

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

**Tesis**

**Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del  
Litoral, para la obtención del Grado Académico de:**

**Doctor en Química**

**En el campo de:**

**Catálisis Heterogénea**

**Título de Tesis:**

**“VALORACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL:  
SÍNTESIS DE MONOGLICÉRIDOS”**

**Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)  
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE),  
UNL – CONICET**

**Autor:**

**Cristián Alejandro Ferretti**

**Directora de Tesis: Dra. J. Isabel Di Cosimo  
Co-Director de Tesis: Dr. Carlos R. Apesteguía**

**Jurado:**

**Dr. Daniel Damiani  
Dra. Nora Nichio  
Dr. Carlos Querini  
Dra. J. Isabel Di Cosimo**

**Año de presentación:  
2010**

*A la memoria de mis abuelos:*

*Dalila y Rodolfo.*

*A mis Amigos: Alvaro, Juanita, Martín, Sol,*

*Evangelina, Catalina, Gabriel, Patricia,*

*Andrés y Elvira.*

## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar, un agradecimiento muy especial a la Dra. J. Isabel Di Cosimo y al Dr. Carlos Apesteguía, quienes con tanta paciencia y dedicación guiaron el desarrollo de esta tesis.*

*A la ANPCyT y al CONICET, por el apoyo económico recibido.*

*A Roberto Olcese y a Agustina Soldano, por la colaboración en la realización de los ensayos. Al Ing. Horacio Cabral, por su colaboración en la obtención de los espectros de FTIR de CO<sub>2</sub>; a la Lic. Mónica González, por la realización de los análisis de sortimetría; al Sr. Julio Avalo del Ministerio de la Producción de la Provincia de Santa Fe, por los datos de estudio de mercado. A la Dra. Verónica Díez, por los datos aportados sobre la caracterización por IR de CO<sub>2</sub> de la muestra de Mg<sub>9</sub>AlO<sub>x</sub>; al Dr. Gerardo Torres, por los datos suministrados de los estudios de IR de CO<sub>2</sub> de la muestra de Mg<sub>5</sub>CeO<sub>x</sub>. Al Dr. Carlos Querini y su grupo, por la cuantificación del oleato de metilo.*

*Finalmente agradezco, a todas las personas que colaboraron conmigo de alguna manera, en lo humano como en lo profesional, durante la realización de este trabajo de Tesis.*

*Cristián Alejandro Ferretti*

## RESUMEN

En esta tesis se estudia la síntesis de monoglicéridos por transesterificación del oleato de metilo con glicerol (glicerólisis) mediante catálisis heterogénea empleando sólidos básicos y un reactor discontinuo multifásico.

El aumento en la producción de biodiesel ha ocasionado recientemente un gran superávit de glicerol como subproducto principal. Este exceso de glicerol ha incentivado la búsqueda de nuevas aplicaciones que lo transformen en productos valiosos. Entre sus posibles usos, la síntesis de monoglicéridos es una opción atractiva para el aprovechamiento de este derivado de la biomasa por procesos ecocompatibles. Debido a las ventajas relativas que presenta, la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol es la mejor ruta de reacción para la obtención de monoglicéridos. Hoy en día, este proceso es catalizado por bases minerales líquidas. Sin embargo, su reemplazo por catalizadores básicos sólidos presenta diversas ventajas ambientales y tecnológicas.

En la presente tesis se postulan diferentes catalizadores sólidos para la reacción en estudio, donde se destaca entre ellos el MgO, el cual produce monoglicéridos con rendimientos del 73-77 % a temperaturas entre 493-523 K, empleando relaciones molares glicerol/oleato de metilo de entre 2-6 y una relación masa de catalizador/moles iniciales de oleato de metilo de 30 g/mol. La actividad y selectividad de los catalizadores ensayados se interpreta en términos de las propiedades estructurales y superficiales ácido-básicas de los mismos. En base a este análisis, los catalizadores más promisorios son aquellos que presentan mayores propiedades básicas tanto en lo que refiere al número de sitios como a la fuerza promedio de los mismos, tales como MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CeO<sub>2</sub>.

Se identifica además la naturaleza química de las especies superficiales responsables de la actividad catalítica del MgO. Se postula que la síntesis de monoglicéridos sobre MgO es

promovida por sitios básicos fuertes, tales como aniones oxígenos coordinativamente insaturados ( $O^{2-}$ ).

También se analiza el efecto de la composición del catalizador mediante el empleo de óxidos mixtos de Al-Mg y Ce-Mg y el efecto de la promoción de los sitios básicos del MgO con Li. Sobre  $Mg_9AlO_x$  la selectividad a monoglicéridos es mayor que sobre MgO como resultado del íntimo contacto entre los cationes  $Al^{3+}$  y el MgO, que originan una superficie más hidrofílica que la del MgO. A su vez, cargas de Li del 0,3 % en peso duplican la actividad del MgO, como resultado del mayor número de especies fuertemente básicas creadas por la promoción con Li.

Los rendimientos a monoglicéridos (77%) y las ventajas ambientales del proceso postulado en esta tesis son ampliamente superadores respecto del proceso comercial actual (40-60 %) que emplea catálisis homogénea.

## Indice

---



## INDICE

**Página**

### **CAPÍTULO I: Introducción y objetivos**

I.1. Introducción .....	I-3
I.1.1. Oleoquímicos .....	I-3
I.1.1.1 Composición de las grasas y aceites: .....	I-5
I.1.2. Biodiesel .....	I-8
I.1.2.1. Procesos de producción de biodiesel .....	I-11
I.1.3. Glicerol. Propiedades y usos.....	I-15
I.1.3.2. Valorización del glicerol.....	I-16
I.1.4. Ésteres metílicos de ácidos grasos. Propiedades y usos. ....	I-18
I.1.5. Monoglicéridos. Propiedades y usos. ....	I-21
I.2. Objetivos.....	I-25
I.3. Referencias.....	I-26

### **CAPÍTULO II: Síntesis de monoglicéridos: métodos de obtención**

II.1. Síntesis de monoglicéridos. Rutas principales de producción.....	II-3
II.1.1. Obtención de monoglicéridos por procesos enzimáticos y supercríticos .....	II-4
II.1.2. Obtención de monoglicéridos por catálisis homogénea .....	II-5
II.1.2.1. Características generales de la reacción de transesterificación de ésteres.....	II-10
II.1.2.2. Características generales de la glicerólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos.....	II-13
II.1.2.3. Condiciones químicas y operativas de la reacción de glicerólisis de FAME por catálisis homogénea .....	II-16
II.1.2.4. Proceso de producción industrial actual .....	II-18
II.1.3. Obtención de monoglicéridos por catálisis heterogénea .....	II-21

II.2. Conclusiones.....	II-25
II.3. Referencias .....	II-26

### **CAPÍTULO III: Experimental**

III.1. Reactivos y drogas utilizadas .....	III-5
III.1.1. Gases .....	III-5
III.1.2. Solventes .....	III-5
III.1.3. Reactivos .....	III-6
III.1.4. Soportes y catalizadores comerciales.....	III-6
III.1.5. Estándares cromatográficos .....	III-7
III.2. Preparación de los catalizadores .....	III-7
III.2.1. Preparación de MgO de alta superficie específica .....	III-8
III.2.1.1. Descripción experimental de la preparación.....	III-8
III.2.2. Impregnación a humedad incipiente .....	III-9
III.2.2.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente.....	III-12
III.2.3. Precipitación.....	III-13
III.2.3.1. Descripción experimental del método de precipitación .....	III-15
III.2.3.1.1. Preparación de CeO <sub>2</sub> y Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	III-15
III.2.3.1.2. Preparación de ZrO <sub>2</sub> .....	III-15
III.2.4. Coprecipitación .....	III-16
III.2.4.1. Descripción experimental del método de coprecipitación .....	III-18
III.2.4.1.1. Descripción del equipo de coprecipitación .....	III-18
III.2.4.1.2. Descripción experimental del método de obtención de los precursores de los óxidos mixtos Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> y Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub> por coprecipitación .....	III-20
III.2.5. Preparación de metóxido de sodio en metanol.....	III-22

III.2.5.1. Descripción experimental de la preparación .....	III-22
III.2.6. Tratamiento térmico de los catalizadores sólidos .....	III-22
III.2.6.1. Descripción del equipo de tratamiento térmico de precursores .....	III-23
III.2.6.2. Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y catalizadores ..	III-25
III.3. Caracterización de los catalizadores .....	III-27
III.3.1. Composición química.....	III-28
III.3.1.1. Descripción experimental del método de análisis de las muestras .....	III-28
III.3.2. Determinación de propiedades texturales: superficie específica y distribución de tamaño de poros por adsorción física de N <sub>2</sub> .....	III-29
III.3.2.1. Fundamentos del método BET.....	III-29
III.3.2.3. Descripción experimental del método.....	III-31
III.3.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD).....	III-32
III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X.....	III-32
III.3.3.2. Condiciones experimentales del método de XRD .....	III-34
III.3.3.2.1. Identificación de especies cristalinas: Método de Fink.....	III-34
III.3.3.2.2. Cálculo del tamaño aparente del cristal .....	III-36
III.3.3.2.3. Cálculo del parámetro de red .....	III-37
III.3.4. Determinación de la naturaleza química de los sitios básicos superficiales por Espectroscopía Infrarroja de CO <sub>2</sub> adsorbido.....	III-38
III.3.4.1. Fundamentos de la basicidad superficial y de la Espectroscopía IR de CO <sub>2</sub> .....	III-38
III.3.4.2. Descripción del equipo de IR de CO <sub>2</sub> .....	III-40
III.3.4.3. Descripción experimental de la técnica de IR de CO <sub>2</sub> .....	III-42
III.3.5. Ensayos de Desorción a Temperatura Programada.....	III-44
III.3.5.1. Desorción de CO <sub>2</sub> a Temperatura Programada: Medición de basicidad superficial	III-44
III.3.5.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO <sub>2</sub> .....	III-45

III.3.5.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO <sub>2</sub> .....	III-45
III.3.5.1.3. Determinación experimental del factor de calibración .....	III-48
III.3.5.1.4. Determinación de la densidad de sitios básicos .....	III-48
III.3.5.1.5. Evaluación de la distribución de fuerza de los sitios básicos superficiales .....	III-49
III.3.5.2. Desorción de NH <sub>3</sub> a Temperatura Programada: Medición de acidez superficial.....	III-51
III.3.5.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH <sub>3</sub> .....	III-51
III.3.5.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH <sub>3</sub> .....	III-53
III.3.5.2.3. Determinación experimental del factor de calibración .....	III-54
III.3.5.2.4. Determinación de la densidad de sitios ácidos.....	III-56
III.3.5.2.5. Evaluación del tipo y fuerza de los sitios ácidos superficiales .....	III-57
III.4. Ensayos de Actividad Catalítica.....	III-58
III.4.1. Descripción del equipamiento utilizado en los ensayos de actividad catalítica.....	III-58
III.4.2. Procedimiento experimental utilizado en la realización de los ensayos catalíticos .....	III-61
III.4.2.1. Activación de catalizadores.....	III-61
III.4.2.2. Procedimiento de operación del equipo .....	III-61
III.4.2.3. Análisis cromatográfico de las muestras .....	III-63
III.4.2.4. Cálculo de conversión, rendimiento y selectividad.....	III-64
III.5. Referencias .....	III-67

## **CAPÍTULO IV: Desarrollo del método analítico**

IV.1. Ensayos catalíticos iniciales.....	IV-4
IV.1.1. Descripción del sistema de reacción .....	IV-5
IV.2. Desarrollo de la metodología analítica .....	IV-7
IV.2.1. Selección de la técnica de análisis .....	IV-9
IV.2.2. Selección de la fase estacionaria y las condiciones de inyección cromatográfica.....	IV-10

IV.2.3. Derivatización de las muestras: selección del reactivo sililante .....	IV-12
IV.2.4. Selección de las condiciones cromatográficas .....	IV-15
IV.3. Validación del procedimiento de análisis .....	IV-16
IV.3.1. Evaluación de la especificidad .....	IV-17
IV.3.2. Evaluación de la linealidad .....	IV-19
IV.3.3. Determinación de los límites de cuantificación .....	IV-22
IV.3.4. Evaluación de la exactitud y precisión.....	IV-23
IV.3.5. Evaluación de efecto del solvente en la cuantificación de las muestras .....	IV-25
IV.4. Evaluación de los ensayos catalíticos .....	IV-27
IV.4.1. Análisis cualitativo.....	IV-28
IV.4.2. Análisis cuantitativo.....	IV-30
IV.5. Conclusiones .....	IV-38
IV.6. Referencias:.....	IV-38

**CAPÍTULO V: Puesta en marcha de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo\_Toc256062782**

V.1. Ensayos en blanco .....	V-4
V.1.1. Ensayos en blanco de los reactivos, sin catalizador .....	V-5
V.1.2. Ensayos en blanco de FAME con monooleato de glicerilo, sin catalizador .....	V-5
V.2. Reacción de glicerólisis de oleato de metilo por catálisis homogénea.....	V-10
V.3. Reacción de glicerólisis de oleato de metilo por catálisis heterogénea.....	V-15
V.3.1. Ensayos de cada reactivo con catalizador .....	V-16
V.3.2. Ensayos catalíticos con monoglicéridos.....	V-16
V.3.3. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales .....	V-23

V.3.3.1. Limitación difusional en la interfase líquido-líquido.....	V-28
V.3.3.2. Limitaciones difusionales en la interfase líquido-sólido e intrapartícula.....	V-29
V.3.4. Efecto de la carga de catalizador.....	V-33
V.4. Conclusiones.....	V-35
V.5. Referencias.....	V-36

## **CAPÍTULO VI: Influencia de las condiciones experimentales sobre la síntesis de monoglicéridos**

VI.1. Búsqueda de las condiciones operativas de la reacción.....	VI-3
VI.1.1. Selección de la relación molar de reactivos.....	VI-3
VI.2. Requerimientos ácido-básicos de la reacción.....	VI-13
VI.2.1. Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples.....	VI-14
VI.2.2. Caracterización de los óxidos simples.....	VI-16
VI.2.2.1. Caracterización textural.....	VI-16
VI.2.2.2. Difracción de Rayos X.....	VI-17
VI.2.2.3. Determinación de las propiedades básicas.....	VI-19
VI.2.2.4. Determinación de las propiedades ácidas.....	VI-22
VI.2.3. Efecto de las propiedades ácido-básicas en la síntesis de monoglicéridos.....	VI-24
VI.2.4. Requerimientos ácido-básicos de la reacción de síntesis de monoglicéridos.....	VI-26
VI.3. Conclusiones.....	VI-30
VI.4. Referencias.....	VI-31

## **CAPÍTULO VII: MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de FAME: evaluación de su desempeño catalítico**

VII.1. MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo.....	VII-6
---	-------

VII.2. Identificación del sitio activo del MgO: Efecto de la temperatura de estabilización térmica.....	VII-10
VII.2.1. Caracterización fisicoquímica .....	VII-12
VII.2.1.1. Determinación de las propiedades texturales .....	VII-12
VII.2.1.2. Determinación de las propiedades estructurales.....	VII-14
VII.2.1.3. Determinación de propiedades básicas.....	VII-16
VII.2.1.3.1. Caracterización por IR de CO <sub>2</sub> preadsorbido .....	VII-16
VII.2.1.3.2. Caracterización por desorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada.....	VII-26
VII.2.2. Evaluación de la actividad catalítica .....	VII-30
VII.3. Efecto de la composición del catalizador: ensayos con óxidos mixtos de Al-Mg y Ce-Mg .....	VII-32
VII.3.1. Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores.....	VII-34
VII.3.2. Determinación de las propiedades básicas .....	VII-36
VII.3.2.1. Caracterización por IR de CO <sub>2</sub> preadsorbido .....	VII-36
VII.3.2.2. Caracterización por desorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada.....	VII-40
VII.3.3. Evaluación catalítica de los óxidos mixtos.....	VII-43
VII.4. Efecto de la promoción de los sitios básicos del MgO.....	VII-47
VII.4.1. Caracterización fisicoquímica .....	VII-48
VII.4.2. Caracterización por XRD .....	VII-50
VII.4.3. Determinación de las propiedades básicas .....	VII-52
VII.4.3.1. Caracterización por IR de CO <sub>2</sub> preadsorbido .....	VII-52
VII.4.3.2. Caracterización por desorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada.....	VII-56
VII.4.4. Evaluación de la actividad catalítica .....	VII-59
VII.5. Estudios de desactivación y reutilización del catalizador .....	VII-62
VII.5.1. Estimación del tamaño de las moléculas de reactivos y productos .....	VII-63

VII.5.2. Estudios de desactivación “in situ” .....	VII-65
VII.5.3. Estudios de reutilización del catalizador .....	VII-66
VII.6. Conclusiones.....	VII-70
VII.7. Referencias .....	VII-71

## **CAPÍTULO VIII: Conclusiones finales y tareas futuras**

VIII.1. Conclusiones finales.....	VIII-2
VIII.2. Tareas futuras .....	VIII-7

## **Anexo: Estudio termodinámico de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo**

A.1. Estimación de las propiedades termodinámicas de los compuestos .....	A-3
A.2. Determinación de las constantes de equilibrio .....	A-6
A.3. Estudio termodinámico de la reacción de formación de monooleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo.....	A-8
A.4. Estudio termodinámico de la reacción de formación de dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo.....	A-12
A.5. Conclusiones .....	A-16
A.6.Referencias .....	A-17

## Capítulo I

---

# Introducción y objetivos



**CAPÍTULO I: Introducción y objetivos**

I.1. Introducción .....	3
I.1.1. Oleoquímicos .....	3
I.1.1.1 Composición de las grasas y aceites: .....	5
I.1.2. Biodiesel .....	8
I.1.2.1. Procesos de producción de biodiesel .....	11
I.1.3. Glicerol. Propiedades y usos.....	15
I.1.3.2. Valorización del glicerol.....	16
I.1.4. Ésteres metílicos de ácidos grasos. Propiedades y usos. ....	18
I.1.5. Monoglicéridos. Propiedades y usos. ....	21
I.2. Objetivos .....	25
I.3. Referencias .....	26

**Índice de Tablas**

Tabla I.1: Producción mundial de los principales aceites y grasas, en millones de toneladas durante los períodos de años 2004-2010.....	4
Tabla I.2: Producción mundial de los principales aceites y grasas por países, en millones de toneladas durante los periodos de años 2005-2009.....	4
Tabla I.3: Principales ácidos grasos existentes en la naturaleza .....	8
Tabla I.4: Principales ésteres metílicos de ácidos grasos obtenidos a partir de triglicéridos de origen animal y vegetal. ....	19
Tabla I.5: Monoglicéridos disponibles comercialmente. ....	22

**Índice de Figuras**

Figura I.1: Estructura química de los triglicéridos.....	6
Figura I.2: Biocombustibles de primera, segunda y tercera generación. ....	11

Figura I.3: Obtención de biodiesel por metanólisis de triglicéridos. ....	12
Figura I.4: Esquema general del proceso de obtención de biodiesel por transesterificación.....	13
Figura I.5: Zonas productoras de aceite de soja y biodiesel en Argentina y ubicación de las compañías productoras de biodiesel en Santa Fe.....	14
Figura I.6: Fórmula empírica y estructural del glicerol. ....	15
Figura I.7: Principales rutas de valorización del glicerol.....	18
Figura I.8: Estructura química de los ésteres metílicos de ácidos grasos. ....	19
Figura I.9: Fórmula estructural de los monoglicéridos. ....	21
Figura I.10: Toneladas importadas de emulsionantes a Argentina durante el período 2001-2009.	24
Figura I.11: Uso de los emulsionantes importados a Argentina durante el período 2007-2009...	24

## **CAPÍTULO I: Introducción y objetivos**

En este capítulo se describen los conceptos introductorios relacionados al tema de tesis, a fin de lograr una comprensión más clara del tema de estudio. Luego se presentan los objetivos de la presente tesis, indicándose los mismos a nivel general y luego en forma específica en relación a lo planteado en la introducción.

### **I.1. Introducción**

Los monoglicéridos, que son ésteres del glicerol, pueden ser obtenidos a partir de glicerol (Gly) y de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Ambos son materias primas provenientes de la industria olequímica y sus derivados. A continuación se realizará una descripción de los oleoquímicos y sus derivados, indicándose la forma de obtención del glicerol y los FAME, describiéndose sus propiedades y las posibles rutas de valorización de dichos materiales. Luego se describirán los monoglicéridos, productos que se proponen obtener en la presente tesis, indicándose sus propiedades, usos, costos y consumos en Argentina.

#### **I.1.1. Oleoquímicos**

Los oleoquímicos son compuestos químicos derivados de lípidos de origen animal y vegetal, y por lo tanto, renovables, no tóxicos y biodegradables [1]. Los oleoquímicos básicos son los ácidos grasos, los alcoholes grasos, aminas grasas, los ésteres metílicos de ácidos grasos y el glicerol. Sin embargo, actualmente a partir de estos compuestos se han desarrollado otros nuevos, tales como glicéridos tensoactivos (monoglicéridos y diglicéridos), jabones, amidas grasas, compuestos de amonio cuaternarios, amino óxidos, alcoholes grasos etoxilados, etc., los cuales se denominan olequímicos derivados [2]. Estos compuestos son ampliamente utilizados en el campo de los tensoactivos, lubricantes, combustibles y disolventes [3].

**Tabla I.1:** Producción mundial de los principales aceites y grasas, en millones de toneladas durante los periodos de años 2004-2010 [Ref: 6,7,8].

Producto	2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09	2009/10 <sup>a</sup>
<b>Aceite de palma</b>	33.51	36.02	37.76	42.48	44.30	47.10
<b>Aceite de soja</b>	32.88	34.92	36.57	37.71	35.89	37.67
<b>Aceite de colza</b>	15.96	18.18	18.45	19.42	21.18	21.89
<b>Aceite de girasol</b>	9.39	10.98	11.25	10.10	12.11	11.89
<b>Grasa vacuna</b>	8.38	8.46	8.52	8.58	8.48	8.54
<b>Grasa de cerdo</b>	7.48	7.65	7.63	7.73	7.78	7.85
<b>Aceite de algodón</b>	5.00	4.89	5.05	5.09	4.83	4.75
<b>Aceite de maní</b>	4.48	4.52	4.12	4.45	4.19	4.30
<b>Aceite de coco</b>	3.15	3.22	3.07	3.14	3.04	3.24
<b>Aceite de oliva</b>	3.08	2.71	2.93	2.92	2.98	3.06
<b>Aceite de maíz</b>	2.09	2.23	2.31	2.37	2.39	2.43
<b>Aceite de pescado</b>	1.05	1.01	1.04	1.06	1.03	1.05
<b>Aceite de sésamo</b>	0.86	0.86	0.85	0.79	0.82	0.81
<b>Aceite de lino</b>	0.63	0.70	0.72	0.63	0.61	0.62
<b>Aceite de ricino</b>	0.54	0.52	0.52	0.58	0.54	0.49

<sup>a</sup>calculado en base a la demanda actual.

**Tabla I.2:** Producción mundial de los principales aceites y grasas por países, en millones de toneladas durante los periodos de años 2005-2009 [Ref: 6,7].

Países	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09
<b>Indonesia</b>	17.96	19.28	21.82	23.21
<b>Comunidad Europea</b>	18.56	19.49	20.23	21.11
<b>China</b>	19.47	19.43	19.54	20.78
<b>Malasia</b>	17.49	17.27	19.78	19.95
<b>EE.UU.</b>	16.64	16.72	16.84	16.05
<b>India</b>	9.14	8.91	9.59	8.69
<b>Brasil</b>	7.09	7.72	8.04	8.11
<b>Argentina</b>	8.06	8.16	8.64	8.00
<b>Rusia</b>	3.08	3.29	2.90	3.61
<b>Canadá</b>	2.42	2.52	2.57	2.68
<b>Ucrania</b>	2.31	2.62	2.28	2.83
<b>Japón</b>	1.94	1.90	1.89	1.81
<b>Paquistán</b>	1.66	1.74	1.61	1.63
<b>México</b>	1.66	1.65	1.66	1.61
<b>Filipinas</b>	1.61	1.31	1.45	1.35
<b>Nigeria</b>	1.42	1.44	1.45	1.51
<b>Turquía</b>	1.16	1.35	1.13	1.19
<b>Colombia</b>	0.86	0.89	0.93	0.98
<b>Australia</b>	0.94	0.89	0.93	0.98

Los lípidos de origen animal y vegetal utilizados como materias primas en la producción de oleoquímicos, son las grasas y aceites. La denominación de grasas y aceites, se refiere únicamente al estado físico sólido o líquido de este tipo de lípidos y no tienen ninguna relación con cualquier otra propiedad [4].

La producción mundial de aceites y grasas ha aumentado constantemente durante los últimos 50 años. De 30 millones de toneladas en 1960, alcanzó 101 millones de toneladas en 1998 y 162 millones de toneladas en 2009. Al mismo tiempo, el consumo mundial de las grasas y aceites de origen vegetal predominó en relación al de origen animal, debido a su progresivo empleo en la producción de oleoquímicos y sus derivados [5]. El mayor crecimiento en la producción de aceites de origen vegetal se produjo a partir del 2000, como consecuencia de la elevada demanda de los mismos para la generación de biocombustibles.

La producción mundial de los principales aceites y grasas en los últimos cinco años se presenta en la Tabla I.1 [6,7,8], donde se observa que la producción de aceites vegetales es superior a la correspondiente a las grasas animales. En la Tabla I.2 se muestra la producción mundial por países productores de grasas y aceites, donde Argentina ocupa el octavo lugar, siendo productor de aceites vegetales principalmente [6,7].

A su vez, Argentina es el tercer país mundial exportador de aceites vegetales, que tienen como destinos principales la Comunidad Europea, China, Estados Unidos e India. En estos países, los aceites vegetales son utilizados para uso alimenticio y generación de biocombustibles, debido a que su producción interna no compensa la demanda local [6,7,8].

#### **I.1.1.1 Composición de las grasas y aceites:**

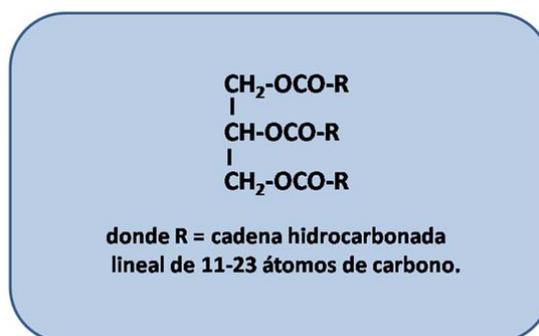
Las grasas y aceites de origen animal o vegetal están compuestas principalmente por triglicéridos (90-95 %) y por otros componentes minoritarios (5-10%) tales como glicéridos parciales (mono y diglicéridos), ácidos grasos libres, fosfolípidos (lecitina, cefalina), glicolípidos, ceras e insaponificables. La fracción insaponificable está formada por vitaminas

liposolubles (vitamina A, E, D y K), esteroides (colesteroles en animales y fitosteroides en vegetales), carotenoides, terpenos y terpenoides [9].

Los aceites y grasas vegetales están localizados preferentemente en las semillas y en la pulpa de ciertos frutos (palmera y olivo), pero también se encuentran en las raíces, ramas, troncos y hojas de las plantas. En algunas semillas, por ejemplo en las de la mayor parte de los cereales, la grasa se halla casi exclusivamente en el germen. También las producen ciertas bacterias, hongos y fermentos [10].

Los más importantes depósitos de grasa animal se hallan en el tejido subcutáneo, en la cavidad abdominal, en el hígado y en el tejido conjuntivo intermuscular. Los huesos (grasa de huesos), particularmente los huesos de las patas, y la piel del ganado vacuno y otros animales, también contienen cantidades apreciables de grasa [10].

Los triglicéridos, también llamados triacilglicerol, están compuestos por tres ácidos grasos unidos por enlace éster a una molécula de glicerol (Figura I.1). Los ácidos grasos que componen los triglicéridos, son ácidos carboxílicos con cadenas hidrocarbonadas que contienen comúnmente entre 12 a 24 átomos de carbono, pudiendo estar estas cadenas saturadas o insaturadas. Las cadenas de ácidos grasos en los sistemas biológicos contienen normalmente un número par de átomos de carbono, siendo los ácidos grasos de 16 y 18 átomos de carbono, los más abundantes. El predominio de las cadenas de ácidos grasos de número par está en



**Figura I.1:** Estructura química de los triglicéridos.

concordancia con la forma en que los ácidos grasos se sintetizan, debido a que los animales y los vegetales producen estos compuestos por condensación de unidades de acetato [11].

Los ácidos grasos tienen nombres comunes que se refieren a su origen, por ejemplo: el ácido láurico por provenir del laurel (del latín, laurus), el ácido mirístico por encontrarse en la nuez moscada (del latín, myristica). El nombre genérico de un ácido graso se deriva del nombre de su hidrocarburo parental, sustituyendo la terminación -o por -oico. Por ejemplo, el ácido graso saturado C18 se denomina ácido octadecanoico porque su hidrocarburo de origen es el octadecano. A un ácido graso de 18 átomos de carbono (C18) con un doble enlace se lo llama octadecenoico, con dos dobles enlaces octadecadienoico y con tres dobles enlaces ácido octadecatrienoico. La nomenclatura simplificada de estos compuestos especifica la longitud de la cadena y el número de dobles enlaces separados por dos puntos; el ácido palmítico, que tiene 16 átomos de carbono y es saturado, se abrevia C16:0 y el ácido oleico de 18 carbonos con un doble enlace es C18:1.

La forma sistemática de denominar los ácidos grasos consiste en empezar a numerarlos por el extremo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ). Los átomos de carbono 2 y 3 suelen denominarse  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. Al átomo de carbono del grupo metilo al final de la cadena se lo llama átomo de carbono  $\omega$ . La posición de los dobles enlaces se suele representar por un número. Por ejemplo, cis-9 significa que existe un doble enlace de configuración cis entre los carbonos 9 y 10; trans-2 significa que hay un doble enlace de simetría trans entre los carbonos 2 y 3.

Otra forma alternativa de especificar la posición del doble enlace es empezar a contar desde el extremo contrario al grupo carboxilo, es decir, refiriéndose al átomo de carbono  $\omega$  (el del grupo metilo) como el carbono 1. Un ácido graso  $\omega$ -3 será el que tenga su primer doble enlace entre los carbonos 3 y 4, y un ácido graso  $\omega$ -6 tendrá el primer doble enlace entre los carbonos 6 y 7, siempre a contar desde el extremo  $\text{CH}_3-$ . Dado que el primer método empieza a contar desde el extremo  $-\text{COOH}$  y el segundo desde el extremo  $\text{CH}_3-$ , puede producirse cierta confusión.

