y estabilidad fueron estudiadas.

El óxido de circonio en las dos fases sintetizadas, exhibieron diferencias entre sí, con respecto al tamaño de partícula; la fase monoclinica, mostró un diámetro de partícula de 50 nm, mientras que la fase tetragonal de 200 nm; esto condujo a diferencias el área superficial ( $S_{BET}$ ), en donde, la fase monoclinica presentó  $19.61\text{m}^2/\text{g}$  y la fase tetragonal  $8.63\text{m}^2/\text{g}$ . Dichas diferencias iniciales, llevaron a características diferentes en los óxidos después del proceso de sulfatación. El óxido de circonio en las dos fases respectivamente, presenta una sulfatación exitosa cuando se sulfatan a una concentración de 1 M de ácido sulfúrico. La fase tetragonal de la circonia sulfatada, tiende a resistir un poco mejor el desgaste causado por concentraciones de 6 M, mientras que la fase monoclinica es afectada. Esta última fase, presentó una mayor cantidad de sitios ácidos que su similar en fase tetragonal, utilizando los respectivos indicadores tipo Hammett.

Así mismo se encontró que la actividad catalítica depende de la fuerza y tipo de acidez presente en la circonia sulfatada, en donde la fase monoclinica a 1 M, al presentar dichas características, mostró un mejor comportamiento obteniéndose un 98.3% de conversión y una selectividad apreciable en la obtención del monoéster de glicerol ( 19.1%). La fase tetragonal, presentó una conversión de 98.3%, cuando fue sulfatada a 6M, mientras que la sulfatada a 1M, presentó un 29%.

Los resultados sugieren que existe una dependencia entre las características finales de las circonias sulfatadas y la fase de partida de óxido de circonio.

## 2. Planteamiento del problema

Los catalizadores ácidos juegan un papel muy importante en síntesis orgánica, ya que muchas reacciones orgánicas como la esterificación son llevadas a cabo en presencia de este tipo de catalizadores. Para llevar a cabo estas reacciones, la industria emplea ácidos minerales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  o ácidos de Lewis como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , catalizadores homogéneos que conllevan a una serie de problemas ambientales y económicos [4]. Considerando dichos inconvenientes al emplear estos catalizadores, la ciencia realiza investigaciones para reemplazarlos por nuevos catalizadores de tipo sólidos ácidos que presenten ventajas como: su no- toxicidad, no- corrosividad, fácil manejo y facilidad en su recuperación y re- utilización. Los óxidos metálicos funcionalizados vienen recibiendo cuidadosa atención debido a su actividad en un rango más amplio de temperaturas y a una mayor estabilidad a temperaturas superiores. Aunque se reportan muchos catalizadores superácidos, las circonias sulfatadas han recibido bastante atención debido a que pueden ser utilizadas a muy bajas temperaturas [5], no obstante la circonia sulfatada puede variar en su estabilidad térmica dependiendo de la fase en la que se encuentre el óxido de partida, es por esto que se propone contribuir al desarrollo de catalizadores sólidos ácidos del tipo circonia sulfatada en fases diferentes, la monoclinica y la tetragonal, y de esta manera poder estudiar su efecto en reacciones de esterificación de ácidos grasos. Este proyecto además de centrarse en la preparación de circonia sulfatada en diferentes fases, concluye cuál de estos catalizadores es el más adecuado para la obtención del monoéster laurato de glicerilo, producto de un alto valor agregado para la industria oleoquímica.

### 3. Justificación

La esterificación de glicerol con ácidos grasos, permite obtener productos de alto interés para la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética [6], tales como los mono y diglicéridos, aunque sin la presencia de un catalizador no sería posible obtener buenos rendimientos y buena selectividad. Para esta reacción los catalizadores más utilizados son los ácidos homogéneos, como el ácido sulfúrico, pero debido a los inconvenientes ya mencionados [4] se busca reemplazarlos por catalizadores heterogéneos con la acidez suficiente para realizar esterificaciones que, ofrezcan además, buena selectividad, ventajas en la recuperación de los productos y posterior reutilización del catalizador. Bajo este punto de vista, en los últimos años, se ha incrementado el interés por el desarrollo de muchos sólidos ácidos como resinas, zeolitas, óxidos funcionalizados, etc [7]. Entre los últimos, la circonia sulfatada ha mostrado ser un buen catalizador ácido, utilizable en este tipo de reacciones.

El presente trabajo reporta por primera vez, un estudio comparativo entre las fases monoclinica y tetragonal del óxido de partida para obtener circonias sulfatadas con una buena actividad catalítica en la reacción del glicerol y el ácido laurico y a la misma vez, una buena selectividad hacia la obtención del monoéster laurato de glicerilo.

## 4. Objetivos

### 4.1. Objetivo general

Estudiar la reacción de esterificación del glicerol con ácido laurico utilizando catalizadores sólidos ácidos del tipo circonia sulfatada.

### 4.2. Objetivos específicos

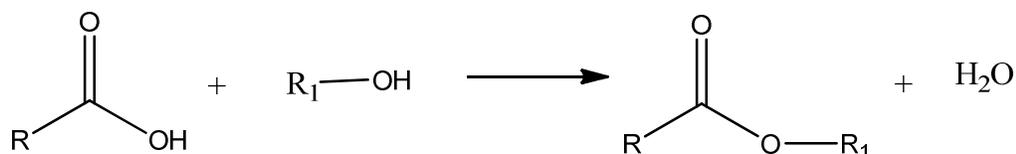
- a. Determinar las condiciones de síntesis al utilizar el método de precipitación controlada para obtener el  $ZrO_2$  en las fases monoclinica y tetragonal.
- b. Definir las características del  $ZrO_2$  en sus fases monoclinica y tetragonal obtenidas.
- c. Determinar las condiciones para sulfatar mediante el método de inmersión y con ácido sulfúrico, cada una de las fases obtenidas de  $ZrO_2$ .
- d. Evaluar las propiedades físicas y químicas de los materiales catalíticos empleando las técnicas, Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), área superficial, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y acidez con indicadores tipo Hammett.
- e. Estudiar la reacción de esterificación del glicerol con ácido laurico, utilizando los catalizadores en las fases monoclinica y tetragonal respectivamente.

- f. Establecer el tiempo óptimo de reacción en la esterificación del glicerol y el ácido laurico.
- g. Determinar las propiedades del catalizador, actividad, selectividad y estabilidad en la reacción entre el glicerol y ácido laurico.

# **Capítulo 2. Antecedentes**

## 2.1 Reacciones de esterificación

En la actualidad, existe un gran interés en la reacción de esterificación (Figura 2.1), debido a su aplicación a varias ramas de la industria [8]. Los ésteres orgánicos son frecuentemente utilizados en la producción de derivados del plástico, en la industria de disolventes, productos de perfumería, agroquímica y otras ramas de la química fina [9]. Comúnmente cuando se habla de ésteres, se hace alusión a los ésteres de ácidos carboxílicos, sustancias cuya estructura se denota como  $R-COOR_1$ , donde  $R$  y  $R_1$  son grupos alquilo.



**Figura 2.1** Reacción de esterificación, entre un ácido carboxílico y un alcohol

La reacción se ve favorecida por el empleo de catalizadores, y entre ellos, los más convencionalmente utilizados, son ácidos como: ácido sulfúrico y ácido fosfórico, aunque algunos ácidos de Lewis como el trifalato de escandio(III), podrían ser empleados [10].

## 2.2 Catalizadores Ácidos

Un catalizador de naturaleza acida se puede definir como aquella sustancia, sólida o líquida, utilizada como agente catalítico que dentro de su estructura confiera acidez a un medio de reacción.

### 2.2.1 Catalizadores Ácidos Heterogéneos

Los procesos catalizados con ácidos, constituyen una de las áreas más importantes para la aplicación de catalizadores heterogéneos ya que una gran gama de reacciones son llevadas a cabo por esta vía. Por ejemplo, el craqueo e hidrocraqueo, alquilación, isomerización, oligomerización, hidratación/deshidratación, esterificación, y algunas reacciones de condensación[10]. Para ello, una amplia variedad de sólidos ácidos pueden ser usados. Ellos incluyen óxidos mixtos como silica-alúmina y circonia sulfatada, arcillas ácidas [11] zeolitas [12] heteropoli-ácidos soportados, resinas orgánicas de intercambio de ion [13] y materiales híbridos orgánico-inorgánicos como óxidos mesoporosos conteniendo restos orgánicos del ácido sulfónico [14].

Los sólidos de naturaleza ácida pueden ser descritos en términos de su acidez Lewis / Brønsted, siendo la fuerza y el número de estos sitios las principales características a ser tenidas en cuenta en su empleo como catalizador, ya que estas tienen una relación directa con la actividad y selectividad. Así, algunas reacciones de reordenamiento requieren acidez Lewis o acidez Brønsted; las reacciones de Friedel-Crafts pueden exigir acidez de Lewis, cuando se utilizan halogenuros de alquilo, o de la acidez Brønsted cuando se emplea un alcohol o, incluso, una combinación de ambas en el caso de las acilaciones de Friedel-Crafts con cloruros de ácido [15].

Recientemente, el uso de circonia sulfatada como catalizador ácido heterogéneo viene en aumento, recibiendo gran interés gracias a su alta estabilidad térmica, súper-acidez y a su buena actividad, esta última característica depende de la forma de cristalización en la que se encuentre el óxido de circonio [16].

### 2.3 Óxido de circonio ( $ZrO_2$ )

El óxido de circonio es un material de alto punto de fusión (2700 °C), baja conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión el cual ha sido usado para la obtención de materiales refractarios, pigmentos, dispositivos piezoeléctricos, condensadores cerámicos y sensores de oxígeno [17]

Se ha intentado usar el  $ZrO_2$  como catalizador ya sea como un óxido simple o mixto, en varias reacciones ácido-base obteniéndose resultados interesantes [18]. Así mismo, las aplicaciones como soporte catalítico son promisorias dado que tiene alta estabilidad térmica y propiedades ácidas y básicas. A diferencia de  $TiO_2$ , el cual también pertenece a la segunda generación de soportes catalíticos (después de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ ), Zr no reduce su estado de oxidación cuando es sometido a tratamiento bajo atmósfera reductora.

Existen básicamente tres modificaciones cristalinas de  $ZrO_2$ : monoclinica, tetragonal y cúbica. Además, se conoce la forma meta-estable tetragonal que puede ocurrir a 650 °C. Se han propuesto dos teorías del porqué esta fase puede existir a bajas temperaturas relacionadas con dos tipos de efectos: impurezas [19] y tamaño de cristalito [20].

El área específica depende de la temperatura de calcinación y un valor típico sería de 40-100  $m^2/g$  cuando el material se calcina a 600 °C. Se pueden obtener áreas más altas por adición o dispersión de un segundo componente. Sin embargo, esto podría modificar las propiedades superficiales del óxido resultante.

Tal como ya se mencionó, una interesante característica de la superficie de  $ZrO_2$  es que posee propiedades ácidas y básicas aunque la fuerza de estos centros es bastante débil. En este sentido,  $ZrO_2$  es un típico óxido ácido-base bifuncional. El

número de sitios ácidos y básicos se ha determinado por adsorción irreversible de amoníaco y CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Para ZrO<sub>2</sub> calcinado a 600 °C se han reportado valores de 0.6 y 0.4 mmol/m<sup>2</sup> para la densidad de sitios ácidos y básicos, respectivamente [18]. Los estudios por espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida revelan la presencia de sitios ácidos Lewis pero no de sitios Brønsted [21].

Para efectuar las reacciones de esterificación empleando la catálisis heterogénea, se requieren sólidos con una mayor acidez superficial que la reportada para el óxido de circonio, por ello se hace necesario incorporar especies que le confieran un aumento en el valor de la acidez. Dichas especies, pueden ser iones sulfato para generar la circonia sulfatada.

#### **2.4 Circonia Sulfatada (ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) como catalizador**

Entre los óxidos metálicos sulfatados, el ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es conocido como uno de los más fuertes al punto que se ha catalogado como un sólido súper-ácido. Su fuerza ácida es inferior a -16, en la escala de la función Hammett [22], y la distribución de sus sitios ácidos es dispersa.

La fuerte acidez de la circonia sulfatada ha sido analizada a través de varios experimentos, y cálculos cuánticos [23], que la han incluso reportada como súper-ácida, pero existen controversias sobre el significado del término de súper-acidez y sobre su implicación en la actividad catalítica. A través de diversos métodos se han realizado muchas pruebas para medir las propiedades ácidas, incluyendo desorción a temperatura programada de amoníaco (DPT) [24], microcalorimetría de amoníaco [25], adsorción de éter [26] y CO [27], Resonancia Magnética

Nuclear (RMN) [28,29], Espectroscopia de Infrarrojo (IR) [30], titulación potenciométrica [31], y el análisis de adsorción de Ar [32,33].

Por ello la circonia sulfatada es uno de los más importantes catalizadores sólidos ácidos utilizados industrialmente [22]. En la literatura se reporta el gran uso de la circonia sulfatada como catalizador ácido sólido (Ver Tabla 2.1)

**Tabla 2.1** Ejemplos de la utilización de circonia sulfatada como catalizador

REACCIÓN	OBSERVACIONES	REFERENCIA
Isomerización de Hidrocarburos	Alta actividad catalítica a bajas temperaturas pero el catalizador es inestable a medida que transcurre el tiempo. El número de sitios activos necesarios para catalizar la reacción de isomerización es muy pequeño.	[34]
Alquilación de la Isoparafina	La actividad catalítica es afectada significativamente por el nivel de carga de azufre y por la fase cristalina de su superficie. La incorporación de sílice o alúmina estabiliza la fase tetragonal y prolonga la actividad catalítica.	[35]
Isomerización del <i>n</i> -butano	La adición de un 3% en relación molar de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mejora su estabilidad y actividad catalítica en comparación al óxido de circonio puro.	[36]
Deshidratación de etanol para obtener eteno	La fase tetragonal provee mayor actividad al catalizador. La deshidratación del etanol es influenciada por la concentración de sulfato en el óxido de Circonio.	[37]
Síntesis de cumarinas	El catalizador mostró buena actividad para los substratos activados <i>m</i> -hidroxifenol, provocando conversiones de 78 a 85% entre 5-20 min de tiempo de reacción a 130 °C.	[38]

Nitración de clorobenceno	Entre varios solidos ácidos, con el empleo de la circonia sulfatada se logró la máxima conversión (47%) con 91% de <i>para</i> -selectividad en 30 min de reacción. Después de 1.5 h de tiempo de reacción, la conversión fue de 100% y la <i>para</i> -selectividad llegó a 77%.3.	[39]
Síntesis de Derivados 1,5-Benzodiazepina	Muchas de las reacciones fueron completadas entre 2 y 3 horas con excelentes conversiones.	[40]
<i>Alquilación de Guaiacol y p-Cresol con Ciclohexeno</i>	Se comparó la actividad de diversos sólidos ácidos obteniéndose una actividad moderada de la circonia sulfatada y una alta selectividad por el producto O-alkilado. Para la reacción con <i>p</i> -cresol, la conversión fue 47% y la selectividad del producto O-alkilado (1-ciclohexiloxi-4-metil benceno) fue 82%.	[41]
Síntesis de $\beta$ -amino alcoholes	El catalizador exhibió buena actividad, fue fácilmente recuperado y reutilizado sin una apreciable pérdida en su actividad.	[42]
Síntesis de $\alpha$ - y $\beta$ -manopiranosidos	Se compararon varios catalizadores, entre ellos la montmorillonita K-10, Nafion-H, y Circonia sulfatada. Se encontró que la circonia sulfatada mostraba mejor actividad y mejor R-selectividad en comparación con el Nafion-H y la montmorillonita K-10.	[43]
Acilación de Benceno	Se compara las actividades con otros sólidos ácidos, propiamente ácido dodecatugstenofosfórico (DTPA), arcilla DTPA/K-10, K-10, Amberlita, Amberlyst-15, Indion-130, arcilla filtol-24. El estudio revela que la circonia sulfatada es la más efectiva, conllevando a una selectividad del 100% en la formación de 4-clorobenzofenona.	[44]

Condensación Knoevenagel	Esta condensación fue realizada usando diversos aldehidos heterocíclicos alifáticos y aromáticos con malonitrilo bajo condiciones libres de solvente. Muchas de las reacciones investigadas con este catalizador fueron completadas en 0.5-6.0 h para obtener los correspondiente alquenos electrofílicos en una conversión de 78-98%	[45]
Reacción Biginelli	Se reporta un método sencillo para la síntesis de 3,4 dihidropirimidona-2(1 <i>H</i> )-onas por condensación entre un aldehído, ceto-éster y urea o tiourea, sin solvente a 100°C. La reacción procede eficientemente bajo estas condiciones y el producto deseado es obtenido con altos rendimientos en un tiempo de 40 a 60 minutos	[46]

De acuerdo a la Tabla 2.1, se ve claramente, el extenso uso que se le ha dado a la circonia sulfatada en reacciones que requieren de una fuerte acidez, ratificando la importancia que ha adquirido este catalizador. Además de esto, se observan buenos resultados en la actividad catalítica.

#### 2.4.1 Circonia sulfatada ( $ZrO_2/SO_4^{-2}$ ) como catalizador en la obtención de esteres

Como se pudo constatar anteriormente, la circonia sulfatada es un catalizador sólido ácido muy versátil [15]. En la literatura hay ejemplos en los que se reporta su uso como catalizador en la obtención de esteres Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Ilustración del uso de la Circonia sulfatada como catalizador en reacciones de esterificación.

REACCIÓN	OBSERVACIONES	REFERENCIA
Reacción entre el ciclohexanol y ácido acético	El mayor porcentaje de conversión en la esterificación se logró con la circonia sulfatada soportada en un 35% sobre SBA-15. Obteniéndose un 52.02% del ester.	[47]
Reacción del ácido <i>n</i> -octanóico con metanol.	Un catalizador a base de óxido de estaño muestra mayor acidez al de óxido de circonio y por tanto un incremento en la actividad catalítica; sin embargo, la preparación del catalizador de estaño es más difícil en comparación al de óxido de circonio, y con este último obtuvieron mayor selectividad.	[48]
Reacción del ácido benzoico con metanol.	Se obtiene una excelente actividad catalítica.	[49]
Reacción del anhídrido ftálico con 2-etilhexanol	La reacción se efectuó, en presencia de varios catalizadores sólidos ácidos entre ellos zeolitas, heteropoliácidos y circonia sulfatada. El mejor catalizador evaluado fue la circonia sulfatada. Ellos también realizan la síntesis de importantes plastificantes y esteres a base de aceites mediante la reacción de anhídridos y ácidos con alcoholes en presencia de circonia sulfatada. Todas las esterificaciones estudiadas tuvieron conversiones mayores al 90% en cortos tiempos de reacción (90-150 min) a 110-190 °C	[50]
Reacción del ácido acético con glicerol	Se compararon la circonia sulfatada y la circonia-silica sulfatada. La circonia sulfatada mostró una conversión moderada del 47% y su similar con silica, mostró una conversión del 89%.	[51]

En la revisión bibliográfica efectuada no se encontraron reportes que se preocupen por la influencia de la fase del óxido de circonio de partida sobre sus propiedades catalíticas, así como tampoco del uso de la circonia sulfatada en la reacción de esterificación del glicerol con ácido laurico, objeto de estudio del presente trabajo.

# **Capítulo 3.**

## **Sección Experimental**

### 3. Catalizadores

Los catalizadores que se utilizaron en el presente estudio fueron a base de óxido de circonio sulfatado en las fases monoclinica y tetragonal. Primero, se preparó cada una de las fases del óxido y posteriormente se realizó el proceso de sulfatación. A continuación se describen estos en más detalle.

#### 3.1 ZrO<sub>2</sub> (fase tetragonal y monoclinica)

Las fases tetragonal y monoclinica de óxido de circonio, se sintetizaron de acuerdo al protocolo reportado por Campo D. [52] del grupo CYTEMAC, adscrito al Departamento de Física de la Universidad del Cauca.

#### 3.2 Obtención de la circonia sulfatada por sulfatación del óxido de circonio

Para sulfatar las fases de óxido de circonio se siguieron los procedimientos descritos en la literatura [53]. En ambos casos, se utilizó el método de inmersión en ácido sulfúrico (15 mL / g de catalizador) a dos diferentes concentraciones: 1 M y 6 M, durante 30 minutos bajo agitación magnética constante y a una temperatura de 50 °C empleando para ello una plancha de calentamiento marca Corning. El sólido resultante, se filtró al vacío y después se secó a 100 °C en un horno WTC Binder; finalmente se realizó una calcinación a 400 °C, durante dos horas en flujo de aire a 200 mL/min, en un horno de flujo continuo Sicotemp provisto de controlador de temperatura y termocupla tipo-J. En esta etapa se buscaba que la interacción entre el óxido y los grupos sulfatos fuera por medio de enlace covalente y no solamente de tipo electrostático. La Tabla 3.1 resume los catalizadores obtenidos.

**Tabla 3.1** Catalizadores sintetizados

Fase del óxido de circonio	Concentración de ácido Sulfúrico	
	1 M	6 M
<i>Monoclínica</i>	✓	✓
<i>Tetragonal</i>	✓	✓

### 3.3 Caracterización de los catalizadores

A continuación se describen las metodologías empleadas para caracterizar los catalizadores.

#### 3.3.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)

Esta técnica permite detectar los grupos sulfato presentes en el catalizador a partir de la banda a  $980\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de los enlaces Zr-O-S [54]. Para este análisis, se homogenizó el sólido con bromuro de potasio, grado espectroscópico (99 %, Fischer), en un mortero de ágata. La mezcla se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable-318 hasta formar una pastilla translúcida. La muestra fue analizada con un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto del software EZOMINIC 32, figura 3.1 El número de barridos fue de 32 a una resolución de  $16\text{ cm}^{-1}/\text{s}$ . Dicho análisis fue realizado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.



**Figura 3.1** Espectrofotómetro IR-FT

### **3.3.1.1 Estudio de Deconvolución**

Dentro de la caracterización de los catalizadores utilizando la técnica de Infrarrojo, se realizó la evaluación respecto al tiempo de la evolución de la banda correspondiente al grupo sulfato resultante de la sulfatación de los sólidos con ácido sulfúrico 1 M. Para ello se tomaron espectros del óxido de circonio después de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos de inmersión en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Luego mediante la utilización del Software *fityk*, se realizó el modelamiento y análisis matemático que permitió llevar a cabo la deconvolución; posteriormente se graficaron los datos utilizando el programa *Origin Pro 8*. Esta metodología permitió tener información sobre cuatro parámetros de interés (centro, área, ancho y altura de las bandas) que se obtuvieron al realizar el proceso de deconvolución. Una cantidad que se derivó de estos datos fue el área integrada (relación del área bajo la banda de interés con relación al área total) que suministró información semicuantitativa sobre el enlace óxido - sulfato.

### 3.3.2 Análisis de Área Superficial ( $S_{\text{BET}}$ )

Esta técnica permitió medir el área superficial de los catalizadores mediante la adsorción y desorción de un gas inerte, normalmente nitrógeno ( $\text{N}_2$  como adsorbato), considerando la cantidad requerida para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica [55]. El área de la muestra se calculó utilizando el área conocida que ocupó cada molécula de nitrógeno a esas condiciones.

Para determinar el área superficial de los sólidos se usó un equipo Micromeritics TriStar 3000; el parámetro se calculó por el método BET a partir de las isothermas de adsorción – desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. El análisis fue llevado a cabo en el laboratorio de Catálisis en Química Orgánica (LACCO) de la Universidad de Poitiers en Francia.

### 3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica permite estudiar la morfología, estructura cristalográfica, tamaño y distribución de los sólidos empleados como catalizadores. Para el desarrollo de esta técnica se emplea un cañón de electrones que produce un haz que es focalizado por lentes y aperturas para producir un haz coherente y muy pequeño. Este haz electrónico interactúa con una fina muestra atravesándola y formando una imagen focalizada que es magnificada por un sistema de lentes electrostáticas y electromagnéticas que se proyecta sobre una pantalla fluorescente. De los dos tipos de interacción posible en MET, la elástica y la inelástica, se aprovecha la primera en la cual no se genera transferencia de energía del electrón a la muestra. El haz o bien pasa a través de la muestra sin ninguna interacción (haz directo) o es dispersado por el potencial positivo debido a la nube electrónica [56]

Este estudio fue llevado a cabo con el microscopio electrónico Jeol 1200 EX perteneciente a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca (Figura 3.2). El procedimiento, antes de observar la muestra en el microscopio, consistió en impregnar individualmente en una rejilla de 100 mesh de cobre, una cantidad aproximada de 100 mg, de cada uno de los óxidos de circonio y las circonias sulfatadas. El potencial empleado para el análisis fue de 80 kV.



**Figura 3.2** Microscopio Electrónico de Transmisión

### 3.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . Esta técnica permite identificar las fases cristalinas presentes en el sólido y como éstas evolucionan [56]

Para el análisis con difracción de rayos X, en polvo, se empleó un difractómetro de rayos X, PANalytical X'Pert Pro con geometría Bragg Brentano, equipado con una fuente de radiación  $\text{Cu } \lambda \text{ K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406$ ), operando con una corriente de

45 mA y un voltaje de 45 KV; este equipo está adscrito a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-UPTC Tunja. Los patrones de difracción (PXR) fueron recolectados en el intervalo de 6 a 80°, en  $2\theta$ , a una velocidad de barrido de 0.5°/min y a condiciones ambiente.

### 3.3.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) consiste, básicamente, en la excitación mediante un haz de rayos-X de los electrones que ocupan los niveles más internos de los átomos, provocando la salida de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por lo tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura (EL) del átomo en particular, característica de cada elemento. Todo se reduce a medir la velocidad de los fotoelectrones emitidos mediante un espectrómetro.

Con esta técnica se puede obtener la composición química de la superficie de los materiales, hasta 1-2 nm de profundidad. Es posible conocer la composición superficial de un material e incluso el estado de oxidación de grupos superficiales y si contiene un determinado elemento [57].

Para el análisis Espectroscópico fotoelectrónico de rayos X, se empleó un espectrómetro XPS monocromatizado s-probe, de Surface Science Instruments (VG), con fuente monocromática  $AlK\alpha$  (1486.6 eV) y perteneciente a la Universidad de Gent en Bélgica.

### 3.3.6 Acidez Superficial con indicadores Hammett

La fuerza ácida de una superficie sólida es definida como la capacidad de la superficie para convertir una base neutra adsorbida, en su ácido conjugado. Si la reacción procede por medio de transferencia de protones, desde la superficie hasta el adsorbato, la fuerza de acidez,  $H_0$ , es cuantitativamente expresada por la función de acidez Hammett y Deyrup, que se indica en la ecuación (1)

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[BH^+]; \quad (1)$$

donde [B] y [BH<sup>+</sup>] son las concentraciones de la base neutra y su ácido conjugado, respectivamente, y el  $pK_a$  es igual al  $pK_{BH^+}$ . Si la reacción es llevada a cabo por transferencia de pares de electrones desde el adsorbato a la superficie,  $H_0$ , es expresada por la Ecuación (2)

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[AB] \quad (2)$$

Donde [AB] es la concentración de la base neutra que reaccionó con el ácido de Lewis, o aceptor de pares de electrones, A

La acidez en un sólido, generalmente, se expresa como el número o mmol de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de superficie del sólido.

Existen varios métodos para determinar la acidez de una superficie, entre ellos está el método de titulación con amina usando indicadores; el color del indicador apropiado adsorbido en la superficie, da una medida de su fuerza ácida. Si el color es el de la forma ácida del indicador, entonces el valor de la función  $H_0$  del sólido es igual o menor que el  $pK_a$  del ácido conjugado del indicador. Después se realiza una valoración del sólido ácido, suspendido en benceno con *n*-butilamina, usando

el respectivo indicador. Este método da la suma de los sitios ácidos Brønsted y de Lewis [58].

Para medir la acidez de los sólidos, primero se secaron las fases monoclinica y tetragonal sulfatadas en un horno WTC Binder a 120° C, durante 2 horas. Posteriormente se prepararon soluciones al 0.1% de los indicadores listados en la Tabla 3.2 en benceno (99% Carlo Erba), el cual se secó previamente mediante la metodología reportada en la literatura [59] Luego, se tomaron 3 gotas de cada indicador y se adicionaron a viales que contienen 0.1 g de cada uno de los sólidos. Todos los viales se dejaron durante 24 horas dentro de un desecador, con el fin de que se estabilizara el color. Se infirió que la muestra que se tornó del color ácido del indicador, se debería considerar como acida a ese  $pK_a$ .

**Tabla 3.2** Indicadores Hammett Utilizados

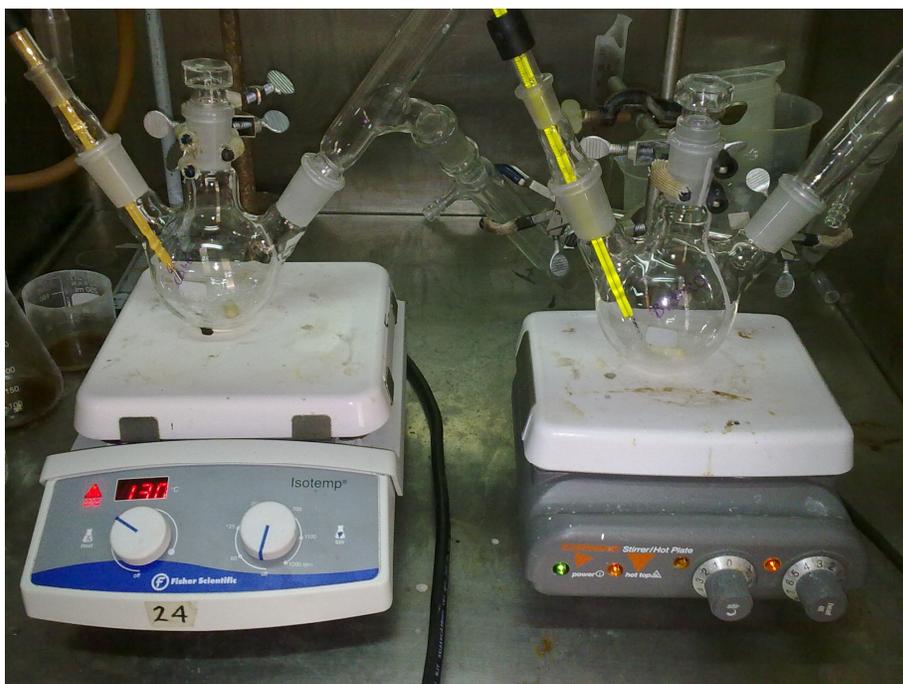
<b>INDICADOR</b>	<b><math>pK_a</math></b>	<b>COLOR ÁCIDO</b>	<b>COLOR BÁSICO</b>
Rojo Neutro	+6.8	Violeta	Naranja
Rojo de Metilo	+4.8	Rojo	Naranja
Azul de Timol	+1.6	Violeta	Amarillo
4- nitroanilina	+1.1	Amarillo	Verde claro
Cristal Violeta	+0.8	Verde claro	Violeta
Azul de Bromotimol	-1.5	Incoloro	Amarillo
Verde Bromocresol	-3.7	Amarillo	Café

Después de determinar la acidez de las superficies, se procedió a medir la cantidad de sitios ácidos en las pruebas que dieron positivas. Para ello se tomó 0.1 g de catalizador seco en un erlenmeyer de 50 mL, se agregó 4.5 mL de benceno anhidro (99 % Carlo Erba) y 1.5 mL de la solución de indicador

respectivo. Una vez que estabilizó el color ácido de cada indicador, se tituló con una solución de *n*-butilamina (99% Merck) 0.1 N en benceno anhidro (99 % Carlo Erba); la adición de amina se hizo poco a poco en pequeñas cantidades, cada cuatro horas. La titulación se continuó hasta que la muestra tomó por completo el color básico.

### 3.4 Test Catalíticos

La reacción de esterificación se realizó en el montaje que se muestra en la Figura 3.3 y que consistió en un balón mediano de tres bocas, que se colocó sobre una plancha de calentamiento con agitación (marca Corning), se le ensambló un termómetro y un equipo de condensación para eliminar el agua producida durante la reacción. Las condiciones establecidas en las reacciones fueron: temperatura 100 °C, relación molar glicerol/ácido láurico 1/1 y tiempo de reacción 2 y 4 horas.



**Figura 3.3** Montaje empleado para la reacción de esterificación entre el glicerol y el ácido laurico.

Para la reacción se emplearon las cantidades que se indican en la Tabla 3.3, tanto de ácido láurico, glicerol y dimetilsulfóxido (99% Merck) como solvente, como de catalizador (5% del peso total de los reactivos).

**Tabla 3.3.** Cantidades utilizados en la esterificación

	<b>Relación 1:1</b>
Glicerol	1.0 g
Ácido láurico	2.2 g
Catalizador	0.16 g
Dodecano	0.1 g
Dimetilsulfóxido	15 mL

#### 3.4.1 Seguimiento de la reacción de esterificación

Con el fin de cuantificar la formación de los ésteres y de seguir el curso de la reacción, se empleó la cromatografía de gases con detección por ionización de llama, utilizando para ello dodecano (99% Acros Organics) como patrón interno. Para determinar el porcentaje de conversión de cada catalizador, se tomaron alícuotas del sistema durante el transcurso de la reacción y se analizaron por cromatografía de gases. Estos análisis se realizaron con un equipo Shimadzu GC-14A equipado con un integrador CR-15A y un detector de ionización de flama (FID), equipo que se encuentra en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. En la Tabla 3.4 se resumen las condiciones del análisis.

**Tabla 3.4** Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacción de esterificación

<b>Columna</b>	RTX-5 30 m x 0.32 mm x 0.25 μm
<b>T inyector (°C)</b>	290
<b>T detector (°C)</b>	340
<b>Gas de arrastre</b>	N <sub>2</sub> (5.0, Cryogas)
<b>Flujo columna</b>	2.0 mL/min
<b>Programa de temperatura</b>	150 °C (4 min), 30 °C/min, 200 °C (1 min), 10 °C /min, 240 °C (5 min), 10 °C/min, 320 °C (8 min)

La conversión es expresada de acuerdo a la transformación de ácido laurico usando los coeficientes de reacción para la formación de mono-, di- y triglicéridos, [60], Ecuación (3),

$$\% \text{ Conversión} = \frac{S_{\text{monol}} + 2S_{\text{dil}} + 3S_{\text{tril}}}{S_{\text{monol}} + 2S_{\text{dil}} + 3S_{\text{tril}} + S_{\text{ácido}}} * 100\% \quad (3)$$

En donde *S* es el área respectiva del analíto multiplicada por el factor respuesta y *monol, dil, tril* son monolaurato, dilaurato y trilaurato respectivamente.

La selectividad fue calculada mediante el radio resultante entre el monolaurato y todos los productos de reacción, multiplicado por los coeficientes de reacción, Ecuación (4),

$$\% \text{ Selectividad monolaurina} = \frac{S_{\text{monol}}}{S_{\text{monol}} + 2S_{\text{dil}} + 3S_{\text{tril}}} * 100\%$$

(4)

**Capítulo 4.  
Circonia sulfatada en  
la esterificación de  
glicerol con ácido  
laurico**

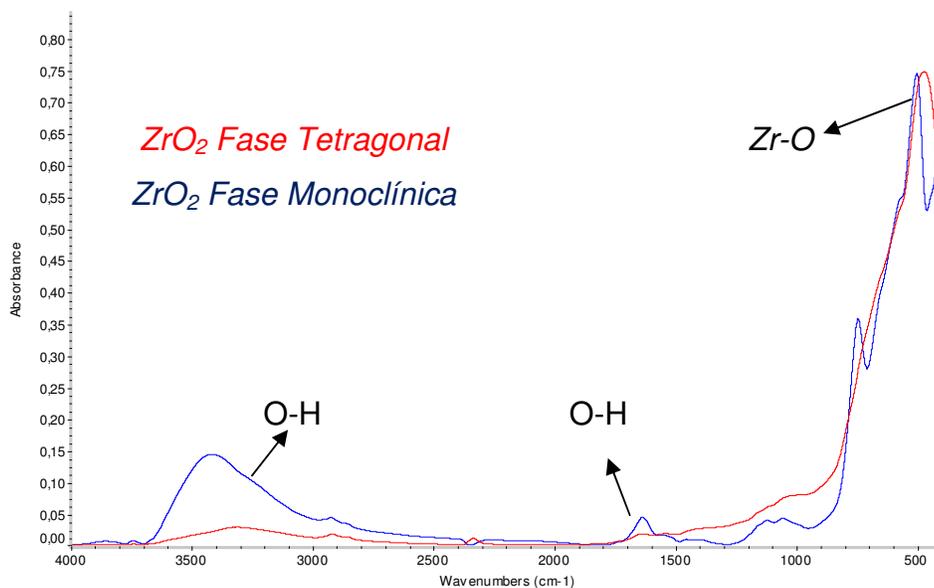
## 4. Resultados y Análisis

### 4.1 Caracterización de los catalizadores

En el siguiente apartado se discutirá lo referente a la caracterización de los catalizadores con el fin de evidenciar características referentes a su morfología, contenido de sulfato, área superficial, acidez superficial y correlacionarlas con la actividad del catalizador en la reacción de esterificación.