En la Tabla I.3 se presentan los principales ácidos grasos naturales, donde se indica su nomenclatura y su estructura química [11,12].

**Tabla I.3:** Principales ácidos grasos existentes en la naturaleza [Ref.: 11,12].

Nombre Común	Nombre Sistemático	Símbolo	Estructura
Ácido laurico	Ácido n-dodecánico	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Ácido mirístico	Ácido n-tetradecánico	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	Ácido n-hexadecánico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	Ácido cis-9-hexadecánico	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido esteárico	Ácido n-octadecánico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	Ácido cis-9-octadecánico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	Ácido cis-,cis-9,12-octadecadienico	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linolénico	Ácido cis-,cis-, cis-9,12,15-octadecatrienico	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido araquídico	Ácido n-icosánico	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Ácido gadoleico	Ácido cis-9-icosánico	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido araquidónico	Ácido cis-,cis-, cis-, cis-5,8,11,14-octadecatrienico	C20:4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Ácido behénico	Ácido n-docosanoato	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Ácido erúico	Ácido cis-15, doicosenoico	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$
Ácido lignocérico	Ácido n-tetracosanoico	C24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
Ácido nervónico	Ácido cis-15, tetracosenoico	C24:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$

### I.1.2. Biodiesel

Según las normas ASTM PS 121/1999 y D 6751:2002, el biodiesel puede ser definido como un combustible alternativo constituido por ésteres monoalquílicos de cadena larga, de ácidos grasos derivados de recursos renovables, como por ejemplo, aceites vegetales o grasas animales, para ser utilizados en motores diesel [13,14].

El biodiesel es el único combustible alternativo que puede ser utilizado directamente en cualquier motor diesel, sin que se requiera ningún tipo de modificación. Hoy en día, dichos motores requieren un combustible que al ser sometido a distintas condiciones de operación, permanezca estable y por otra parte sea limpio al quemarlo. Al poseer propiedades similares al gasoil, ambos se pueden mezclar en cualquier proporción, sin generar ningún inconveniente.

En base a su forma de utilización, el mismo es clasificado como:

- combustible puro: 100 % biodiesel, denominado B100.
- mezcla-base: compuesto por 20-30 % de biodiesel y el resto diesel derivado del petróleo, denominados B20-B30, respectivamente.
- aditivo de combustibles derivados del petróleo en proporciones de 1-5 %, denominados B1 a B5, según la proporción de biodiesel que corresponda.

El uso de biodiesel presenta los siguientes beneficios:

a) Beneficios ecológicos:

- Proviene de un recurso renovable.
- Es biodegradable [15].
- Es menos contaminante que el diesel derivado del petróleo.
- Reduce las emisiones de CO<sub>2</sub> y partículas en más de un 50% [16].
- Está libre de sulfuro, benceno y compuestos aromáticos potencialmente cancerígenos [17].

b) Beneficios económicos:

- La producción de biodiesel es alentada con importantes incentivos y exenciones fiscales a nivel nacional e internacional.

- Da independencia a la indisponibilidad y variación de precios del petróleo y del gas.
- Es un combustible seguro en su manejo y almacenamiento.
- Utiliza las mismas instalaciones que las empleadas para el diesel derivado del petróleo.
- Posibilita su propia producción en ciclo completo (cosecha de oleaginosas, prensado de aceite, producción de biodiesel) reduciendo costos e intermediarios.

c) Beneficios mecánicos:

- Incrementa la eficiencia y duplica la durabilidad del motor, mejorando su ignición y lubricidad.
- Presenta un alto punto de inflamación ( $\approx 403$  K, en comparación con los  $\approx 343$  K del gasoil) [18].
- Posee un importante poder lubricante, por lo que puede ser considerado un aditivo para mejorar la lubricidad.

Las desventajas que presenta el uso de biodiesel son mínimas y están asociadas con sus propiedades fisicoquímicas:

- A temperaturas inferiores a los 273 K, presenta problemas de fluidez debido a que puede solidificar.
- Posee escasa estabilidad oxidativa, implicando un tiempo de vida útil máximo de 6 meses.
- Es incompatible con algunos plásticos y derivados del caucho componentes de los motores, debido a que posee poder solvente.

- Produce una mayor generación de gases nitrogenados (NO<sub>x</sub>) que los combustibles fósiles.

En gran medida, todos estos inconvenientes fueron solucionados mediante el empleo de aditivos, mezclas biodiesel-gasoil y con catalizadores que disminuyen las emisiones de NO<sub>x</sub> [18,19].

### I.1.2.1. Procesos de producción de biodiesel

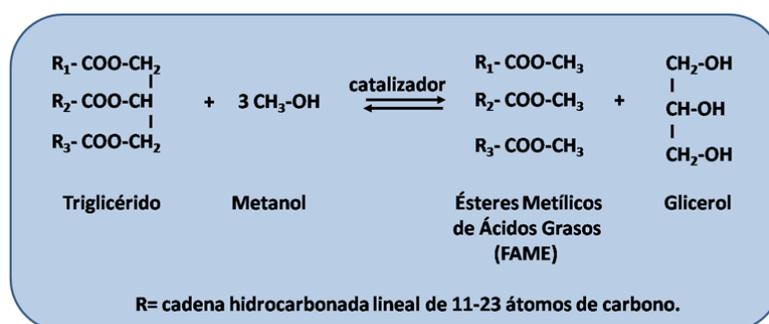
Se acostumbra a definir a los biocombustibles en tres grupos: biocombustibles de primera generación, biocombustibles de segunda generación y biocombustibles de tercera generación. Los biocombustibles de primera generación son aquellos producidos de biomasa comestible, los de segunda generación, los producidos de biomasa no comestibles, y los de tercera generación, los producidos a partir de tecnologías nuevas, tales como ingeniería genética.



**Figura I.2:** Biocombustibles de primera, segunda y tercera generación.

La Figura I.2. presenta un esquema de los biocombustibles de primera, segunda y tercera generación.

Actualmente, el proceso más utilizado para la producción de biodiesel es la transesterificación de triglicéridos, también llamada metanólisis. Por medio de este proceso se obtiene un biocombustible de primera generación. En esta reacción, el triglicérido reacciona con metanol, formando los ésteres metílicos deseados (FAME) y glicerol. La Figura I.3 muestra la reacción de obtención de biodiesel.

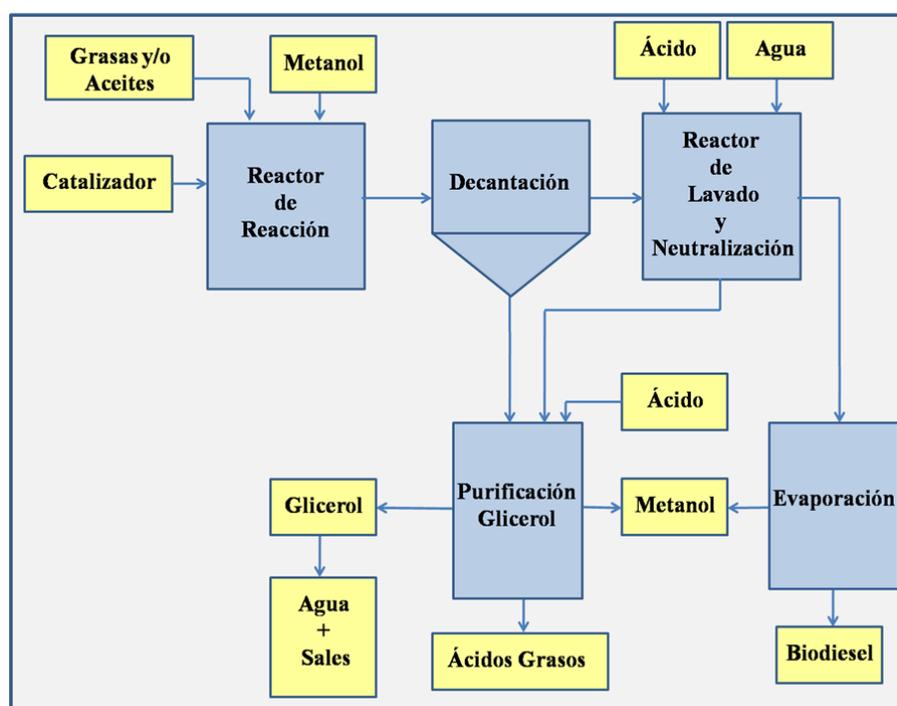


**Figura I.3:** Obtención de biodiesel por metanólisis de triglicéridos.

Los triglicéridos utilizados pueden ser de origen animal o vegetal. El metanol se adiciona en exceso a fin de permitir la formación de una fase glicerol inferior y desplazar el equilibrio de la reacción hacia un máximo rendimiento a FAME (biodiesel), debido a que la reacción es reversible. El proceso generalmente es realizado por catálisis básica, empleándose soluciones de bases fuertes, tales como NaOH o metóxido de sodio en concentraciones de 0,5-3 % peso en relación a la masa inicial del triglicérido [20,21].

Un diagrama del proceso de obtención de biodiesel se presenta en la Figura I.4. La reacción de metanólisis es realizada comúnmente en un reactor tipo tanque agitado en forma discontinua a temperaturas de 303-353 K [22]. Luego de una etapa de separación de fases, el FAME es lavado con agua para remover el glicerol y los jabones formados durante la reacción. El sodio se

presenta, luego de la reacción de metanólisis como glicerato de sodio, metóxido de sodio y jabones de sodio, solubles en la fase glicerol. Para neutralizar y decantar estas sales de sodio, se emplean soluciones de ácidos diluidos. Finalmente, el biodiesel es separado de la mezcla reaccionante por evaporación y el glicerol es recuperado para su purificación. Dependiendo de este proceso, la pureza final del glicerol crudo es de aproximadamente 80-95 %. Durante el proceso de síntesis, por cada 9 kg de biodiesel se obtiene como subproducto alrededor de 1 kg de glicerol crudo [23].



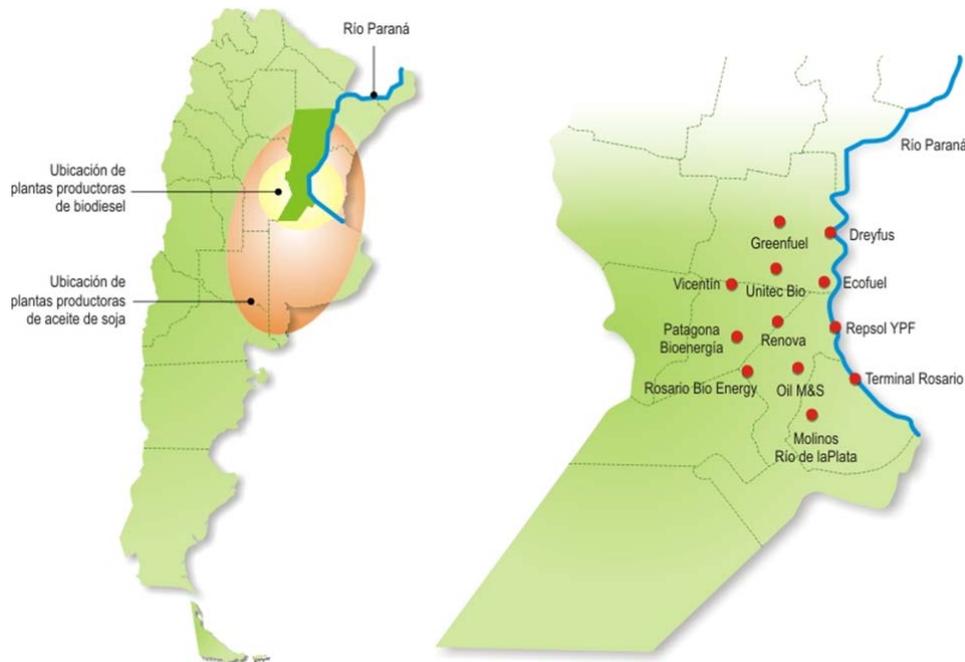
**Figura I.4:** Esquema general del proceso de obtención de biodiesel por transesterificación.

### I.1.2.2. Producción de biodiesel en Argentina

La producción industrial de biodiesel en la Argentina se realiza por el proceso de primera generación, es decir, por transesterificación de aceites y grasas. Argentina es el quinto productor mundial de biodiesel después de Brasil, Francia, USA y Alemania, con una capacidad instalada

prevista para 2010 de 1,6 millones de toneladas [6,24]. La mayor parte de esa producción está localizada a orillas del río Paraná en la provincia de Santa Fe, donde se hallan las mayores plantas productoras del país, algunas de las cuales se encuentran entre las más grandes del mundo y cuya capacidad de producción actual es de 1420000 tons/año [25]. Para fines del 2010 la provincia de Santa Fe aportará el 10 % de la producción mundial de biodiesel y el 72 % de la producción argentina de este biocombustible.

La razón de la ubicación preferencial de las compañías productoras de biodiesel en esta región, se debe a que esta región es la mayor productora de soja del país. La Argentina produce más de una tonelada de soja por habitante por año (47 millones de toneladas), siendo de este modo el tercer productor mundial de esta oleaginosa [6,7]. En la Figura I.5 se indica la ubicación de los molinos productores de aceite de soja y de las principales plantas de biodiesel en Argentina y además se muestra la ubicación de las principales plantas productoras de biodiesel en Santa Fe.



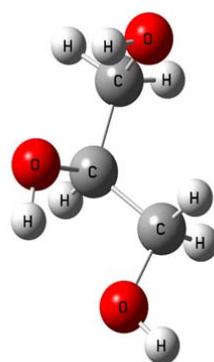
**Figura I.5:** Zonas productoras de aceite de soja y biodiesel en Argentina y ubicación de las compañías productoras de biodiesel en Santa Fe.

Actualmente, en la Argentina, la mayor parte del biodiesel producido se exporta. Sin embargo, la ley nacional 26093 promulgada en 2006, sobre “Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles”, establece que a partir de 2010 en la Argentina se deberá incorporar al menos un 5 % de biodiesel en la formulación de los diesel comercializados en el país. Esta cifra significa que alrededor de 600000 tons de biodiesel/año deberán ser destinadas en 2010 para consumo interno, a fin de satisfacer los requerimientos de la ley.

Debido a la producción creciente de biodiesel, existe una sobreabundancia mundial de glicerol, que al final de la década 2000-2010 alcanzará los 1100 millones de litros por año. Los datos anteriormente presentados, pronostican la necesidad de un incremento en la producción de este biocombustible, con el consecuente agravamiento de la situación respecto del Gly.

### I.1.3. Glicerol. Propiedades y usos.

Como se dijo anteriormente, el glicerol es el principal subproducto de la producción de biodiesel. El glicerol, comúnmente llamado glicerina, es un líquido higroscópico, viscoso, inodoro e incoloro. La fórmula empírica y estructural del glicerol se presenta en la Figura I.6.



**Figura I.6:** Fórmula empírica y estructural del glicerol.

Las principales propiedades fisicoquímicas son presentadas en el Tabla II.1 del inciso II.1.2.2. del capítulo II. El glicerol puro no es propenso a la oxidación por la atmósfera bajo condiciones ordinarias de almacenamiento, pero se descompone por calentamiento. Puede cristalizar si es almacenado a bajas temperaturas; sin embargo los cristales no funden hasta que no se supere la temperatura de 293 K.

El glicerol presenta propiedades antimicrobianas, emolientes, humectantes, y plastificantes. Además puede actuar como solvente, edulcorante y como agente de tonicidad. Esto hace que el mismo se utilice en una variedad de formulaciones farmacéuticas incluyendo preparaciones orales, óticas, oftálmicas, tópicas y parenterales. En formulaciones farmacéuticas tópicas y cosméticos, se usa primariamente por sus propiedades emolientes. En formulaciones parenterales, actúa como solvente de principios activos y excipientes. En soluciones orales, se emplea como solvente, agente edulcorante, antimicrobiano y viscosante. En formulaciones orales interviene como agente plastificante de la gelatina en la producción de cápsulas y supositorios [26]. Con estas mismas aplicaciones se lo emplea en la industria alimenticia. Además, es un excelente agente plastificante ampliamente utilizado en la industria de los polímeros sintéticos y naturales [2,27]. Entre otros usos pueden mencionarse: líquido calefactor para temperatura superiores a los 523 K; lubricante de maquinarias específicas; fabricación de explosivos, como la nitroglicerina; anticongelante, debido a que baja el punto de fusión del agua por el descenso crioscópico; fluido separador en tubos capilares de instrumentos.

### **I.1.3.2. Valorización del glicerol**

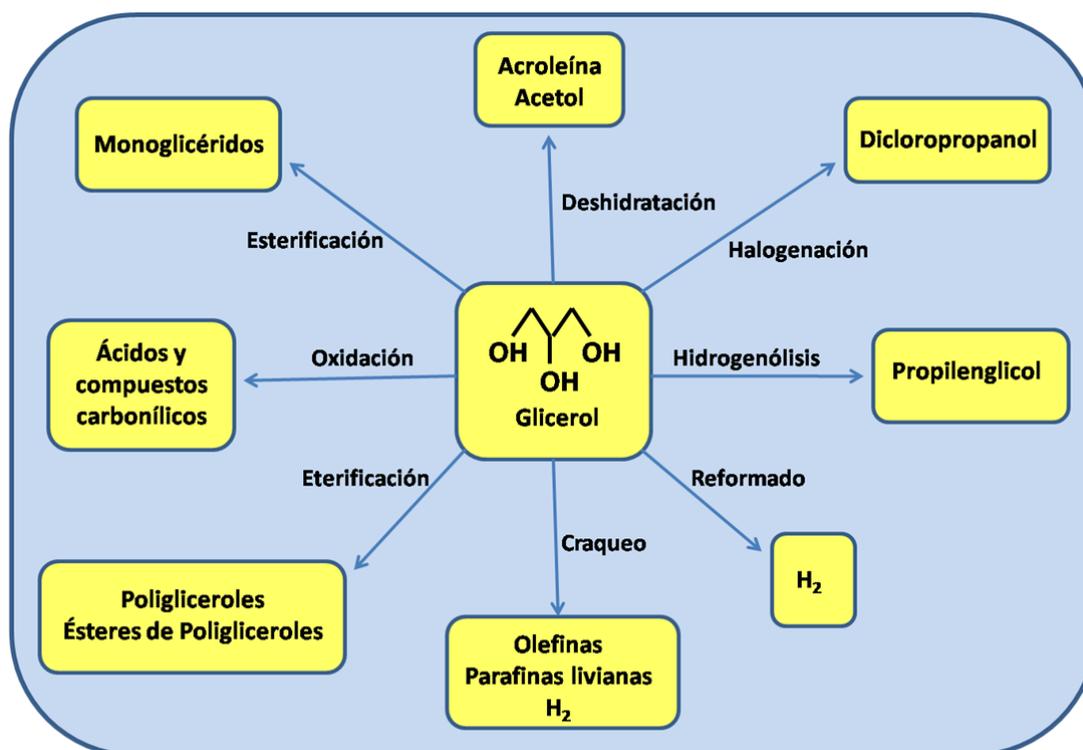
Como se indicó previamente, existe una gran producción mundial de glicerol debido a la elaboración creciente de biodiesel. Este hecho ha provocado la caída del precio del glicerol crudo hasta 0,04 US\$/kg en los años recientes y que debido al bajo precio, muchas empresas lo eliminan como desperdicio sin aprovecharlo en procesos posteriores, ya que por la alta concentración de sales disueltas que contiene, el costo de purificarlo es alto [28,29], o lo

quemados como combustible en las calderas. Por lo tanto, esta enorme cantidad de residuo de glicerol se está transformando en motivo de preocupación ambiental. Además, un uso eficiente del glicerol por transformación en productos de mayor valor podría reducir el costo de producción de biodiesel en hasta 0,1 US\$/litro. Por esto es necesario que en un futuro inmediato se desarrollen procesos tendientes a un mejor aprovechamiento del glicerol.

El exceso de producción de glicerol es un problema de gran interés para la Argentina, y muy especialmente para la provincia de Santa Fe, en la que se estarán produciendo durante 2010 alrededor de 158000 tons de glicerol. Actualmente Argentina exporta la totalidad del glicerol crudo obtenido como subproducto del biodiesel a China, Alemania, India, Malasia y Estados Unidos, a 0,12 US\$/kg [30].

El bajo costo y el aumento de la disponibilidad del glicerol, lo convierten en punto de partida para la producción de numerosos compuestos [31]. Por tal motivo, actualmente se encuentran en estudio diversos procesos de conversión del glicerol en productos valiosos. Las principales rutas de valorización del glicerol son presentadas en la Figura I.7 y pueden resumirse como:

- i) hidrogenólisis a propilén glicol [32].
- ii) reformado para obtener hidrógeno [33].
- iii) craqueo para obtener olefinas y parafinas livianas, hidrógeno, etc. [34].
- iv) oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos [35].
- v) polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles [36].
- vi) esterificación o transesterificación a monoglicéridos [37].
- vii) deshidratación a acroleína o acetol [38,39].
- viii) halogenación a dicloropropanol [40].

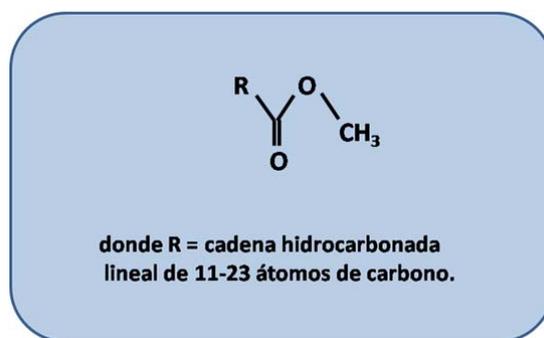


**Figura I.7:** Principales rutas de valorización del glicerol.

Actualmente, algunos grupos de investigación de Argentina han abordado el estudio de estos temas, en especial i), ii) y iv) por la vía de la catálisis heterogénea o enzimática, habiendo obtenido hasta el momento resultados preliminares prometedores. En la presente tesis por otro lado, se propone estudiar un proceso de valorización del glicerol, desde la aproximación de la catálisis heterogénea, que no registra antecedentes de investigación en la Argentina y es la síntesis de monoglicéridos.

#### I.1.4. Ésteres metílicos de ácidos grasos. Propiedades y usos.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) son ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga y corta. Están compuestos por una molécula de ácido graso unida por enlace éster a un grupo metilo (Figura I.8).



**Figura I.8:** Estructura química de los ésteres metílicos de ácidos grasos.

Son nombrados en forma genérica a partir del nombre común del ácido graso precursor, cambiando el término –ico del ácido por –ato seguido del nombre del grupo alcohólico, es decir metilo [41]. A su vez, en términos de análisis cromatográficos, son identificados en forma abreviada en base al número de átomos de carbono y las insaturaciones presentes en el grupo acilo (RCO-), lo cual concuerda con la nomenclatura simplificada de los ácidos grasos de los cuales provienen [42]. La Tabla I.4 muestra los FAME obtenidos en mayor proporción a partir de triglicéridos de origen animal y vegetal [43,44], con su nomenclatura y estructura química.

Los FAME generalmente se obtienen por transesterificación de triglicéridos con metanol (metanólisis) o esterificación de ácidos grasos con metanol. Además, son purificados por procesos simples y de bajo costo [45].

**Tabla I.4:** Principales ésteres metílicos de ácidos grasos obtenidos a partir de triglicéridos de origen animal y vegetal [Ref.:42,43].

Nombre Común	Nombre Simbólico	Estructura
Laurato de metilo	C12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOCH <sub>3</sub>
Miristato de metilo	C14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOCH <sub>3</sub>
Palmitato de metilo	C16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COO CH <sub>3</sub>
Estearato de metilo	C18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOCH <sub>3</sub>
Oleato de metilo	C18:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>
Linoleato de metilo	C18:2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>
Linolenato de metilo	C18:3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>

Las propiedades físicas de los FAME están determinadas en gran parte por la longitud y el grado de insaturación de la cadena hidrocarbonada (R). La cadena hidrocarbonada apolar explica la escasa solubilidad de los FAME en agua. Cuanto más larga sea la cadena acílica y menor el número de dobles enlaces, menor es la solubilidad en agua.

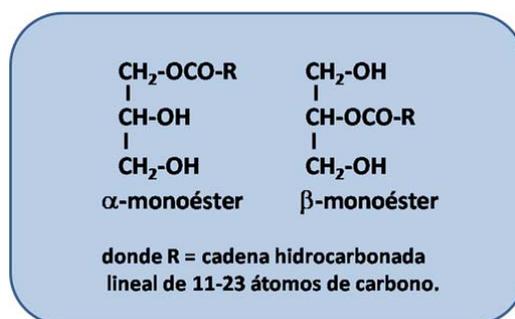
Los puntos de fusión también están muy influenciados por la longitud y grado de saturación de la cadena hidrocarbonada. A temperatura ambiente, los ésteres metílicos de ácidos grasos desde 12:0 a 24:0 tienen una consistencia cerosa, mientras que los ácidos grasos insaturados de estas longitudes son líquidos oleosos. Esta diferencia en los puntos de fusión se debe a los diferentes grados de empaquetamiento de las moléculas de FAME. En los FAME totalmente saturados, la rotación libre alrededor de cada enlace carbono-carbono confiere gran flexibilidad a la cadena hidrocarbonada; la conformación más estable es la forma totalmente extendida, en la que los impedimentos estéricos entre átomos vecinos están reducidos al mínimo. Estas moléculas se pueden empaquetar fuertemente en ordenamientos casi cristalinos con contactos por uniones de Van der Waals entre átomos a lo largo de la propia cadena y átomos de cadenas vecinas. En los FAME insaturados, un doble enlace *cis* provoca un doblamiento en la cadena hidrocarbonada. Los FAME con uno o más insaturaciones no se pueden empaquetar tan fuertemente como los ácidos grasos totalmente insaturados, por lo que las interacciones entre ellos son más débiles. Debido a que se necesita menor energía térmica para desordenar estos conjuntos poco ordenados de FAME insaturados, éstos tienen puntos de fusión claramente más bajos que los FAME de la misma longitud de cadena [11]. Así, por ejemplo, el punto de fusión del estearato de metilo (C18) es 312 K mientras que el del oleato de metilo (C18:1) es 253 K, y los puntos de fusión de los FAME poliinsaturados de la serie C18, son incluso más bajos. A su vez, teniendo en cuenta el efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada, se observa que la temperatura de fusión del palmitato de metilo (C16) es 7 K inferior al del estearato de metilo (C18). En forma genérica, las longitudes cortas de la cadena hidrocarbonada y las insaturaciones aumentan la fluidez de los FAME [12].

Los FAME son biodegradables y menos densos que el agua ( $0,86-0,89 \text{ g/cm}^3$ ). Presentan baja viscosidad ( $3,3-7,1 \cdot 10^{-9} \text{ atm.s}$ ) y volatilidad, lo cual los hace aptos como combustibles y lubricantes. Además, son empleados como aceites de limpieza de máquinas, solventes de tintas y adhesivos químicos. Al igual que el glicerol, son utilizados ampliamente en la industria farmacéutica y cosmética, en la producción de jabones, cremas, champús, productos de limpieza e hidratantes corporales [15].

También, son valiosos intermediarios para preparar alcoholes grasos, los cuales son materias primas para la preparación de detergentes aniónicos, emulsionantes, plastificantes y retardadores de la evaporación del agua en productos cosméticos [1,2].

### I.1.5. Monoglicéridos. Propiedades y usos.

Los monoglicéridos (MG), comúnmente conocidos como monoacilglicerol, son monoésteres de ácidos grasos del glicerol. Dependiendo de la posición del enlace éster en la molécula de glicerol, existen dos isómeros:  $\alpha$ -monoéster y  $\beta$ -monoéster (Figura I.9).



**Figura I.9:** Fórmula estructural de los monoglicéridos.

En forma genérica se los nombra anteponiendo el prefijo mono, seguido del nombre común del ácido graso precursor donde se cambia el término  $-\text{ico}$  por  $-\text{ato}$ , seguido del término glicerilo [9]. En la Tabla I.5 se indican los monoglicéridos disponibles comercialmente con su correspondiente nomenclatura, como también sus ácidos grasos precursores.

**Tabla I.5:** Monoglicéridos disponibles comercialmente.

Ácido Graso Precursor	Nombre del MG
C12:0	Monolaurato de glicerilo
C14:0	Monomiristato de glicerilo
C16:0	Monopalmitato de glicerilo
C18:0	Monoestearato de glicerilo
C18:1	Monooleato de glicerilo

Los MG son biodegradables y no tóxicos, y presentan aplicación en las industrias alimenticia, cosmética, odontológica, farmacéutica y de polímeros.

Son moléculas anfipáticas, debido a que tienen un extremo polar (hidrofilico) y otro no polar (hidrofóbico). La parte hidrofílica está representada por los grupos OH libres del glicerol, mientras que la parte hidrofóbica, la forma la cadena hidrocarbonada del ácido graso. Estos compuestos tienden a situarse en la interfase entre una fase oleosa y una fase acuosa, reduciendo la tensión superficial entre ambas, favoreciendo la solubilización por formación de emulsiones.

Los monoglicéridos presentan valores del parámetro balance hidrofílico-lipofílico (LHB) entre 3,6 y 4,2, lo cual hace que los mismos sean clasificados como emulsionantes que permiten la dispersión de compuestos lipofílicos en una fase acuosa [46]. De esta manera, son utilizados como agentes emulsionantes para aceites, grasas, disolventes y ceras, proporcionando emulsiones estables en una fase acuosa.

Son ampliamente utilizados como emulsionantes en la industria alimenticia, debido a que permiten estabilizar emulsiones en margarinas y aderezos, controlar la textura en pan y postres. A su vez, actúan en la evolución de la masa en pan, en la aereación en pasteles y helados, y como humectantes en alimentos de preparación instantánea [47].

Debido a que aumentan la permeabilidad de la piel, lo que facilita la penetración de drogas y principios activos, son ampliamente empleados en el desarrollo de productos cosméticos, odontológicos y farmacéuticos. En este tipo de formulaciones, además previenen la

precipitación y el envejecimiento de los demás compuestos grasos existentes en el producto [48].

Además, se los utiliza como plastificantes en la producción de films de celulosa y como lubricantes en la síntesis de polímeros.