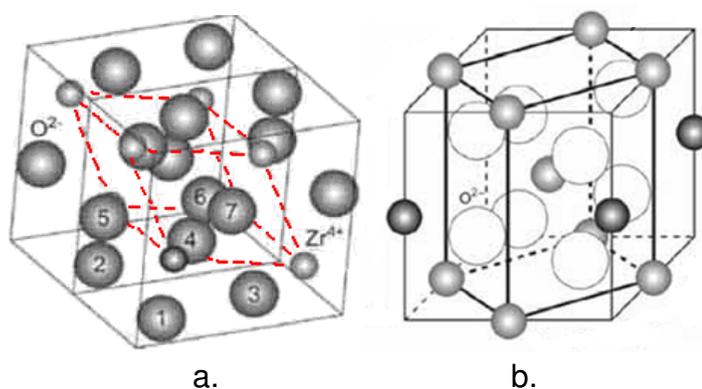
#### 4.1.1 Espectroscopía Infrarroja

Como se ha mencionado antes, la espectroscopia infrarroja proporciona información acerca de los grupos funcionales presentes en los catalizadores preparados, y permite ver en algún grado, el éxito de la sulfatación del óxido de circonio, ya que los grupos sulfato ( $\text{SO}_4$ )<sup>-2</sup>, son activos en la región del IR (1250-990  $\text{cm}^{-1}$ ). En este sentido el primer material evaluado es el óxido de circonio en las fases monoclinica y tetragonal. La Figura 4.1 muestra el espectro infrarrojo obtenido para cada sólido.



**Figura 4.1** Espectro Infrarrojo de los óxidos de Circonio, fases tetragonal y monoclinica.

Con respecto a los espectros del óxido de circonio, la literatura infiere que este en la fase monoclinica, posee más actividad vibracional que su similar en fase tetragonal y que por lo tanto la fase monoclinica tiene por lo menos 15 bandas activas, las cuales en su mayoría se encuentran a baja frecuencia ( $633, 618, 560, 539, 505, 477, 382, 347, 333, \text{ y } 190 \text{ cm}^{-1}$ ) [61]. En la fase monoclinica, el circonio está coordinado por siete oxígenos ( $\text{ZrO}_7$ ) en comparación con la fase tetragonal. En este arreglo, cuatro átomos de oxígeno ocupan cuatro esquinas de un poliedro y los tres restantes se sitúan en la mitad de los lados de la otra cara del poliedro y tienen disposición trigonal tal como se observa en la Figura 4.2

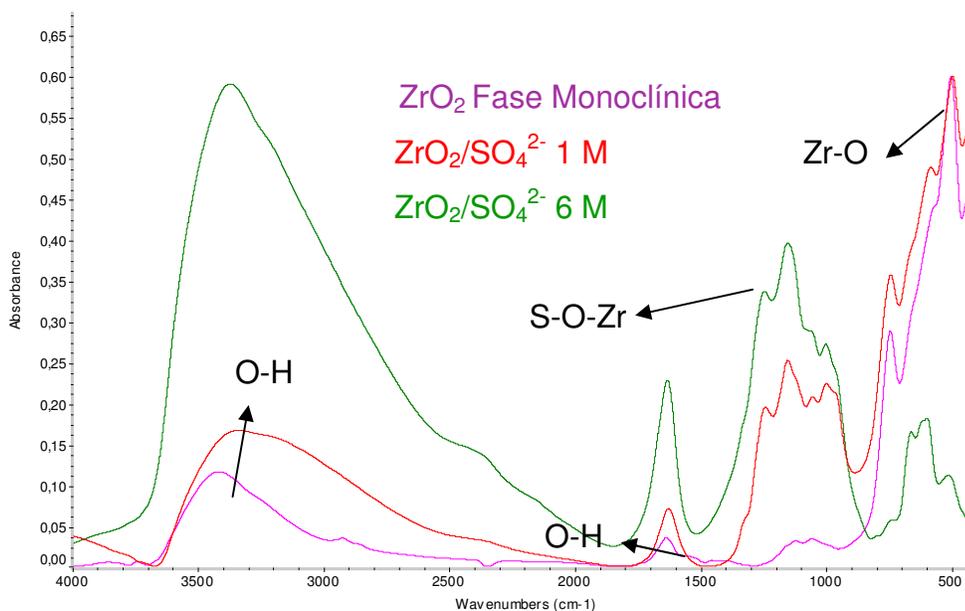


**Figura 4.2** Estructura cristalina para: a) Fase Monoclinica, b) Fase tetragonal

Esta particular organización tiene un evidente efecto sobre el espectro vibracional, pues el enlace  $\text{Zr-O}$  tiene tres diferentes valores y es de esperar más bandas activas en el infrarrojo. Además, el movimiento de los cuatro oxígenos situados en las esquinas del poliedro, genera una vibración muy distorsionada, provocando un solapamiento de las bandas activas en el infrarrojo [52]. En el espectro del óxido de circonio en fase monoclinica, se observa una banda a  $525 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se asigna al enlace  $\text{Zr-O}$  y otras bandas secundarias que aparecen a  $775 \text{ cm}^{-1}$  y  $420 \text{ cm}^{-1}$ , a diferencia del espectro del óxido de circonio en fase tetragonal donde sólo se observa una banda a  $500 \text{ cm}^{-1}$ , propia de esta fase.

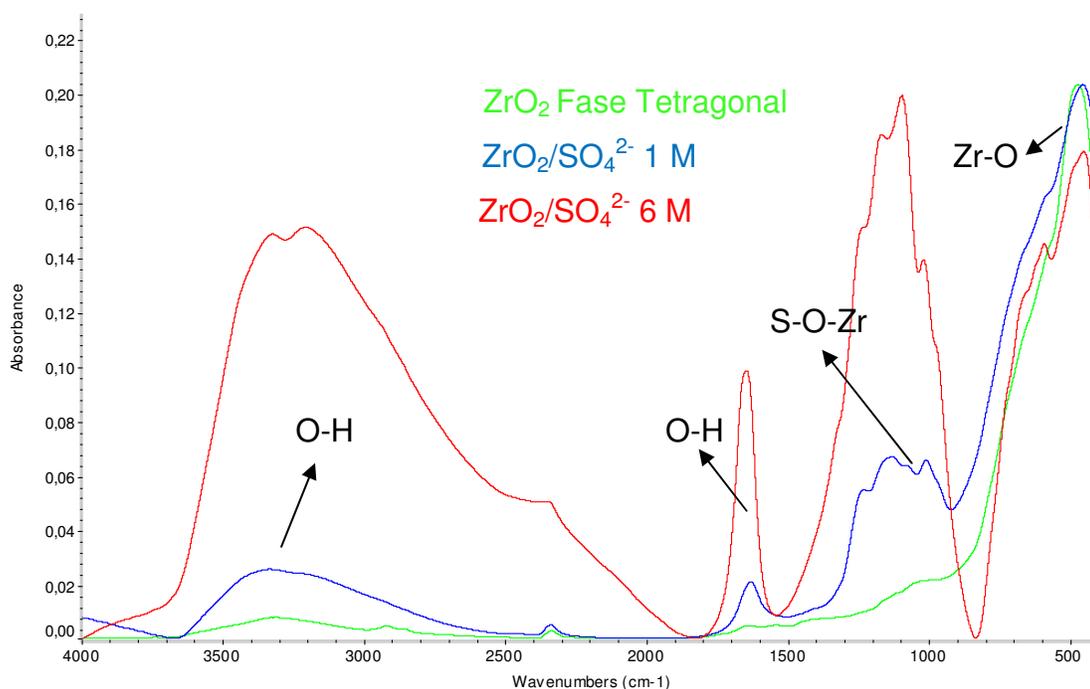
En los espectros de los óxidos de circonio, también se puede evidenciar bandas a  $3430\text{ cm}^{-1}$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondientes, bien sea a O-H superficiales y/o moléculas de agua que están físicamente adsorbidas a la superficie, aunque en el óxido de circonio fase tetragonal el contenido es menor ya que al poseer una mejor cristalinidad comparada con la fase monoclinica, es más difícil la interacción entre el agua y los átomos de circonio; a diferencia del óxido de circonio en fase monoclinica donde se facilita dicha interacción por el grado bajo de cristalinidad.

Los espectros de infrarrojo correspondientes a los sólidos obtenidos después de la sulfatación también mostraron diferencias significativas con respecto a la fase de partida y a la concentración de ácido sulfúrico empleado; cabe recordar que se sulfató a 1 M y a 6 M. Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran los espectros de infrarrojo para el óxido de circonio en las fases monoclinica y tetragonal respectivamente, así como los espectros de las circonias sulfatadas obtenidas por la sulfatación del óxido de circonio.



**Figura 4.3** Espectros de IR para el óxido de circonio en fase monoclinica y las correspondientes circonias sulfatadas obtenidas.

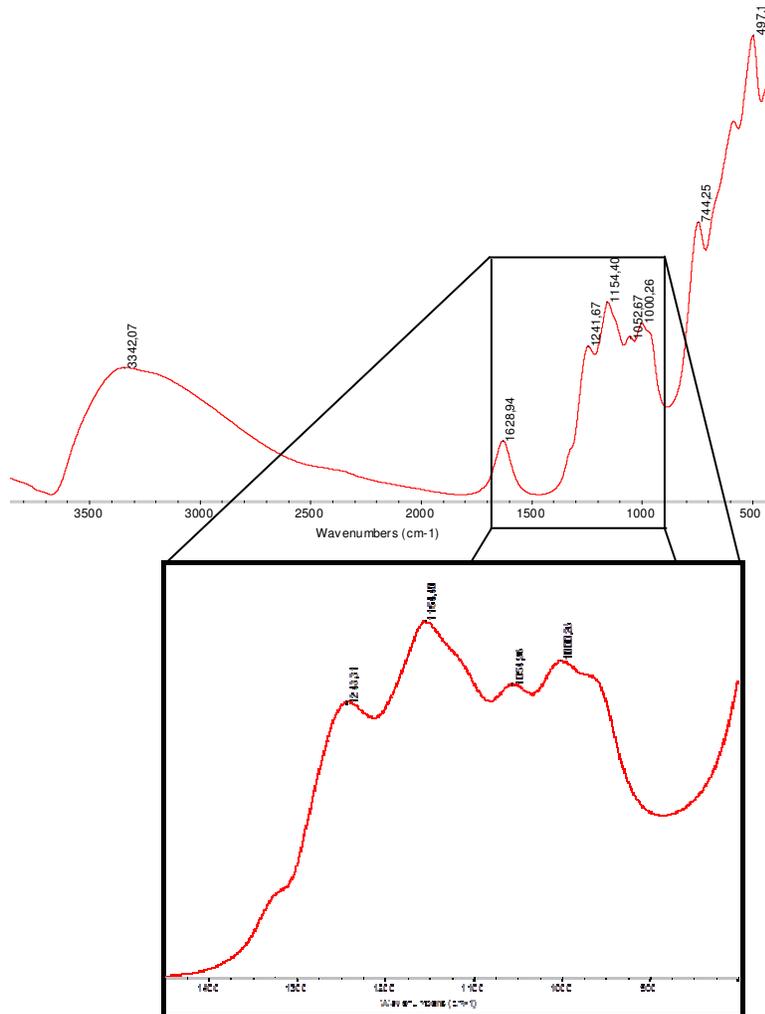
Como se puede observar en la Figura 4.3 en el espectro IR de la circonia sulfatada aparece una banda ancha que va desde  $900\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo sulfato unido al circonio [62]. Esta banda está ausente en el óxido de circonio, lo que evidencia el éxito en el proceso de sulfatación. Los espectros obtenidos para las circonias sulfatadas a 1 y 6 M presentan diferencias de área entre ellas. A partir de dichas diferencias se podría considerar que a mayor concentración de ácido, mayor cantidad de grupos sulfato unidos al  $\text{ZrO}_2$  y de ahí concluir que existen diferencias muy evidentes, en relación con el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el proceso de sulfatación del óxido de circonio. Se observa que las bandas características a la fase (aprox.  $525\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen con respecto al óxido de circonio de partida y con respecto al óxido de circonio que se sulfató con ácido sulfúrico 1 M, una concentración 6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  podría estar afectando la unión Zr-O en la estructura del óxido.



**Figura 4.4** Espectros de IR para el óxido de circonio fase Tetragonal y las correspondientes circonias sulfatadas obtenidas.

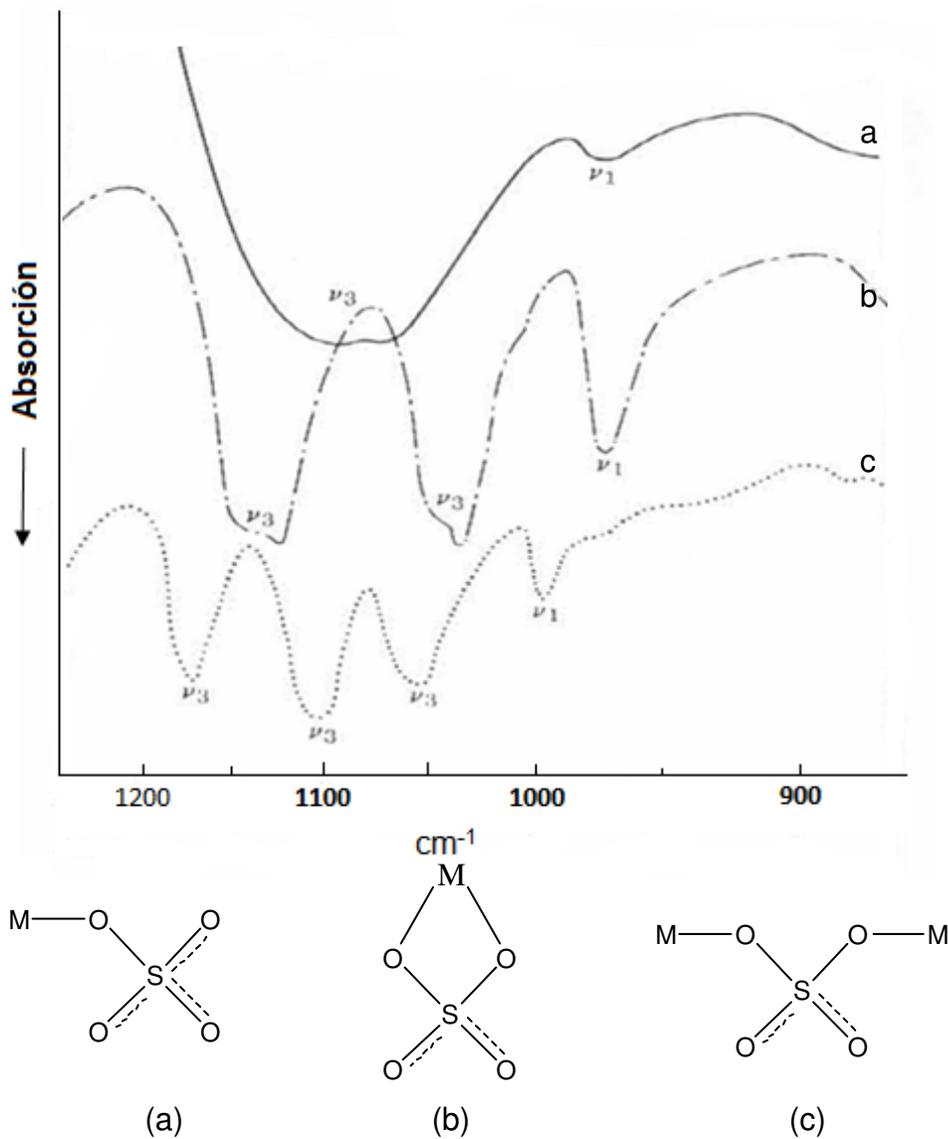
Referente a la fase tetragonal, encontramos coincidencias con lo acontecido a la fase monoclinica, i) evidencia del éxito del proceso de sulfatación y ii) diferencias entre la sulfatación efectuada a 1M y 6M, pero a diferencia de la fase monoclinica la fase tetragonal parece soportar mejor la sulfatación a 6M puesto que la banda característica de la fase no muestra grandes diferencias con respecto al óxido de partida, ni con respecto a la circonia sulfatada obtenida a la concentración de 1M.

La Figura 4.5 muestra en detalle la zona del espectro donde aparecen las bandas del sulfato para la circonia sulfatada, independiente de la fase.



**Figura 4.5** Banda correspondiente al grupo sulfato unido al  $ZrO_2$ .

Al observar cuidadosamente la Figura 4.5 se puede apreciar que las bandas correspondientes al grupo sulfato, son cuatro. Cada banda representaría un modo vibracional característico. La literatura reporta [63] que la unión entre el sulfato y el circonio tiene tres formas posibles: complejo monodentado, complejo bidentado y complejo bidentado puente y de acuerdo a esa unión se presentan espectros vibracionales diferentes, como se indica en la Figura 4.6



**Figura 4.6** Espectros de IR para las diferentes estructuras generados por la unión entre el grupo sulfato y el circonio: (a) complejo monodentado, (b) complejo bidentado y (c) complejo bidentado puente. Tomado de NAKAMOTO [63].

Al comparar los espectros de nuestros sólidos con los reportados por NAKAMOTO, se puede concluir que las circonias sulfatadas obtenidas, presentan una estructura bidentada puente, (Figura 4.6 (c)). Además, si se tiene en cuenta que la circonia sulfatada presenta tanto sitios ácidos tipo Lewis como tipo Bronsted, el modelo que se acerca a los resultados obtenidos en este trabajo corresponde al modelo de Clearfield *et al.* [64], que se muestra en la Figura 4.7 Este modelo se basa en la suposición de que las especies predominantes en el ácido sulfúrico son los iones bisulfato, los cuales pueden desplazar a un puente Zr-OH-Zr durante la absorción química en la superficie de óxido de circonio hidratado. En la calcinación, cada ion bisulfato puede reaccionar con un grupo hidroxilo adyacente o dos grupos hidroxilo adyacentes pueden reaccionar entre sí, liberando agua y manteniendo el ion bisulfato intacto. Los resultados anteriores conducen en el primer caso a la generación de acidez de tipo Lewis, mientras que la segunda conduce a la formación de sitios del tipo Bronsted

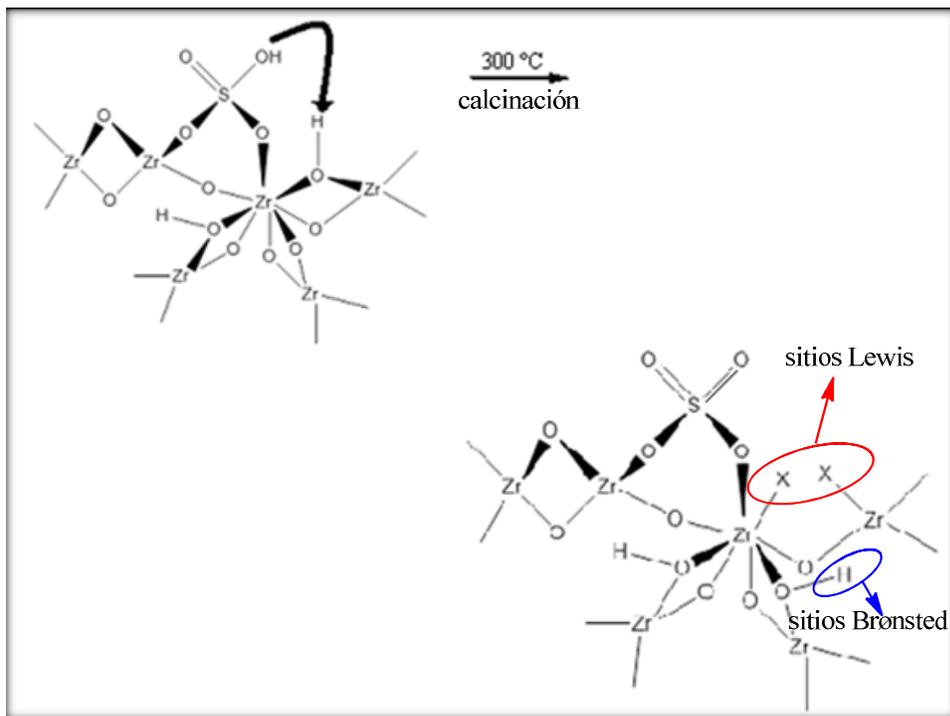
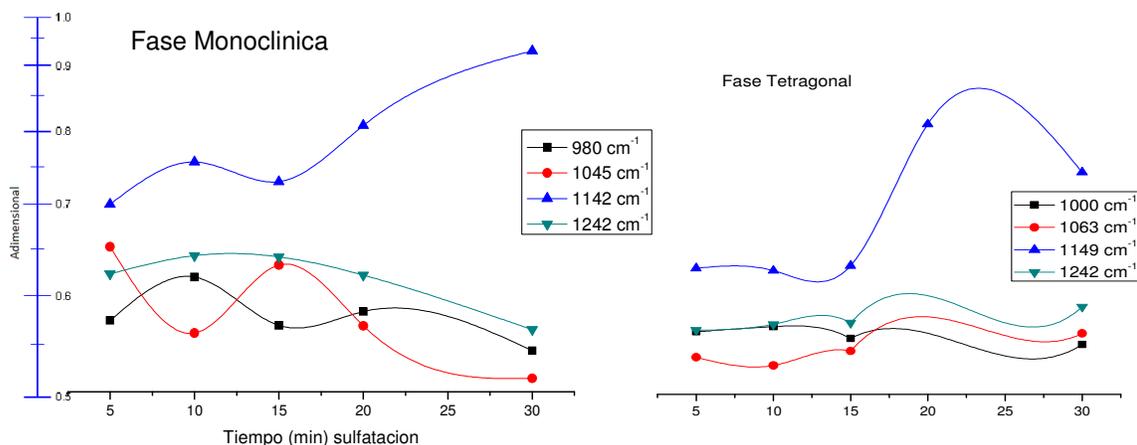


Figura 4.7 Modelo propuesto por Clearfield *et al.* [64]

Con el fin de saber que sucedía con el proceso de sulfatación de los óxidos, con el transcurso del tiempo, se decidió examinar la evolución de las bandas correspondientes al grupo sulfato durante los primeros 30 minutos del mismo. Para ello se realizó un estudio de deconvolución de esta región de los espectros IR.

#### 4.1.1.1 Estudio de Deconvolución

La deconvolución se refiere a las operaciones matemáticas empleadas en restauración de señales para recuperar los datos fundamentales que han sido “degradados” por un proceso físico y que puede describirse mediante la operación inversa a una convolución [65]. La idea es obtener los aportes de las bandas “fundamentales” a la “envolvente” del espectro IR, en la región de interés, en donde se busca analizar con mejor detalle la evolución de dicha banda respecto al tiempo de sulfatación. Con este análisis también se puede estudiar los tipos de vibraciones que experimenta el grupo sulfato enlazado. La evolución en el tiempo de las bandas del grupo sulfato enlazado al circonio, se indica en la Figura 4.8



**Figura 4.8** Tiempo de sulfatación vs área banda/área total ( $A_B/A_T$ )

En la Fig. 4.8, se puede notar que la banda más pronunciada, de las cuatro que corresponden a este tipo de complejos tanto para la fase monoclinica y tetragonal, se pueden asociar a la vibración del enlace Zr-O-S y que aparece a 1142 y 1149  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La tendencia de esta banda es a incrementarse con el tiempo, lo que indica que una mayor cantidad de grupos sulfato se han unido al óxido a medida que transcurre el tiempo de sulfatación. En la Figura 4.8 se aprecia, para ambas fases de las circonias sulfatadas, que al transcurrir el tiempo de sulfatación, se conservan las cuatro bandas características de un complejo bidentado puente, aunque no se descarta la presencia de otro tipo de complejos en nuestros sólidos [66]; se ratifica que la unión entre el circonio y el grupo sulfato en su mayoría son de este tipo.

#### 4.1.2 Análisis de Área Superficial ( $S_{\text{BET}}$ )

Debido a que en catálisis heterogénea los procesos son superficiales, una característica principal que debe conocerse del catalizador es su área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ). En la Tabla 4.1 se indican los valores de área superficial tanto de los óxidos de circonio de partida, como los de las respectivas circonias sulfatadas.

**Tabla 4.1.** Áreas superficiales de los sólidos

Fase	Área superficial $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		
	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ 1M	$\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ 6M
Monoclinica	19.61	22.12	11.75
Tetragonal	8.63	11.19	7.84

En la Tabla se observa que el óxido de circonio en la fase monoclinica presenta un área superficial cuyo valor es el doble del área que posee la fase tetragonal. Con respecto a las circonias sulfatadas a 1 M hay un leve aumento en el área  $S_{\text{BET}}$  para ambas fases. Caso contrario ocurrió en las circonias sulfatadas a 6 M, en

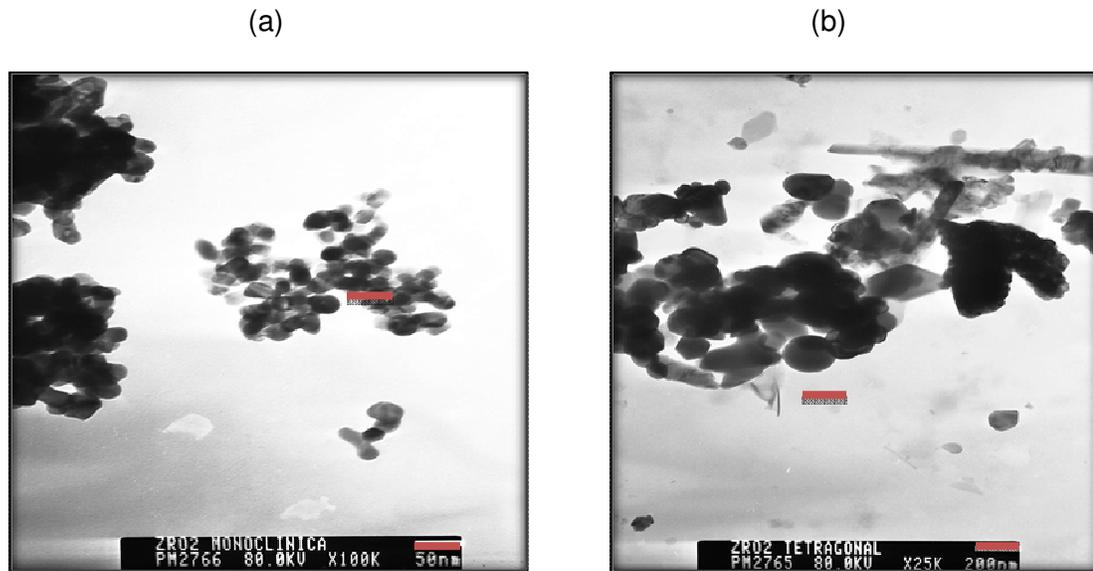
donde se presentó reducción de su área superficial tanto para la fase monoclinica, con un 40% de área menos con respecto al óxido de partida, como para la fase tetragonal (disminuyó en un 9%).

La diferencia en los resultados obtenidos del área, para las dos fases del óxido de circonio, se puede explicar con base en la diferencia de: i) la estructura cristalina de cada fase y ii) las temperaturas de calcinación utilizadas en la preparación de cada una de las fases; para obtener la fase tetragonal se calcinó la muestra a una temperatura de 600 °C mientras que para la síntesis de la fase monoclinica el sólido se calcinó a 400 °C. Una mayor temperatura de calcinación conlleva a disminución del área superficial resultante [67]. Con respecto a los óxidos después de la sulfatación, se observa una influencia de la concentración de ácido sulfúrico empleado y la fase de partida. Es así como, al utilizar una concentración de 1 M, se aumentó levemente el área de ambas fases, aunque al utilizar una concentración de 6 M, para sulfatar los óxidos, se observó una disminución en el área superficial de las muestras, siendo la fase monoclinica la más afectada con una pérdida aproximada del 40% con relación al óxido de partida. En la fase tetragonal también existe reducción pero, a diferencia de la monoclinica, pierde muy poca área. Con base a estos resultados se puede evidenciar que: (i) bajas concentraciones de ácido sulfúrico aumentan moderadamente el área superficial con respecto al óxido de partida y (ii) altas concentraciones de ácido sulfúrico, durante la sulfatación, producen algún tipo de desgaste a la superficie del óxido de circonio [53], siendo la fase monoclinica la más perjudicada mientras que la fase tetragonal presenta mayor resistencia química.

#### **4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

Esta técnica permite obtener información acerca de la estructura cristalina y tamaño de las partículas obtenidas en los catalizadores.

En la Figura 4.9 se muestran las micrografías para los óxidos de circonio en las fases monoclinica y tetragonal. Una primera diferencia está dada en el tamaño de partícula. Para la fase tetragonal se observan tamaños de hasta 200 nm, mientras que para la fase monoclinica el tamaño es menor de 50 nm. Esta diferencia puede entenderse desde el punto de vista de que la fase tetragonal tiene dentro de su estructura átomos de ltrio, presentes en la etapa de preparación con el fin de ayudar a estabilizar la fase [52], átomos que son mucho más grandes que los de circonio, aumentando de esta manera la longitud entre los metales que conforman la celda tetragonal. Los parámetros de red característicos de las respectivas fases de óxido de circonio, se muestran en la Tabla 4.2

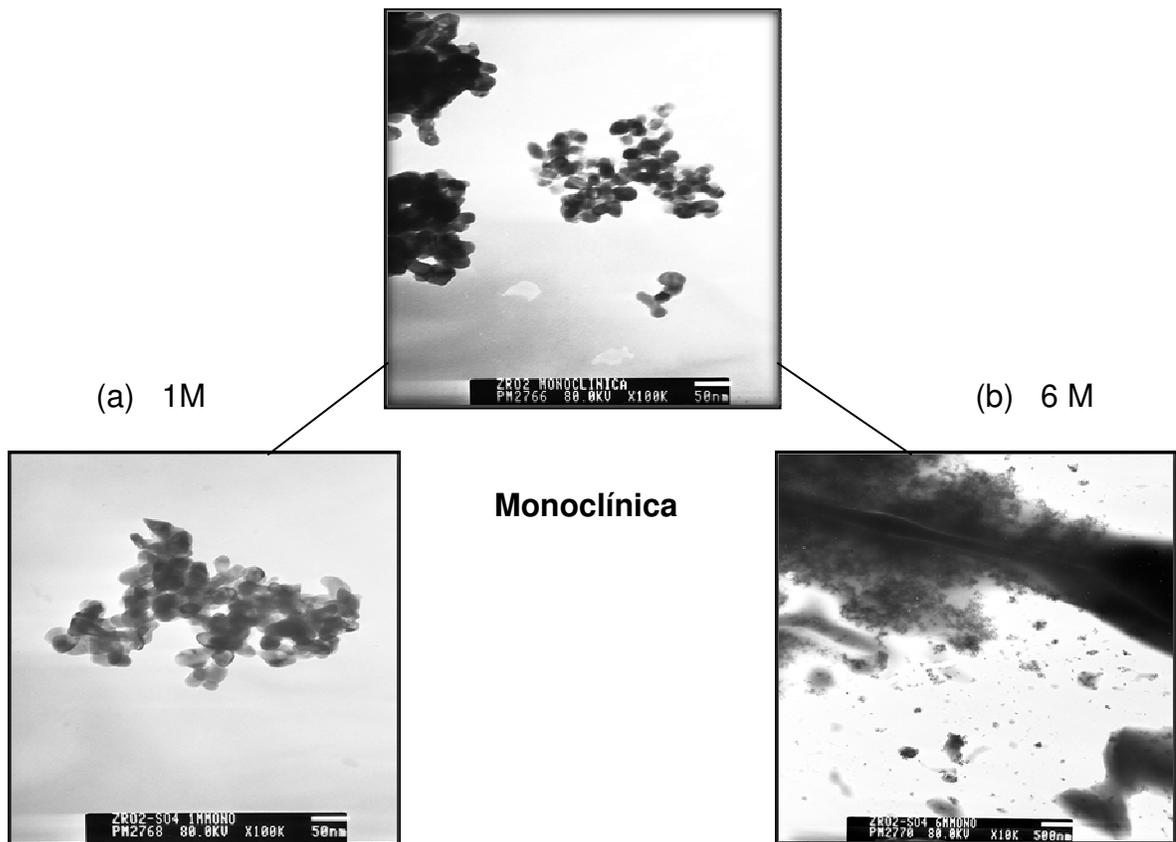


**Figura 4.9** Micrografías de óxido de circonio: (a) Fase monoclinica y (b) Fase tetragonal.

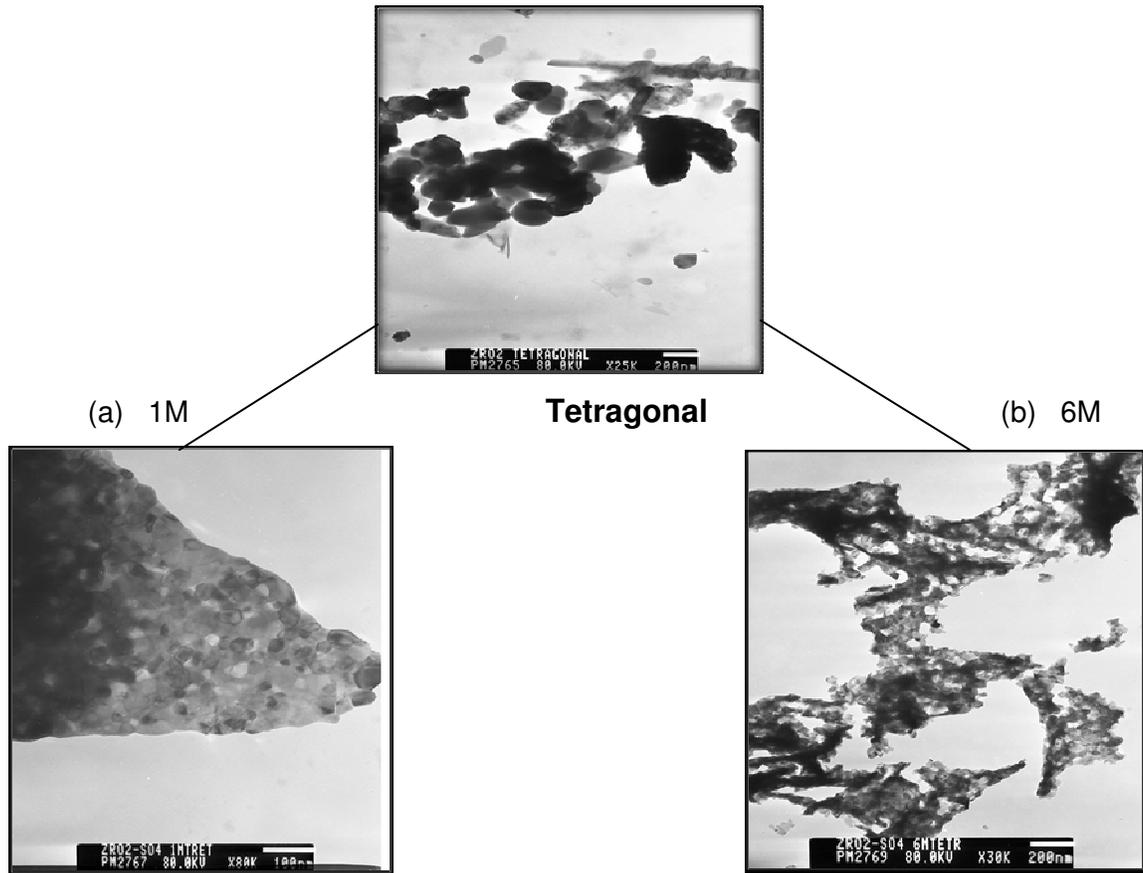
**Tabla 4.2** Características de las estructuras cristalinas de la circona.