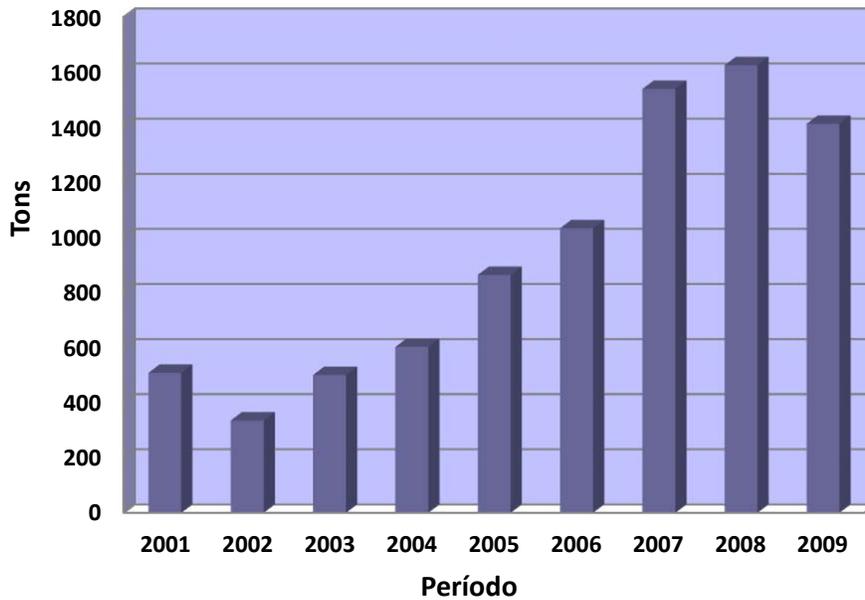
Comercialmente, los mismos se encuentran disponibles con diferentes grados de pureza como: monoglicéridos destilados (90-95 % MG), mezclas monoglicéridos-diglicéridos (50 % MG, 35 % diglicéridos, 10 % triglicéridos) y formulaciones comerciales a base de las mezclas anteriores nombradas, clasificadas como mezclas emulsionantes (20-50 % de MG) [49]. Estos productos tienen un costo de entre US\$ 1,5-10,0/kg, dependiendo el precio de la pureza y la cantidad comprada [30,50,51].

En Argentina, los MG proceden en su totalidad de la importación, provenientes de países productores tales como India, Malasia, Bélgica, China, Estados Unidos y Brasil, debido a que no existe producción nacional de estos compuestos.

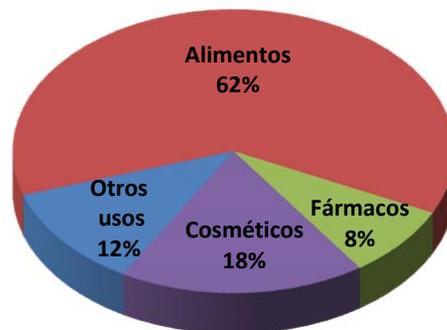
La posición arancelaria clasifica a los monoglicéridos conjuntamente con otros compuestos como emulsionantes, lo cual no permite identificar en forma exacta la cantidad de monoglicéridos importados a nuestro país. Sin embargo, teniendo en cuenta que los MG y sus formulaciones (formulaciones a base de monoglicéridos) son ampliamente utilizados, podemos presumir que el análisis de las importaciones sería indicativo del consumo interno del país. La Figura I.10 presenta las importaciones de emulsionantes en Argentina durante los últimos 9 años. Se puede apreciar que durante los últimos tres años, las importaciones de dichos productos aumentaron considerablemente, alcanzado un consumo de 1400-1700 tons. El análisis de los datos de importación de los últimos tres años, permite concluir que en Argentina, 62 % de los emulsionantes son empleados en la producción de alimentos, 18 % en la elaboración de cosméticos, 8 % en manufactura farmacéutica y 12% en otros usos.(Figura I.11).

Estos datos permiten inferir, que Argentina es un gran consumidor de emulsionantes, y que el desarrollo de tecnologías que fomenten la producción de monoglicéridos permitiría no sólo

cubrir las necesidades internas de consumo de estos compuestos, sino también valorizar al glicerol, un subproducto del biodiesel que como ya se apuntó previamente, en nuestro país existe sobreabundantemente.



**Figura I.10:** Toneladas importadas de emulsionantes a Argentina durante el período 2001-2009 [Ref.: 49,50].



**Figura I.11:** Uso de los emulsionantes importados a Argentina durante el período 2007-2009.

## I.2. Objetivos

El objetivo general planteado en esta tesis es la valorización del glicerol, un subproducto del procesamiento de la biomasa, convirtiéndolo en productos de alto valor agregado como los monoglicéridos mediante catálisis heterogénea.

Los objetivos específicos de este trabajo consisten en:

- Obtener monoésteres de ácidos grasos del glicerol (monoglicéridos) por vías amigables con el medio ambiente. En particular se estudió la síntesis de monoglicéridos por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol utilizando catalizadores sólidos.
- Desarrollar formulaciones catalíticas adecuadas que permitan sustituir los catalizadores líquidos, con similares o mejores desempeños. Los métodos actuales de producción implican el uso de catalizadores líquidos minerales ácidos o básicos, altamente corrosivos. El reemplazo de los catalizadores líquidos por sólidos presenta numerosas ventajas económicas, tecnológicas y ambientales. El empleo de distintos sólidos ácidos o básicos, permitiría obtener catalizadores que sean ecocompatibles, altamente activos y selectivos, y adicionalmente, reciclables y reutilizables.
- Alcanzar el conocimiento de la química superficial involucrada e identificar los requerimientos ácido-básicos, como también las especies superficiales que promueven selectivamente la reacción deseada.
- Desarrollar una metodología analítica que permita cuantificar reactivos y productos durante el seguimiento de las experiencias catalíticas.
- Determinar las condiciones operativas óptimas de reacción tales como: temperatura, relación molar de reactivos, carga de catalizador, etc.; que promuevan la obtención de máximos rendimientos a MG.

### 1.3.Referencias

- 
- [1]. W. Rupilius, S. Ahmad, Palm Oil Developments 44 (2006) 15.
- [2]. S. Appalasami, R. de Vries, Palm Oil Developments 14-3 (1990) 18.
- [3] C. Herrera, Grasas y aceites 60 (2009) 413.
- [4] C. Alais, G. Linden, Manual de bioquímica de los alimentos.- 1ª ed. Barcelona, Masson (1990).
- [5] K. Hill, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1255.
- [6] Oil World: <http://www.oilworld.biz/app.php>
- [7] Nóvitas S.A.: <http://www.novitas.com.ar/index.php>
- [8] Fedepalma: [http://www.fedepalma.org/eco\\_mercado\\_mundial.shtm](http://www.fedepalma.org/eco_mercado_mundial.shtm)
- [9] W. Christie (Ed), Lipid Analysis, 3rd ed., The Oily Press, Bridgewater, England (2003).
- [10] C. Noller, Química de los compuestos orgánicos, 3ra. edición, El Ateneo, Argentina (1976).
- [11] D. Nelson, M. Cox, C. Cuchillo, Lehninger: principios de bioquímica, 4ta. edición, Omega, Barcelona (2006).
- [12] L. Stryer, J. Berg, J. Tymoczko, Bioquímica, 5ta. edición, Reverté, Barcelona (2003).
- [13] Norma ASTM PS 121/1999 "Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels".
- [14] Norma ASTM D 6751:2002 "Standard Specification for Biodiesel Fuel (B-100) Blend Stock for Distillate Fuels."
- [15] P. Neto, Quím. Nova, 23 (2000) 531.
- [16] R. McCormick, Env. Sci. Tech. 35 (2001) 1742.
- [17] L. Schumacher, Am. Soc. Agricul. Biol. Eng. 44 (2001) 1465.
- [18] W. Wang, D. Lyons, N. Clark, M. Gautam, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 933.
- [19] P. Costa Neto, L. Rosi, G. Zagonel, L. Ramos, Quimica Nova 23 (2000) 531.
- [20] G. Antolín, F. Tinaut, Y. Briceño, V. Castaño, C. Pérez, A. Ramírez, Biores.Technol. 83

---

(2002) 111.

[21] D. Kusdiana, S. Saka, Fuel 80 (2001) 693.

[22] Z. Helwani, M. Othman, N. Aziz, W. Fernando, J. Kim, Fuel Proces. Technol. 90 (2009) 1502.

[23]. L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, Cat. Today 106 (2005) 190.

[24] Cámara Argentina de Energías Renovables: <http://www.ArgentinaRenovables.org>

[25] Estado de la industria argentina de biodiesel: Reporte del segundo cuatrimestre de 2009, Cámara Argentina de Energías Renovables (2009).

[26] S. Sweetman, Martindale: The complete drug reference, 34 th Ed. London: pharmaceutical press (2005).

[27] P. Palviainen, J. Heinamaki, P. Myllarinen, Pharm. Dev. Technol. 6 (2001) 353.

[28]. C.W. Chiu, M. A. Dasari, W.R. Sutterlin and G.J. Suppes, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 791.

[29]. M. A. Dasari, P-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin and G.J. Suppes, Appl. Catal. A: general 281 (2005) 225.

[30] Nosis SA: <http://www.nosis.com>

[31] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, Chem. Rev. 108 (2008) 5253.

[32] M. A. Dasari, P-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin and G.J. Suppes, Appl. Catal. A: general 281 (2005) 225.

[33] J.W. Shabaker, G.W. Huber and J. A. Dumesic, J. Catal. 222 (2004) 180.

[34] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvinaud, P.O'Connor, J. Catal. 247 (2007) 307.

[35] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas and P. Claus, Appl. Catal. B: Environmental 70 (2007) 637.

[36] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove and S. Bancquart, Cata. Today, 75

---

(2002) 177

- [37] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra and A. Velty, *J. Catal.* 234 (2005) 340.
- [38] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* 257 (2008) 163.
- [39] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A: General* 347 (2008) 186.
- [40] M. Spadlo, E. Dziwinski, J. Wasilewski, *Przem. Chem.* 73 (1994) 306.
- [41] R. Morrison, R. Boyd, 5ta. Ed., Addison-Wessley Iberoamericana (1990).
- [42] R. D'Alonso, W. Kozarek, H. Wharton, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (1981) 215.
- [43] M. Ramos, C. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, A. Pérez, *Bioresource Technol.* 100 (2009) 261.
- [44] X. Lang, A. Dalai, N. Bakhshi, M. Reaney, P. Hertz, *Bioresource Technol.* 80 (2001) 53.
- [45] U. Schuchardt, R. Sercheli, R. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199.
- [46] D. Small, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 45 (1968) 108.
- [47] M. Rebollar, *Aditivos Alimentarios. Propiedades, aplicaciones y efectos sobre la salud.* 1ra. Ed., Zaragoza (1991).
- [48] R. Rowe, P. Sheskey, P. Weller, *Pharmaceutical Excipients 2001*, USA (2001).
- [49] W. Fischer, *Production of high concentrated monoglyceride*, Symposium in Magdeburg - Germany (1998).
- [50] Decidir Argentina: <http://www.decidir.com.ar>
- [51] Scavage Argentina: <http://www.scavage.com>

## Capítulo II

---

# Síntesis de monoglicéridos: métodos de obtención



**CAPÍTULO II: Síntesis de monoglicéridos: métodos de obtención**

II.1. Síntesis de monoglicéridos. Rutas principales de producción.....	3
II.1.1. Obtención de monoglicéridos por procesos enzimáticos y supercríticos.....	4
II.1.2. Obtención de monoglicéridos por catálisis homogénea .....	5
II.1.2.1. Características generales de la reacción de transesterificación de ésteres.....	10
II.1.2.2. Características generales de la glicerólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos.....	13
II.1.2.3. Condiciones químicas y operativas de la reacción de glicerólisis de FAME por catálisis homogénea .....	16
II.1.2.4. Proceso de producción industrial actual .....	18
II.1.3. Obtención de monoglicéridos por catálisis heterogénea .....	21
II.2. Conclusiones.....	25
II.3. Referencias .....	26

**Índice de Tablas**

<b>Tabla II. 1:</b> Características y propiedades fisicoquímicas del glicerol y oleato de metilo. ....	15
--	----

**Índice de Figuras**

Figura II.1: Rutas de síntesis de monoglicéridos a partir de glicerol.....	3
Figura II.2: Síntesis de monoglicéridos por esterificación de ácidos grasos. ....	5
Figura II.3: Formación de acetol y acroleína en medio ácido por deshidratación del glicerol. ....	7
Figura II.4: Síntesis de monoglicéridos por transesterificación de triglicéridos.....	7
Figura II.5: Síntesis de monoglicéridos por transesterificación de ésteres .....	8
Figura II.6: Reacción de transesterificación de un éster. ....	10
Figura II.7: Formación del ión alcóxido del glicerol. ....	11
Figura II.8: Formación del intermediario tetraédrico.....	12

Figura II.9: Formación del glicérido con liberación del grupo metóxido del FAME como grupo saliente.....	12
Figura II.10 : Formación de metanol por liberación del protón de la base protonada. ....	13
Figura II.11: Esquema de reacción de transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol.....	14
Figura II.12: Diagrama del proceso industrial de producción de monoglicéridos a partir de triglicéridos por catálisis homogénea.....	18
Figura II.13: Vista de columnas de destilación molecular de la fracción “Bajo Mono” para obtener la fracción “Alto Mono”, UIC GmbH company, Alemania.....	20

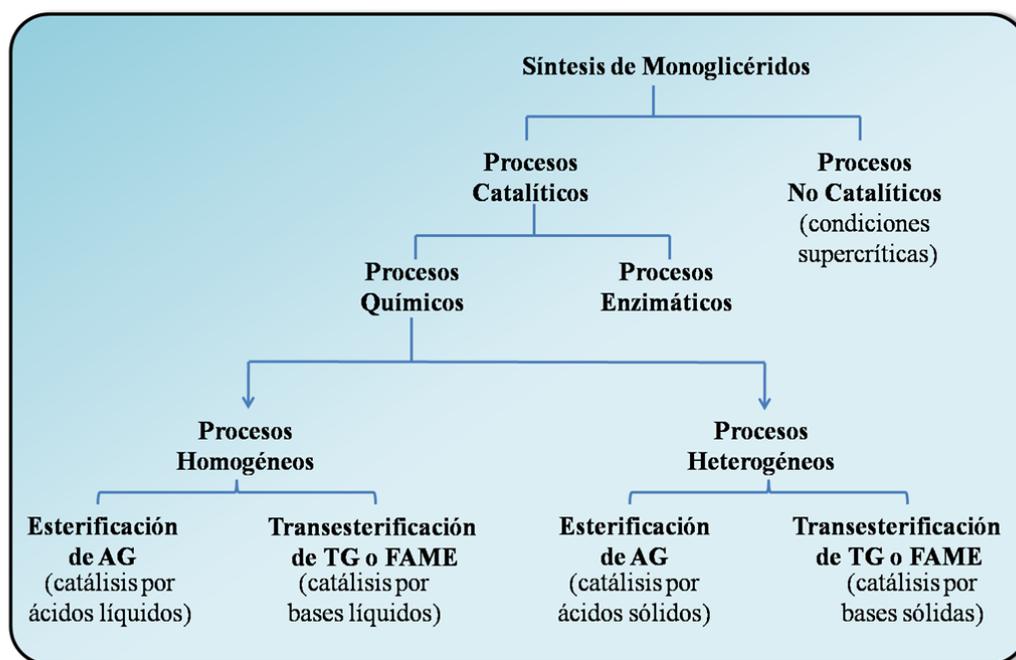
**CAPÍTULO II: Síntesis de monoglicéridos: métodos de obtención**

En este capítulo se realiza el análisis bibliográfico de los métodos de síntesis de monoglicéridos. Se describen los procedimientos planteados a nivel de laboratorio e industrial, destacando las ventajas y desventajas que presentan dichos métodos de obtención.

**II.1. Síntesis de monoglicéridos. Rutas principales de producción**

Se han planteado una gran variedad de métodos de síntesis para obtener monoglicéridos (MG), muchos de los cuales fueron formulados con fines académicos o de síntesis de laboratorio [1,2,3]. Estos métodos permiten obtener selectivamente MG a través de numerosos pasos de síntesis, implicando altos costos y bajos rendimientos de producción.

Sin embargo, existen dos rutas directas de producción de MG, las cuales parten de glicerol como reactivo: la esterificación de ácidos grasos (AG) y la transesterificación de triglicéridos (TG) o ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). En la Figura II.1 se muestra un esquema de las rutas de síntesis de monoglicéridos a partir de glicerol publicados en la bibliografía.



**Figura II.1:** Rutas de síntesis de monoglicéridos a partir de glicerol.

### II.1.1. Obtención de monoglicéridos por procesos enzimáticos y supercríticos

Uno de los procesos planteados para la síntesis de monoglicéridos es el uso de enzimas como catalizadores. En estos casos, las principales rutas son: la alcoholólisis enzimática de triglicéridos [4] y la esterificación enzimática del glicerol [5]. En estos procesos las enzimas utilizadas son lipasas, las cuales al ser de la clase serina hidrolasas, no requieren el empleo de ningún cofactor para su activación [6]. Debido a que las enzimas son solubles en agua e insolubles en las grasas, deben ser soportadas sobre diferentes materiales (celite, silica gel, quitosano, resinas acrílicas) para ser estabilizadas, requiriendo además solventes orgánicos (acetonitrilo, acetona, cloroformo, hexano) que permitan solubilizarlas en las grasas [7]. Estos procesos son realizados a temperaturas comprendidas entre 308-323 K, a altas velocidades de agitación (400-600 RPM), relaciones molares de reactivos (Gly/grasa) superiores a 4 y concentraciones de la enzima de 1-30 % [8]. Debido a la alta selectividad que se presentan en estos procesos, se obtienen rendimientos a monoglicéridos superiores al 80 %, y rendimientos menores del 3.5 % a diglicéridos y triglicéridos. Si bien estos métodos permiten sintetizar MG con altos rendimientos a bajas temperaturas, son procedimientos costosos y difíciles de implementar, siendo además poco eficientes debido al bajo nivel de reutilización de las enzimas.

Otro de los procesos menos convencionales planteados hasta el momento, es la obtención de monoglicéridos bajo condiciones supercríticas. Se ha postulado la glicerólisis de triglicéridos y la esterificación de ácidos grasos no catalítica en atmósfera de CO<sub>2</sub> supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>) [9,10]. El CO<sub>2</sub> supercrítico es un buen medio de reacción, debido a sus excelentes propiedades como disolvente, lo cual permite realizar la reacción sin el empleo de catalizadores. Además permite efectuar la síntesis en ausencia de oxígeno, con lo cual se obtienen productos libres de solventes residuales [11,12].

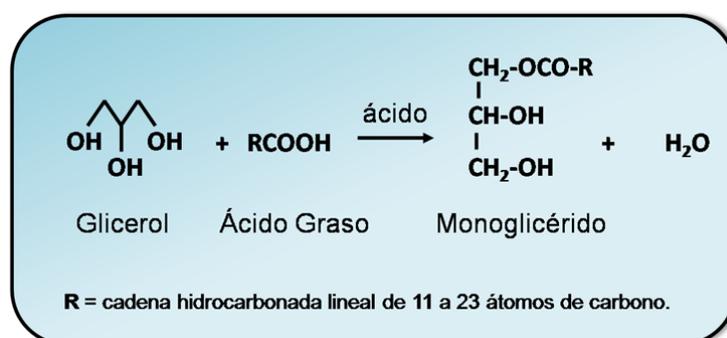
Para el caso de la glicerólisis de triglicéridos, trabajando en autoclave a 523 K, a 100 – 200 atm de presión, bajo agitación a 250 RPM, con una relación molar glicerol/triglicérido 34/1 y 4-8 % P/P de contenido inicial de agua, en 9-10 hs de reacción se obtiene una composición en el

equilibrio (mol %) de 66-71 % de monoglicéridos, 13-15 % de diglicéridos, 13-17 % de ácidos grasos libres y 0-1 % de triglicéridos [9]. La esterificación de ácidos grasos con glicerol realizada en autoclave a 523 K, a 100-200 atm, a una velocidad de agitación de 250 RPM y una relación molar glicerol/ácido graso de 10/1, la composición en el equilibrio resultante (mol %) es de 72 % de monoglicéridos, 18 % de diglicéridos y 3 % de triglicéridos, luego de 6,5 hs de reacción [10]. Estos métodos de obtención de MG por SC-CO<sub>2</sub> requieren elevadas temperaturas y presiones de trabajo, lo que convierten al proceso altamente costoso y de baja aplicación.

### II.1.2. Obtención de monoglicéridos por catálisis homogénea

Las principales rutas de síntesis para producir MG a partir de glicerol por catálisis homogénea son: la esterificación de ácidos grasos (AG) y la transesterificación de triglicéridos (TG) o ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). A continuación se describirán cada una de ellas.

**a) Esterificación de ácidos grasos:** en esta reacción, una molécula de glicerol reacciona con una molécula de ácido graso para producir una molécula de monoglicérido y una molécula de agua (Figura II.2).

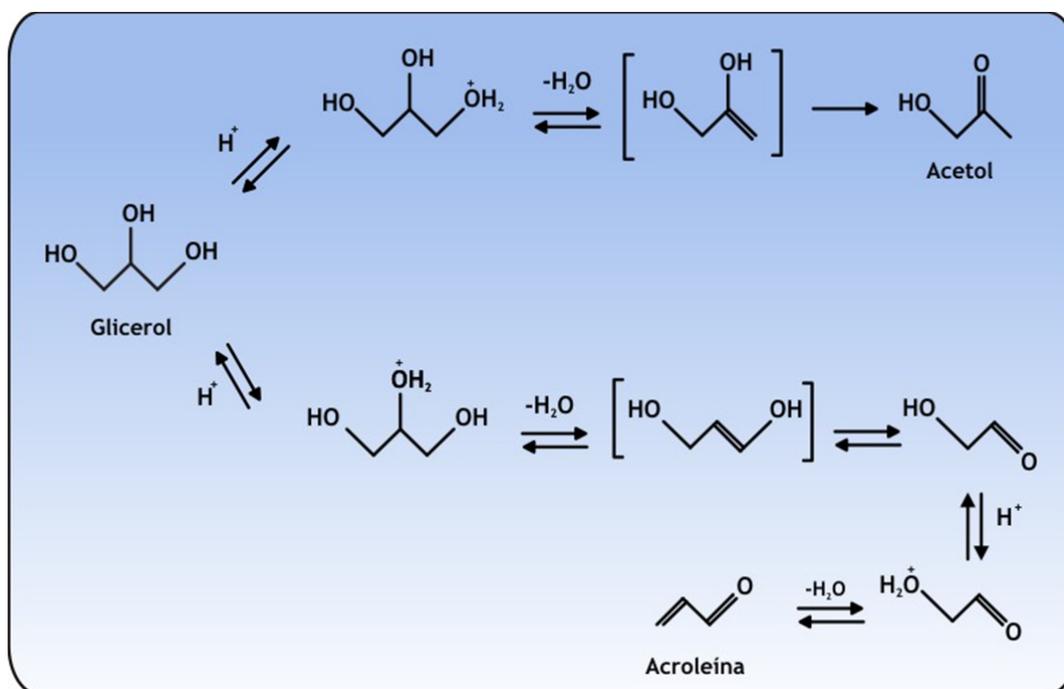


**Figura II.2:** Síntesis de monoglicéridos por esterificación de ácidos grasos.

Los ácidos grasos utilizados son de origen animal y vegetal, saturados e insaturados, siendo empleados preferentemente aquellos que contienen de 12 a 18 átomos de carbono. Dentro de los AG saturados podemos citar al ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0) y ácido esteárico (C18:0), y dentro de los insaturados al ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) y ácido linolénico (C18:3).

Esta reacción es catalizada por ácidos minerales y orgánicos fuertes (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluen sulfónico), a temperaturas en el rango de 363-463 K, obteniéndose una mezcla compuesta por 40 % de monoglicéridos, 50 % de diglicéridos y 10 % de triglicéridos [13,14]. El agua generada durante el proceso debe ser eliminada, debido a que forma emulsiones en la mezcla reaccionante e inhibe la reacción por desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia la izquierda [15,16]. Por este procedimiento es posible sintetizar monoglicéridos de ácidos simples, partiendo del ácido graso simple previamente purificado.

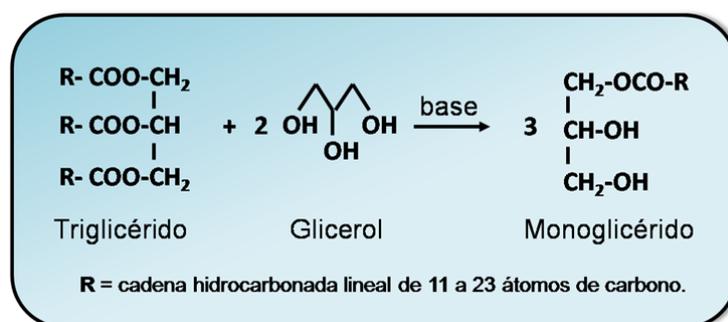
La utilización de catalizadores ácidos además de producir la degradación de los ácidos grasos (oxidación, dimerización), implica la formación de acroleína y/o acetol por deshidratación del grupo OH secundario o de los primarios, respectivamente, del glicerol. Estas reacciones son indeseadas, sobre todo cuando los monoglicéridos son destinados a la producción de alimentos, cosméticos y fármacos [17,18,19,20,21]. La Figura II.3 muestra la formación de acetol y acroleína a partir de glicerol. Además, la acroleína es un compuesto potencialmente carcinogénico y muy tóxico, que causa intoxicación por inhalación, ingestión y absorción en la piel. Dosis tan bajas como 1,25 mg/m<sup>3</sup> causan irritación intensa de la mucosa nasal y los ojos, e incluso una alta exposición puede incluso causar la muerte (dosis letal en ratas 46 mg/kg) [22,23].



**Figura II.3:** Formación de acetol y acroleína en medio ácido por deshidratación del glicerol.

b) **Transesterificación de triglicéridos o de ésteres metílicos de ácidos grasos:** estas reacciones son promovidas por bases líquidas fuertes a temperaturas comprendidas entre 393-533 K.

Para el caso de la glicerólisis de triglicéridos, dos moléculas de glicerol reaccionan con una molécula de triglicérido para producir tres moléculas de monoglicérido (Figura II.4).

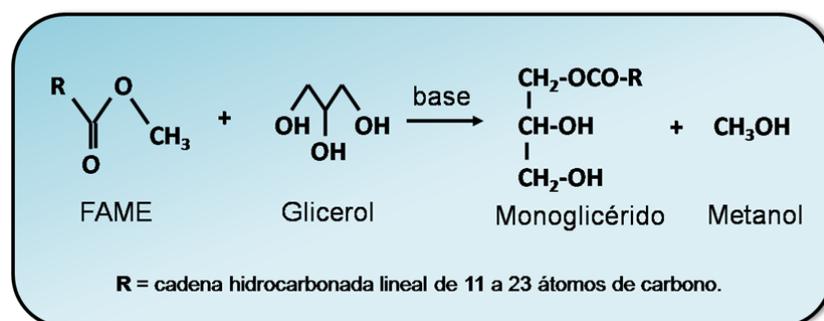


**Figura II.4:** Síntesis de monoglicéridos por transesterificación de triglicéridos.

Los triglicéridos (TG) pueden ser de origen animal (grasas) o de origen vegetal (aceites vegetales) y la composición de la distribución de los ácidos grasos dependerá de las fuentes de origen (aceites o grasas). Generalmente las grasas son ricas en ácidos grasos saturados de 14 a 18 átomos de carbono, mientras que los aceites son ricos en ácidos grasos insaturados de 12 a 18 átomos de carbono. Entre los ácidos grasos que componen mayoritariamente los TG se encuentran el ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoleico (C16:1), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) y ácido linolénico (C18:3) [24,25]. Debido a que la composición en AG de los TG es diferente según su origen y naturaleza, no es posible obtener por este procedimiento, monoglicéridos con una distribución definida de AG.

El glicerol presenta una baja solubilidad en los TG, en consecuencia, para incrementar su solubilidad en las grasas se emplean temperaturas de reacción elevadas, las que ocasionan degradación de los componentes de la mezcla [26].

En la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos, una molécula de glicerol reacciona con una molécula de éster metílico de ácido graso (FAME) para producir una molécula de monoglicérido y una molécula de metanol (Figura II.5). Como el metanol es altamente volátil, el mismo puede ser fácilmente removido de la reacción sin causar inconvenientes de separación.



**Figura II.5:** Síntesis de monoglicéridos por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos comúnmente empleados son derivados de ácidos grasos de 12-18 átomos de carbonos, saturados e insaturados, de origen animal y/o vegetal. Entre ellos se encuentran el laurato de metilo (C12:0), miristato de metilo (C14:0), palmitato de metilo (C16:0), estearato de metilo (C18:0) y oleato de metilo (C18:1) [24].

La esterificación de AG se realiza a temperaturas más bajas que la transesterificación de TG o FAME, y permite sintetizar MG de composición definida, partiendo del ácido graso simple puro. Sin embargo presenta enormes inconvenientes debido al agua que se genera durante el proceso, convirtiendo a dicha ruta de síntesis de poca aplicación práctica.

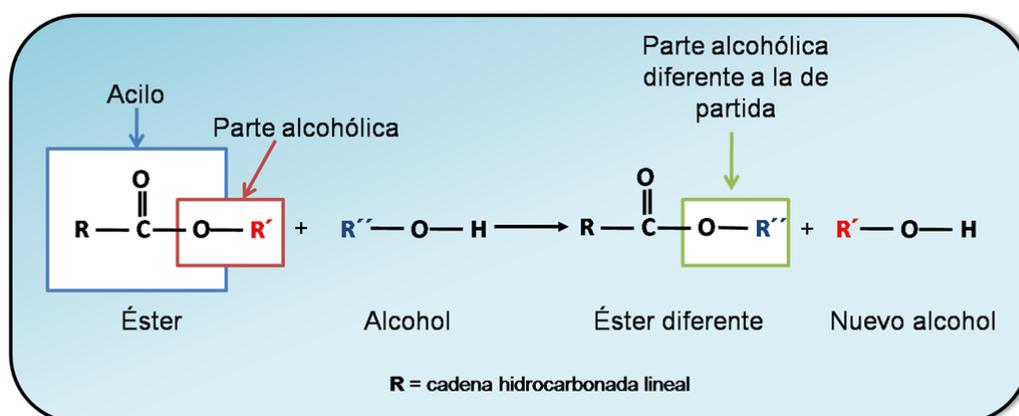
Las reacciones de transesterificación de triglicéridos y ésteres metílicos de ácidos grasos son ampliamente citadas en la bibliografía debido a su gran utilización en la síntesis de monoglicéridos [27,28,29,30,31,32]. Sin embargo, tecnológicamente la síntesis de monoglicéridos a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) presenta ventajas respecto del proceso a partir de triglicéridos. Debido a su bajo carácter hidrofóbico, los FAME presentan una mayor miscibilidad con el glicerol, lo que permite que el proceso se lleve a cabo a temperaturas más bajas que las requeridas para el caso de la transesterificación de triglicéridos. De esta manera existe un menor consumo de energía en el proceso y una menor degradación térmica de los componentes de la reacción. La transesterificación de TG no permite obtener MG con una distribución definida de ácidos grasos como sí lo permite la transesterificación de FAME. Además, los ésteres metílicos de ácidos grasos son obtenidos por metanólisis de triglicéridos, un proceso que preserva la energía; son fáciles de purificar y menos corrosivos que los ácidos grasos. Todo esto hace que la transesterificación de FAME con Gly sea la ruta tecnológicamente más atractiva para la síntesis de MG.