Estructura Cristalina	Parámetros de red	Densidad
Monoclinica	$a = 5.156 \text{ \AA}$ ; $b = 5.191 \text{ \AA}$ ; $c = 5.304 \text{ \AA}$	$5830 \text{ kg/m}^3$
Tetragonal	$a = 5.904 \text{ \AA}$ ; $b = 5.177 \text{ \AA}$	$6100 \text{ kg/m}^3$

El proceso de sulfatación al cual son sometidos las fases de óxido de circonio conlleva a la obtención de sólidos que muestran diferencias morfológicas, dependiendo de la concentración de ácido sulfúrico y de la fase utilizada, Figuras 4.10 - 4.11. Para la fase monoclinica no se observa variación apreciable al utilizar una solución con ácido 1 M con respecto a la fase del óxido inicial. En cambio, con una concentración de 6 M, hay una completa modificación de morfología inicial. En la fase tetragonal, hay una alta aglomeración cuando se sulfata a 6 M, mientras que cuando se realiza con la concentración 1M, aún se pueden observar las partículas semi-esféricas que se presentaban en el óxido de partida para esta fase.



**Figura 4.10** Micrografías de las circonias sulfatadas: fase Monoclinica, (a) 1 M y (b) 6 M.



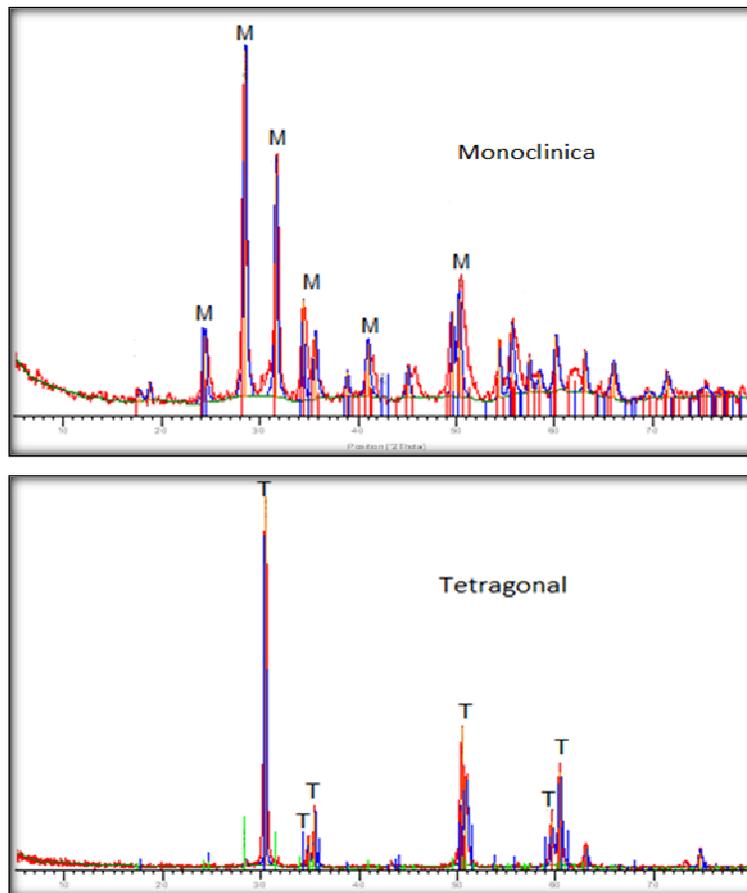
**Figura 4.11** Micrografías de las circonias sulfatadas: fase Tetragonal, (a) 1 M y (b) 6 M.

#### 4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Tanto los óxidos de circonio en las dos fases estudiadas, así como las circonias sulfatadas, obtenidas por sulfatación a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, fueron analizados por difracción de rayos X con el fin de: (i) garantizar la presencia en los sólidos de cada una de las fases de partida y (ii) poder realizar un examen de la estructura y la conservación, y/o destrucción de la fase luego de

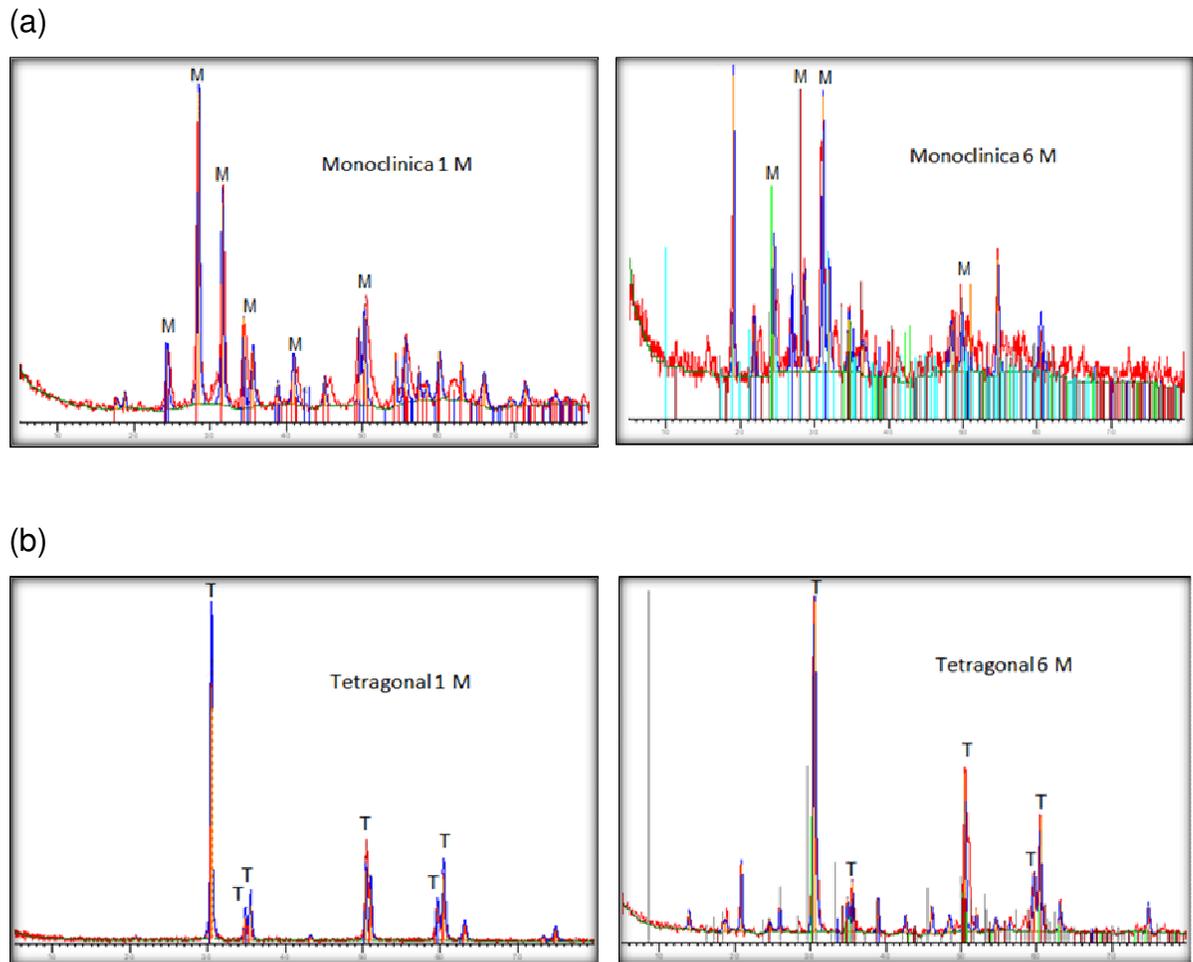
sulfatar. La Figura 4.12 muestra los difractogramas de las fases monoclinica y tetragonal del óxido de circonio.

Un primer resultado corresponde a la caracterización del óxido de circonio en las dos fases, monoclinica y tetragonal. En la Figura 4.12 (color rojo), se puede apreciar que cada fase presenta un difractograma que corresponde a cada uno de los patrones PDF 37-1484 y PDF 88-1007 [68], de la respectiva fase. Se puede observar una mayor cristalinidad en la fase tetragonal, ya que sólo se presentan los picos que son característicos a esta fase, con lo cual se comprueba que en esta última, existe un mejor grado de organización de los átomos de circonio y de oxígeno, en comparación con la fase monoclinica.



**Figura 4.12** Difractogramas de las fases monoclinica y tetragonal del óxido de circonio.

Los difractogramas de las circonias sulfatadas obtenidas al tratar el óxido de circonio en las fases monoclinica y tetragonal, con ácido sulfúrico a concentraciones 1 M y 6 M, se muestran en la Figura 4.13



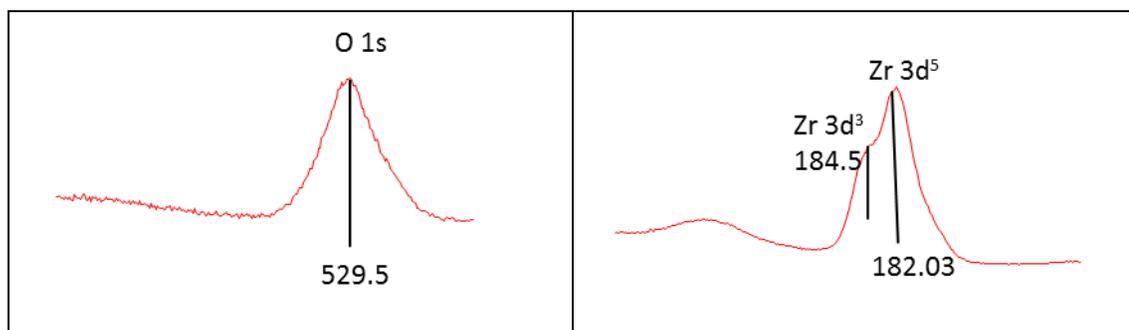
**Figura 4.13** Difractogramas de las circonias sulfatadas: (a) Fase monoclinica, (b) Fase tetragonal

En la Figura 4.13 se puede observar que la fase tetragonal del óxido de circonio, tiende a conservarse mejor después de la sulfatación con ácido sulfúrico 1 M y 6M, mientras que al sulfatar la fase monoclinica del óxido de circonio, el sólido de partida pierde picos característicos a esta fase y aumenta su amorficidad.

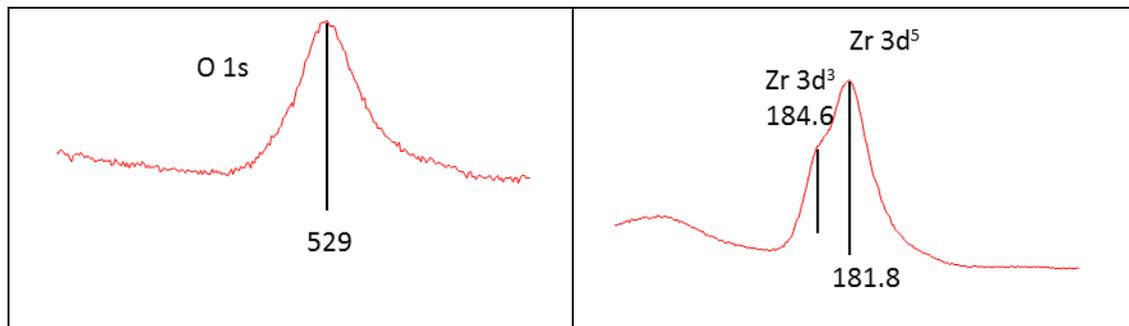
#### 4.1.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Como se mencionó anteriormente, esta técnica permite realizar un análisis químico elemental de la superficie de materiales, los resultados que se obtienen pueden ser de tipo cualitativo y/o cuantitativo. En el primer caso se puede determinar el tipo, o tipos, de átomos presentes en la muestra y además, se puede conocer la concentración relativa de cada uno de ellos, obteniéndose una información cuantitativa. Otra característica muy importante, es la posibilidad de distinguir el estado de oxidación y de coordinación de los elementos gracias al desplazamiento químico. En la Figura 4.14 se observan los espectros XPS de los óxidos de circonio en las fases monoclinica y tetragonal, respectivamente.

a)



b)

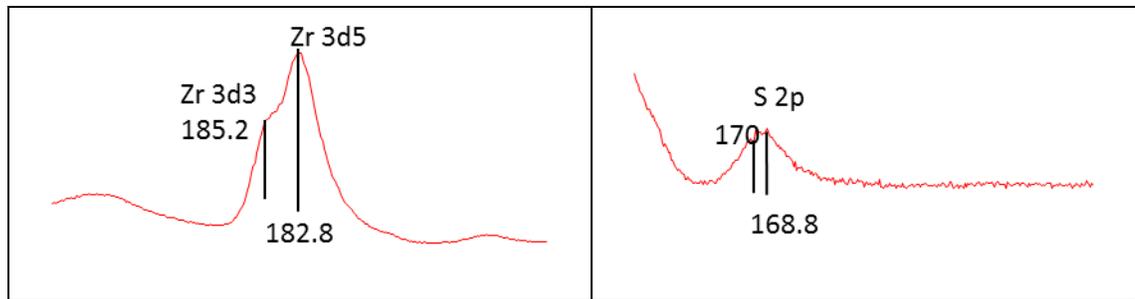


**Figura 4.14** Espectros XPS del óxido de circonio en las fases: (a) monoclinica y (b) tetragonal.

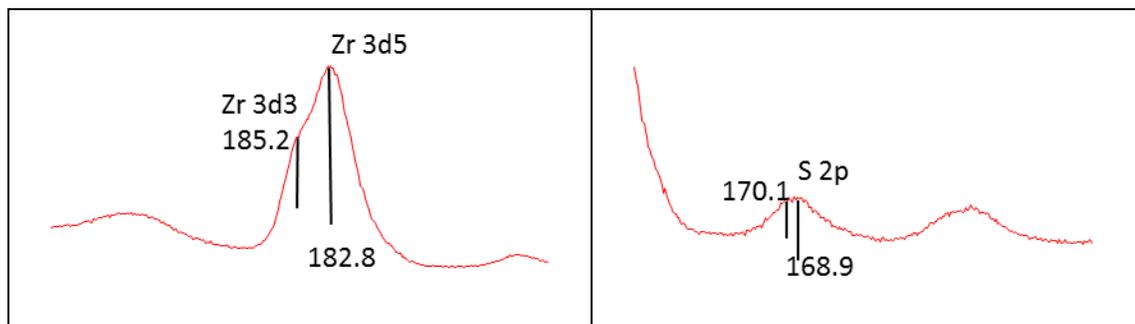
Como se puede apreciar en la Figura 4.14, los valores de energía de ligadura para el oxígeno (529.5 y 529 eV) y del circonio (184.5 y 184.6 eV) para las diferentes fases son muy similares, con lo cual se puede concluir que entre estas, no hay diferencias en cuanto al estado de oxidación del metal, puesto que estos valores corresponden a un estado de oxidación de (IV) [69].

Los espectros correspondientes a los sistemas resultantes del tratamiento de sulfatación de las fases del óxido de circonio en ácido sulfúrico 1M, se presentan en la Figura 4.15

a)



b)

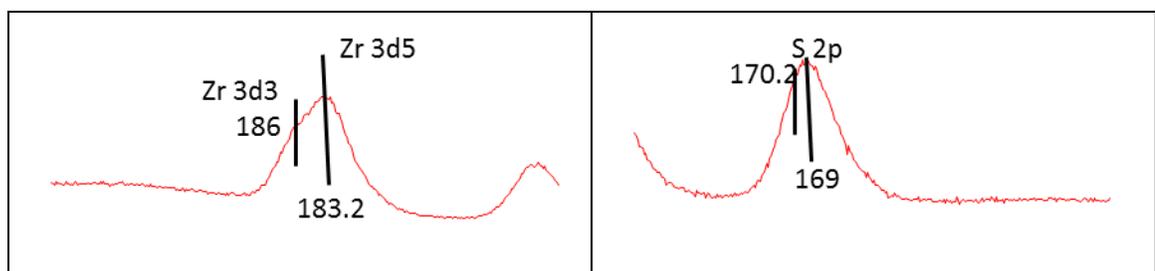


**Figura 4.15** Espectros XPS de circonias sulfatadas en soluciones de ácido sulfúrico 1M: (a) monoclinica y (b) tetragonal.

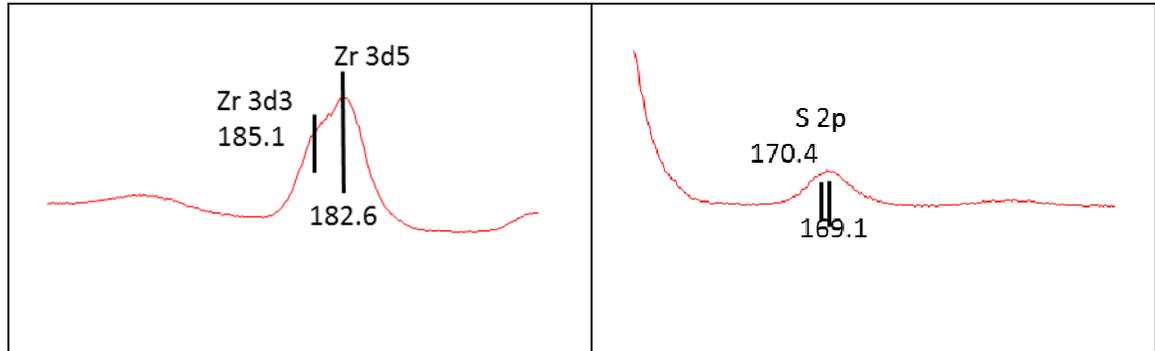
De acuerdo a los espectros obtenidos para las especies sulfatadas, no se observa diferencia alguna en las energías de ligadura para el circonio y el azufre de las dos fases. Un aspecto que se debe destacar es el aumento en la energía de ligadura del circonio en el material sulfatado con respecto al de partida, 184.5 a 185.2 eV y de 184.6 a 185.2 eV ( $3d^3$ ) para la fase monoclinica y la fase tetragonal respectivamente; aunque se conserva el estado de oxidación del circonio (IV), este comportamiento estaría relacionado con el efecto de la coordinación, es decir, que al existir una disminución de la densidad electrónica propia, en este caso del circonio, hay un aumento de la energía de ligadura.

Para los óxidos de circonio sulfatados en una solución 6 M de ácido sulfúrico, Figura 4.15, se observa un aumento en la energía del circonio para la fase monoclinica, de 185.2 a 186 eV, mientras que para la fase tetragonal tiende a conservarse la misma energía de 185.2 eV que se presentó en la sulfatación a 1M (Figura 4.16 y Tabla 4.3). Lo anterior se debe, probablemente a una mayor cantidad de sulfatos unidos al circonio, hecho que aumentaría aún más el grado de coordinación y por lo tanto incrementaría la energía de ligadura

a)



b)



**Figura 4.16** Espectros XPS de circonias sulfatadas en soluciones de ácido sulfúrico a 6M: (a) monoclinica y (b) tetragonal

**Tabla 4.3** Energías de enlace de los óxidos de circonio de partida y de las circonias sulfatadas. T= tetragonal, M= monoclinica

Muestra	Zr 3d <sup>5</sup> eV		Zr 3d <sup>3</sup> eV		S 2p eV			
	T	M	T	M	T		M	
ZrO <sub>2</sub>	181.8	182.0	184.6	184.5	-		-	
ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 1M	182.8	182.8	185.2	185.2	170.1	168.9	170	168.8
ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 6M	182.6	183.2	185.1	186	170.4	169.1	170.2	169

Los resultados de las composiciones elementales de circonio, oxígeno y azufre, tanto para los óxidos de partida como para las circonias sulfatadas, se muestran en la Tabla 4.4

**Tabla 4.4** Composiciones elementales de los óxidos de circonio de partida y sulfatados

Muestra	% Zr 3d		% O 1s		% S 2p	
	T	M	T	M	T	M
ZrO <sub>2</sub>	24.4	27.7	44.1	46.9	--	--
ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> 1M	21.8	26	46.8	50	8.5	4.5
ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> 6M	17.9	8.8	48.7	50.3	8	15.7

Con respecto al azufre relacionado con el grupo sulfato, la energías de ligadura analizadas en los espectros corresponden al subnivel 2p, y muestra una notable asimetría. La deconvolución aplicada sobre esta banda, deja entre ver dos componentes ubicadas, aproximadamente, a 169 y 170 eV. La diferencia entre estos dos valores radica en la posible protonación que puede tener el sulfato, siendo 169 eV el resultado de sulfatos desprotonados y 170 eV a los protonados [70], de esta manera los espectros obtenidos de los óxidos de circonio y de las circonias sulfatadas, Figuras 4.13 a 4.15, indican mayor presencia de sulfatos desprotonados, lo que estaría de acuerdo con la estructura tipo complejo bidentado puente mencionada anteriormente en los estudios de espectroscopía de infrarrojo (numeral 4.11)

Por otro lado, la relación S/Zr es muy diferente en las circonas sulfatadas como se muestra en la Tabla 4.5

**Tabla 4.5** Relación S/Zr

Muestra	Radio S/Zr	
	Tetragonal	Monoclínica
$\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 1M	0.39	0.17
$\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 6M	0.45	1.78

Las circonias sulfatadas en soluciones de ácido sulfúrico 1M poseen una gran diferencia en el contenido de sulfatos con respecto al circonio, presentándose una cantidad mayor en la fase tetragonal que en la fase monoclínica. Al sulfatarse los óxidos de partida con ácido sulfúrico 6 M, se presenta comportamiento similar al anterior. Con respecto a la diferencia en la concentración de las soluciones utilizadas para sulfatar el óxido de circonio, se observó una razón mayor cuando se sulfató a 6 M, resultado que ratifica que a mayor concentración de agente sulfatante mayor cantidad de grupos sulfatos se unen a la superficie del óxido de partida.

#### 4.1.6 Acidez Superficial con indicadores Hammett

Las circonias sulfatadas, son sólidos que presentan acidez,  $H_0$ , razón por la cual se hace necesario determinar la fuerza ácida y el número de sitios ácidos presentes en la superficie de las fases.

Un método de gran aceptación, es el método de titulación con *n*-butilamina utilizando indicadores Hammett [58], el cual permite conocer dicha fuerza y cantidad de sitios ácidos en una superficie. La Tabla 4.6 muestra la fuerza ácida de las circonias sulfatadas. Cabe resaltar que entre más pequeño sea el valor de  $pK_a$  de un indicador, hay una mayor acidez en la superficie del catalizador y viceversa.

**Tabla 4.6** Fuerza ácida de los óxidos de circonio y circonias sulfatadas: **M**, 1M y 6M; fase monoclinica sulfatada en soluciones 1M y 6M, respectivamente y **T**, 1M, y 6M; fase tetragonal sulfatada en soluciones 1M y 6M.

$pK_a$	INDICADOR						
	ROJO NEUTRO	ROJO METILO	AZUL DE TIMOL	4 - NITROANILINA	CRISTAL VIOLETA	AZUL DE BROMOTIMOL	VERDE BROMOCRESOL
	+ 6.8	+4.8	+1.6	+1.1	+0.8	-1.5	-3.7
<b>M</b>	+	-	-	-	-	-	-
<b>T</b>	+	-	-	-	-	-	-
<b>M 1M</b>	+	+	+	+	+	-	-
<b>T 1M</b>	+	+	+	+	+	-	-
<b>M 6M</b>	+	+	+	+	+	+	+
<b>T 6M</b>	+	+	+	+	+	+	+

Un primer resultado derivado de la prueba de acidez, Tabla 4.6 y Figura 4.17, es con respecto a los óxidos de partida. Se puede observar que presentan un valor de acidez Hammett muy similar, que además es muy débil,  $H_0 \leq +6.8$ . Luego, se evidencia con las circonias sulfatadas a 1 M el aumento en la acidez superficial, con respecto a los óxidos de circonio, alcanzando un valor parecido de  $H_0 \leq +0.8$ . Las circonias sulfatadas a 6M aumentaron aún más la acidez por las muestras

sulfatadas a 1M, donde se alcanza un valor de acidez  $H_0 \leq -3.7$ , ratificando lo mostrado en los resultados de la Tabla 4.5, donde se habla sobre una mayor relación S/Zr para los sólidos sulfatados a esta última concentración.



**Figura 4.17** Pruebas de acidez de las circonias sulfatadas sintetizadas en este trabajo

Los resultados de la cuantificación de los sitios ácidos utilizando el método de titulación con *n*-butilamina, con indicadores tipo Hammett para las circonias sulfatadas, se detallan en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7** Acidez superficial de los catalizadores medida en mmol de sitios ácidos/g de catalizador

INDICADOR		mmol H <sup>+</sup> /g catalizador			
NOMBRE	<i>p</i> k <sub>a</sub>	FASE TETRAGONAL		FASE MONOCLINICA	
		1M	6M	1M	6M
ROJO NEUTRO	+6.8	0.55	0.75	0.75	0.92
ROJO METILO	+4.8	0.40	0.53	0.55	0.85
AZUL DE TIMOL	+1.6	0.10	0.46	0.20	0.53
4 - NITROANILINA	+1.1	0.10	0.33	0.20	0.41
CRISTAL VIOLETA	+0.8	0.05	0.22	0.15	0.34
AZUL DE BROMOTIMOL	-1.5	---	0.20	---	0.31
VERDE BROMOCRESOL	-3.7	---	0.15	---	0.20
<b>TOTAL</b>	-----	<b>1.20</b>	<b>2.64</b>	<b>1.85</b>	<b>3.56</b>

Según la Tabla 4.7, la circonia monoclinica sulfatada, presentó mayor cantidad de sitios ácidos que su similar en fase tetragonal, a la misma concentración de ácido sulfúrico. Una posible explicación a este hecho está relacionada con el grado de cristalinidad de la fase, tal como se había mencionado para la interacción agua-

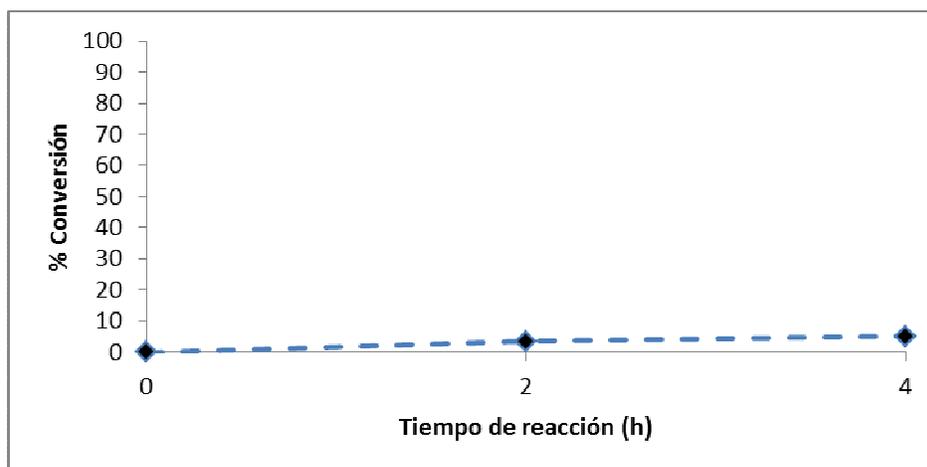
átomos de circonio (pág. 41). En este caso la fase monoclinica presenta menor cristalinidad que la tetragonal y por ello puede interaccionar con mayor facilidad con los sulfatos, permitiendo de esta forma una mayor dispersión y cantidad de los iones sulfatos en la superficie. Además, de acuerdo a los valores de área superficial es la fase monoclinica (19.61) la que tiene mayor área y por ello mayor cantidad de sitios activos pueden incorporarse.

## **4.2 Esterificación del glicerol con ácido laurico**

### **4.2.1 Reacción en ausencia de catalizador**

Uno de los aspectos a estudiar en primera instancia, en la esterificación del glicerol con ácido laurico, es el efecto de las condiciones propias bajo las cuales se efectúa la reacción; es así como se evalúa la posible influencia de la temperatura y la agitación en ausencia de catalizador (reacción blanco).

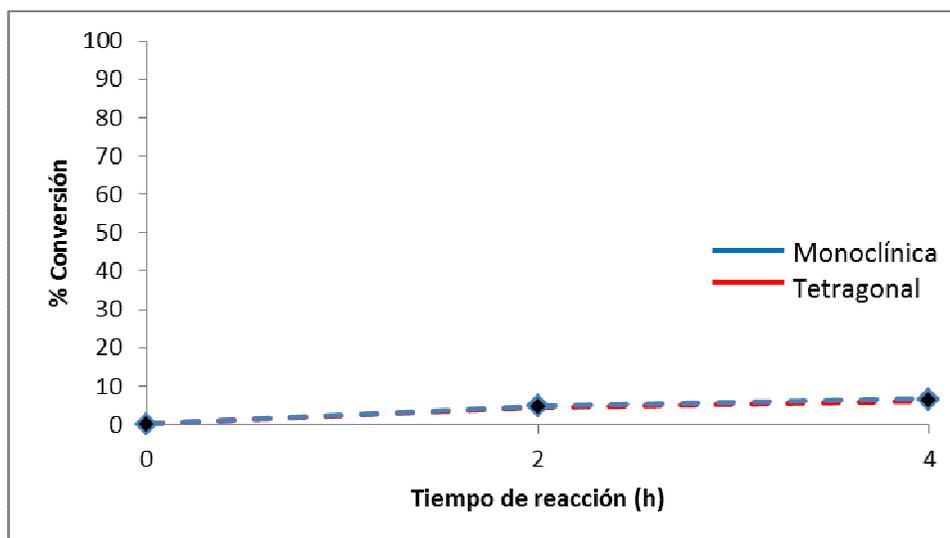
Luego de someter durante 2 y 4 horas los reactivos en una relación molar de 1/1, a una temperatura de 100°C bajo agitación constante, se observó que no había efecto sobre la conversión a las condiciones especificadas, Figura 4.18. Esto permite concluir que en el presente estudio se puede evaluar el efecto del catalizador sobre la conversión y además indica que la temperatura y la agitación, por si solas, no son suficientes para llevar a cabo la esterificación y que se requiere de un catalizador para alcanzar la energía de activación.



**Figura 4.18** Conversión de ácido laurico en ausencia de catalizador.

#### 4.2.2 Óxido de circonio en fase monoclinica y tetragonal como catalizador

Debido a la ubicación del circonio en la tabla periódica, este puede considerarse como un elemento con acidez propia tipo Lewis, acidez que se puede considerar, de una u otra manera, como co-ayudante en la conversión de los reactivos utilizados para la realización de la esterificación de interés, por ello fue necesario evaluar el efecto de los óxidos de circonio sintetizados en las reacciones planteadas al inicio. En la Figura 4.19 se observa que, una vez completadas las reacciones, no existe gran diferencia a las conversiones obtenidas en ausencia de catalizador. Con esto se puede inferir que la acidez encontrada para los óxidos de partida, de  $H_0 \leq +6.8$ , no es suficiente para realizar la reacción entre el glicerol y el ácido laurico.



**Figura 4.19** Porcentaje de conversión, en función del tiempo, al utilizar óxidos de circonio, fase monoclínica y tetragonal, como catalizadores en la reacción de esterificación de interés para este trabajo.

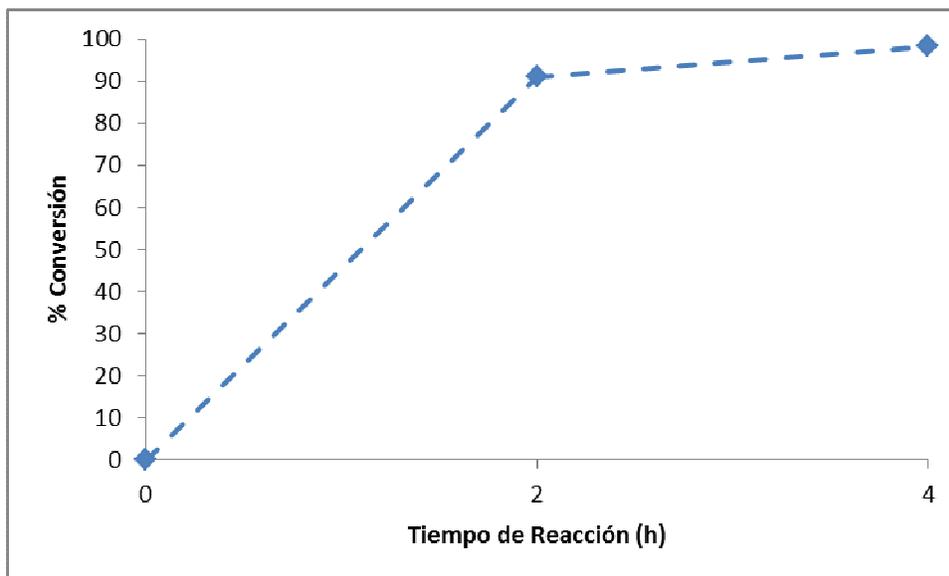
### 4.2.3 Efecto de la Fase

En el siguiente apartado se examinara el efecto de las circonias sulfatadas obtenidas en diferente fase, al utilizarlas como catalizadores en la esterificación del glicerol. Concretamente, se estudiará la conversión y la selectividad durante la reacción, y finalmente, se analizará el comportamiento del catalizador en cuanto a su estabilidad.

#### a) Circonia sulfatada fase Monoclínica 1M como catalizador

Una vez evaluados los efectos de las condiciones de la reacción y del óxido de circonio no sulfatado, en la esterificación del glicerol, el primer catalizador de las especies sulfatadas que se empleó fue el óxido en su fase monoclínica sulfatada

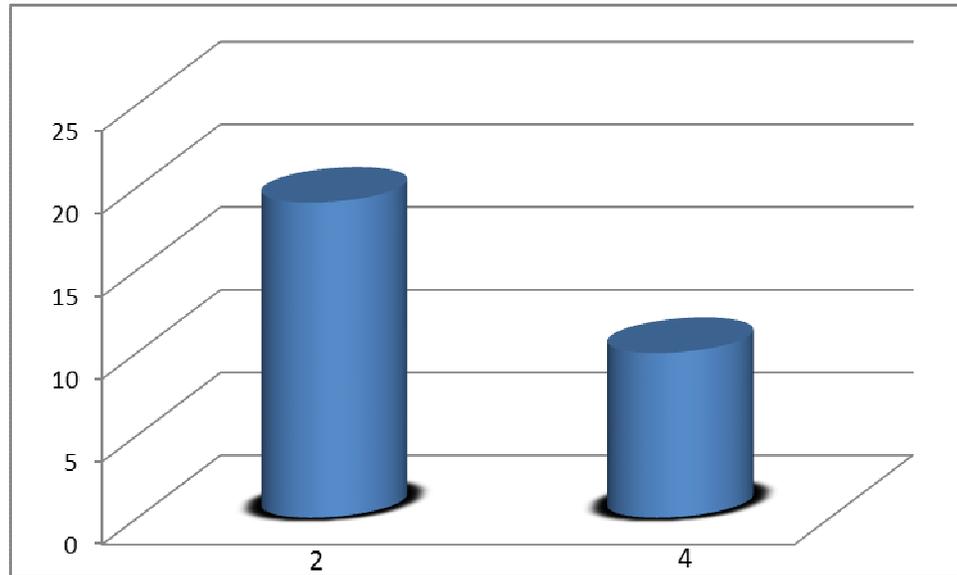
con ácido sulfúrico 1M. La Figura 4.20 muestra el porcentaje de conversión en función del tiempo



**Figura 4.20** Conversión de ácido laurico utilizando circonia sulfatada 1M fase monoclinica

La conversión obtenida en ausencia de catalizador (Figura 4.17) y con la utilización del óxido de partida como catalizador, (Figura 4.18), se observa que fue cercana al 5% en ambos casos. Con respecto a la circonia sulfatada en fase monoclinica 1M, se alcanzó una conversión cercana al 100% al finalizar la reacción, Figura 4.20.

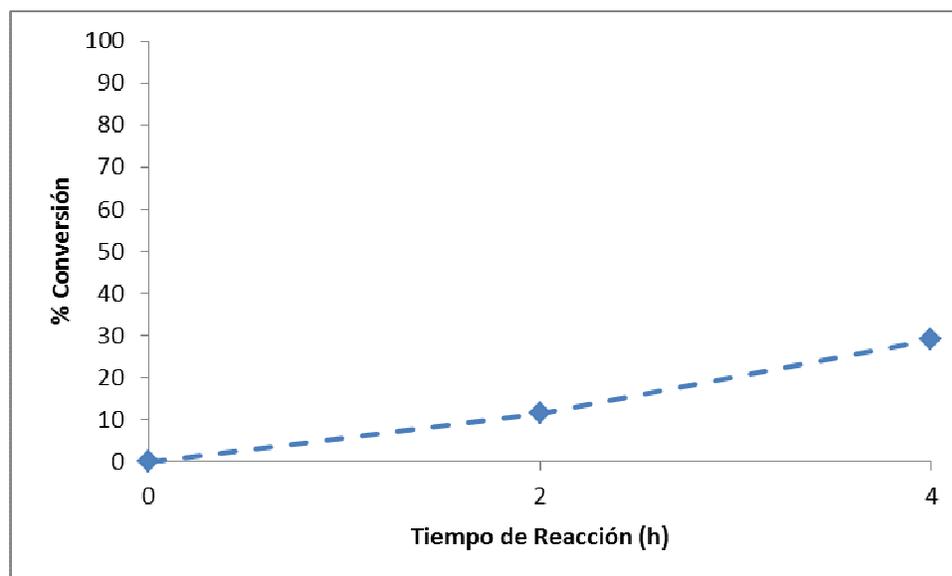
En cuanto a la selectividad de la circonia sulfatada 1M, fase monoclinica, se presentó un valor cercano al 19% a las dos horas iniciales de reacción. Finalizadas las dos horas siguientes, se observó una selectividad del 9%; esta reducción de selectividad representa casi un 50% del valor obtenido a las primeras dos horas, por lo cual se concluye que la selectividad, empleando este catalizador, tiene una tendencia a disminuir con el transcurso del tiempo de reacción (Figura 4.21).