Por todas estas razones, en esta tesis se propone el empleo de la reacción de transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos para la síntesis de monoglicéridos. A continuación se describe esta reacción por catálisis homogénea y se discuten las condiciones operativas en las cuales la misma se realiza.

### II.1.2.1. Características generales de la reacción de transesterificación de ésteres

La transesterificación es un término general usado para describir una clase importante de reacciones orgánicas donde se produce el intercambio de la porción alcohólica de una molécula que contiene funciones ésteres en su estructura, por reacción reversible entre dicha molécula y otro alcohol [33,34]. Un ejemplo de esta reacción es la transesterificación de triglicéridos con metanol para producir biodiesel, donde los triglicéridos intercambian los grupos alcóxidos de sus estructuras, por grupos metóxidos provenientes de moléculas de metanol, dando origen a ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerol.

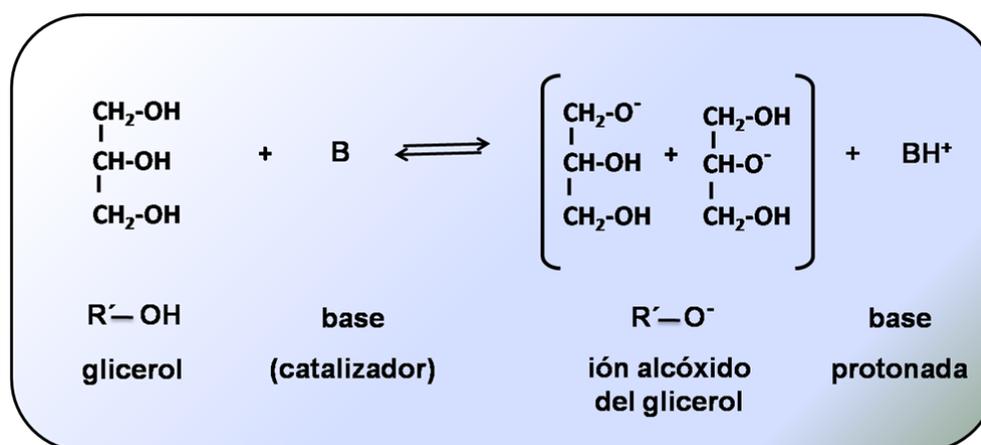
En el caso de ésteres, la transesterificación se define como el proceso donde un éster es transformado en otro por intercambio de un grupo alcóxido. Cuando un éster reacciona con un alcohol, el proceso de transesterificación es llamado alcoholísis [35]. En el caso de que los ésteres sean derivados de ácidos grasos y estén metilados, los mismos son llamados ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), y la transesterificación se denomina alcoholísis de FAMES. En el caso particular de que el alcohol es un poliol como el glicerol, se denomina glicerólisis. En esta tesis el término transesterificación será usado como sinónimo de glicerólisis de ésteres derivados de ácidos grasos. Un esquema de la reacción de transesterificación de un éster se muestra en la Figura II. 6.



**Figura II.6:** Reacción de transesterificación de un éster.

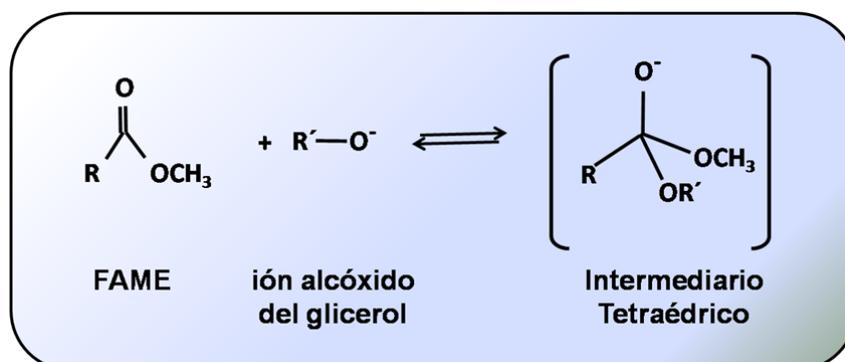
La transesterificación es una reacción de equilibrio que puede ser desplazada hacia la derecha, utilizándose un gran exceso del alcohol cuyo éster se quiere formar, o bien eliminando uno de los productos de la mezcla reaccionante. De esta manera es posible que la reacción pueda extenderse hasta la conversión total. La presencia de catalizadores ácidos o básicos acelera considerablemente la velocidad de reacción, siendo aún más rápida la reacción catalizada por bases [36,37]. En la reacción de transesterificación que se estudia en esta tesis, el éster utilizado es oleato de metilo y el alcohol es glicerol, de allí que esta reacción sea comúnmente llamada glicerólisis, siendo promovida por bases.

El mecanismo clásico de la transesterificación de ésteres carboxílicos con alcoholes catalizada por bases líquidas incluye la formación inicial de un ión alcóxido reactivo, seguido de la sustitución nucleofílica del grupo acilo del éster, con liberación de un grupo alcóxido del éster original [38]. Para el caso de la reacción de transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) con glicerol, el mecanismo implica la formación inicial de iones alcóxido del glicerol (Figura II.7), formados por abstracción de los protones de los grupos OH primarios y secundario del glicerol; estos iones alcóxido son altamente reactivos. Luego se produce la sustitución nucleofílica del grupo acilo del éster metílico, mediante un mecanismo de adición-



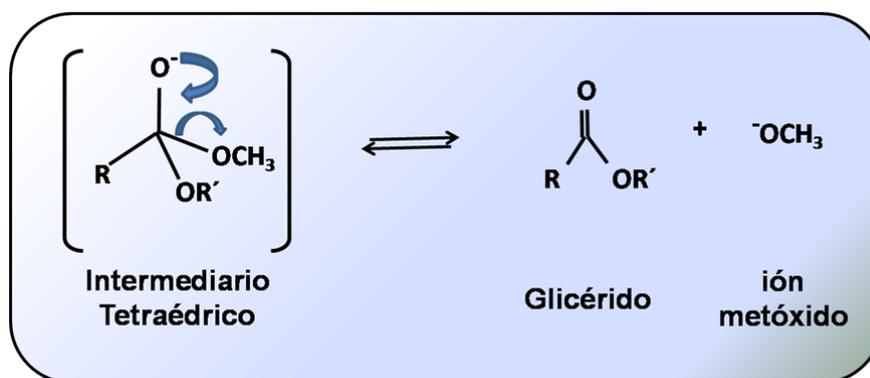
**Figura II.7:** Formación del ión alcóxido del glicerol.

eliminación. El ión alcóxido del glicerol, es suficientemente nucleofílico para atacar al carbono del grupo carbonílico del éster, dando origen a un intermediario tetraédrico (Figura II.8).

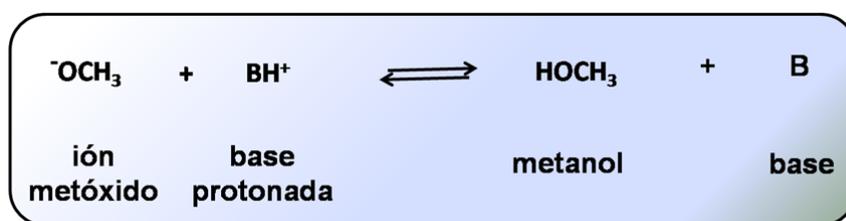


**Figura II.8:** Formación del intermediario tetraédrico.

El grupo metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) del FAME actúa como grupo saliente en un segundo paso, siendo este cambio fuertemente exotérmico (Figura II.9) [39]. El grupo carbonilo es muy susceptible al ataque nucleofílico en su carbono, debido a factores electrónicos y estéricos: la tendencia del oxígeno a adquirir electrones, aún a costa de ganar una carga negativa, y el estado de transición relativamente poco impedido que conduce del reactivo trigonal al intermediario tetraédrico. Finalmente el ión metóxido toma el hidrógeno del catalizador protonado y forma metanol, dejando al catalizador libre para iniciar un nuevo ciclo de reacción (Figura II.10).



**Figura II.9:** Formación del glicérido con liberación del grupo metóxido del FAME como grupo saliente.



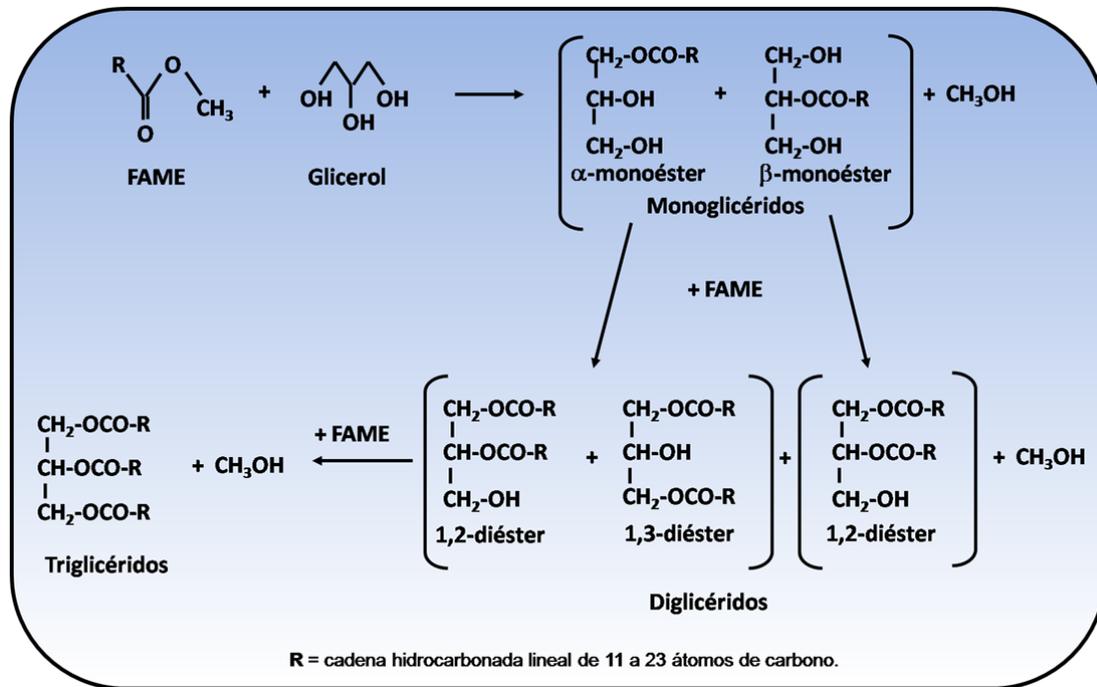
**Figura II.10** : Formación de metanol por liberación del protón de la base protonada.

### II.1.2.2. Características generales de la glicerólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos

La transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) con glicerol origina monoésteres del glicerol, sin embargo la reacción puede continuar dando origen a diésteres y triésteres del glicerol como productos secundarios. Inicialmente el glicerol y el FAME reaccionan para producir una mezcla de monoésteres (isómeros  $\alpha$ - y  $\beta$ -monoéster) más metanol. Transesterificaciones consecutivas de los monoésteres con FAME y/o con monoésteres previamente formados, producen diglicéridos (isómeros 1,2- y 1,3-diéster) y triglicéridos como productos secundarios. Un esquema de la secuencia de reacciones se muestra en la Figura II.11.

Esta secuencia de reacciones presenta usualmente la formación preferencial de  $\alpha$ -monoglicéridos, seguido por la formación de 1,3 diglicéridos. Esto es debido que en las reacciones de transesterificación y esterificación directa existe una mayor reactividad química relativa de los grupos hidroxilos primarios del glicerol con respecto a los secundarios [40]. La molécula de glicerol contiene dos grupos hidroxilo primarios y uno secundario. Además, existe una mayor dificultad para extraer un protón del OH secundario que de los OH primarios, debido al impedimento estérico que ocasionan los grupos OH primarios sobre el OH secundario [33,38]. De esta manera se genera un mayor número de iones alcóxidos primarios del glicerol, que secundarios, y en consecuencia la selectividad a  $\alpha$ -monoglicéridos suele ser mayor. De igual manera, aunque exista una mayor posibilidad de formación de 1,2 diglicéridos, se obtiene

preferentemente los isómeros 1,3 diglicéridos, debido al impedimento estérico que ocasionan los grupos acilos primarios sobre los OH secundarios [33,34,36].

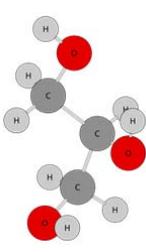
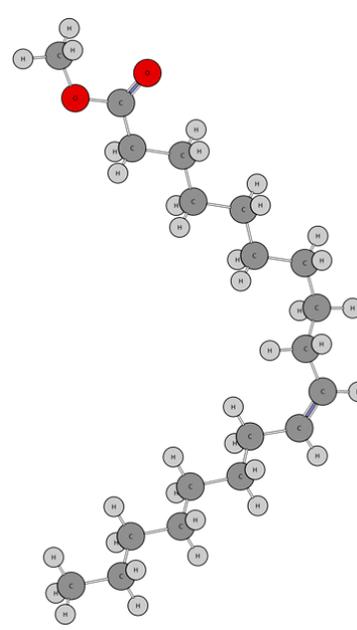


**Figura II.11:** Esquema de reacción de transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol.

La reacción de glicerólisis de FAME es gobernada por la ley de acción de masa. El equilibrio de la reacción es desplazado hacia una mayor producción de monoglicéridos utilizándose un exceso de glicerol y efectuándose la remoción del metanol que se forma como subproducto.

Para lograr una mayor comprensión de los fenómenos fisicoquímicos que se producen en la reacción, en la Tabla II.1 se detallan las principales propiedades de los reactivos: oleato de metilo y glicerol [41,42]. El oleato de metilo es un éster metílico del ácido oleico, el cual presenta una insaturación en su cadena hidrocarbonada.

**Tabla II.1:** Características y propiedades fisicoquímicas del glicerol y oleato de metilo.

Características	Glicerol	Oleato de metilo
Estructura molecular		
Sinónimo	1,2,3 propanotriol Glicerol	Metil-cis-octadecanoato Éster metílico del ácido oleico (C18:1)
Número CAS	56-81-5	112-62-9
Fórmula estructural	$C_3H_8O_3$	$C_{19}H_{36}O_2$
Propiedades		
Estado de agregación	líquido	líquido
Aspecto	Incoloro	Color amarillo pardo
Peso molecular (g/mol)	92.09	296.49
Densidad ( $g/cm^3$ ) (relativa al agua pura a 293 K)	1.262	0.874
Punto de ebullición (K)	455	491
Punto de fusión (K)	293	253
Temperatura de autoignición (K)	643	520
Punto de inflamabilidad (K)	433	386
Presión de vapor (atm) a 323 K a 573 K	$3.26 \cdot 10^{-6}$ 0.06	- 0.01
Tensión superficial (mN/m)	63.4	30.9
Solubilidad	Soluble en agua. Soluble en alcoholes de bajo peso molecular. Ligeramente soluble en grasas y aceites.	Prácticamente insoluble en agua. Soluble en alcohol isopropílico, metanol, etanol. Insoluble en glicerol.

Como se observa en los datos de solubilidad, el glicerol es ligeramente soluble en el oleato de metilo, pero el oleato de metilo no es soluble en glicerol. A su vez, el glicerol es más denso que el oleato de metilo, con lo cual en el sistema de reacción existen dos fases líquidas, una fase superior compuesta de oleato de metilo y una fase inferior compuesta de glicerol. Teniendo en cuenta las solubilidades, se concluye que la reacción ocurrirá en la fase en la que coexisten ambos reactivos, es decir en la fase compuesta de oleato de metilo, donde además se encontrarán disueltos los productos de reacción monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. Entonces, definiremos a la fase donde se produce la reacción como “Fase FAME” y a la fase donde se encuentra el glicerol “Fase Gly”, siendo la Fase FAME hidrofóbica y la Fase Gly hidrofílica.

La principal dificultad que la reacción presenta, es establecer un grado suficiente de homogeneidad, o solubilidad mutua, del glicerol hidrofílico en la fase FAME hidrofóbica. El glicerol a temperatura ambiente presenta una solubilidad baja en FAME, siendo necesario emplear temperaturas cercanas a los 493 K para obtener una mayor solubilización.

### **II.1.2.3. Condiciones químicas y operativas de la reacción de glicerólisis de FAME por catálisis homogénea**

La glicerólisis de FAME por catálisis homogénea se realiza convencionalmente en reactores discontinuos o semicontinuos, manteniéndose las siguientes condiciones operativas:

- a) Empleo de calor y agitación para maximizar la solubilidad del glicerol en la fase FAME.
- b) Utilización de exceso de glicerol.
- c) Remoción continua del metanol formado durante el transcurso de la reacción.
- d) Empleo de catalizadores básicos.

El rango de temperatura que se emplea en procesos industriales para la glicerólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos por catálisis homogénea es de 403-493 K, y depende de la

estabilidad química que presenten los reactivos y productos de la reacción a elevadas temperaturas. A temperaturas de trabajo cercanas a los 473 K y en presencia de aire, se observa desarrollo de color, con un aumento en los valores de acidez e índices de peróxidos. Estos problemas son evitados al emplearse nitrógeno como gas inerte, que previene la oxidación de los ésteres metílicos.

Varios autores han demostrado que la formación de monoglicéridos se encuentra favorecida cuando se trabaja con mezclas adecuadas de reactivos [43,44], por tal motivo es necesaria una agitación óptima en la glicerólisis de FAME. Con una agitación tipo turbina a velocidades relativamente altas se logra mover la Fase Gly, más pesada, hacia arriba, de modo que se contacte con la Fase FAME más liviana. Con el aumento del número de RPM se incrementa la turbulencia del sistema, lo cual aumenta la velocidad de los procesos difusionales en la interfase líquido-líquido presente en el sistema.

Habitualmente se emplea un exceso de glicerol en el rango de relaciones molares glicerol/FAME de 1.5-4 cuando se trabaja a 433-493 K, debido a que se logra una mayor solubilidad del glicerol en los FAMEs y permite desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos [26].

Se utilizan diferentes catalizadores para realizar la glicerólisis de FAME. Comúnmente, el proceso es realizado con bases, alcóxidos y/o sales de metales alcalinos en estado líquido (en solución o previamente fundidos) [26,40]. Estos catalizadores líquidos poseen una elevada actividad catalítica, de manera que en 4 horas de reacción se obtiene una alta producción de monoglicéridos. Las cantidades empleadas de catalizador son del orden de 0.05-1.00 % del peso total de FAME utilizado [40,32]. La reacción entre FAME y glicerol puede llevarse a cabo sin el empleo de catalizador a una velocidad adecuada sólo a temperaturas cercanas a 560 K [26], reduciéndose el rango de temperaturas a 393-473 K con el uso de estos catalizadores [40].

II.1.2.4. Proceso de producción industrial actual

Actualmente, los monoglicéridos (MG) se obtienen industrialmente a partir de glicerol y triglicéridos de origen animal o vegetal, en presencia de catalizadores básicos líquidos. Un diagrama del proceso de producción de monoglicéridos se muestra en la Figura II.12.

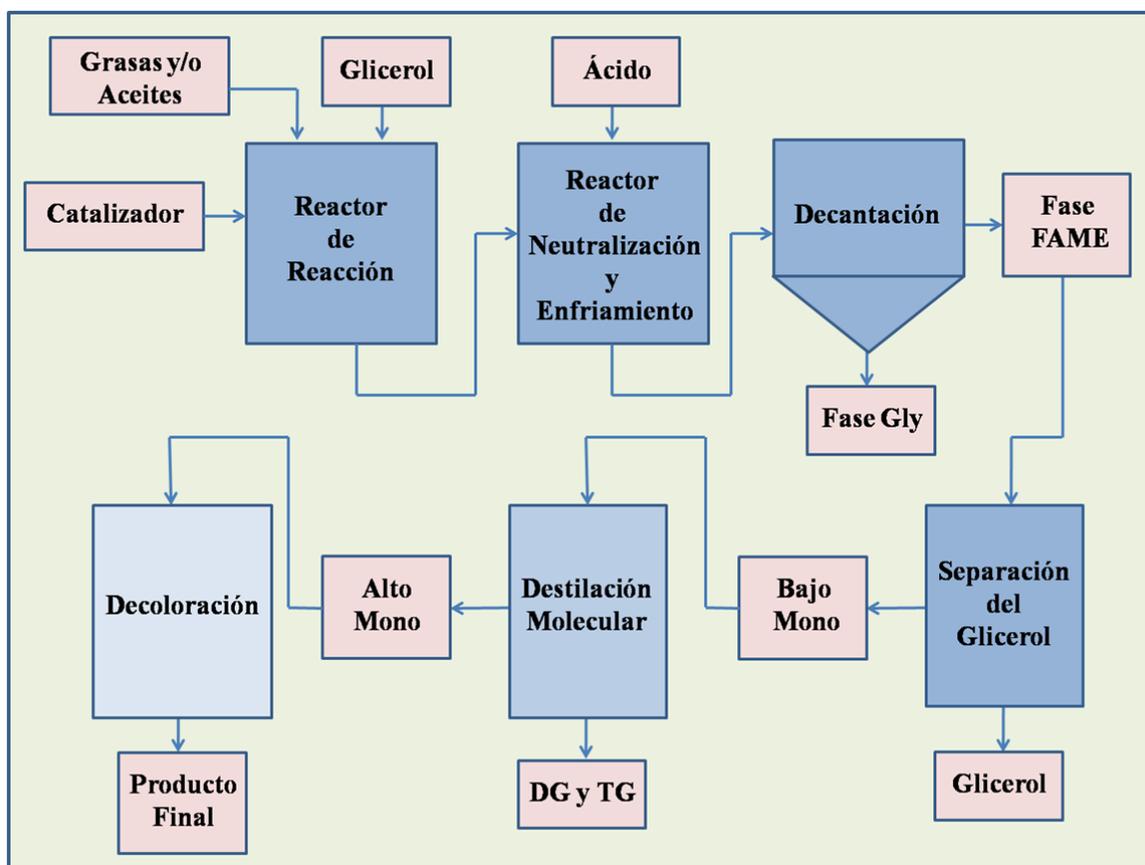


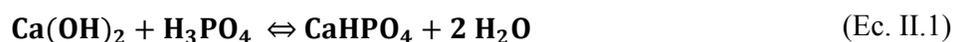
Figura II.12: Diagrama del proceso industrial de producción de monoglicéridos a partir de triglicéridos por catálisis homogénea.

La reacción se lleva a cabo en fase líquida generalmente en un reactor tanque agitado en forma discontinua, por catálisis homogénea utilizando catalizadores básicos tales como NaOH, KOH, alcóxidos básicos, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub>. Este último se utiliza ampliamente debido a su gran efectividad, fácil manejo y muy bajo costo, además de provocar un bajo

desarrollo de color en el producto final. Las concentraciones de catalizador utilizadas a nivel industrial son entre 0.5-1.0% en peso de la carga total de los reactivos [26,40].

La temperatura de trabajo es entre 473 y 533 K, preferentemente cercano a la temperatura máxima donde existe una buena velocidad de reacción sin pérdida de calidad, lográndose una buena solubilidad del glicerol en el equilibrio. Se utiliza comúnmente un exceso de glicerol de entre el 120-140%, dependiendo de la solubilidad del glicerol en los triglicéridos [26,40].

Debido a la alta basicidad de los productos de la reacción de glicerólisis, los mismos son neutralizados con ácido fosfórico según la siguiente ecuación:



Este proceso de neutralización del catalizador se realiza en caliente antes de eliminar el glicerol remanente, debido a que se produciría la reversión de la reacción, lo que además contribuye a la aparición de problemas relacionados con el color, el sabor y la estabilidad del producto [26].

Luego se produce la decantación de las fases, lo que permite la separación de la fase FAME y la fase Gly.

La conversión de equilibrio de los triglicéridos es de aproximadamente 90%. Al final del proceso de reacción, la fase FAME contiene aproximadamente 50 % de monoglicéridos, 35 % de diglicéridos, 10 % de triglicéridos y 5 % de glicerol. Trazas de ácidos grasos libres pueden existir en la fase FAME.

Este producto, aunque de menor grado de aplicación industrial, puede ser vendido directamente. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones, es necesario extraer el glicerol que contiene la fase FAME, de manera de obtener un producto con menos de 1 % de glicerol llamado “Bajo Mono”. El glicerol es separado de la fase FAME en una columna tipo flash o en un evaporador de película.

En determinados casos específicos de aplicación, los MG deben tener una concentración por encima del 90%, con contenidos mínimos de diglicéridos, triglicéridos y ácidos grasos libres. Para producir dicho producto llamado “Alto Mono”, se necesita realizar una destilación molecular de camino corto de la fracción Bajo Mono, la que se realiza a aproximadamente a 473 K y a presiones menores a  $10^{-5}$  atm [45]. La Figura II.13 muestra fotos de columnas de destilación molecular de la fracción Bajo Mono [46], las cuales son altamente costosas [47].



**Figura II.13:** Vista de columnas de destilación molecular de la fracción “Bajo Mono” para obtener la fracción “Alto Mono”, UIC GmbH company, Alemania.

La cantidad de la fracción Alto Mono que se recupera de la fracción Bajo Mono puede variar entre 40-55 % del contenido total, dependiendo en gran medida de la composición de la fracción Bajo Mono de partida. Luego de este proceso, el destilado está formado por monoglicéridos, y el residuo por diglicéridos y triglicéridos.

El residuo del proceso se recicla para la etapa de reacción (glicerólisis), para ser convertido a monoglicéridos. Después de 6 ciclos de operación, se convierte aproximadamente el 98 % del residuo en monoglicéridos. Sin embargo, cuando mayor sea el tiempo de permanencia del material en el proceso productivo, mayor es la degradación térmica que puede sufrir el producto. Generalmente el número de ciclos operativos está determinado por las especificaciones de calidad del producto final y depende en gran medida de la calidad de las materias primas, pero aún más del equipamiento, las condiciones de funcionamiento y el almacenamiento [47].

Finalmente el producto debe ser decolorado, debido que durante el proceso productivo el mismo fue oxidándose parcialmente. La decoloración generalmente consiste en hacer pasar la fracción Alto Mono por una columna compuesta de arcillas o carbón activado que retiene los compuestos coloreados, requiriéndose en muchos casos el empleo de solventes orgánicos para solubilizar previamente los monoglicéridos y facilitar el proceso de purificación [48].

Todos estos procesos implican un alto costo, bajos rendimientos de producción y la generación de grandes cantidades de efluentes contaminantes para el medio ambiente.

### **II.1.3. Obtención de monoglicéridos por catálisis heterogénea**

El empleo de catalizadores sólidos eliminaría las desventajas que presenta el uso de catalizadores líquidos, permitiendo conseguir un proceso industrial más limpio, ya que los catalizadores sólidos pueden separarse fácilmente del medio de reacción por filtración y ser reutilizados. La bibliografía disponible sobre la síntesis de monoglicéridos por catálisis heterogénea es limitada, pero se han encontrado contribuciones en las que se emplea tanto catálisis heterogénea ácida como básica.

Los trabajos iniciales refieren a la obtención de MG por esterificación del glicerol con ácidos grasos (AG) utilizando catalizadores ácidos. Aracil et al [49] describieron un proceso de síntesis de monoglicéridos de ácidos grasos por esterificación con polialcoholes, preferentemente glicerol, en presencia de zeolitas tales como faujasita, mordenita, BEA. Cuando

la reacción es llevada a cabo a bajas presiones (0.07 atm), a 453 K, con relación molar de reactivos 1/1 y 0.3 % de catalizador (respecto de la masa total de los reactivos), luego de 4 horas de reacción, el rendimiento a monoglicérido informado es del orden del 70 %. Si bien son altos los rendimientos alcanzados, las bajas presiones requeridas para extraer el agua generada durante el proceso, hacen difícil su aplicación. Por otro lado, M. Machado [50] estudió el uso de zeolitas ácidas para la obtención de monoglicéridos por esterificación del ácido láurico con glicerol a presión atmosférica. Llevando a cabo la reacción a 373 K, relación molar de reactivos 1/1 y 5 % de zeolita Beta respecto del total de la masa de los reactivos, obtiene rendimientos a MG del orden del 20 % con una selectividad al mismo del 60 %. Estos rendimientos son bajos comparados a los alcanzados por catálisis homogénea.

W. Jacobs et al [51,52] evaluaron la producción de monoglicéridos a partir de ácido láurico (C12:0) y glicerol, utilizando catalizadores mesoporosos modificados con ácido sulfónico. Mostraron que estos catalizadores mesoporosos ácidos son más selectivos en la reacción de esterificación, que las zeolitas ácidas. A presión atmosférica, 385 K, con una relación molar de reactivos 1/1 y 5 % de catalizador, obtienen rendimientos a monoglicéridos del 53 %. Observaron que el aumento de la temperatura de reacción favorece la conversión del ácido graso, pero no la selectividad a MG, presentándose además degradación de los productos.

También se han empleado otras sílices funcionalizadas tales como Al-MCM-41, SO<sub>3</sub>H-MCM-41, [Me/SH]-MCM-41 y MCM-41 enlazadas a grupos metilos y mercaptopropilos [MPMDS-MCM-41] para la síntesis de monoglicéridos [53]. Utilizando MPMDS-MCM-41 como catalizador y en iguales condiciones de reacción que las empleadas por W. Jacobs, a 10 hs de reacción, alcanzaron rendimientos a MG cercanas al 65%. Estos rendimientos son mayores que los obtenidos por Jacobs, pero estas sílices funcionalizadas presentan el inconveniente que son difíciles de sintetizar, convirtiendo al proceso de baja aplicación industrial.