**Figura 4.21** Selectividad hacia monolaurato de glicerol utilizando circonia sulfatada 1M fase monoclinica

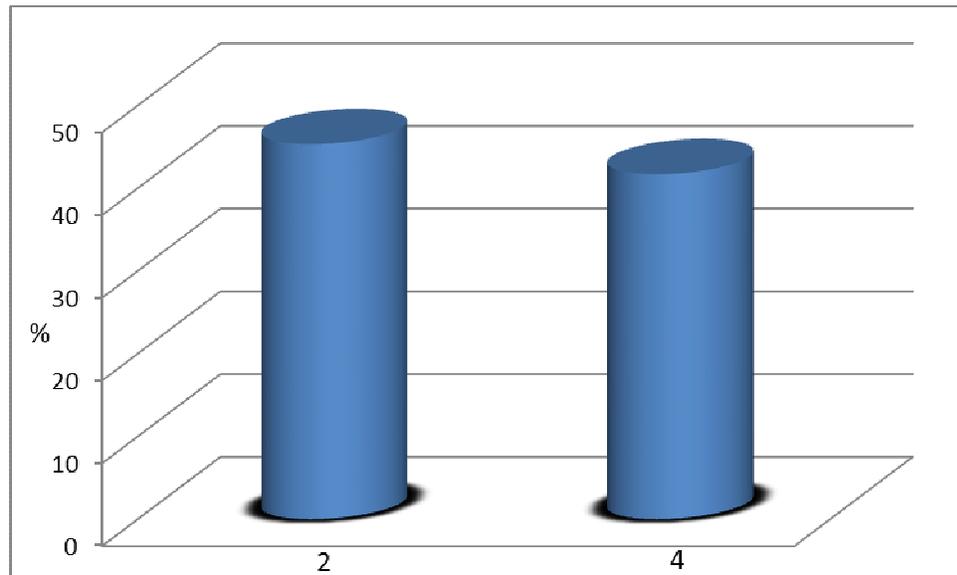
#### **b) Circonia sulfatada fase Tetragonal 1M como catalizador**

Después de evaluar la circonia sulfatada 1M fase monoclinica, se procede a analizar el catalizador circonia sulfatada fase tetragonal 1M. En la Figura 4.22 se muestra el comportamiento de la reacción. En las primeras dos horas, se observa un valor de conversión que alcanza el 10% y si se tiene en cuenta el 5% obtenido en las reacciones sin catalizador y con los óxidos de partida, puede decirse que no hay gran diferencia de conversión por parte de este catalizador. La diferencia se hace un poco más evidente al final de la reacción, donde se alcanza un 30% de conversión que, a pesar de ser un valor relativamente bajo, supera las condiciones iniciales evaluadas.



**Figura 4.22** Conversión del ácido laurico utilizando como catalizador la circonia sulfatada 1M fase tetragonal

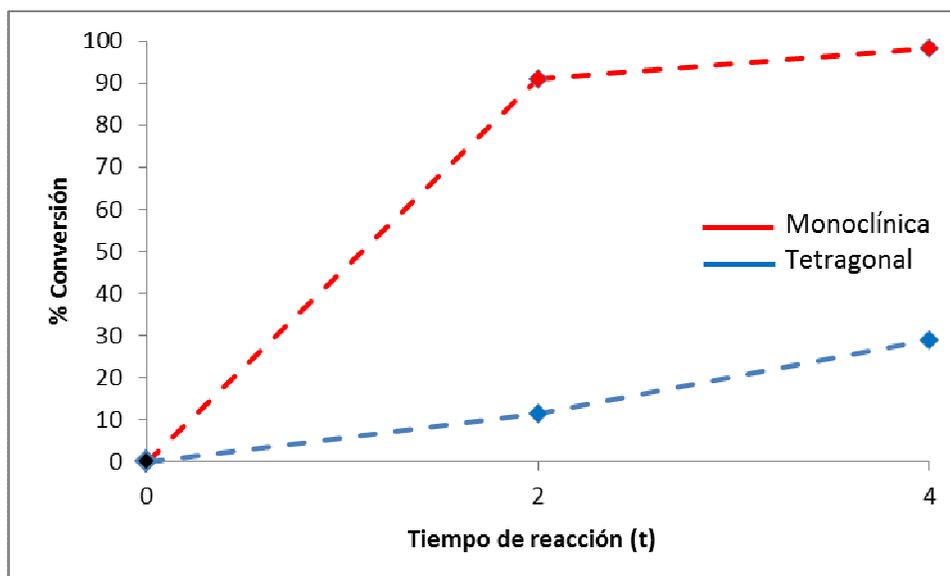
La selectividad obtenida utilizando este catalizador se indica en la Figura 4.23. Después de dos horas de iniciada la reacción, la selectividad hacia monolaurato de glicerol alcanza un valor aproximado a 45% y al finalizar la reacción disminuye, hasta el 42%. Observando estos resultados, puede decirse que se mantiene la selectividad hasta el final de la reacción.



**Figura 4.23** Selectividad hacia monolaurato de glicerol utilizando circonia sulfatada 1M fase tetragonal

**c) Comparación entre las circonias en fase monoclinica y fase tetragonal sulfatadas a 1M**

Claramente se observa una gran diferencia entre los resultados obtenidos en la esterificación del glicerol utilizando los catalizadores estudiados hasta el momento (Figuras 4.19 a 4.22); la Figura 4.24 revela dicha diferencia en cuanto a la conversión del ácido laurico.



**Figura 4.24** Conversiones del ácido laurico utilizando circonias sulfatadas fases monoclinica y tetragonal 1M

Para ambos casos se observa que la actividad aumenta al transcurrir el tiempo, presentándose una gran diferencia entre las actividades dependiente de la fase de la circonia sulfatada: mayor para la fase monoclinica que para la fase tetragonal. Este resultado, estaría directamente relacionado con la acidez  $H_0$ , que muestran los sólidos sulfatados en la caracterización por titulación con *n*-butilamina y los indicadores Hammett (numeral 4.1.6), en donde la circonia monoclinica sulfatada, además de presentar más sitios ácidos en los respectivos  $pK_a$  de los indicadores utilizados, tiene una cantidad mayor de sitios ácidos totales (pág. 62): 1.85 contra 1.20 de sitios ácidos totales de su similar en fase tetragonal.

Con relación a la selectividad, la circonia sulfatada tetragonal presenta una mejor obtención del monolaurato de glicerilo que la circonia monoclinica sulfatada. Este comportamiento, se relaciona con las diferencias en la conversión de los catalizadores evaluados, esto es, a la menor conversión presentada por la circonia

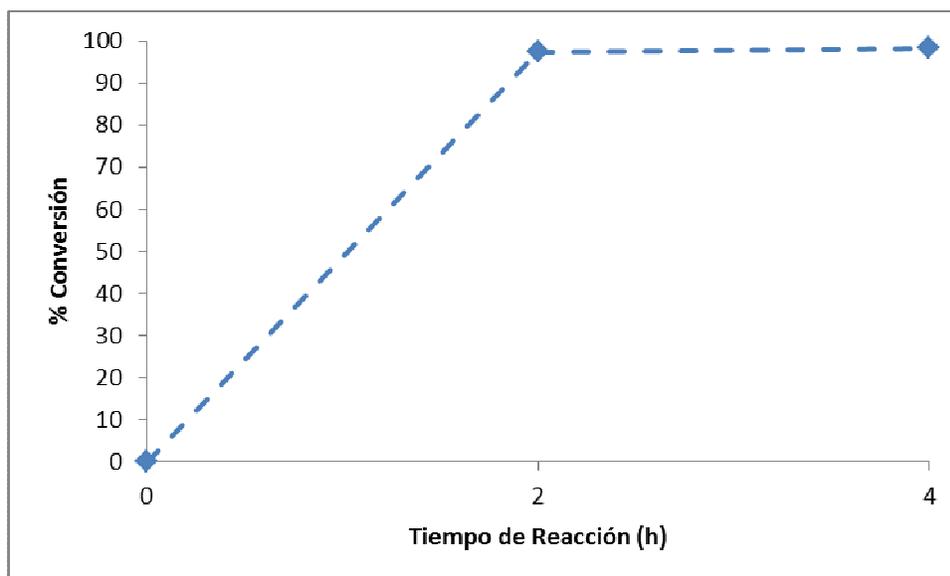
tetragonal sulfatada, ocurre una esterificación parcial del glicerol y por lo tanto más probabilidad de una cantidad mayor de monolaurina, comparada con la fase monoclinica. Además de esto, la circonia tetragonal sulfatada, mantiene la selectividad lograda en las dos primeras horas, hasta finalizar la reacción, mientras aumenta la conversión con este catalizador. La circonia monoclinica sulfatada, tiene su máxima selectividad durante las dos horas iniciales y disminuye al final de la reacción.

#### **4.2.4 Efecto en la concentración de ácido sulfúrico utilizado en la obtención de las circonias sulfatadas sobre la esterificación del glicerol**

Con el fin de examinar el efecto de la cantidad de los sitios ácidos presentes en las circonias sulfatadas, en la reacción de esterificación del glicerol, se evaluó el sólido obtenido por sulfatación del óxido de circonio fase tetragonal con ácido sulfúrico 6M; estas circonias sulfatadas, se denominaron circonias sulfatadas 6M. Dado que esta fase sulfatada a 1M, dio el menor porcentaje de conversión a continuación se indica que ocurre con las reacciones empleando el catalizador sulfatado 6M.

##### **a) Circonia sulfatada fase Tetragonal 6M como catalizador**

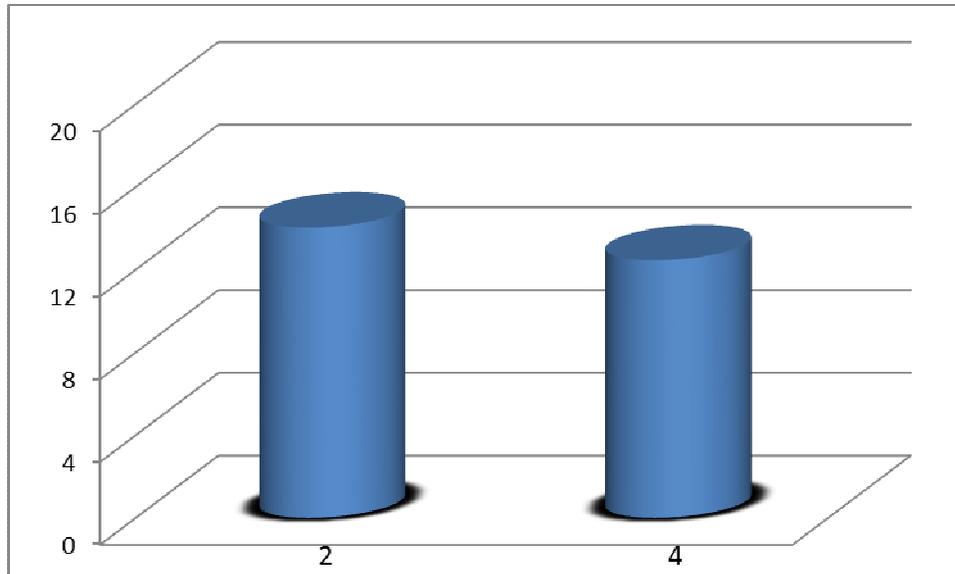
La circonia sulfatada con ácido sulfúrico 6M fase tetragonal, a diferencia de su similar sulfatada a 1M, exhibió un mejor comportamiento en la reacción de esterificación. En la Figura 4.25 se puede ver la conversión obtenida empleando este catalizador.



**Figura 4.25** Conversión de ácido laurico utilizando circonia sulfatada 6M fase tetragonal

Según la Figura 4.24 la circonia tetragonal sulfatada 6M, mostró una excelente actividad catalítica ya que tan sólo en las primeras dos horas alcanzó casi un 100% de conversión del ácido laurico.

De acuerdo a los resultados de acidez  $H_0$  obtenidos a través de la caracterización con titulación mediante *n*-butilamina e indicadores Hammett (numeral 4.1.6), el orden de acidez en los sólidos preparados fue el siguiente: circonia tetragonal sulfatada 6M > circonia monoclinica sulfatada 1M > circonia tetragonal sulfatada 1M, con valores de 2.64, 1.85 y 1.20 respectivamente (pág. 62). Este mismo orden de acidez, fue el que se obtuvo en cuanto a conversión del ácido laurico. Con estos resultados se ratifica la relación intrínseca que existe entre la acidez y la actividad en las circonias sulfatadas que mantienen, o conservan, la estructura propia del óxido de partida.



**Figura 4.26** Selectividad hacia monolaurato de glicerol utilizando circonia tetragonal sulfatada 6M

La Figura 4.26, representa la selectividad hacia la obtención del monolaurato de glicerilo por parte de la circonia tetragonal sulfatada 6M. Si se compara la selectividad obtenida para este catalizador con los de los demás catalizadores evaluados, se puede inferir que es un poco más baja que la selectividad obtenida (Figuras 4.20 y 4.22) con la circonia monoclinica sulfatada 1M, donde esta última presentó un 19% y un 9% a las dos y cuatro horas de reacción, respectivamente. Con relación a la circonia tetragonal sulfatada 1M, la selectividad de la circonia tetragonal sulfatada 6M, fue mucho más baja.

La Tabla 4.8, resume los porcentajes de conversión obtenidos tanto para los óxidos de partida como para las circonias sulfatadas.

**Tabla 4.8** Porcentajes de conversión de las reacciones estudiadas al utilizar los catalizadores sintetizados en este trabajo

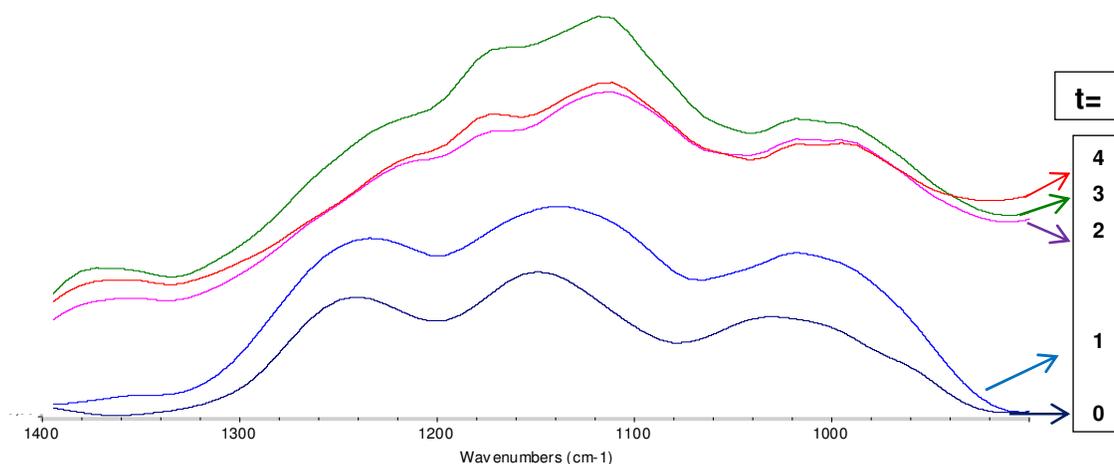
Sistema	100 °C	
	1/1	
	2 h	4 h
Blanco	3.4	5.1
Monoclínica	4.9	6.8
Tetragonal	4.1	6.2
Monoclínica 1 M	91.0	98.3
Tetragonal 1 M	11.4	28.9
Tetragonal 6 M	97.4	98.3

#### 4.2.5 Estudio de la estabilidad de los catalizadores empleados en la esterificación

Para verificar la estabilidad de las circonias sulfatadas, después de la reacción de esterificación, se empleó una metodología que consistió en separar el catalizador de la reacción y posteriormente lavarlo con etanol absoluto; luego se secó el sólido a 100 °C, durante 1 hora, en una estufa y finalmente se calcinó a 400 °C, durante dos horas. El catalizador fue analizado con espectroscopía infrarroja para observar si se conservaban las bandas características del grupo sulfato, responsable de la acidez del catalizador. Adicionalmente se midió la fuerza de acidez.

### a) Estabilidad circonia sulfatada 1M fase monoclinica

La Figura 4.27, muestra una superposición de espectros de Infrarrojo, en el rango entre 1400 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , tomados al catalizador durante el transcurso de reacción. Cada uno de los espectros indican como fue el comportamiento correspondiente de la banda asignada al grupo sulfato a cada hora de la esterificación. Para la circonia monoclinica sulfatada 1M tiempo  $t=0$ , su espectro corresponde al de la parte inferior. Observando los espectros se nota que la banda característica a un complejo bidentado puente se conserva.



**Figura 4.27** Evolución de los espectros IR de la circonia monoclinica sulfatada 1M a medida que transcurría la reacción de esterificación.

Con respecto a la fuerza de acidez, esta se conservó con respecto a la obtenida para el tiempo  $t=0$ , Tabla 4.9.