Se ha reportado también en la bibliografía el uso de catalizadores sólidos básicos para la síntesis de monoglicéridos, ya sea partir de triglicéridos o de ésteres metílicos de ácidos grasos

(FAME). Corma et al [54] investigaron la obtención monoglicéridos por glicerólisis de triglicéridos, usando como fuente de triglicéridos: trioleína y aceite de colza, en presencia de catalizados básicos tales como Cs-MCM-41, Cs-Sepiolita, MgO e hidrotalcitas (HT) con diferente proporciones de Al/Al+Mg. Evaluando la reacción a 513 K, con una relación molar glicerol/triglicéridos de 12 y 4 % de catalizador respecto de la masa total de los reactivos, obtuvieron conversiones de TG superiores al 90 %, con rendimientos a MG cercanos al 65%, al utilizar como catalizadores MgO e HTs. Los MG obtenidos no presentaron una composición definida de ácidos grasos, debido a la heterogeneidad en la composición de los TG del aceite.

Por otro lado, Bancquart et al [55] estudiaron la reacción de transesterificación del glicerol usando estearato de metilo, un FAME saturado (C18:0), para obtener monoestearato de glicerilo. Estos autores encontraron que trabajando a 493 K, una relación molar de Gly/FAME de 1 y con catalizadores básicos como MgO, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO en una concentración de 2.7 % respecto de la masa total de los reactivos, obteniéndose luego de 6 h de reacción rendimientos a MG del 35 %. Además analizaron el efecto de las propiedades básicas del MgO sobre la reacción por impregnación del catalizador con Li y Na a concentraciones de 0.7 % [56], encontrando que la actividad de la reacción se incrementa con la adición de Li, sin observarse cambios en la selectividad a MG. Los mismos autores [57] estudiaron también el uso de FAMEs saturados con distinto número de átomos de carbono, tales como laureato (C12:0), miristato (C14:0) y estearato (C18:0) de metilo sobre catalizadores mesoporosos tipo AlMCM-41 y SiMCM-41 impregnados con MgO, observando una disminución de la selectividad para los reactivos de cadena más larga debido a la disminución en la hidrofiliidad de los mismos. También observaron que cuanto más hidrofílica es la superficie del sólido menor es la selectividad, ya que el glicerol tiende a adsorberse fuertemente en los poros de la estructura mesoporosa mientras que el FAME, que es hidrofóbico, lo hace en la superficie externa. Realizando la reacción a 493 K, con una relación molar de reactivos Gly/FAME de 3 y 3 % de catalizador respecto de la masa total de los reactivos, obtuvieron luego de 10 h de reacción rendimientos a

MG del orden del 70 %, 50 % y 30 % con laureato, miristato y estearato de metilo, respectivamente. Además observaron que el tamaño del poro también es importante, ya que en sólidos de poros pequeños las reacciones consecutivas que llevan a di y triglicéridos están desfavorecidas. Todos estos estudios son básicos, los cuales se limitaron solamente a estudiar un catalizador y a analizar cómo determinada propiedad del mismo o del reactivo influye en la obtención de MG.

Además, Corma et al [58] evaluaron el uso de catalizadores conteniendo sitios básicos Brønsted derivados de hidrotalcitas de Mg-Al para la glicerólisis de oleato de metilo (C18:1), encontrando que estos catalizadores eran más selectivos hacia MG que los óxidos metálicos conteniendo basicidad Lewis. Utilizando una relación molar de reactivos Gly/FAME de 6, 4 % de catalizador respecto de la masa total de reactivos y trabajando a 473 K, obtuvieron rendimientos a MG de aproximadamente 70 % en 8 h de reacción. Al comparar la actividad de hidrotalcitas de Li-Al con hidrotalcitas de Mg-Al, encontraron que las primeras son más activas que las segundas, probablemente porque según los autores, contienen sitios básicos de Lewis fuertes. Estos rendimientos son superiores a los obtenidos por catálisis homogénea, sin embargo las hidrotalcitas y las hidrotalcitas rehidratadas que postulan estos autores presentan desventajas, debido a que son difíciles de sintetizar y manipular, tienen baja estabilidad térmica y mecánica, resultando de poca aplicación práctica.

Como pudo evaluarse, son muy pocos los trabajos en los que se propone el reemplazo de los catalizadores líquidos por los sólidos, estando limitados estos estudios a establecer pautas básicas respecto de las características del catalizador y a la selección preliminar de catalizadores.

Además, del análisis bibliográfico se puede concluir que la ruta más atractiva de síntesis de monoglicéridos por catálisis heterogénea es la glicerólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos empleando catalizadores sólidos básicos. Estos catalizadores permitirían obtener MG de composición conocida a temperaturas de reacción menores, a partir de materias primas de fácil

disponibilidad y purificación.

## II.2. Conclusiones

De lo expuesto en este capítulo se puede concluir que existen dos rutas principales de obtención de monoglicéridos a partir de glicerol: la esterificación de ácidos grasos y la transesterificación de ésteres de ácidos grasos o de triglicéridos. La esterificación de ácidos grasos implica el uso de catalizadores ácidos, mientras que la transesterificación con FAMES o TG se realiza con catalizadores básicos. La catálisis enzimática es otro procedimiento propuesto, donde las enzimas actúan como catalizadores selectivos para la síntesis de monoglicéridos, pero con importantes inconvenientes operativos de implementación. La síntesis de monoglicéridos en atmósfera de CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas es un procedimiento no catalítico que permite obtener MG, pero al igual que los métodos enzimáticos, es difícil de implementar y de baja aplicación industrial.

La esterificación de ácidos grasos con glicerol catalizada por ácidos líquidos y sólidos produce además de MG, deshidratación del glicerol con generación de productos indeseables. Los procedimientos de obtención de MG por catálisis básica no presentan estos inconvenientes. Sin embargo, la transesterificación de triglicéridos además de requerir mayores temperaturas de reacción, no permite obtener MG de composición definida, como sí lo permite la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos. Además los FAMES son materias primas de fácil disponibilidad, obtención y purificación, que los hace ventajosos frente a los triglicéridos y a los ácidos grasos.

Por otra parte, la síntesis de MG mediante catálisis homogénea genera simultáneamente di y triglicéridos, siendo necesario una destilación posterior para obtener MG de mayor pureza. Además, el proceso es altamente contaminante, dado que produce grandes cantidades de efluentes. El uso de catalizadores sólidos eliminaría estas desventajas, ya que pueden separarse fácilmente del medio de reacción por filtración y ser reutilizados.

En base a lo discutido anteriormente, la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol utilizando catalizadores sólidos básicos, es la ruta tecnológicamente preferencial para obtener MG. Sin embargo, existe escasa información sobre el uso de bases sólidas en la obtención de monoglicéridos por glicerólisis de FAME. Por lo tanto, es necesario estudiar la reacción de manera de conocer su química y analizar como las condiciones operativas y las propiedades superficiales y texturales del catalizador sólido orientan la reacción hacia la obtención selectiva de monoglicéridos. Estos temas se estudian en la presente tesis.

### II.3. Referencias

- 
- [1] K. Markley, Fatty acids: their chemistry, properties, production and uses, Edition Intersciences, New York (1961).
- [2] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, J. Org. Chem. 62 (1997) 749.
- [3] F. Mattson, R. Volpenhein, J. Lipid Research 3(1962) 281.
- [4] M. A. Jackson, US Patent 5,747,305 (1998).
- [5] A. Zaks, A. Gross, US Patent 5,316,927 (1994).
- [6] L. Freitas, P. Da Ro's, J. Santos, H. de Castro, Process Biochemistry 44 (2009) 1068.
- [7] Y. Yang, S. Vali, Y. Ju, J. Chin. Inst. Chem. Engrs. 34 (2003) 617.
- [8] P. Reis, L. Holmberg, H. Watzke, M. Laser, R. Miller, Adv. Colloid Interf. Scien. 147 (2009) 237.
- [9] P. Moquin, F. Temelli, H. Sovová, M. Saldaña, J. Supercritical Fluid 37 (2006) 417.
- [10] P. Moquin, F. Temelli, J. Supercritical Fluid 44 (2008) 40.
- [11] F. Temelli, J. King, G. List, J. Am. Oil Chem.Soc. 73 (1996) 699.
- [12] R. Oliveira, M. Rodrigues, M. Bernardo-Gil, J. Am. Oil. Chem. Soc. 79 (2002) 225.
- [13] G. Devinat, J. Coustille, Rev. Fran. Corps. Gras. 30 (1993) 463.
- [14] D. Swern, Industrial Oil and Fats Products, Wiley, New York (1979).

- [15] Y. Pouilloux, S. Abro, C. Vanhove and J. Barrault, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 243.
- [16] N. Erguen, P. Panning, US Patent 7,256,301 (2007).
- [17] Y. Pouilloux, S. Métayer, J. Barrault, *Chemistry* 3 (2000) 589.
- [18] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1349.
- [19] M. Nimlos, S. Blanksby, X. Qian, M. Himmel, D. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 6145.
- [20] V. Goncalves, B. Pinto, J. Silva, C. Mota, *Catal. Today* 133-135 (2008) 673.
- [21] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 309 (2009) 71.
- [22] Base de datos de Pesticide Action Network North America (PANNA): [http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC35753](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35753).
- [23] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 5<sup>o</sup> edición (1985).
- [24] F. Ma, M. Hanna, *Biores. Tech.* 70 (1999) 1.
- [25] A. Archile, B. Benitez, L. Rangel, P. Izquerda, N. Leidenz, E. Marquez, *Rev. Cient. FCV-LUZ* 7 (1997) 169.
- [26] N. Sonntag, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1982) 795.
- [27] A. Macierzanka, H. Szelag, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7744.
- [28] C. Gooding, J. City, H. Wahltelch, US Patent 2,197,339 (1940).
- [29] A. Eduler, A. Richardson, US Patent 2,206,167 (1940).
- [30] A. Eduler, A. Richardson, US Patent 2,206,168 (1940).
- [31] S. Abro, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108 (1997) 539.
- [32] D. Negi, F. Sobtka, T. Kimmel, G. Wozny, R. Schomäcker, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (2007) 83.
- [33] C. Noller, *Chemistry of organic compounds*, 3<sup>o</sup> edición, Londres (1966).
- [34] R. Fessenden, J. Fessenden, *Química orgánica*, 2<sup>o</sup> edición, Argentina (1983).

- [35] J. Otera, *J. Chem. Rev.* 93 (1993) 1449.
- [36] B. Friedman, R. Butterfield, E. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1375.
- [37] B. Friedman, E. Pryde, T. Mounts, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1638.
- [38] R. Morrison, R. Boyd, 5ta. Ed., Addison-Wesley Iberoamericana (1990).
- [39] L. Wade, *Química Orgánica*, 5ta. Ed., Pearson Prentice Hall (2004).
- [40] L. Jeromin, G. Wozny, P. Li, US Patent 6,127,561 (2000).
- [41] The Merck Index, 13<sup>o</sup> edición, USA (2001).
- [42] R. Rowe, P. Sheskey, P. Weller, *Pharmaceutical Excipients 2001*, USA (2001).
- [43] L. Hartman, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 40 (1963) 142.
- [44] W. Nilsson, E. Gauglitz, J. Hudson, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68 (1991) 87.
- [45] J. Cvengros, M. Mikov, J. Lutisan, *Chem. Eng. and Proc.* 39 (200) 191.
- [46] UIC GmbH, Germany: <http://www.uic-gmbh.de>
- [47] W. Fischer, Production of high concentrated monoglyceride, Symposium in Magdeburg - Germany (1998).
- [48] T. Lee, W. Siu-Ling, Patent WO/2004/052115 (2004).
- [49] J. Aracil, A. Corma, M. Rodriguez, N Sánchez, WO 94/13617 (1994).
- [50] M. Machado, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, D. Cardoso, A. Guereño, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 321.
- [51] W. Van Rhijn, D. De Vos, F. Sels, W. Bossaert, W. Jacobs, *Chem. Commun.* (1998) 317.
- [52] W. Bossaert, D. De Vos, W. Van Rhijn, J. Bullen. P. Grobet, W. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156.
- [53] J. Pérez-Pariente, I. Díaz, F. Mohino, E. Sastre, *Appl. Catal. A: Gen.* 254 (2003) 173.
- [54] A. Corma, S. Iborra, s. Miguel, J. Primo, *J. Catal.* 173 (1998) 315.
- [55] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 1.
- [56] J. Barrault, Y. Pouilloux, J. Clacens, C. Vanhove, S. Banquart, *Catal. Today* 75 (2002) 177.

---

[57] J. Barrault, S. Bancquart, Y. Pouilloux, Comptes. Rendus Chimie, 7 (2004) 593.

[58]. A. Corma, S. Hamid, S. Iborra, A. Velty, J. Catal 234 (2005) 340.

## Capítulo III

---

# Experimental



**CAPÍTULO III: Experimental**

III.1. Reactivos y drogas utilizadas .....	5
III.1.1. Gases .....	5
III.1.2. Solventes .....	5
III.1.3. Reactivos .....	6
III.1.4. Soportes y catalizadores comerciales .....	6
III.1.5. Estándares cromatográficos .....	7
III.2. Preparación de los catalizadores .....	7
III.2.1. Preparación de MgO de alta superficie específica .....	8
III.2.1.1. Descripción experimental de la preparación .....	8
III.2.2. Impregnación a humedad incipiente .....	9
III.2.2.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente.....	12
III.2.3. Precipitación.....	13
III.2.3.1. Descripción experimental del método de precipitación .....	15
III.2.3.1.1. Preparación de CeO <sub>2</sub> y Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
III.2.3.1.2. Preparación de ZrO <sub>2</sub> .....	15
III.2.4. Coprecipitación .....	16
III.2.4.1. Descripción experimental del método de coprecipitación .....	18
III.2.4.1.1. Descripción del equipo de coprecipitación .....	18
III.2.4.1.2. Descripción experimental del método de obtención de los precursores de los óxidos mixtos Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> y Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub> por coprecipitación.....	20
III.2.5. Preparación de metóxido de sodio en metanol.....	22
III.2.5.1. Descripción experimental de la preparación .....	22
III.2.6. Tratamiento térmico de los catalizadores sólidos .....	22
III.2.6.1. Descripción del equipo de tratamiento térmico de precursores .....	23
III.2.6.2. Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y catalizadores .....	25

III.3. Caracterización de los catalizadores .....	27
III.3.1. Composición química.....	28
III.3.1.1. Descripción experimental del método de análisis de las muestras .....	28
III.3.2. Determinación de propiedades texturales: superficie específica y distribución de tamaño de poros por adsorción física de N <sub>2</sub> .....	29
III.3.2.1. Fundamentos del método BET.....	29
III.3.2.3. Descripción experimental del método.....	31
III.3.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD).....	32
III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X.....	32
III.3.3.2. Condiciones experimentales del método de XRD .....	34
III.3.3.2.1. Identificación de especies cristalinas: Método de Fink.....	34
III.3.3.2.2. Cálculo del tamaño aparente del cristal .....	36
III.3.3.2.3. Cálculo del parámetro de red .....	37
III.3.4. Determinación de la naturaleza química de los sitios básicos superficiales por Espectroscopía Infrarroja de CO <sub>2</sub> adsorbido.....	38
III.3.4.1. Fundamentos de la basicidad superficial y de la Espectroscopía IR de CO <sub>2</sub> .....	38
III.3.4.2. Descripción del equipo de IR de CO <sub>2</sub> .....	40
III.3.4.3. Descripción experimental de la técnica de IR de CO <sub>2</sub> .....	42
III.3.5. Ensayos de Desorción a Temperatura Programada.....	44
III.3.5.1. Desorción de CO <sub>2</sub> a Temperatura Programada: Medición de basicidad superficial.....	44
III.3.5.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO <sub>2</sub> .....	45
III.3.5.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO <sub>2</sub> .....	45
III.3.5.1.3. Determinación experimental del factor de calibración .....	48
III.3.5.1.4. Determinación de la densidad de sitios básicos .....	48
III.3.5.1.5. Evaluación de la distribución de fuerza de los sitios básicos superficiales .....	49
III.3.5.2. Desorción de NH <sub>3</sub> a Temperatura Programada: Medición de acidez superficial.....	51

III.3.5.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH <sub>3</sub> .....	51
III.3.5.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH <sub>3</sub> .....	53
III.3.5.2.3. Determinación experimental del factor de calibración .....	54
III.3.5.2.4. Determinación de la densidad de sitios ácidos.....	56
III.3.5.2.5. Evaluación del tipo y fuerza de los sitios ácidos superficiales .....	57
III.4. Ensayos de Actividad Catalítica.....	58
III.4.1. Descripción del equipamiento utilizado en los ensayos de actividad catalítica.....	58
III.4.2. Procedimiento experimental utilizado en la realización de los ensayos catalíticos .....	61
III.4.2.1. Activación de catalizadores.....	61
III.4.2.2. Procedimiento de operación del equipo .....	61
III.4.2.3. Análisis cromatográfico de las muestras.....	63
III.4.2.4. Cálculo de conversión, rendimiento y selectividad.....	64
III.5. Referencias .....	67

### **Índice de Tablas**

Tabla III. 1: Tratamiento térmico realizados a los precursores de los catalizadores. ....	26
Tabla III. 2: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPD de NH <sub>3</sub> .....	51
Tabla III. 3: Factores respuesta relativos de los compuestos.....	65

### **Índice de Figuras**

Figura III.1: Equipo utilizado para la preparación de los precursores de los catalizadores por el método de de coprecipitación.....	19
Figura III.2: Equipo de tratamiento térmico utilizado para realizar las descomposiciones térmicas de precursores, calcinaciones y activaciones de los catalizadores. ....	24
Figura III.3: Fenómeno de difracción. ....	33
Figura III.4: Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción. ....	37

Figura III.5: Especies superficiales de adsorción de CO <sub>2</sub> sobre un sólido básico del tipo MgO..	40
Figura III.6: Celda de IR utilizada en experiencias de IR de CO <sub>2</sub> .	41
Figura III.7: Equipo utilizado en la realización de las experiencias de TPD de CO <sub>2</sub> .	46
Figura III.8: Equipo utilizado en la realización de las experiencias de TPD de NH <sub>3</sub> .	52
Figura III.9: Curva de calibrado del TPD de NH <sub>3</sub> .	54
Figura III.10: Reactor utilizado los ensayos de actividad catalítica.	59
Figura III.11: Equipo utilizado para realizar los ensayos de actividad catalítica.	60
Figura III.12: Fotos del equipo utilizado en los ensayos de actividad catalítica. A) Equipo de reacción con sistema de calefacción, B) Equipo de reacción, C) y D) Reactor de actividad catalítica.	62

**CAPÍTULO III: Experimental**

En este capítulo se mencionan y detallan los materiales utilizados para la realización de las experiencias, indicándose las características de los mismos y la forma en que fueron utilizados. Se especifican las drogas, instrumentos, equipos y dispositivos que se emplearon para obtener los resultados experimentales que se presentan en los demás capítulos.

**III.1. Reactivos y drogas utilizadas**

Los reactivos y drogas que se emplearon en las experiencias fueron las siguientes:

**III.1.1. Gases**

- Nitrógeno ( $N_2$ ), pureza 4,8, marca AGA.
- Aire, calidad industrial, marca AGA.
- Hidrógeno ( $H_2$ ), pureza 4,5, marca AGA.
- Argón (Ar), pureza 4,8, marca AGA.
- Helio (He), pureza 5,0, marca AGA.
- Mezcla  $CO_2/N_2$ , concentración de  $CO_2$  ( $3,0 \pm 0,1$ ) % Volumen, marca INDURA.
- Mezcla  $NH_3/He$ , concentración de  $NH_3$  ( $1,01 \pm 0,1$ ) % Volumen, marca AGA.

**III.1.2. Solventes**

- n- Hexano pro-análisis (cumple normas ACS), marca Dorwil.
- Tolueno pro-análisis (cumple normas ACS), marca Anedra.
- Piridina pro-análisis (cumple normas ACS), marca Anedra.
- Metanol pro-análisis (cumple normal ACS), marca Anedra.
- Agua desionizada y destilada producida en la Facultad de Ingeniería Química.

### III.1.3. Reactivos

- N,O-Bis(Trimetilsilil)acetamida (BSA), > 95,0 %, marca Sigma.
- Clorotrimetilsilano (TMCS), > 98,0 %, marca Fluka.
- Hexametildisiloxano (HMDS), > 98,0 %, marca Fluka.
- Hidróxido de sodio, pro-análisis, 99,0 %, marca Anedra.
- Hidróxido de amonio, pro-análisis, 28,0 %, marca Cicarelli.
- Hidróxido de litio, pro-análisis, 99,0 %, marca Merck.
- Óxido de magnesio, comercial, (0,2% Na, 0,005% Fe, Sg = 27,0 m<sup>2</sup>/g), marca Carlo Erba.
- Carbonato de zinc, proanálisis, marca Anedra.
- Cloruro de zirconilo octahidratado, 99,0 %, marca Fluka.
- Nitrato de cerio hexahidratado, pro-análisis, marca Aldrich.
- Nitrato de ytrio hexahidratado, pro-análisis, marca Aldrich.
- Oleato de Metilo, grado técnico, 75,0 %, marca Fluka (FAME).
- Glicerol, > 99,0 %, marca Aldrich (Gly).
- Mezcla comercial monooleato de glicerilo (MG) y dioleato de glicerilo (DG), 71,5 % MG y 25,3% DG, marca Fluka.

### III.1.4. Soportes y catalizadores comerciales

- Pentóxido de niobio hidratado HY340, comercial, 99,0 %, marca Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).
- $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK 300, comercial, 99% (Sg = 230,0 m<sup>2</sup>/g), marca Cyanamid Ketjen.
- Óxido de titanio Titandioxid P25, comercial, 99,0 %, (Sg = 54,0 m<sup>2</sup>/g), marca Degussa Hüls AG.

### III.1.5. Estándares cromatográficos

- Colesterol, 95,0 %, marca Aldrich.
- n-hexadecano, > 99,0 %, marca Sigma.
- Glicerol (ver sección “Reactivos”) (Gly).
- Oleato de Metilo, 99,0 %, marca Aldrich (FAME).
- Mezcla comercial monooleato de glicerilo (MG) y dioleato de glicerilo (DG) (ver sección “Reactivos”).
- Trioleato de glicerilo (TG), 65,0 %, marca Sigma.

### III.2. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores sólidos empleados en esta tesis fueron preparados por los métodos de hidratación, impregnación a humedad incipiente, precipitación, coprecipitación y descomposición térmica.

El MgO de alta superficie fue obtenido por hidratación de MgO y posterior descomposición térmica de su precursor. Los catalizadores de MgO con diferentes contenidos de Litio fueron preparados por impregnación a humedad incipiente.

Los catalizadores preparados por precipitación fueron: CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>, mientras que los óxidos mixtos de Mg-Al (de relación molar Mg/Al = 9) y Mg-Ce (de relación molar Mg/Ce = 5) se obtuvieron por coprecipitación. En todos los casos los precursores preparados fueron descompuestos térmicamente para dar origen a los correspondientes óxidos.

Para las experiencias por catálisis homogénea se preparó una solución de metóxido de sodio en metanol.

A continuación se describen los principales fundamentos de los métodos empleados, como así también el equipamiento empleado para la síntesis de los catalizadores antes mencionados.

### III.2.1. Preparación de MgO de alta superficie específica

MgO de alta área superficial fue preparado por hidratación de MgO comercial con agua destilada [1]. Por medio de este procedimiento se obtiene  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que luego es descompuesto por calcinación para obtener el óxido correspondiente. El MgO resultante presenta una superficie tal que puede llegar a quintuplicar la del material de inicio, con propiedades texturales adecuadas para favorecer su desempeño catalítico.

#### III.2.1.1. Descripción experimental de la preparación

El procedimiento experimental de preparación se describe a continuación:

1. Se pesaron 25,0 g de MgO comercial en un vaso de precipitados. Se agregó lentamente 250 ml de agua destilada bajo agitación magnética a temperatura ambiente.
2. Se elevó la temperatura de la mezcla a 353 K mediante el empleo de un sistema calefactor y se mantuvo a dicha temperatura con agitación durante 4 h hasta evaporación cuantitativa del agua.
3. El exceso de agua se eliminó por secado de la muestra en estufa a 353 K durante 12 h. Al final de esta etapa la muestra se presenta en la forma de hidróxido de magnesio.
4. El óxido de magnesio finalmente fue obtenido por descomposición térmica del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en flujo de nitrógeno a 773 K en equipo de tratamiento térmico que se describe en el ítem III.2.6. de este capítulo.

Por medio de este procedimiento se realizaron tres lotes, los cuales se mezclaron, previa caracterización de los mismos.

### III.2.2. Impregnación a humedad incipiente

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte [2]. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede ser demorado por la presencia de aire en los mismos. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte.

Este procedimiento permite modificar la superficie de un catalizador con diferentes promotores de manera de variar sus propiedades catalíticas finales. El volumen de la solución a ser empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida del agente promotor.

El catalizador impregnado fue MgO. Cuando el agente promotor es un catión metálico M se obtienen catalizadores tipo M/MgO. Dependiendo de las características del catión metálico, su incorporación le conferirá al MgO diferentes propiedades superficiales, modificándose en este caso las propiedades ácido-básicas. Por lo tanto, la impregnación de este óxido básico con iones metálicos de  $\text{Li}^+$ , incrementa la cantidad de sitios básicos sobre la superficie del catalizador.

Los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.

- Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite ó sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- Condiciones de impregnación: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que los mismos pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).
- Presencia de especies venenosas para el catalizador: otro factor a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante es evitar el empleo de aquellos compuestos que contengan venenos potenciales para el catalizador (especies ácidas en el caso del MgO) y que los aniones que acompañan al catión a depositar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) sean fácilmente eliminables por lavado ó calcinación.

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación a humedad incipiente es que, al emplearse pequeñas cantidades de soporte se necesitaría un volumen de solución impregnante muy pequeño que podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, en consecuencia se obtendría una distribución heterogénea del precursor y el método resultaría casi impracticable.

Para evitar este inconveniente, se recurre a un método que permite determinar el volumen necesario de solución impregnante a emplear, de manera tal que dicho volumen logre mojar completamente el soporte a impregnar.

Este método presenta una serie de etapas a cumplir que se detallan a continuación:

1. Pesar una cierta masa de soporte ( $W_0$ ; en g).
2. Agregar gota a gota solvente (usualmente agua) sobre el soporte, mientras se agita, hasta que el sólido adquiere una consistencia de pasta, lo cual indicaría que los poros del soporte han sido llenados con el solvente. Se obtiene así el volumen de solución necesario para mojar completamente el soporte ( $V_0$ ; en ml), a partir del cual se calcula la relación  $V_0/W_0$ , denominada volumen de mojado del soporte ( $V_M$ ; en ml/g).
3. Pesar la masa de soporte que se quiere impregnar ( $W$ ; en g) y determinar el volumen de solución impregnante necesario a emplear ( $V$ ; en ml) mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{W \cdot V_0}{W_0} = W \cdot V_M \quad (\text{Ec. III.1})$$

En base a la carga de precursor requerida sobre el soporte ( $C_p$ ) se determina la masa de precursor ( $W_p$ ; en g) mediante la ecuación III.2:

$$W_p = \frac{W \cdot C_p}{100} \quad (\text{Ec. III.2})$$

donde:

$C_p$ : g de precursor/100 g de soporte.

4. Preparar la solución del precursor de concentración  $C$  (g/ml) dada por la ecuación III.3:

$$C = \frac{W_p}{V} \quad (\text{Ec. III.3})$$

5. Agregar gota a gota el volumen  $V$  (ml) de solución impregnante sobre la masa  $W$  (g) del soporte.

**III.2.2.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente.**

Con el objetivo de obtener MgO promovido con Li a concentraciones de 0,13 %, 0,30 % y 0,5 % Peso, se realizaron impregnaciones con soluciones de LiOH [3] según el procedimiento que se describe a continuación:

1. Se colocó la masa de MgO a impregnar exactamente pesado en un vaso de precipitados.
2. Se agregó desde una bureta gota a gota el volumen necesario de la solución impregnante, homogeneizando el sólido húmedo con una espátula.
3. Finalmente el MgO impregnado (precursor) se secó en estufa a 353 K durante 12 horas para su posterior calcinación.

A continuación se muestran los cálculos realizados para calcular el volumen de la solución impregnante que se empleó en la preparación de cada catalizador por el método de impregnación a humedad incipiente.

**Catalizador 0,13 % Peso Li/MgO**

- $C_p = 0,13 \%$
- $W = 3 \text{ g}$
- $V_M = 1,5 \text{ ml/g}$
- $V = 4,5 \text{ ml}$
- $W_p = 3,9 \text{ mg}$
- $C = 0,87 \text{ mg/ml}$

**Catalizador 0,30 % Peso Li/MgO**

- $C_p = 0,30 \%$

- $W = 3 \text{ g}$
- $V_M = 1,5 \text{ ml/g}$
- $V = 4,5 \text{ ml}$
- $W_p = 9,0 \text{ mg}$
- $C = 2,00 \text{ mg/ml}$

#### **Catalizador 0,50 % Peso Li/MgO**

- $C_p = 0,50 \%$
- $W = 3 \text{ g}$
- $V_M = 1,5 \text{ ml/g}$
- $V = 4,5 \text{ ml}$
- $W_p = 15,0 \text{ mg}$
- $C = 3,33 \text{ mg/ml}$

### **III.2.3. Precipitación**

Se entiende por precipitación a la operación por la cual es posible obtener un sólido a partir de una solución acuosa. La correcta elección de los compuestos de partida es de suma importancia debido a que los mismos conferirán las propiedades finales al catalizador [2].

Para el caso de los catalizadores que se prepararon por este método, sus precursores son precipitados cristalinos, los cuales están constituidos por partículas organizadas sin demasiada porosidad con dimensiones del orden de 200-500 Å, lo que da origen a que los mismos presenten bajas superficies específicas.

El proceso para obtener estos precipitados comprende dos etapas: nucleación y crecimiento cristalino. La nucleación consiste en la aparición del germen sólido de los cristales en el licor madre, el que puede ser homogéneo o heterogéneo. En la nucleación homogénea los gérmenes

son formados a partir de una solución pura y por interacción entre iones o moléculas que inician una cristalización irreversible, formando aglomerados bajo condiciones de supersaturación. En la nucleación heterogénea, que es el proceso más común, los gérmenes se forman por contacto con algún compuesto sólido que disminuye la barrera energética del proceso, de tal manera de propiciar la formación del precipitado.

El crecimiento del núcleo es un proceso físico-químico heterogéneo que ocurre en la interfase sólido-solución a una velocidad que depende del nivel de supersaturación. Las dimensiones de los cristales obtenidos dependen de la relación de velocidades de nucleación a crecimiento del cristal: a mayor relación, más pequeños son los cristales. Si los cristales permanecen en contacto con la solución madre durante un tiempo apropiado, el sistema tiende a evolucionar hacia su estado termodinámico más estable: los cristales pequeños desaparecen a favor de los cristales grandes, obteniéndose una red más regular (maduración).

Cuando el precipitado se ha formado, se procede a las etapas de decantación, filtración y lavado. El lavado del precipitado tiene como propósito:

- Reemplazar el licor madre en los poros y espacios interpartícula con agua pura, de modo de eliminar solutos iónicos o moleculares indeseables.
- Desorber por dilución ciertos iones o moléculas que se encuentran adsorbidos sobre la superficie del sólido o mezclados con él.
- Intercambiar ciertos iones indeseables por otros iones que son fácilmente descompuestos por calcinación.

Finalmente, se procede al secado del precipitado para eliminar el agua de los poros del sólido, obteniéndose los precursores de los catalizadores.

Los precursores de los catalizadores  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  fueron preparados por esta técnica, por medio de los procedimientos que se describen a continuación.

### III.2.3.1. Descripción experimental del método de precipitación

#### III.2.3.1.1. Preparación de $\text{CeO}_2$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$

Los precursores de estos óxidos se prepararon por precipitación de una solución acuosa de la sal de nitrato del catión metálico correspondiente, con una solución precipitante ( $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) en un dispositivo similar al equipo de coprecipitación (el cual se describirá en la sección III.2.4) a una temperatura de 338 K, bajo agitación vigorosa y a pH constante igual a 10,0 [4]. Para tal propósito se emplearon 200 ml de solución acuosa de la sal del metal de concentración 0,6 M y 200 ml de solución precipitante ( $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) 1,9 M  $\text{KOH}$  y 0,3 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Los precipitados obtenidos se dejaron envejecer por 2 h a 333 K en sus aguas madres. Posteriormente se filtraron en vacío y se lavaron con 900 ml de agua destilada y deionizada a 373 K para remover las aguas madres de los poros del precipitado y eliminar la presencia de iones  $\text{K}^+$ , provenientes del reactivo precipitante, hasta lograr que los mismos no sean detectados en el filtrado.

Finalmente, los precipitados se secaron en estufa a 373 K durante 12 h para su posterior calcinación en aire.

#### III.2.3.1.2. Preparación de $\text{ZrO}_2$

El precursor de este catalizador,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  fue preparado por precipitación de una solución acuosa de oxiclورو de zirconilo con solución acuosa de hidróxido de amonio como reactivo precipitante [5, 6], en un dispositivo similar al equipo de coprecipitación (descrito en la sección III.2.4). Para dicho propósito se utilizaron 500 ml de una solución 0,15 M de  $\text{ZrOCl}_2$  sobre la que se agregó gota a gota y bajo agitación contante, la solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 2,5 % (395 ml) hasta pH constante igual a 10. El precipitado obtenido se dejó envejecer durante 24 h a temperatura ambiente en sus aguas madres. Posteriormente se filtró en vacío y se lavó con 2000 ml de agua destilada y deionizada para remover las aguas madres de los poros del precipitado y

eliminar la presencia de iones  $\text{Cl}^-$ , provenientes del reactivo precipitante, hasta lograr que los mismos no sean detectados en el filtrado.

Finalmente, el precipitado se secó en estufa a 373 K durante 12 h para su posterior calcinación en aire.

#### III.2.4. Coprecipitación

El método de coprecipitación es uno de los métodos más frecuentemente empleados en la preparación de catalizadores básicos del tipo de los óxidos mixtos. Este método consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos en solución acuosa. La solución contiene a las sales (nitratos) de los respectivos cationes metálicos y se precipita con una solución acuosa del reactivo precipitante ( $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$ ) a un determinado pH, a los fines de lograr un precipitado conteniendo a todos los cationes en la misma estructura [7]. Se obtiene por este procedimiento un hidroxicarbonato de los metales involucrados, que en algunos casos posee estructura tipo hidrotalcita con fórmula general  $[\text{M(II)}_{1-x} \text{M(III)}_x (\text{OH})_2]^{x+} (\text{CO}_3)_{x/2}^{2-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , donde M(II) es un ion metálico divalente y M(III) es un ion metálico trivalente.

Los precursores coprecipitados pueden resultar muy diferentes unos de otros con respecto a sus características morfológicas, texturales y estructurales, dando origen a precipitados cristalinos o policristalinos y precipitados amorfos. Los precipitados cristalinos ó policristalinos tienen, por lo general, una estequiometría rígida y definida, hallándose los cationes metálicos distribuidos homogéneamente en la estructura del precipitado, lográndose de esta manera aumentar la probabilidad de obtener un catalizador en el que los cationes metálicos estén en íntimo contacto, lo cual resulta ser importante para algunas reacciones catalíticas. Los precipitados amorfos tienen usualmente una composición flexible y por lo general resultan ser inestables o metaestables en las condiciones de preparación.

Las variables más importantes que afectan a la homogeneidad y cristalinidad del precipitado son: pH, temperatura, agitación, orden de agregado de reactivos y sobresaturación relativa. Es

importante en este método de preparación tener una agitación vigorosa para alcanzar una buena homogeneización del medio, de lo contrario se pueden obtener partículas de sólido de diferente composición.

La sobresaturación relativa ( $S_r$ ) es definida como:

$$S_r = \frac{(C - S)}{S} \quad (\text{Ec. III.4})$$

donde:

C: concentración real.

S: solubilidad.

La misma es una variable importante a tener en cuenta, ya que determina las características cristalinas del precursor a obtener [8]. La sobresaturación interviene en las dos etapas cruciales de la formación del precipitado: en la nucleación, la cual es homogénea a altos valores de supersaturación; y en el crecimiento del tamaño de partícula, que se produce con aglomeración y/o coalescencia de partículas pequeñas. En efecto, una baja sobresaturación relativa implica la formación de partículas cristalinas grandes (precursores cristalinos), y altos valores de  $S_r$  implican la formación de partículas pequeñas y desordenadas (precursores amorfos).

La elección del pH óptimo de precipitación también juega un rol importante ya que cada catión metálico, posiblemente, requiere un valor diferente de pH para que la precipitación sea cuantitativa, razón por la cual se hace necesario adoptar un valor de pH óptimo que permita lograr un precipitado lo más homogéneo posible.

En la coprecipitación otra variable sumamente importante a considerar es el orden de agregado de los reactivos, ya que el mismo determina la homogeneidad o heterogeneidad del precipitado a obtener. Es decir, si se produce el agregado de la solución que contiene los nitratos de los cationes metálicos sobre la solución precipitante, puede producirse una

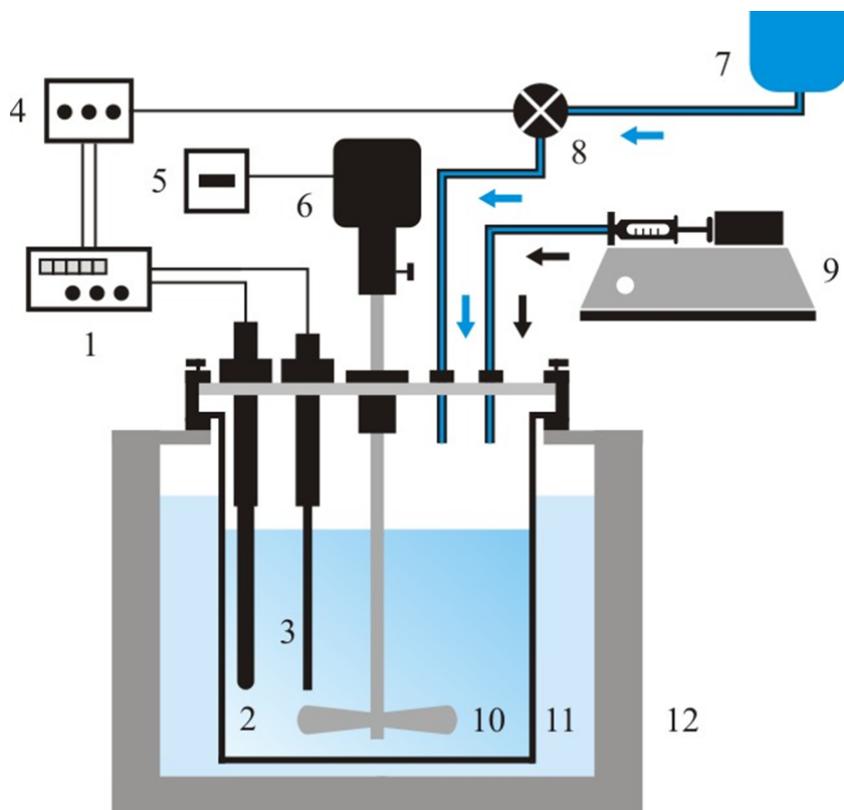
precipitación simultánea de los cationes metálicos, existiendo una mayor probabilidad de obtener un precipitado homogéneo. En cambio, el agregado de la solución precipitante sobre la solución que contiene los nitratos de los cationes metálicos puede producir una precipitación fraccionada de los cationes metálicos, existiendo una mayor probabilidad de obtener un precipitado heterogéneo [9]. En conclusión, la elección adecuada de cada una de estas variables operativas permitirá garantizar la homogeneidad y cristalinidad del precipitado obtenido. Es por eso que el método elegido aquí consiste en el agregado simultáneo de los reactivos, de manera de producir una precipitación simultánea de los cationes y obtener un precipitado de composición homogénea. Existe una gran experiencia en el grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis sobre la preparación de catalizadores por coprecipitación, obteniendo óxidos de cationes tales como Ce, Cu, Al, Mg en diferentes proporciones [10,11,12,13,14]. Por este procedimiento fueron preparados los precursores de los óxidos mixtos  $Mg_9AlO_x$  y  $Mg_5CeO_x$ .

#### **III.2.4.1. Descripción experimental del método de coprecipitación**

##### **III.2.4.1.1. Descripción del equipo de coprecipitación**

El equipo utilizado para la preparación de los precursores de los óxidos mixtos por el método de coprecipitación se muestra en la Figura III.1. El mismo consta de un reactor semicontinuo de vidrio, donde se lleva a cabo la coprecipitación, el cual se encuentra sumergido en un baño termostatzado que permite que el sistema esté a una temperatura constante. El reactor posee una tapa de acrílico con orificios que posibilita el ingreso de las soluciones reaccionantes. Este equipo cuenta además con: un sistema de agitación mecánica accionado por un motor con regulador de velocidad; un termo-peachímetro con sonda de temperatura y electrodo sensor de pH; un controlador de pH con relay incorporado, que permite fijar como consigna el valor del pH de operación; una válvula solenoide, la que se encuentra conectada al controlador de pH y a la ampolla de alimentación de reactivo. Una bomba dosificadora permite,

a través de una jeringa, impulsar hacia el reactor la solución precipitante ( $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) a un caudal establecido.



Partes del equipo:

1. Termo-peachímetro digital (Altronix, modelo TPX).
2. Electrodo de pH.
3. Sonda de temperatura.
4. Controlador de pH con relay incorporado.
5. Regulador de velocidad del motor.
6. Motor eléctrico.
7. Ampolla de alimentación de reactivo.
8. Válvula solenoide.
9. Bomba dosificadora de reactivo (Sage Instruments, modelo 341 A).
10. Agitador.
11. Reactor cilíndrico de vidrio con tapa de teflón.
12. Baño termostático ( Dalvo).

**Figura III.1:** Equipo utilizado para la preparación de los precursores de los catalizadores por el método de de coprecipitación.

La válvula solenoide regula la alimentación de la solución de las sales de los cationes metálicos al reactor, en función del valor del pH registrado. Inicialmente, se comienza a incorporar la solución precipitante ( $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) al interior del reactor, incrementándose el valor del pH como resultado del agregado de la solución básica, hasta que alcanza el valor de consigna que se fijó en el controlador de pH. Luego, el controlador de pH acciona la válvula solenoide, permitiendo el ingreso de la solución de las sales de los cationes metálicos desde la ampolla de alimentación, hasta lograr que el pH descienda. Cuando el pH alcanza un valor inferior al de consigna, el controlador de pH deshabilita a la válvula solenoide, interrumpiéndose el agregado de la solución de las sales de los cationes metálicos desde la ampolla de alimentación. Como la incorporación de la solución precipitante es continua, el pH nuevamente se incrementa y se vuelve a repetir el ciclo antes descripto.

#### III.2.4.1.2. Descripción experimental del método de obtención de los precursores de los óxidos mixtos $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$ y $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ por coprecipitación

Para la obtención del precursor del óxido  $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$ , hidroxicarbonato de Mg-Al con relación molar Mg/Al = 9, se pusieron en contacto en el reactor una solución acuosa ácida de ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) de concentración ( $\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ) constante e igual a 1,5 M ( $[\text{Mg}^{2+}] = 1,350 \text{ M}$  y  $[\text{Al}^{3+}] = 0,150 \text{ M}$ ) alojada en la ampolla de alimentación de reactivo, con una solución acuosa básica del reactivo precipitante ( $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) ( $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,075 \text{ M}$  y  $[\text{OH}^-] = 3,150 \text{ M}$ ) suministrada por la bomba dosificadora [12, 13]. En la preparación se cumplieron las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{Al}^{3+}} = 0,5 \quad (\text{Ec. III.5})$$

$$\frac{\text{OH}^-}{\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}} = \frac{3 + 2 R}{1 + R} = 2 + x \quad (\text{Ec. III.6})$$

donde:

$$x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$$

R = relación molar Mg/Al = 9

La concentración de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  alcanza para precipitar la mitad de los cationes  $\text{Al}^{3+}$ , mientras que los  $\text{OH}^-$  precipitan todos los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y la mitad restante de los cationes  $\text{Al}^{3+}$ .

Para la preparación del precursor del óxido  $\text{Mg}_5\text{CeOx}$ , se utilizó una solución acuosa ácida de  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$  de concentración  $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ce}^{3+})$  constante e igual a 0,60 M ( $[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 \text{ M}$  y  $[\text{Ce}^{3+}] = 0,1 \text{ M}$ ), y una solución acuosa básica de reactivo precipitante ( $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) ( $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,055 \text{ M}$  y  $[\text{OH}^-] = 1,40 \text{ M}$ ) [14].

En ambos casos, la coprecipitación fue llevada a cabo a pH constante e igual a 10, el cual fue permanentemente monitoreado con un peachimetro digital y su constancia se logró mediante el empleo de la válvula solenoide que permitió el ingreso ó corte de la solución acuosa de nitratos al reactor. Ambas soluciones acuosas fueron adicionadas simultáneamente mediante goteo continuo (16-20 gotas/min para la solución del reactivo precipitante y 20-25 gotas/min para la solución de nitratos) a 300 ml de agua destilada y deionizada que se mantuvo a una temperatura constante de 333-338 K.

Los precipitados obtenidos, se dejaron envejecer por 2 h a 333-338 K en sus aguas madres a los fines de lograr una estructura cristalina más ordenada mediante un proceso de redisolución de partículas pequeñas y crecimiento de partículas grandes (reprecipitación). Posteriormente, los mismos se filtraron al vacío y se lavaron con 900 ml de agua destilada y deionizada a 373 K para remover las aguas madres de los poros y eliminar la presencia de iones  $\text{K}^+$ , provenientes del reactivo precipitante, hasta lograr que los mismos no sean detectados en el filtrado.

Finalmente, los precipitados se secaron en estufa a 373 K durante 12 h para su posterior calcinación.

### III.2.5. Preparación de metóxido de sodio en metanol

Se preparó una solución de metóxido de sodio en metanol para ser utilizada en los ensayos catalíticos en fase homogénea [15]. La misma fue obtenida por reacción de NaOH con metanol.

#### III.2.5.1. Descripción experimental de la preparación

La solución fue preparada por reacción de 105 g de metanol con 30 g de hidróxido de sodio, en un balón con condensador, de manera de evitar escapes de vapores, bajo agitación continua y sobre baño de agua. Dicha solución se dejó estabilizar en recipiente de plástico durante una semana antes de su uso.

Para evaluar su concentración, 5 ml de dicha solución se transvasó a un erlenmeyer, y se valoró con una solución de HCl 1 M, utilizándose como indicador fenolftaleína (viraje del rosado al incoloro). La concentración de la solución fue de 24,9 % P/P de metóxido de sodio, con una densidad de 0,977 g/cm<sup>3</sup>.

### III.2.6. Tratamiento térmico de los catalizadores sólidos

El principal objetivo del tratamiento térmico es descomponer el precursor, previamente secado, en el catalizador final (óxido simple ó mixto) de manera tal que el mismo posea las características texturales y estructurales deseadas. Si bien no hay una definición universalmente aceptada para las diferentes etapas en los tratamientos térmicos [16], podría decirse que estos provocan la transformación del precursor en dos etapas consecutivas:

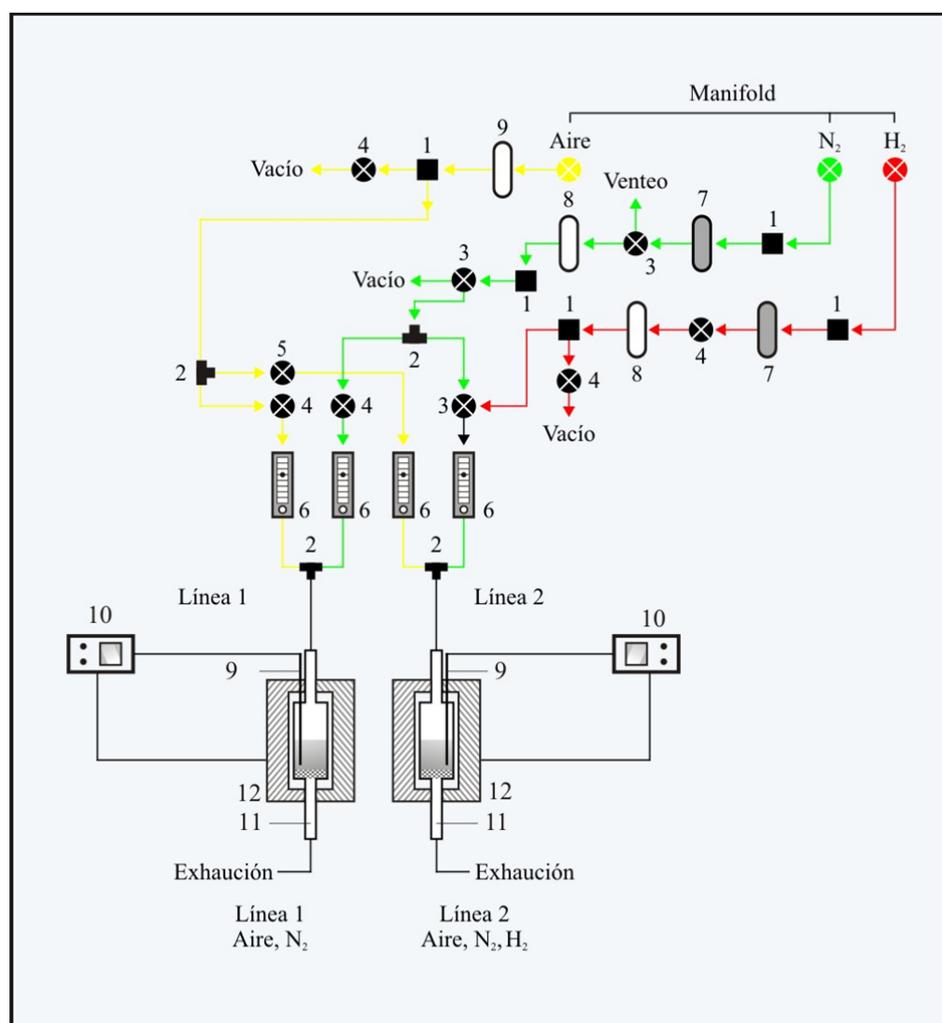
1. Descomposición térmica del precursor: esta etapa, la cual se realiza en atmósfera y temperatura controlada, resulta ser de suma importancia para la creación de la porosidad y textura del catalizador, debido principalmente a la pérdida de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ó moléculas complejas en forma de gases. La descomposición térmica provoca modificaciones estructurales considerables y es afectada por la naturaleza del precursor, siendo el

precursor óptimo aquel que permita obtener por descomposición térmica la textura ideal (superficie específica, diámetro y volumen de poro). Este proceso debe llevarse a cabo a temperaturas y velocidades de calentamiento relativamente bajas, de manera que los cambios estructurales que ocurren durante la eliminación de las sustancias volátiles sean los deseados, evitando transformaciones perjudiciales tales como el colapso de la estructura porosa [17].

2. Estabilización: con este término, se entiende al tratamiento térmico llevado a cabo con la meta de estabilizar la estructura y textura del catalizador, posteriormente a la descomposición térmica o calcinación. Este proceso generalmente se realiza a temperatura constante, siendo la misma la máxima temperatura alcanzada en la calcinación. La etapa de estabilización es consecutiva a la etapa de descomposición térmica y transcurre manteniendo la temperatura final de la etapa de descomposición térmica por un período de tiempo proporcionado. El tiempo, la temperatura de calcinación y la atmósfera de tratamiento son las variables más importantes a tener en cuenta. Esta etapa tiene como fin organizar y estabilizar las fases sólidas obtenidas en la etapa de descomposición térmica, razón por la cual se deja al sistema a una temperatura elevada durante un cierto tiempo de manera de permitir que el mismo evolucione hacia el equilibrio.

#### **III.2.6.1. Descripción del equipo de tratamiento térmico de precursores**

El equipo empleado para el tratamiento térmico de los precursores se muestra en la Figura III.2. Básicamente el mismo dispone de un sistema de manifold con disponibilidad para tres gases: aire, nitrógeno e hidrógeno.



Partes del equipo:

1. Conectores metálicos.
2. Uniones metálicas tipo T.
3. Llaves de tres vías.
4. Llaves de corte.
5. Llave aguja.
6. Rotámetro.
7. Cartucho de MnO<sub>2</sub>.
8. Cartucho de Zeolita.
9. Termocupla de medición y control de temperatura.
10. Programador – controlador de temperatura (Novus).
11. Reactor.
12. Horno.

**Figura III.2:** Equipo de tratamiento térmico utilizado para realizar las descomposiciones térmicas de precursores, calcinaciones y activaciones de los catalizadores.

El aire y nitrógeno se emplean para tratamientos de calcinación de los precursores, mientras que el hidrógeno es utilizado para procesos de reducción. Para los tratamientos térmicos únicamente de calcinación en aire ó nitrógeno se emplea la línea 1 del equipo, mientras que para tratamientos de calcinación y reducción se usa la línea 2.

La línea de aire está provista de un cartucho de vidrio conteniendo zeolita que permite eliminar las posibles trazas de agua que pueda contener el aire, mientras que las líneas de nitrógeno e hidrógeno están provistas de cartuchos de vidrio de zeolita y  $MnO_2$ , permitiendo este último eliminar trazas de oxígeno que podrían estar presentes en el nitrógeno e hidrógeno. Periódicamente los cartuchos de zeolita y  $MnO_2$  son regenerados.

Ambas líneas de gases está provista de llaves de corte que permiten el pasaje ó corte del flujo de nitrógeno, hidrógeno o aire a sus respectivos rotámetros, a través de los cuales es posible graduar los caudales volumétricos.

Las salidas de los gases de las líneas se conectan con el reactor, a través de las salidas de los rotámetros, para poder llevar a cabo los respectivos tratamientos térmicos de los precursores.

Los reactores donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos son reactores de vidrio y/o cuarzo de lecho fijo, los cuales operan como reactores continuos con flujo pasante de gas, estando los mismos colocados en el interior de un horno. Estos reactores tienen además un sensor de temperatura tipo termocupla que permite controlar y medir la temperatura en el reactor, estando conectada a un controlador-programador de temperatura.

### **III.2.6.2. Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y catalizadores**

Los precursores de los catalizadores obtenidos mediante los métodos descritos anteriormente, así como también los precursores y catalizadores comerciales, fueron tratados térmicamente en el equipo que se describió en la Figura III.2.

Para tal fin, una masa del material a ser descompuesto y/o estabilizado térmicamente es colocada dentro del reactor, el cual es ubicado dentro del horno del equipo. Posteriormente se

hace circular el gas a utilizar, en un caudal establecido, y se da inicio desde el programador de temperatura a la rampa de temperaturas de estabilización. Una vez finalizado el proceso, se deja enfriar el equipo con pasaje de gas hasta que se alcance la temperatura ambiente.

A continuación, en la Tabla III.1 se detallan las condiciones operativas (temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, caudal volumétrico de gas y velocidad de calentamiento) a las cuales se llevó a cabo el tratamiento térmico de los distintos precursores y/o catalizadores.

**Tabla III. 1:** Tratamiento térmico realizados a los precursores de los catalizadores.

Óxido Resultante	Condiciones utilizadas para la descomposición y estabilización
MgO	N <sub>2</sub> (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (5 K/min)/373 K (2 h); 373 K (5 K/min)/623 K (2 h); 623 K (5 K/min)/773 K (18 h).
Li/MgO	N <sub>2</sub> (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (5 K/min)/373 K (2 h); 373 K (5 K/min)/623 K (2 h); 623 K (5 K/min)/773 K (18 h).
ZnO <sup>a</sup>	Aire (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (5 K/min)/623 K (4 h).
ZrO <sub>2</sub>	Aire (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (5 K/min)/773 K (16 h)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aire (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (10 K/min)/373 K (2 h); 373 K (10 K/min)/723 K (18 h).
CeO <sub>2</sub>	Aire (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (10 K/min)/373 K (2 h); 373 K (10 K/min)/723 K (18 h).
Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub>	N <sub>2</sub> (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (10 K/min)/473 K (2 h); 473 K (10 K/min)/673 K (18 h).
Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub>	Aire (cm <sup>3</sup> /min) Tamb (5 K/min)/773 K (8 h).
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b</sup>	Aire (cm <sup>3</sup> /min) Tamb (10 K/min)/773 K (5 h)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup> (CK300 marca Cyanamid Ketjen)	Aire (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (10 K/min)/773 K (5 h).
TiO <sub>2</sub> <sup>c</sup> (P25 marca Degussa Hüls AG)	Aire (50 cm <sup>3</sup> /min) Tamb (10 K/min)/673 K (4 h).

<sup>a</sup> obtenido a partir del precursor comercial de Zn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Zn(OH)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> marca Anedra.

<sup>b</sup> obtenido a partir del precursor comercial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hidratado marca Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Los procesos de regeneración de los cartuchos del equipo de zeolita y  $\text{MnO}_2$  se describen a continuación:

- Regeneración de zeolita: Se regenera a una temperatura de 623 K en vacío durante un tiempo de 6 h para eliminar el agua retenida por la zeolita. Finalizada la regeneración se suspende el calentamiento y se deja enfriar el cartucho que contiene a la zeolita hasta temperatura ambiente en vacío.
- Regeneración del  $\text{MnO}_2$ : Se regenera a una temperatura de 623 K durante 6 h mediante el pasaje continuo de un flujo de hidrógeno (25 ml/min) a través del cartucho que contiene un carbonato de manganeso que se oxida en presencia de trazas de oxígeno. La regeneración del  $\text{MnO}_2$  se evidencia por el cambio de color que experimenta el mismo, debido a que se produce un cambio de color marrón (oxidado) a color verde claro (reducido).

### III.3. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo mediante el empleo de distintas técnicas de caracterización fisicoquímica, las cuales permitieron conocer la estructura y propiedades fisicoquímicas de los mismos. Las técnicas utilizadas fueron las siguientes:

1. Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) para medir el contenido Li en los catalizadores Li/MgO.
2. Medición de propiedades texturales por adsorción de nitrógeno mediante el método BET.
3. Difracción de rayos X (XRD) para identificación estructural.

4. Espectroscopía infra-rojo de CO<sub>2</sub> adsorbido para determinar la naturaleza química de sitios básicos superficiales en catalizadores.
5. Desorción a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD de CO<sub>2</sub>) para la determinación de propiedades básicas.
6. Desorción a Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (TPD de NH<sub>3</sub>) para la determinación de propiedades ácidas.

### III.3.1. Composición química

El contenido de Li en los catalizadores de MgO promovidos con Li (Li/MgO) fue determinado por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer 3110.

#### III.3.1.1. Descripción experimental del método de análisis de las muestras

Las muestras de los catalizadores Li/MgO calcinadas fueron sometidas a un tratamiento de digestión empleándose el siguiente procedimiento:

1. Se pesó con exactitud una determinada masa de muestra (aproximadamente 100 mg).
2. Se atacó la muestra con un determinado volumen de ácido clorhídrico 5 N (6 ml).
3. Se digirió la muestra en caliente hasta lograr la disolución total.
4. Una vez digerida la muestra, se enrazó a volumen en matraz aforado (25 ml).
5. Se realizó la cuantificación del contenido de Li por Espectroscopia de Absorción Atómica, utilizándose el método de curva de calibrado externa.

El contenido de Li, para las muestras digeridas se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$[\text{Li}](\% \text{ Peso}) = \frac{C \cdot V \cdot 10^{-4}}{W} \quad (\text{Ec. III.7})$$

donde:

C: concentración de Li determinada por EAA (mol/l).

V: volumen final de enrase (ml).

W: peso de muestra (g).

### III.3.2. Determinación de propiedades texturales: superficie específica y distribución de tamaño de poros por adsorción física de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron a partir de los datos de isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, por medio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### III.3.2.1. Fundamentos del método BET

El método BET es uno de los métodos más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte (usualmente N<sub>2</sub>) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K) [18]. Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se hace uso de la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación III.8:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left( \frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. III.8})$$

donde:

V: volumen de gas adsorbido a una presión parcial P de adsorbato

$V_M$ : volumen de gas requerido para formar una monocapa.

P: presión de equilibrio.

$P_o$ : presión de saturación del  $N_2$  a 77 K.

C: constante.

La constante C está relacionada con la energía de adsorción neta según la ecuación III.9:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ec. III.9})$$

donde:

$E_1$ : calor de adsorción de la primera capa de moléculas adsorbidas.

$E_L$ : calor de adsorción de la segunda capa de moléculas y de las capas superiores, que es igual al calor de licuefacción.

R: constante de los gases.

T: temperatura absoluta.