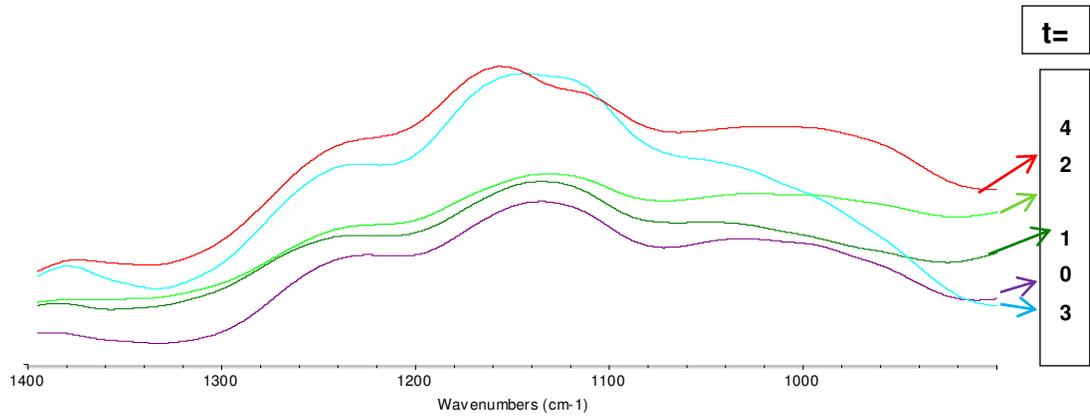
**Tabla 4.9** Fuerza de acidez correspondiente a la circonia monoclinica sulfatada 1M antes y después de la reacción

INDICADOR		COLOR ½ ACIDO	COLOR ½ BÁSICO	CIRCONIA SULFATADA M 1M t=0	CIRCONIA SULFATADA M 1M t=4 h
NOMBRE	pK <sub>a</sub>				
ROJO NEUTRO	+6.8	AZUL	ROSA	+	+
ROJO METILO	+4.8	ROJO	NARANJA	+	+
AZUL DE TIMOL	+1.6	VIOLETA	AMARILLO	+	+
4 - NITROANILINA	+1.1	INCOLORO	AMARILLO CLARO	+	+
CRISTAL VIOLETA	+0.8	AMARILLO	VIOLETA	+	+
AZUL DE BROMOTIMOL	-1.5	VIOLETA CLARO	AMARILLO	-	-

**b) Estabilidad de la circonia sulfatada tetragonal 1M**

La circonia tetragonal sulfatada 1M, al igual que su similar en la fase monoclinica, también mostró la conservación de la banda característica al grupo sulfato unido al circonio por medio de un complejo bidentado puente. La Figura 4.28, muestra los espectros IR correspondientes al catalizador, tomados cada hora de reacción.

En cuanto a la fuerza de acidez, la fase tetragonal 1M, como catalizador, presentó el mismo rango de fuerza de acidez superficial  $H_0$  que tenía antes de llevar a cabo la reacción. La Tabla 4.10 revela dicha acidez.



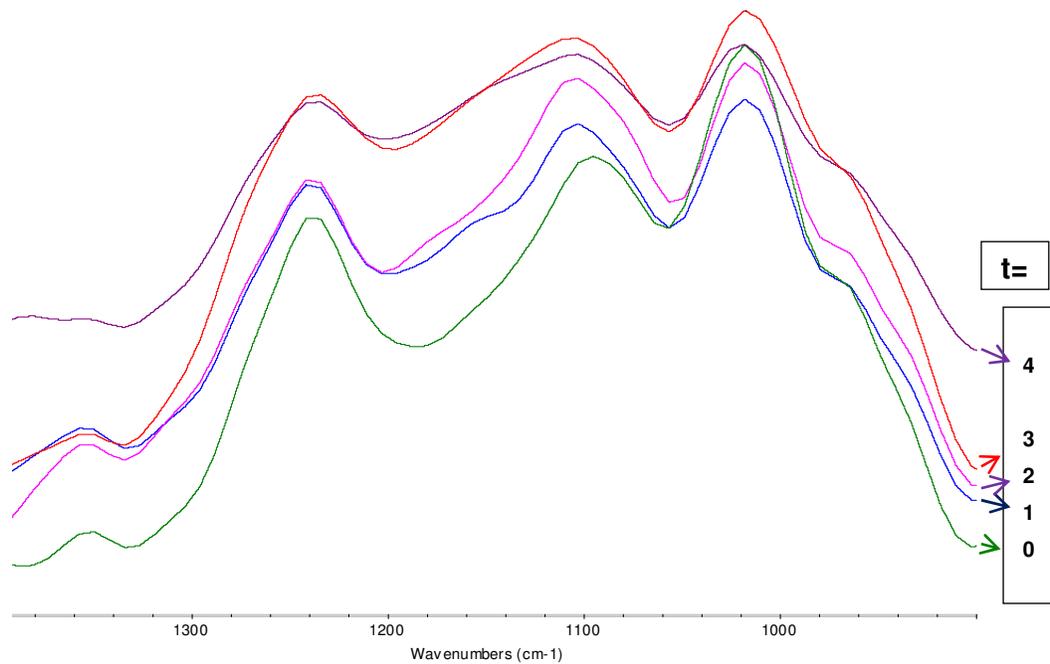
**Figura 4.28** Evolución de los espectros IR de la circonia tetragonal sulfatada 1M durante el transcurso de la reacción

**Tabla 4.10** Fuerza de acidez correspondiente a la circonia Tetragonal sulfatada 1M antes y después de reacción

INDICADOR		COLOR ½ ACIDO	COLOR ½ BÀSICO	CIRCONIA SULFATADA T 1M t=0	CIRCONIA SULFATADA T 1M t=4 h
NOMBRE	pK <sub>a</sub>				
ROJO NEUTRO	+6.8	AZUL	ROSA	+	+
ROJO METILO	+4.8	ROJO	NARANJA	+	+
AZUL DE TIMOL	+1.6	VIOLETA	AMARILLO	+	+
4 - NITROANILINA	+1.1	INCOLORO	AMARILLO CLARO	+	+
CRISTAL VIOLETA	+0.8	AMARILLO	VIOLETA	+	+
AZUL DE BROMOTIMOL	-1.5	VIOLETA CLARO	AMARILLO	-	-

**c) Estabilidad circonia sulfatada 6M fase tetragonal**

La Figura 4.29, muestra los espectros IR, en el rango entre 1400 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al empleo de la circonia tetragonal sulfatada 6M como catalizador. Al igual que para los otros sólidos catalíticos evaluados en el trabajo, no se observó variación en la banda del grupo sulfato, ni en la fuerza de acidez, tal como se muestra en la Tabla 4.11.



**Figura 4.29** Evolución de los espectros IR de la circonia tetragonal sulfatada 6M durante el transcurso de la reacción

**Tabla 4.11** Fuerza de acidez correspondiente a la circonia Tetragonal sulfatada 6M antes y después de reacción

INDICADOR		COLOR ½ ACIDO	COLOR ½ BÁSICO	CIRCONIA SULFATADA T 6M t=0	CIRCONIA SULFATADA T 6M t=4 h
NOMBRE	pK <sub>a</sub>				
ROJO NEUTRO	+6.8	AZUL	ROSA	+	+
ROJO METILO	+4.8	ROJO	NARANJA	+	+
AZUL DE TIMOL	+1.6	VIOLETA	AMARILLO	+	+
4 - NITROANILINA	+1.1	INCOLORO	AMARILLO CLARO	+	+
CRISTAL VIOLETA	+0.8	AMARILLO	VIOLETA	+	+
AZUL DE BROMOTIMOL	-1.5	VIOLETA CLARO	AMARILLO	+	+
VERDE BROMOCRESOL	-3.7	AMARILLO	CAFÉ	+	+

Con base en los resultados obtenidos del estudio de estabilidad, puede considerarse que la circonia sulfatada es un catalizador que mantiene dentro de su estructura unidos los grupos sulfatos aún después de la reacción de esterificación a las condiciones consideradas dentro de este trabajo, esto es: 100 °C y agitación constante. Debido a la estabilidad presentada por estos sólidos, la circonia sulfatada, después de efectuada la reacción, puede ser activada nuevamente y reutilizada.

# **Capítulo 5. Conclusiones generales**

## 5. Conclusiones

La caracterización de los óxidos de circonio de partida, en las fases monoclinica y tetragonal, permite concluir que se obtuvieron materiales diferentes en cuanto a morfología, área superficial, acidez superficial y estructura cristalina, diferencias que sirvieron para obtener catalizadores con diferentes características dependientes de la fase inicial. Así mismo, la caracterización comprobó el éxito obtenido después de la sulfatación, al obtenerse circonia sulfatada tanto en fase monoclinica como con fase tetragonal.

Con base en los resultados de Difracción de Rayos X, Infrarrojo y de Microscopía Electrónica de Transmisión, respecto a los óxidos de circonio sulfatados, se puede concluir que:

- i) el tipo de fase de óxido de circonio utilizada, en la preparación de los catalizadores, es importante porque influye sobre la estabilidad final de los sólidos. En nuestro caso la fase tetragonal resiste más el proceso de sulfatación.
- ii) La concentración del ácido sulfúrico utilizado en la sulfatación, incide sobre las características de la fase del óxido de circonio de partida. Para las dos fases, una concentración 1M de ácido sulfúrico, se detectan cambios sobre la estructura monoclinica y no sobre la tetragonal.

Lo que se observa, en general, con todos los resultados de conversión y selectividad obtenidos en la reacción de esterificación del glicerol empleando todos y cada uno de las circonias sulfatadas, es que la acidez  $H_0$  propia del catalizador juega un papel primordial y de esta depende tanto la conversión como la selectividad. Una mayor acidez, involucra una mayor conversión aunque la selectividad no es favorecida. En cambio, una acidez moderada, genera una

menor conversión, pero se favorece la selectividad ya que no se esterifica el glicerol completamente.

Con base en los resultados obtenidos de los estudios de las reacciones de estabilidad, llev a considerar a la circonia sulfatada como un buen catalizador en este tipo de reacciones, con una actividad que puede ser muy alta dependiendo del óxido de partida y sus propiedades iniciales. La circonia sulfatada puede ser reutilizable, cumpliendo así con uno de los requisitos para ser utilizado por la industria.

**Referencias Bibliográficas**

- [1] **Li, X.; et al.** *Catalysis Letter.* (2007). Pág. 34.
- [2] **Matsushashi, H.; et al.** *Applied Catalysis.* (2009). Págs. 89–97.
- [3] **Quiñones, J.; Lee, Y.** *Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales.* Vol. 21. No 1. (2001). Págs. 12-17.
- [4] **Mongkolbovornkij P.; et al.** *Fuel Processing Technology.* 91 (2010). Págs. 1510–1516
- [5] **Reddy, et al.** *Journal Molecular Catalysis A: Chemical.* 237 (2005). Pags. 93–100.
- [6] **Diaz, I.; et al.** *Microporous and Mesoporous Materials.* 80. (2005). Págs. 33-42
- [7] **Kiss, A.** *Catalysis of Organic Reactions.* CRC PRESS. (2007). Págs. 405-414.
- [8] **Y. Liu, et al.** *Journal Catalysis.* 243 (2006), Págs. 221–228
- [9] **G.D. Yadav, et al.** *Reactive and Functional Polymers.* 52 (2002), Págs 99–110.
- [10] **Sheldon, R.;** *Green Chemistry and Catalysis.* WILEY-VCH (2007). Pág. 49
- [11] **Vaccari.** *Applied Clay Science.* 14 (1999). Pág. 161
- [12] **Bekkum, E., et al.** *studies in surface science and catalysis.* ELSEVIER (1991)
- [13] **Sharma, M.** *Reactive and functional polymers.* 26. (1995). Pág. 3
- [14] **Valkenberg, W.** *Catalysis Reviews.* 44 (2). (2002). Pág. 321
- [15] **Arata, K.** *Advances in catalysis.* 37. (1990). Pág. 165
- [16] **Ganapati D.; et al.** *Microporous and Mesoporous Materials.* 33 (1999) Pág. 1–48
- [17] **Yamaguchi T., et al.** *Catalysis Today.* 20 (1994). Pág.199.
- [18] **Tanabe K., et al.** *Catalisys Today.* 20 (1994) Pág.185.
- [19] **Whitney E. D.,** *Transactions of the Faraday Society.* 61 (1965) Pág.1991.

- [20] **Mazdiyasni K., et al.** *Journal of the American Ceramic Society*.49 (1966) Pág 286.
- [21] **Nakano Y., et al.** *Journal of Catalysis*. 57 (1979) Pág 1.
- [22] **Clark, J.** *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 73, No. 1, (2001) Págs. 103–111
- [23] **Kanougi, T.; et al.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* 177 (2002) Págs 289–298.
- [24] **Katada, N.; et al.** *Journal of Physical chemistry B*. 104 (2000) Págs 10321-10328
- [25] **Quaschnig, V.; et al.** *Journal of Catalysis*. 203 (2001) Págs. 426–433.
- [26] **Han, Y.; et al.** *Chemistry Letter* (1998) Págs 1179–1180.
- [27] **Bolis, V.; et al.** *Langmuir* .13 (1997) Págs 888–894.
- [28] **Semmer, Vg.; et al.** *Journal of Catalysis*. 161 (1996) Págs. 186–193.
- [29] **Morterra, C.; et al** *Top. Catal.* 15 (2001) 53–61
- [30] **Haw, J.; et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) Págs. 12561–12570.
- [31] **Younes, M.K.; et al.** *Journal of Sol–Gel Science & Technology* 32 (2004) Págs 349–352.
- [32] **Matsushashi, H.; et al.** *Physical Chemistry B* 105 (2001) Págs 9669–9671.
- [33] **Matsushashi, H.; et al.** *Physical Chemistry*. 6 (2004) Págs 2529–2533.
- [34] **Li, B. et al.** *Catalysis Today*. 46 (1998). Págs. 55-67
- [35] **Zalewski, D.; et al.** *Catalysis Today*. 53 (1999). Págs. 419-432
- [36] **Sun, Y.; et al.** *Applied Catalysis A: General*. 268 (2004). Págs. 17-24
- [37] **Ahmed, A.; et al.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 317 (2008). Págs. 62-70
- [38] **Tyagi, B.; et al.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 286 (2008). Págs. 41-46
- [39] **Yadav, G. D.; et al.** *Journal of Catalysis Letter*. 62 (1999). Pág. 49

- [40] **Reddy, B.; et al.** *Tetrahedron Letters*. 44 (2003). Págs. 4447-4449
- [41] **Yadav, G. D.; et al.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 243 (2006). Págs. 77-84.
- [42] **Negrón-Silva, G.; et al.** *Molecules*.13 ( 2008). Págs. 977-985.
- [43] **Nagai, H.; et al.** *Tetrahedron Letters*. 42 (2001). Págs. 4159-4162.
- [44] **Yadav, G. D.; et al.** *Green Chemistry*. April (1999). Págs 69-74.
- [45] **Reddy, B.; et al.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 258 (2006). Págs. 302-307.
- [46] **Reddy, B.; et al.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 237 (2005). Págs. 93-100
- [47] **Garg, S.; et al.** *Catalysis Today*.141 (2009). Págs. 125-129
- [48] **Furuta, S.; et al.** *Applied Catalysis A: General*. 269 (2004). Págs. 187-191.
- [49] **Ardizzone, S.; et al.** *Journal of Catalysis*. 227 (2004). Págs. 470-478.
- [50] **Sejidov, F.; et al.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 240 (2005). Págs. 186-190.
- [51] **Yang, H.; et al.** *Materials Letters*. 57 (2003). Págs. 2572-2579.
- [52] **Campo D.** *Efecto del método de síntesis sobre las propiedades mecánicas del óxido de circonio*. Trabajo de pregrado. Universidad del Cauca, (2009)
- [53] **Fuentes, R.; et al.** *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 5 supl. 1 (2006) Págs. 79-83.
- [54] **Patel, A.; et al.** *Journal Chemistry Soc. Faraday Trans*. 93 (2). (1997). Págs. 347-353.
- [55] **Merkus, G.** *Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality*. Springer, Netherlands. (2009). Págs. 1-41
- [56] **Niemantsverdriet, J.** *Spectroscopy in Catalysis*. Editorial Wiley-VCH3, ed. Weinhein. Págs. 147-248

- [57] **(On Line)** *Espectroscopía de fotoelectrones*. Disponible en: <http://www.uma.es/scai/servicios/xps/xps.html>. Fecha de consulta: 09 de noviembre de 2010
- [58] **Yurdakoc; et al.** *Turk Journal chemistry*. 23 (1999). Págs. 319-327
- [59] **Vogel's.** *Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific & Technical. Ed.5. (1989) Pág. 168
- [60] **Pouilloux, Y.; et al.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* .149 (1999). Págs. 243–254
- [61] **Fernandez, E.** *Journal of Materials chemistry*. 11. (2001). Págs. 1891-1897
- [62] **Qi, X.; et al.** *Catalysis Communications*. 10 (2009) Págs. 1771–1775
- [63] **Nakamoto, K.** *IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4 Ed. WILEY & SONS. Págs. 148-151
- [64] **Clearfield, A.; et al.** *Catalysis Today*. 20. (1994) Pág. 295.
- [65] **(On Line)**. *Intro to Signal Processing: Deconvolution*. Disponible en: <http://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/Deconvolution.html>. Fecha de consulta: 13 de diciembre de 2010.
- [66] **Ganapati D.; et al.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 33 (1999) Pág. 1–48
- [67] **Moreno, J.; et al.** *Memorias del VI Simposio Colombiano de Catálisis. Octubre 28,29 y 30 de 2009. Medellín- Colombia*
- [68] International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)
- [69] **Fraenkel, D.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 36 (1997) Pág. 52
- [70] **Parvulescu, V.; et al.** *Applied Catalysis A: General* 176 (1999) Págs. 27-43

## Anexo A

### Divulgación de Resultados

**Presentación Oral:** Efecto de la fase de partida del óxido de partida en las características finales de catalizadores ácidos

C. D. Miranda

Conmemoración del día del Químico-Universidad del Cauca. Octubre de 2010.

Está en consideración, Presentaciones y artículos en:

- VI Simposio Colombiano de Catálisis- Cartagena de Indias. Octubre de 2011
- Circonia Sulfatada en la Inversión de Azúcar- Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y Universidad del Cauca.
- Comparación entre catalizadores ácidos en reacciones de transesterificación. Universidad del Cauca.
- Propiedades ácidas de la circonia sulfatada

## **Anexo B**

### **Recomendaciones y futuros trabajos**

Se pudo constatar, que las propiedades finales en la circonia sulfatada, dependen de la fase de partida y por ende del método de preparación. Un estudio centrado en estos parámetros, servirá para optimizar aún más las características ideales que pueda brindar finalmente este catalizador.

Buscando el mejor catalizador al ser usado en la reacción entre el glicerol y ácido laurico, pueden compararse diversos catalizadores ácidos, como las resinas, zeolitas y demás óxidos funcionalizados. También se puede buscar optimizar, las condiciones óptimas de reacción, tales como temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador.

Al presentar la circonia sulfatada en general, unas excelentes propiedades catalíticas, además de su acidez, es imprescindible una ampliación del uso de este catalizador a otra gama de reacciones químicas, las cuales requieran de algún tipo de acidez.