Al estar la constante C relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida, su valor es un índice de la magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbato.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa ( $V_M$ ) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato ( $N_2$ ) comprendido entre 0,05 y 0,3. Representando  $P/[V \cdot (P_o - P)]$  frente a  $P/P_o$  y teniendo en cuenta la ecuación III.8, se obtiene una recta cuya pendiente es  $[(C-1)/V_M \cdot C]$  y la ordenada al origen es  $[1/(V_M \cdot C)]$ . Si se define a la pendiente como  $\alpha$  y a la ordenada de origen como  $\beta$ , se tiene:

$$\alpha = \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C}\right) \quad (\text{Ec. III.10})$$

$$\beta = \left( \frac{1}{V_M \cdot C} \right) \quad (\text{Ec. III.11})$$

A partir de estas dos constantes obtenidas experimentalmente es posible determinar el valor del volumen de la monocapa ( $V_M$ ) por medio de la ecuación III.12.

$$V_M = \frac{1}{(\alpha + \beta)} \quad (\text{Ec. III.12})$$

Conociendo el valor del volumen de la monocapa, es posible calcular el valor de la superficie específica  $S_g$  mediante la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{10^{-20} \cdot V_M \cdot N_o \cdot \sigma}{v \cdot W} = \frac{4,35 \cdot V_M}{W} \quad (\text{Ec. III.13})$$

donde:

$S_g$ : superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$V_M$ : volumen de gas requerido para formar una monocapa (ml).

$v$ : volumen molar (22400 ml/mol).

$N_o$ : número de Avogadro ( $6,03 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol).

$W$ : masa de muestra (g).

$\sigma$ : área ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida ( $16,2 \text{ \AA}^2$  a 77 K).

### III.3.2.3. Descripción experimental del método

Las mediciones de superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física (fisorción) de nitrógeno a 77 K se realizaron en un sortómetro Quantachrom Nova-1000.

Previamente a las determinaciones, las muestras fueron desgasadas a 573 K en vacío. Durante la determinación de la isoterma de adsorción, se introdujeron sucesivas cargas de gas ( $N_2$ ) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejándose un tiempo suficiente (30 s) para lograr el equilibrio en cada punto, con una tolerancia del 5% ( $6,6 \cdot 10^{-3}$  atm) a los fines de poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas, obteniéndose de esta manera una isoterma de adsorción que es característica de cada sólido.

Durante las mediciones no se utilizó corrección por temperatura automática y el tiempo de evacuación empleado fue de 30 minutos.

En las muestras en que se determinó distribución de tamaño de poro, las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se obtuvieron en forma completa, considerándose la rama de adsorción y desorción. En esta determinación, la cantidad de puntos experimentales utilizados fueron 12.

Finalmente, con los resultados obtenidos por regresión lineal de la ecuación de BET y aplicando las ecuaciones antes mencionadas en este apartado, se determinó la superficie específica.

A su vez, en los casos que resultó posible, se utilizó el método de BJH [19] para la determinación de la distribución de tamaño de poros, basado en un modelo de poro cilíndrico, empleándose los datos obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción.

### **III.3.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)**

La técnica de Difracción de Rayos X se utilizó para caracterizar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sólidos empleados en esta tesis.

#### **III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es una poderosa herramienta utilizada para la determinación de la estructura cristalina de materiales. Por medio de dicha técnica es posible determinar todas las

fases cristalinas presentes en una muestra de manera directa, comparando el difractograma de rayos X de dicha muestra con los difractogramas de patrones de composición conocida.

La técnica de Difracción de Rayos X se basa 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  $\theta$ . En la difracción, los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva, cumpliéndose la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \tag{Ec. III.14}$$

donde:

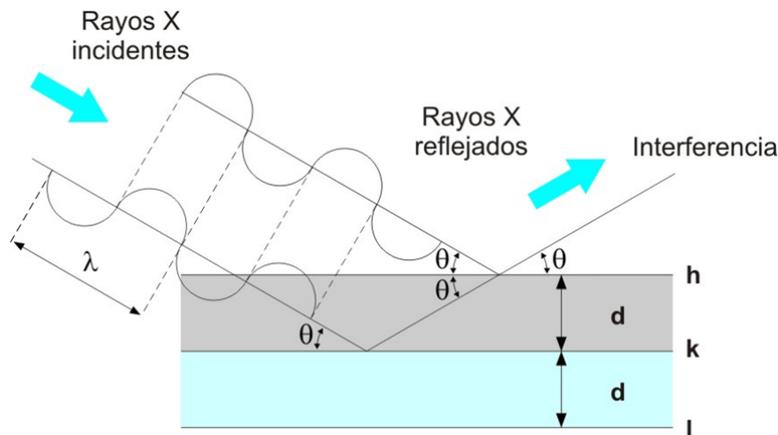
$\theta$ : ángulo de difracción (grados).

$d_{hkl}$ : distancia entre los planos cristalinos (Å).

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (Å).

n: orden de reflexión (número entero).

La Figura III.3 muestra un esquema del fenómeno de difracción, donde se presenta la existencia de las interferencias.



**Figura III.3:** Fenómeno de difracción.

### III.3.3.2. Condiciones experimentales del método de XRD

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. Las muestras, finamente pulverizadas, se colocaron en un portamuestras de vidrio y se compactaron adecuadamente de manera de obtener una capa homogénea de material. La radiación monocromática empleada en el difractómetro fue  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  y con un filtro de Ni.

La forma de proceder en las experiencias consistió en realizar un barrido partiendo de ángulos  $2\theta$  bajos ( $10^\circ$ ) hasta valores altos ( $70\text{-}80^\circ$ ). La radiación difractada fue recogida por el detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados. Los difractogramas obtenidos proporcionan la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X a partir de los cuales se pueden identificar las especies cristalinas presentes en las muestras, a los fines de poder determinar la estructura cristalina de las mismas.

La determinación de la estructura cristalina de una especie se efectuó mediante el cálculo de los índices de Miller correspondientes a cada plano caracterizado por su distancia interplanar ( $d$ ), mientras que el cálculo del tamaño aparente de cristal se calculó haciendo uso de la ecuación de Debye-Scherrer.

#### III.3.3.2.1. Identificación de especies cristalinas: Método de Fink

Para la correcta interpretación de los difractogramas e identificación de las especies cristalinas presentes en las diferentes muestras se empleó el método de Fink [20], el cual consta de los siguientes pasos:

1. A partir del difractograma de rayos X obtenido para la muestra analizada, determinar los valores de los ángulos de reflexión ( $2\theta$ ).
2. Calcular los valores de  $(d/n)$  aplicando la Ley de Bragg, donde  $(d/n)$  es el espaciamiento de un plano ficticio de índices de Miller ( $n_h, n_k, n_l$ ) en lugar de  $(h, k, l)$ , es decir un

plano que no tiene existencia real pero que permite omitir el orden de reflexión ( $n$ ) y simplificar así la interpretación de los datos de difracción de rayos X.

3. Ordenar en sentido decreciente los valores de  $(I/I_0)$ , colocándole a cada uno de ellos los valores de  $(d/n)$  correspondientes.
4. Elegir el mayor valor de  $(I/I_0)$  y el que le sigue, asignándole al valor  $(d/n)$  del mayor como  $d_S$ .
5. Buscar el grupo de patrones de XRD cuyo intervalo incluya a  $d_S$ .
6. Buscar entre los patrones los que tienen al  $(d/n)$  que le sigue a  $d_S$ .
7. Comparar el resto de los valores de  $(d/n)$  de la muestra analizada con los de los patrones seleccionados del manual para verificar coincidencia.
8. Comparar las intensidades relativas  $(I/I_0)$  y la fórmula química para ver si hay acuerdo con la muestra analizada.
9. Buscar la tarjeta ASTM correspondiente (dato en el manual de Fink) para comparar los datos de la tarjeta con los observados experimentalmente y además poder hallar otro tipo de información como ser los índices de Miller.

En caso de contar con más de una especie cristalina, el procedimiento a seguir es similar al descrito, pero ahora se deben repetir los pasos anteriores con ciertas variantes:

1. Repetir los pasos de 1 a 8.
2. Cuando se tiene más de una fase cristalina, algunos picos del difractograma no coincidirán con los del patrón de difracción identificado, teniéndose que repetir los pasos de 4 a 9 del procedimiento anterior, pero empleándose los valores de  $(d/n)$  remanentes.

**III.3.3.2.2. Cálculo del tamaño aparente del cristal**

El cálculo del tamaño aparente del cristal se realizó utilizándose la fórmula de Debye - Scherrer [21], la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la ecuación III.15:

$$D = \frac{B \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. III.15})$$

donde:

D: tamaño aparente del cristal (Å).

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación utilizada (Å).

$\theta$ : ángulo de difracción (grados).

$\Delta(2\theta)$ : ancho de pico de difracción a la altura media (radianes).

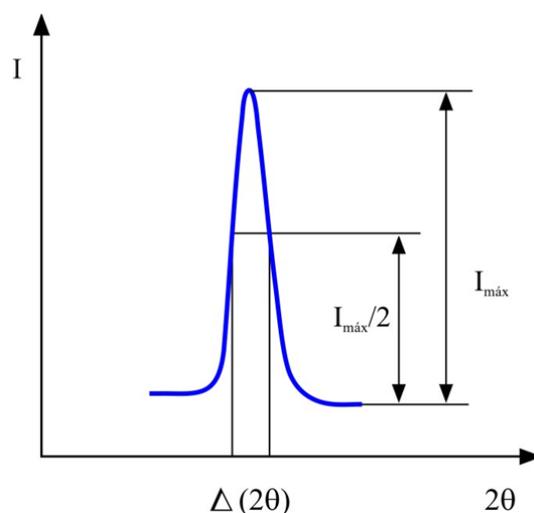
B: constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9.

El valor de D es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular a la familia de planos cuyo ángulo de reflexión es  $\theta$ . El ancho medio de la línea se puede definir de dos maneras:

1. Ancho medio  $\Delta(2\theta)$ : es el dominio angular definido para las abcisas que corresponden a los valores iguales a la mitad de la intensidad máxima ( $I_{MAX}$ ) de una línea de difracción. En la Figura III.4 se indica cómo se determina el ancho medio de pico.

2. Ancho medio integral  $\Delta(2\theta)$  : si  $I(2\theta)$  es la función que define el perfil de una línea, se define como ancho integral a la relación:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\int I(2\theta) \cdot d\theta}{I_{MAX}} \quad (\text{Ec. III.16})$$



**Figura III.4:** Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción.

3. Ancho medio integral  $\Delta(2\theta)$  : si  $I(2\theta)$  es la función que define el perfil de una línea, se define como ancho integral a la relación:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\int I(2\theta) \cdot d\theta}{I_{MAX}} \quad (\text{Ec. III.16})$$

### III.3.3.2.3. Cálculo del parámetro de red

Considerándose una estructura cristalina cúbica, el parámetro de red ( $a$ ) se calculó por medio de la ecuación III.17, obteniéndose el valor de la distancia interplanar de la red ( $d$ ) a través de la ecuación de Bragg (Ec. III.18) [20]:

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Ec. III.17})$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Ec. III.18})$$

donde:

$a$ : parámetro de red (Å).

$d$ : distancia interplanar de la red (Å).

$h,k,l$ : valores de los planos de Miller.

$\theta$ : ángulo de difracción (grados).

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación utilizada (Å).

### **III.3.4. Determinación de la naturaleza química de los sitios básicos superficiales por Espectroscopía Infrarroja de CO<sub>2</sub> adsorbido**

Para determinar la naturaleza química de las especies de CO<sub>2</sub> quimisorbidas y consecuentemente la presencia de sitios básicos superficiales en la superficie del catalizador, se empleó la técnica de Espectroscopía Infrarroja (IR) de CO<sub>2</sub> previamente adsorbido a temperatura ambiente y evacuación secuencial a temperaturas crecientes.

#### **III.3.4.1. Fundamentos de la basicidad superficial y de la Espectroscopía IR de CO<sub>2</sub>**

Se define la fuerza básica de un sólido en términos de su habilidad para convertir a un ácido, adsorbido en la superficie del sólido, en la correspondiente base conjugada [22]. Si la conversión involucra la transferencia de un protón a la superficie desde la especie adsorbida, el sitio básico superficial es del tipo Brønsted, mientras que si la superficie dona un par de electrones para ser compartido con la especie adsorbida, el sitio básico superficial es del tipo Lewis.

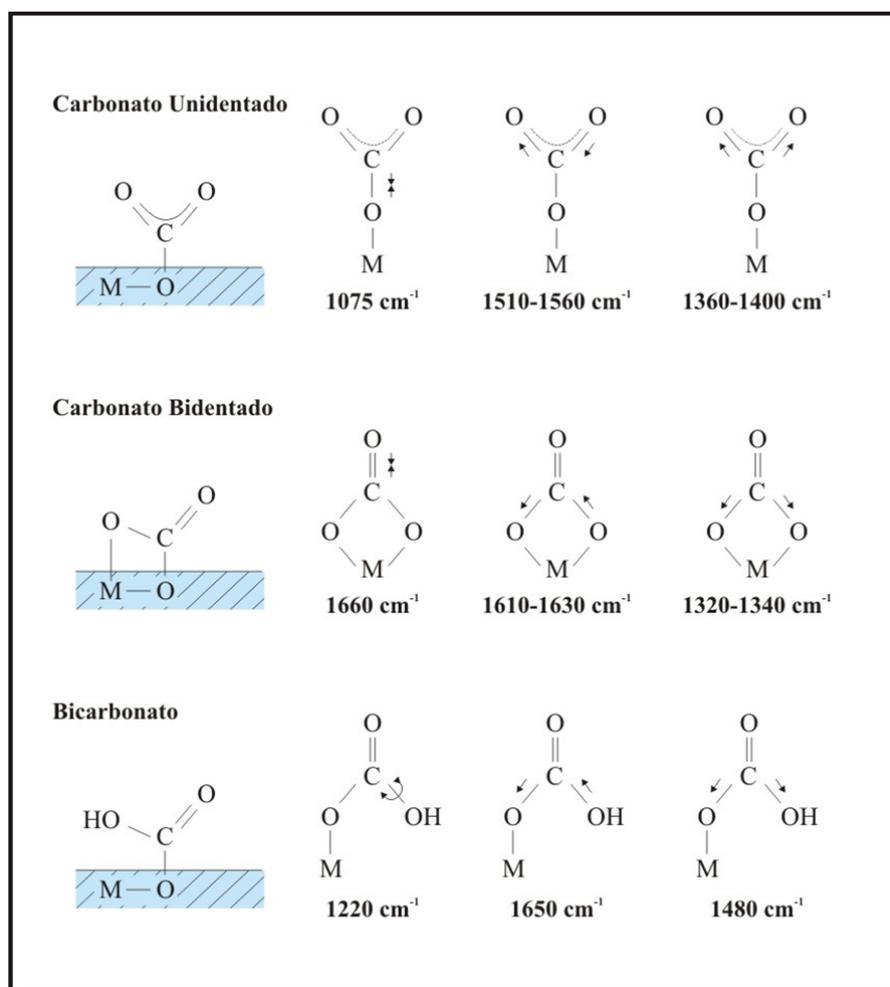
Los catalizadores sólidos básicos presentan en sus superficies sitios básicos de diferentes naturaleza química y fuerza. Por medio de la técnica de espectroscopía IR es posible identificar el tipo de sitio básico presente, utilizándose como molécula sonda CO<sub>2</sub> [23]. El CO<sub>2</sub> actúa como ácido de Lewis (aceptor de electrones) sobre ciertos aniones (O<sup>2-</sup>) ó grupos superficiales (O<sup>-</sup>),

formando especies carbonato y bicarbonato. Estas especies son identificadas en base a los diferentes modos de vibración posibles de la molécula de  $\text{CO}_2$  adsorbida sobre los sitios básicos superficiales.

Al menos tres tipos de especies de  $\text{CO}_2$  adsorbidas pueden ser detectadas por IR [24,25, 26] sobre óxidos básicos comúnmente empleados como catalizadores. En el caso de los óxidos que contienen  $\text{MgO}$ , estas especies son:

1. Carbonato unidentado: su formación requiere la presencia de aniones ( $\text{O}^{2-}$ ) superficiales aislados (sitios básicos fuertes), es decir aniones de baja coordinación, como aquellos presentes en esquinas y aristas de un cristal. El carbonato unidentado exhibe un estiramiento O-C-O simétrico O-C-O a  $1360\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  y un estiramiento O-C-O asimétrico a  $1510\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ .
2. Carbonato bidentado: su formación requiere la presencia de pares ácido de Lewis-base de Brønsted ( $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$ ), donde  $\text{M}^{n+}$  es un catión metálico. El oxígeno del par  $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$ , es menos básico que el oxígeno que participa en la formación de la especie carbonato unidentado. El carbonato bidentado exhibe un estiramiento O-C-O simétrico a  $1320\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$  y un estiramiento O-C-O asimétrico a  $1610\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ .
3. Bicarbonato: su formación requiere la presencia de grupos OH superficiales (sitios básicos débiles) y exhibe un modo de flexión C-OH a  $1220\text{ cm}^{-1}$ , como así también bandas de estiramiento O-C-O simétrica y asimétrica a  $1480$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

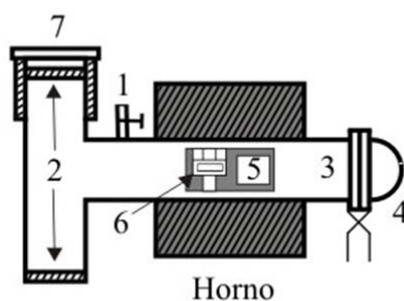
En todas estas especies, la interacción de la molécula de  $\text{CO}_2$  se produce con los aniones que contienen un oxígeno ( $\text{O}^{2-}$  u  $\text{OH}^-$ ) y la estequiometría de la adsorción es siempre 1 molécula de  $\text{CO}_2$ / átomo de oxígeno superficial. El orden de fuerza básica para estas especies de oxígeno superficiales sería: aniones  $\text{O}^{2-} > \text{O}^{2-}$  en pares  $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-} >$  grupos  $\text{OH}^-$  [27]. En la Figura III.5 se esquematizan las especies de adsorción características formadas por interacción del  $\text{CO}_2$  con los sitios básicos superficiales sobre un sólido básico del tipo  $\text{MgO}$ .



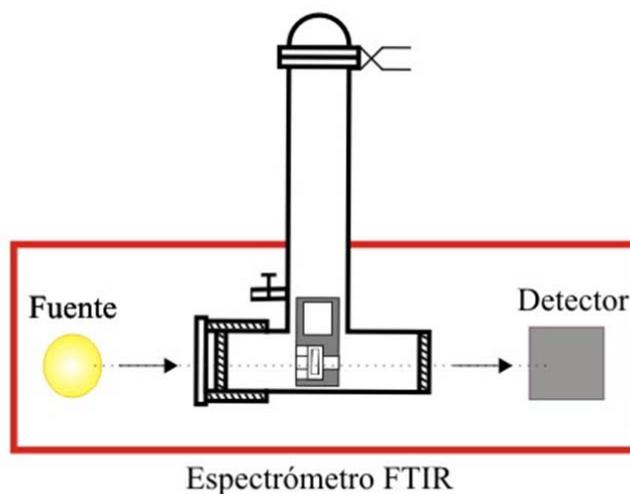
**Figura III.5:** Especies superficiales de adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre un sólido básico del tipo MgO.

### III.3.4.2. Descripción del equipo de IR de $\text{CO}_2$

La celda utilizada para realizar la caracterización de los sitios básicos superficiales de los catalizadores por IR de  $\text{CO}_2$  adsorbido se muestra en la Figura III.6, en la cual se indican las partes que la componen.



**A - Posición de pretratamiento y adsorción-desorción de CO<sub>2</sub>**



**B - Posición de medición en espectrómetro FTIR.**

#### Partes de la celda de IR

1. Unión lateral con llave de corte.
2. Ventanas de CaF<sub>2</sub> (34 mm de diámetro x 2 mm de espesor).
3. Cuerpo de la celda.
4. Tapa con o-ring
5. Porta pastilla de cuarzo desplazable.
6. Pastilla de catalizador (13 mm de diámetro, 20 mg).
7. Guía sostén de aluminio para colocar la celda en el espectrómetro FTIR

**Figura III.6:** Celda de IR utilizada en experiencias de IR de CO<sub>2</sub>.

La celda está compuesta por ventanas de fluorita (CaF<sub>2</sub>). Esta celda permite realizar evacuaciones, calentamientos, adsorción de CO<sub>2</sub> y las mediciones espectroscópicas, evitando el contacto de la muestra con el aire. Esta construida en vidrio de borosilicato (pyrex) y tiene

forma de T. Posee en su interior un dispositivo de cuarzo que actúa como portamuestras. Este dispositivo tiene libre movimiento dentro de la celda de manera que permite acomodar la pastilla para que en el momento de la medición, la misma quede a la altura de las ventanas de fluorita, en posición paralela a las mismas como se esquematiza en la Figura III.6-B.

Las operaciones de calentamiento, adsorción de CO<sub>2</sub> y evacuación, se realizan en un equipo diseñado para estos fines. El mismo tiene la ventaja de que permite conectar y desconectar la celda de IR, a través de la unión lateral de la celda, manteniendo la muestra completamente aislada.

#### III.3.4.3. Descripción experimental de la técnica de IR de CO<sub>2</sub>

El procedimiento utilizado para realizar las experiencias de IR de CO<sub>2</sub> consta de las siguientes etapas:

##### a) Pretratamiento térmico en vacío

Los catalizadores fueron pretratados durante 5 horas en vacío a la temperatura a las cuales fueron calcinados, a los fines de eliminar H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> adsorbidos en su superficie. Para tal fin se preparó la pastilla del catalizador a analizar conteniendo entre 10-20 mg (exactamente pesados), por compresión en prensa a una presión de 5 ton/cm<sup>2</sup>. Dicha pastilla se colocó dentro del porta muestra de cuarzo desplazable, el cual se introdujo finalmente en la celda de IR, y se ubicó en una posición adecuada para realizar el pretratamiento (Figura III.6-A).

Luego se colocó la celda de IR dentro del horno de pretratamiento y se conectó la misma a un sistema de vacío/admisión de CO<sub>2</sub> para comenzar el pretratamiento de acuerdo con la programación de temperatura deseada.

Se comenzó a realizar vacío dentro de la celda de IR a medida que progresó el calentamiento. Una vez que se alcanzó la temperatura de pretratamiento deseada, se dejó la muestra a esa temperatura y en vacío de  $6,6 \cdot 10^{-8}$  atm durante 5 h.

Finalizado el pretratamiento de la muestra se procedió a enfriar la celda de IR, aún conectada al sistema de vacío/admisión de CO<sub>2</sub>, hasta temperatura ambiente.

#### **b) Etapas de admisión, adsorción y evacuación de CO<sub>2</sub> a temperaturas crecientes**

Cuando la celda de IR alcanzó temperatura ambiente, se procedió a efectuar el espectro IR de referencia de la muestra (matriz). Para esto se desacopló la celda de IR del sistema de vacío/admisión de CO<sub>2</sub> y se desplazó dentro de la celda de IR el porta muestra de cuarzo móvil hacia la posición adecuada para la toma de espectros de IR (Figura III.6-B).

La celda de IR se colocó dentro del espectrofotómetro (Shimadzu FTIR-8101 M) donde se registró el espectro de IR en términos de absorbancia en el rango de número de ondas de 1000-4000 cm<sup>-1</sup>, colectándose 50 barridos con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

Finalizada la toma del espectro IR de referencia de la muestra (matriz), se procedió a la admisión de CO<sub>2</sub> y posteriores evacuaciones a temperaturas crecientes. Para tal fin se conectó la celda de IR al sistema de vacío/admisión de CO<sub>2</sub> mediante la unión lateral de la celda, habiéndose colocado previamente el porta pastilla de cuarzo desplazable dentro de la celda de IR en la posición adecuada.

Se procedió a realizar la quimisorción de CO<sub>2</sub> sobre la muestra a temperatura ambiente mediante la admisión de 0,05 atm de CO<sub>2</sub> (medida en el manómetro capacitivo de presión) en la celda de IR. La admisión de CO<sub>2</sub> se realizó en estas condiciones durante 20 minutos, tiempo en el que transcurre la estabilización del sistema. Luego se realizó vacío ( $6,6 \cdot 10^{-8}$  atm) a temperatura ambiente durante 20 min. Se desacopló la celda de IR del sistema de vacío/admisión de CO<sub>2</sub> y se registró el espectro de IR a temperatura ambiente que corresponde a adsorción y evacuación de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

Posteriormente se conectó la celda de IR al sistema de vacío/admisión de CO<sub>2</sub> y se procedió a efectuar un calentamiento en vacío ( $6,6 \cdot 10^{-8}$  atm) hasta 373 K, dejando el sistema en dichas condiciones durante 20 min. Se enfrió la celda de IR hasta temperatura ambiente y se desacopló

del sistema de vacío/admisión de CO<sub>2</sub> para registrar a temperatura ambiente el espectro de IR luego de la desorción por evacuación CO<sub>2</sub> a 373 K. Se repitió el mismo procedimiento con evacuaciones sucesivas a 473 K y 573 K.

Los espectros de las especies de CO<sub>2</sub> que permanecen adsorbidas en la superficie del sólido después de evacuaciones sucesivas a temperatura ambiente, 373, 473 y 573 K, se obtuvieron sustrayendo de los espectros anteriores el espectro de la matriz y normalizando las absorbancias a una masa de pastilla de catalizador de 20 mg. Posteriormente sobre dichos espectros se identificaron las distintas especies de CO<sub>2</sub> remanentes en la superficie del catalizador a las distintas temperaturas de evacuación.

### III.3.5. Ensayos de Desorción a Temperatura Programada

La Desorción a Temperatura Programada (TPD) esencialmente consiste en la adsorción de un gas de interés (quimisorción) sobre un catalizador sólido a una determinada temperatura hasta saturación de su superficie, realizándose luego la desorción del gas adsorbido por calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada [28].

Dependiendo de las características superficiales del sólido a analizar se pueden caracterizar distintos tipos de sitios mediante el empleo de moléculas sonda. Es por eso que para determinar sitios básicos se utiliza CO<sub>2</sub> como sonda (TPD de CO<sub>2</sub>), mientras que para determinar sitios ácidos se utiliza NH<sub>3</sub> (TPD de NH<sub>3</sub>).

#### III.3.5.1. Desorción de CO<sub>2</sub> a Temperatura Programada: Medición de basicidad superficial

Esta técnica fue utilizada para determinar la cantidad de sitios básicos totales ( $n_b$ ) presentes en la superficie de los catalizados, así como también cuantificar los sitios de distinta naturaleza y fuerza. El procedimiento consiste en adsorber CO<sub>2</sub> sobre la superficie del sólido y

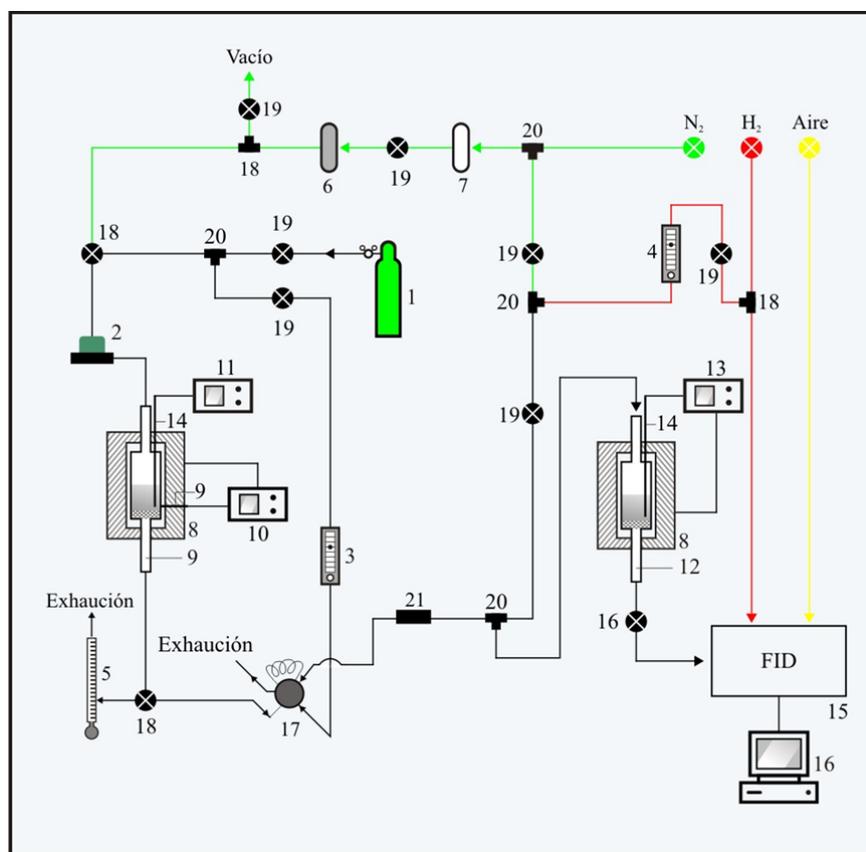
posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, registrándose al mismo tiempo la cantidad de gas desorbido.

#### **III.3.5.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO<sub>2</sub>**

El equipo utilizado para realizar las experiencias de TPD de CO<sub>2</sub> se muestra en la Figura III.7, donde se indican las distintas partes que lo componen. El mismo consta de un reactor de cuarzo de flujo pasante, donde se carga el catalizador a ensayar. La temperatura del lecho del catalizador es controlada a través de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura, que registra la temperatura del sistema. El reactor se acopla a una llave de tres vías, la que permite la admisión de N<sub>2</sub> o de la mezcla 3 % VOLUMEN CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías, a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al metanador mientras se realiza el ensayo de TPD. El metanador consiste en un reactor de flujo cargado con catalizador Ni/Kiieselghur, al cual se hace ingresar la corriente de salida del reactor de TPD y en el cual el CO<sub>2</sub> desorbido de la muestra reacciona con H<sub>2</sub>, transformándose en metano. El metano formado es detectado por un detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 8610C, el cual envía la señal al sistema de registro. El empleo de un detector FID garantiza niveles de detección muy superiores a los alcanzados con detectores de conductividad térmica, habitualmente empleados en la detección de CO<sub>2</sub>.

#### **III.3.5.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO<sub>2</sub>**

El procedimiento utilizado para realizar las experiencias de TPD de CO<sub>2</sub> consta de las siguientes etapas:



### Partes del equipo:

1. Tubo mezcla de 3%V CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.
2. Controlador de flujo másico (marca MKS).
3. Rotámetro para medición del caudal de la mezcla CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.
4. Rotámetro para la medición del caudal de hidrógeno.
5. Caudalímetro de burbuja conectado al sistema de exhaustión.
6. Cartucho de Zeolita.
7. Cartucho de MnO<sub>2</sub>.
8. Horno.
9. Reactor de TPD de CO<sub>2</sub>.
10. Controlador – programador de temperatura del horno TPD CO<sub>2</sub>.
11. Medidor de temperatura.
12. Reactor metanador.
13. Controlador – programador de temperatura del reactor metanador.
14. Termocupla.
15. Detector de ionización de llama (FID).
16. Sistema de adquisición de la señal del FID (S.A.S).
17. Válvula cromatográfica de inyección manual para calibración.
18. Llave de tres vías.
19. Llave de corte.
20. Uniones metálicas tipo T.
21. Check valve.

**Figura III.7:** Equipo utilizado en la realización de las experiencias de TPD de CO<sub>2</sub>.

**a) Etapa de pretratamiento de la muestra a analizar**

Las muestras de catalizadores a analizar fueron previamente pretratadas térmicamente bajo atmósfera de nitrógeno, a los fines de desorber de la superficie las impurezas adsorbidas que la misma puede tener.

Para tal fin, 50 mg de la muestra fueron calentados desde temperatura ambiente a razón de 10 K/min hasta la temperatura de calcinación de la misma, manteniéndola luego a dicha temperatura durante 1 h. El caudal de nitrógeno utilizado fue de 55 cm<sup>3</sup>/min. Finalizado el pretratamiento térmico, la muestra se enfrió a temperatura ambiente con circulación de nitrógeno.

**b) Etapa de adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente**

Finalizada la etapa de pretratamiento, se procedió a realizar la adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La misma se llevó a cabo, alimentando al reactor con una mezcla de 3% Volumen de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, bajo un caudal de 38 cm<sup>3</sup>/min durante 5 min, lográndose la saturación de la superficie del catalizador.

Posteriormente se hizo circular por el reactor nitrógeno a un caudal de 55 cm<sup>3</sup>/min, con el objeto de eliminar el CO<sub>2</sub> que haya quedado débilmente adsorbido o en excedente en la fase gas.

**c) Etapa de desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada**

Para realizar dicha etapa, la muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de la misma, con una rampa de velocidad de calentamiento de 10 K/min, utilizando un caudal de nitrógeno de 55 cm<sup>3</sup>/min. El CO<sub>2</sub> desorbido fue convertido en metano en el reactor del metanador y analizado por el detector FID. Durante la desorción de CO<sub>2</sub> se registró la evolución de la temperatura y la señal del FID en función del tiempo.

Las condiciones de operación del metanador y del detector FID fueron las siguientes:

- Temperatura en el reactor metanador: 673 K
- Caudal de hidrógeno en el reactor metanador: 50 cm<sup>3</sup>/min
- Caudal de aire en el detector FID: 250 cm<sup>3</sup>/min
- Caudal de hidrógeno en el detector FID: 25 cm<sup>3</sup>/min
- Temperatura del detector: 658 K
- Sensibilidad del detector: media

#### III.3.5.1.3. Determinación experimental del factor de calibración

El factor de calibración ( $f_{\text{CO}_2}$ ) fue determinado realizando inyecciones de diferentes volúmenes de la mezcla 3 % VOLUMEN CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Para dicho propósito se utilizaron volúmenes calibrados (loops) de 0,10, 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 y 3,00 cm<sup>3</sup>, previamente instalados sobre la válvula cromatográfica del equipo de TPD de CO<sub>2</sub> (Figura III.7). Bajo dichas condiciones, un número de moles conocido de CO<sub>2</sub> inyectado a través de la válvula fue convertido en metano en el reactor metanador y analizado en el detector FID.

De dichas experiencias se obtuvieron para cada volumen de CO<sub>2</sub> inyectado, una señal de metano. Luego, por integración de dichas señales se hallaron las correspondientes áreas bajo la curva. Utilizando los datos de las áreas bajo la curva y teniendo en cuenta los moles de CO<sub>2</sub> inyectados para cada volumen de loop, se trazó la curva de calibrado, siendo la inversa de la pendiente el factor de calibración ( $f_{\text{CO}_2}$ ). El valor obtenido para  $f_{\text{CO}_2}$  fue de 10<sup>-5</sup> μmol CO<sub>2</sub>/μV.min.

#### III.3.5.1.4. Determinación de la densidad de sitios básicos

A través de este procedimiento se realiza una titulación de los sitios básicos presentes sobre la superficie del catalizador utilizándose CO<sub>2</sub> como agente titulante, donde se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, de manera que cada molécula de CO<sub>2</sub>

reacciona con un único sitio básico de la superficie. Por tal motivo, el número de moles de CO<sub>2</sub> irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador determinado por esta técnica, es una medida del número de moles de sitios básicos.

Se graficó la señal del detector FID en función del tiempo durante la experiencia de TPD de CO<sub>2</sub>, construyéndose así el perfil de TPD de CO<sub>2</sub>: intensidad de señal en  $\mu\text{V}$  vs tiempo en minutos. Por integración de dicho perfil se obtuvo el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó el número de sitios básicos ( $n_b$ ) por medio de la ecuación III.19:

$$n_b = \frac{A \cdot f_{\text{CO}_2}}{W} \quad (\text{Ec. III.19})$$

donde:

$n_b$ : número de sitios básicos ( $\mu\text{mol/g}$ ).

A: área bajo la curva del perfil de TPD de CO<sub>2</sub> ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ ).

$f_{\text{CO}_2}$ : factor de calibración ( $1 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V}\cdot\text{min}$ ).

W: masa del catalizador (g).

Para obtener la densidad de sitios básicos ( $n'_b$ ), se utilizó la ecuación III.20:

$$n'_b (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = \frac{n_b (\mu\text{mol}/\text{g})}{S_g (\text{m}^2/\text{g})} \quad (\text{Ec. III.20})$$

donde  $S_g$  es la superficie específica del catalizador.

#### III.3.5.1.5. Evaluación de la distribución de fuerza de los sitios básicos superficiales

Para evaluar la contribución de cada tipo de sitio al número de sitios básicos totales superficiales presentes en el catalizador, se expresó el perfil de TPD de CO<sub>2</sub> como velocidad de

desorción vs. temperatura de desorción. La velocidad de desorción ( $r_{\text{CO}_2}$ ) se calculó por medio de la ecuación III.21:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{S \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot 60}{W} \quad (\text{Ec. III.21})$$

donde:

$r_{\text{CO}_2}$ : velocidad de desorción de  $\text{CO}_2$  ( $\mu\text{mol/h.g}$ ).

S: señal obtenida de detector FID durante el TPD de  $\text{CO}_2$  ( $\mu\text{V}$ ).

$f_{\text{CO}_2}$ : factor de calibración ( $10^{-5} \mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V.min}$ ).

W: masa del catalizador (g).

Para expresar la velocidad de desorción de  $\text{CO}_2$  en función de la superficie específica del catalizador ( $r'_{\text{CO}_2}$ ) se utiliza la ecuación III.22:

$$r'_{\text{CO}_2} (\mu\text{mol/h.m}^2) = \frac{r_{\text{CO}_2} (\mu\text{mol/h.g})}{S_g (\text{m}^2/\text{g})} \quad (\text{Ec. III.22})$$

donde  $S_g$  es la superficie específica del catalizador.

Por deconvolución de la curva de velocidad de desorción de  $\text{CO}_2$  obtenida anteriormente, fue posible conocer la contribución de sitios de diferentes tipo y fuerza, teniendo en cuenta que cuanto mayor sea la temperatura de desorción de la especie de  $\text{CO}_2$ , más fuertemente básico será el sitio superficial sobre el que está adsorbida.

### III.3.5.2. Desorción de NH<sub>3</sub> a Temperatura Programada: Medición de acidez superficial

Este procedimiento es utilizado para determinar la cantidad de sitios ácidos totales ( $n_a$ ) presentes en la superficie de los catalizadores, así como también la distribución de fuerzas de los distintos sitios. La técnica consiste en adsorber NH<sub>3</sub> sobre la superficie del sólido a temperatura ambiente y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, registrando la cantidad de gas desorbido.

#### III.3.5.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH<sub>3</sub>

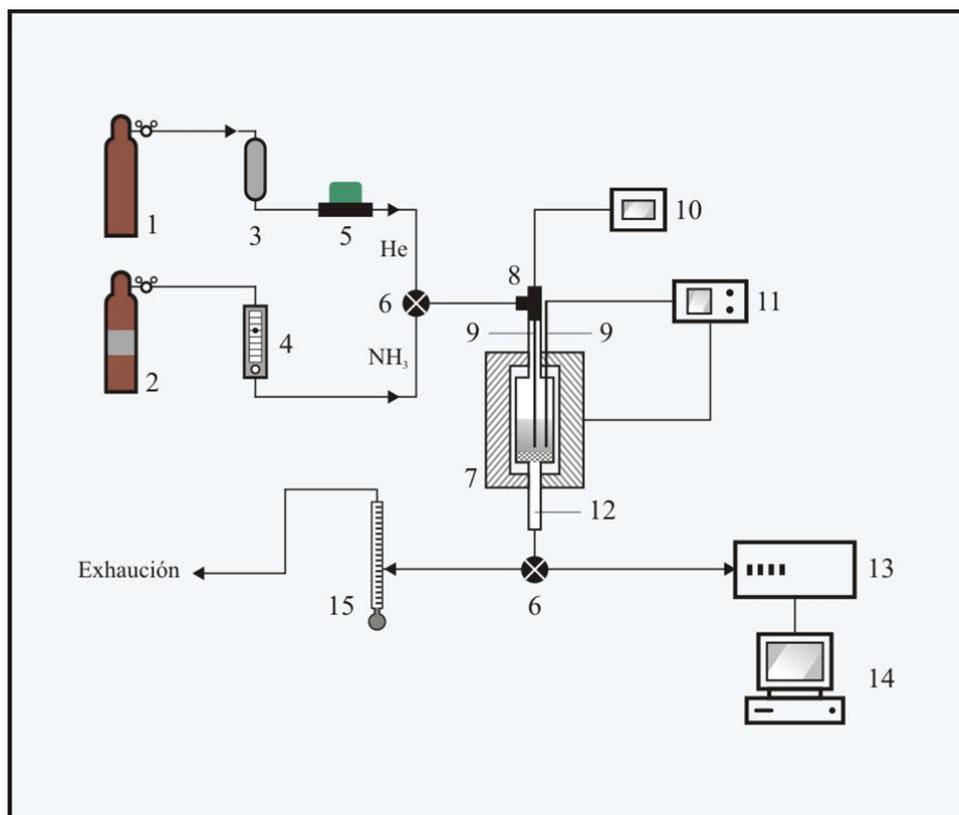
En la Figura III.8 se muestra un esquema del equipo empleado para realizar las experiencias de TPD de NH<sub>3</sub>, indicándose las partes que lo componen.

El equipo consta de un reactor de cuarzo de flujo pasante, donde se carga el catalizador a ensayar, conectado a un controlador de temperatura. El reactor se conecta a una llave de tres vías, la que permite la admisión de He o de la mezcla 1 % Volumen NH<sub>3</sub>/He según corresponda. La salida del reactor se conecta a través de una llave de tres vías, a la atmósfera durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas cuando se realiza el registro de ensayo de TPD.

Durante las experiencias de TPD se registró la evolución de las señales de los fragmentos identificados mediante la relación masa/carga (m/e), siendo las asignaciones de las mismas las presentadas en la Tabla III.2.

**Tabla III.2:** Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPD de NH<sub>3</sub>.

Relación masa/carga(m/e)	Asignación
4	He
15	NH <sub>3</sub>
16	NH <sub>3</sub>
17	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
18	H <sub>2</sub> O
28	N <sub>2</sub>
32	O <sub>2</sub>



### Partes del equipo:

1. Tubo de helio.
2. Tubo de la mezcla 1,01% Volumen  $\text{NH}_3/\text{He}$ .
3. Cartucho con zeolita.
4. Rotámetro.
5. Controlador de flujo másico.
6. Llave de tres vías.
7. Horno.
8. Conector metálico tipo cruz.
9. Termocupla de medición de temperatura en el reactor.
10. Medidor de temperatura.
11. Programador-controlador de temperatura (RKC-REX-P90).
12. Reactor de cuarzo.
13. Espectrómetro de masas (Balzers Omnistar GSD 300 O).
14. Sistema de adquisición de datos del espectrómetro de masas.
15. Caudalímetro de burbuja.

**Figura III.8:** Equipo utilizado en la realización de las experiencias de TPD de  $\text{NH}_3$ .

**III.3.5.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH<sub>3</sub>**

El procedimiento utilizado para realizar las experiencias de TPD de NH<sub>3</sub> consta de las siguientes etapas:

**a) Etapa de pretratamiento de la muestra**

Las muestras de catalizadores a analizar fueron previamente pretratadas térmicamente bajo atmósfera de helio, a los fines de desorber por acción de la temperatura, las impurezas que la misma pueda presentar en su superficie.

Para tal fin, 150 mg de la muestra se calentaron desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de dicho catalizador a razón de 10 K/min, manteniendo luego a dicha temperatura durante 1 h. El caudal de helio utilizado fue de 40 cm<sup>3</sup>/min. Finalizado el pretratamiento térmico, la muestra se enfrió a temperatura ambiente con circulación de helio. Durante el enfriamiento de la muestra se realizó el seguimiento de los fragmentos identificados de relación masa/carga (m/e) de 4, 15, 16, 17, 18, 28 y 32.

**b) Etapa de adsorción de NH<sub>3</sub> a temperatura ambiente**

Finalizada la etapa de pretratamiento térmico, se procedió a realizar la adsorción de NH<sub>3</sub> a temperatura ambiente. La misma se llevo a cabo, alimentando al reactor con una mezcla de 1,01 % Volumen de NH<sub>3</sub>-He, bajo un caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min durante 30 min.

Durante la adsorción de NH<sub>3</sub> se registró la evolución temporal de la señal de fragmento de relación m/e: 16, observándose que la misma permaneció constante cuando se logró la saturación de la superficie del catalizador.

Finalizada la saturación de la muestra con NH<sub>3</sub>, se procedió a cortar la circulación de la mezcla 1,01% Volumen NH<sub>3</sub>/He y se hizo circular por el reactor helio con un caudal de 60 cm<sup>3</sup>/min a los fines de remover el NH<sub>3</sub> débilmente adsorbido o en exceso en la fase gas, hasta lograr que la señal del fragmento de relación m/e: 16 permaneciera estable en el tiempo. A partir

de ese momento se registraron todos los valores de las señales de los distintos fragmentos antes mencionados.

### c) Etapa de desorción de $\text{NH}_3$ a temperatura programada

Para realizar dicha etapa, la muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de la misma, bajo una rampa de velocidad de 10 K/min, utilizando un caudal de helio de 60  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Durante la desorción de  $\text{NH}_3$  se registró la evolución en el tiempo de la temperatura y las señales del fragmento de relación m/e: 16 junto a la de los demás fragmentos antes mencionados.

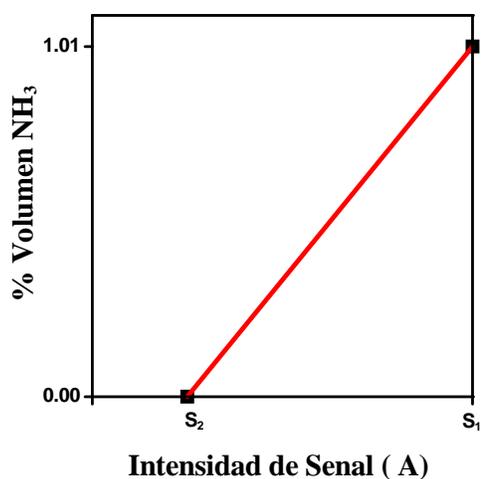


Figura III.9: Curva de calibrado del TPD de  $\text{NH}_3$ .

#### III.3.5.2.3. Determinación experimental del factor de calibración

El factor de calibración fue determinado diariamente en base a las intensidades de la señal del fragmento de relación m/e = 16, con dos puntos experimentales: con la superficie del sólido saturada con 1,01 % Volumen de  $\text{NH}_3$ -He y al final de la remoción del  $\text{NH}_3$  débilmente adsorbido o en exceso presente en la fase gas. Con dichas intensidades y considerando la

composición de la mezcla utilizada para la adsorción, se construyó la correspondiente curva de calibrado (Figura III.9).

A partir de la curva de calibrado se obtiene que la pendiente ( $m$ ) de dicha curva es igual a:

$$m = \frac{(0.0101 - 0.0000)}{(S_1 - S_2)} \quad (\text{Ec. III.23})$$

donde:

$m$ : pendiente de la curva de calibrado en (mol NH<sub>3</sub>/mol He . A); A: amper.

$S_1$ : intensidad de la señal del fragmento de relación  $m/e = 16$  en amperes, cuando se alcanzó la saturación, correspondiéndole a dicha intensidad una composición molar de NH<sub>3</sub> de 0,0101 mol NH<sub>3</sub>/mol total, considerándose los moles totales iguales a los moles de He ( $\cong$  mol He).

$S_2$ : intensidad de la señal del fragmento de relación  $m/e = 16$  en amperes al final de la etapa de remoción del NH<sub>3</sub>, correspondiéndole a esta intensidad una composición molar de NH<sub>3</sub> de cero.

Conociéndose el caudal volumétrico de helio ( $F_{\text{He}}$ ) empleado en la desorción de NH<sub>3</sub> y la temperatura en que se realizó dicha desorción (temperatura ambiente), se determinó el caudal molar de helio mediante la aplicación de la ecuación de estado para comportamiento ideal del gas, como se indica a continuación:

$$F_{\text{He}} = \frac{F_v \cdot P_T}{R \cdot T} \quad (\text{Ec. III.24})$$

donde:

$F_v$ : caudal volumétrico de helio empleado en la desorción de NH<sub>3</sub>, 60 cm<sup>3</sup>/min.

$P_T$ : presión total, 1 atm.

$T$ : temperatura, 298 K.

$R$ : constante de los gases, 82 cm<sup>3</sup>.atm/mol.K.

El valor obtenido de  $F_{\text{He}}$  fue de  $2.455 \cdot 10^{-3}$  mol He/min. Finalmente el factor de calibración ( $f_{\text{NH}_3}$ ) se calculó por medio de la ecuación III.25, expresándose dicha factor en mol  $\text{NH}_3/\text{A} \cdot \text{min}$ .

$$f_{\text{NH}_3} = m \cdot F_{\text{He}} \quad (\text{Ec. III.25})$$

#### III.3.5.2.4. Determinación de la densidad de sitios ácidos

Por este procedimiento se realiza una titulación de los sitios ácidos presentes sobre la superficie del catalizador utilizándose  $\text{NH}_3$  como agente titulante, donde se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, de manera que cada molécula de  $\text{NH}_3$  reacciona con un único sitio ácido de la superficie. Por tal motivo, el número de moles de  $\text{NH}_3$  irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador determinado por esta técnica, es una medida del número de sitios ácidos.

A partir de los valores de intensidad de la señal correspondiente al fragmento m/e: 16 en función del tiempo durante la experiencia de TPD de  $\text{NH}_3$ , se construyó el perfil de TPD de  $\text{NH}_3$ : intensidad de señal vs. tiempo. Por integración de dicho perfil se obtiene el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó el número de sitios básicos ( $n_a$ ) por medio de la ecuación III.26:

$$n_a = \frac{A \cdot f_{\text{NH}_3} \cdot 10^6}{W} \quad (\text{Ec. III.26})$$

donde:

$n_a$ : número de sitios ácidos ( $\mu\text{mol/g}$ ).

A: área bajo la curva del perfil de TPD de  $\text{NH}_3$  (A.min).

$f_{\text{NH}_3}$ : factor de calibración (mol  $\text{NH}_3/\text{A} \cdot \text{min}$ ).

W: masa del catalizador (g).

Para determinar la densidad de sitios ácidos, se utilizó la ecuación III.27:

$$n'_a (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = \frac{n_a (\mu\text{mol}/\text{g})}{S_g (\text{m}^2/\text{g})} \quad (\text{Ec. III.27})$$

donde  $S_g$  es la superficie específica del catalizador.

### III.3.5.2.5. Evaluación del tipo y fuerza de los sitios ácidos superficiales

Para evaluar el tipo y fuerza de los sitios ácidos superficiales presentes en el catalizador, se expresó el perfil de TPD de  $\text{NH}_3$  como velocidad de desorción vs. temperatura, calculándose la velocidad de desorción por medio de la ecuación siguiente:

$$r_{\text{NH}_3} = \frac{S \cdot f_{\text{NH}_3} \cdot 6 \cdot 10^7}{W} \quad (\text{Ec. III.28})$$

donde:

$r_{\text{NH}_3}$ : velocidad de desorción de  $\text{NH}_3$  ( $\mu\text{mol}/\text{h.g}$ ).

S: intensidad de la señal del fragmento de relación  $m/e = 16$  (A).

$f_{\text{NH}_3}$ : factor de calibración ( $\text{mol NH}_3/\text{A.min}$ ).

W: masa del catalizador (g).

Para expresar la velocidad de desorción de  $\text{NH}_3$  en función de la superficie específica ( $r'_{\text{NH}_3}$ ) se utiliza la siguiente ecuación:

$$r'_{\text{NH}_3} (\mu\text{mol}/\text{h.m}^2) = \frac{r_{\text{NH}_3} (\mu\text{mol}/\text{h.g})}{S_g (\text{g}/\text{m}^2)} \quad (\text{Ec. III.29})$$

donde  $S_g$  es la superficie específica del catalizador.

### III.4. Ensayos de Actividad Catalítica

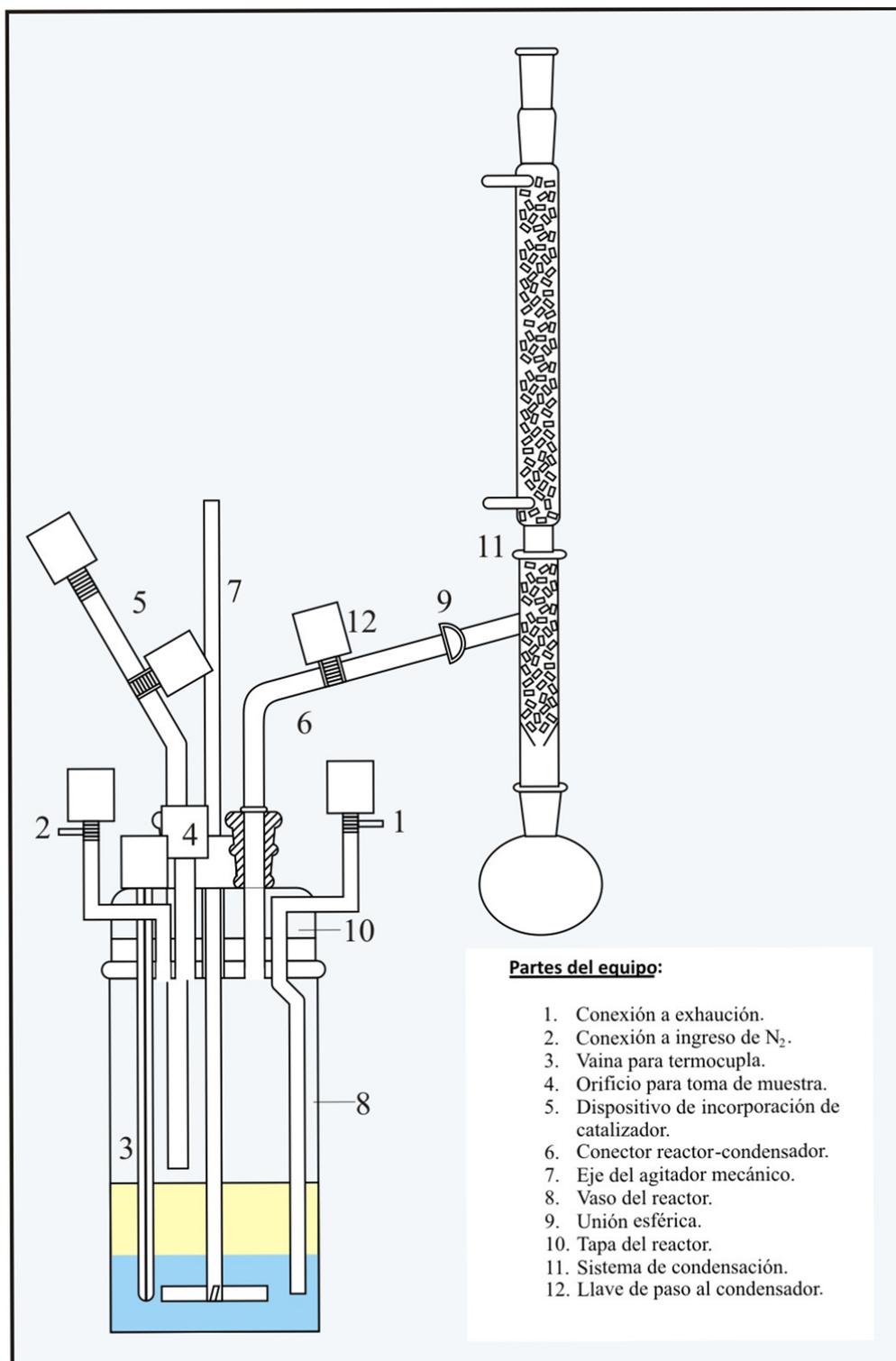
Los ensayos catalíticos de transesterificación del oleato de metilo (FAME) con glicerol (Gly) fueron realizados en un reactor tanque agitado discontinuo de vidrio acoplado a un sistema condensador con circulación de nitrógeno para generar atmósfera inerte. El análisis de los reactivos y productos de la reacción durante el transcurso de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa (CG), previa derivatización. A continuación se describe el equipamiento y los procedimientos utilizados para llevar a cabo estas experiencias.

#### III.4.1. Descripción del equipamiento utilizado en los ensayos de actividad catalítica

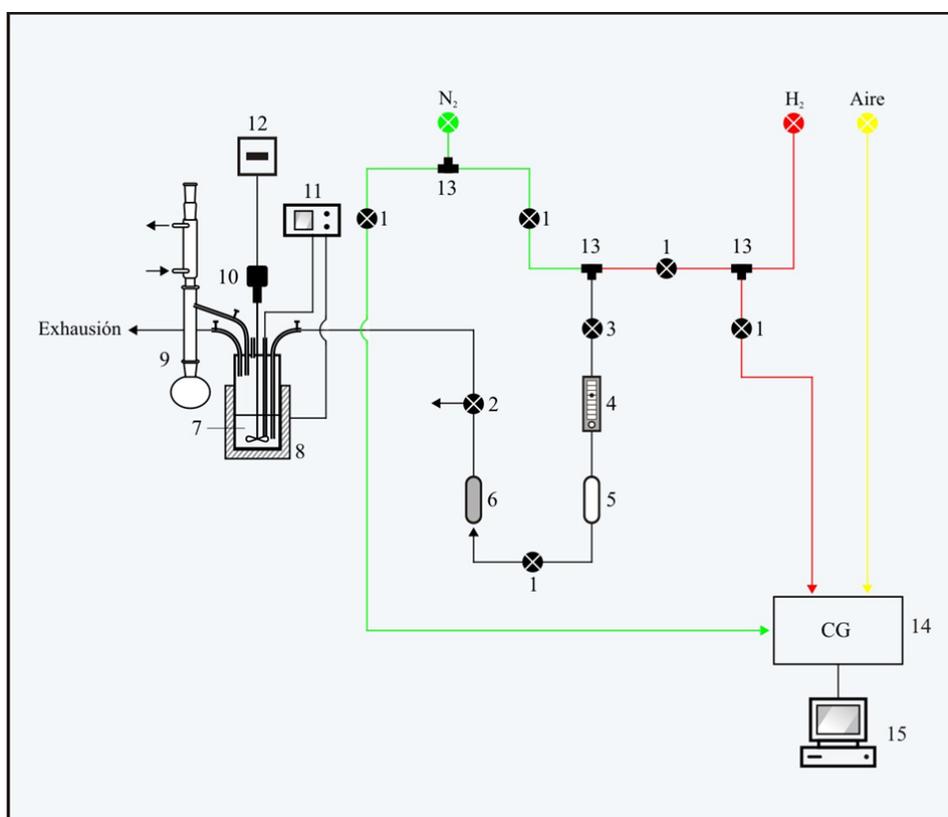
El reactor utilizado para realizar los ensayos de actividad catalítica se muestra en la Figura III.10. El mismo consta de un reactor de vidrio el cual está unido a un sistema condensador para remover el metanol que es generado durante el transcurso de la reacción. A su vez, en el mismo existen dos conexiones laterales: una cuya extensión llega hasta el fondo del reactor, por donde se hace ingresar nitrógeno para mantener una atmósfera inerte, y otra que se conecta a la exhaustión. El reactor permite incorporar por su parte superior al catalizador, como también realizar la toma de muestra. El reactor cuenta con una vaina para termocupla que se extiende hasta una profundidad cercana al fondo, de manera de poder controlar la temperatura del sistema reaccionante. La agitación se realiza por medio de un agitador de vidrio de cuatro paletas, el cual se conecta con un regulador de velocidad de agitación. El sistema condensador consta: de una unión lateral que permite conectar el reactor; una columna de condensación rellena de anillos de de vidrio; una camisa por donde circula agua, que se une a la columna de condensación por su parte inferior y un balón de recolección de condensado.

En la Figura III.11 se muestra el esquema del sistema completo utilizado en las experiencias de actividad catalítica. El reactor se encuentra ubicado en un horno calefactor acoplado a su vez a un programador – controlador de temperatura, que controla la temperatura del interior del

reactor por medio de una termocupla. La parte superior del reactor y la unión lateral al sistema condensador se mantienen calefaccionadas a través de cintas de calefacción exteriores.



**Figura III.10:** Reactor utilizado los ensayos de actividad catalítica.



#### Partes del equipo:

1. Llave de corte.
2. Llave de 3 vías.
3. Llave tipo aguja.
4. Rotámetro.
5. Cartucho con zeolita.
6. Cartucho con  $\text{MnO}_2$ .
7. Reactor de actividad catalítica.
8. Horno.
9. Sistema condensador.
10. Sistema de agitación mecánica.
11. Programador – controlador de temperatura (Novus).
12. Sistema de regulación de velocidad del agitador mecánico.
13. Uniones metálicas tipo T.
14. Cromatógrafo gaseoso (CG).
15. Sistema de adquisición de datos del cromatógrafo gaseoso.

**Figura III.11:** Equipo utilizado para realizar los ensayos de actividad catalítica.

El reactor se conecta a través de una de sus entradas laterales a la línea de  $\text{N}_2$ , para generar un flujo de este gas que produzca una atmósfera inerte y a la vez, desplazar el metanol producido durante la reacción hacia el sistema condensador. Otra de sus conexiones laterales permite

enviar los gases a la exhaustión. Las líneas de los gases, a través de sus correspondientes llaves, alimentan al cromatógrafo de gases donde se realiza el análisis cuantitativo de las muestras extraídas del reactor. En la Figura III.12 se presentan fotos del equipo de reacción y del reactor de actividad catalítica.

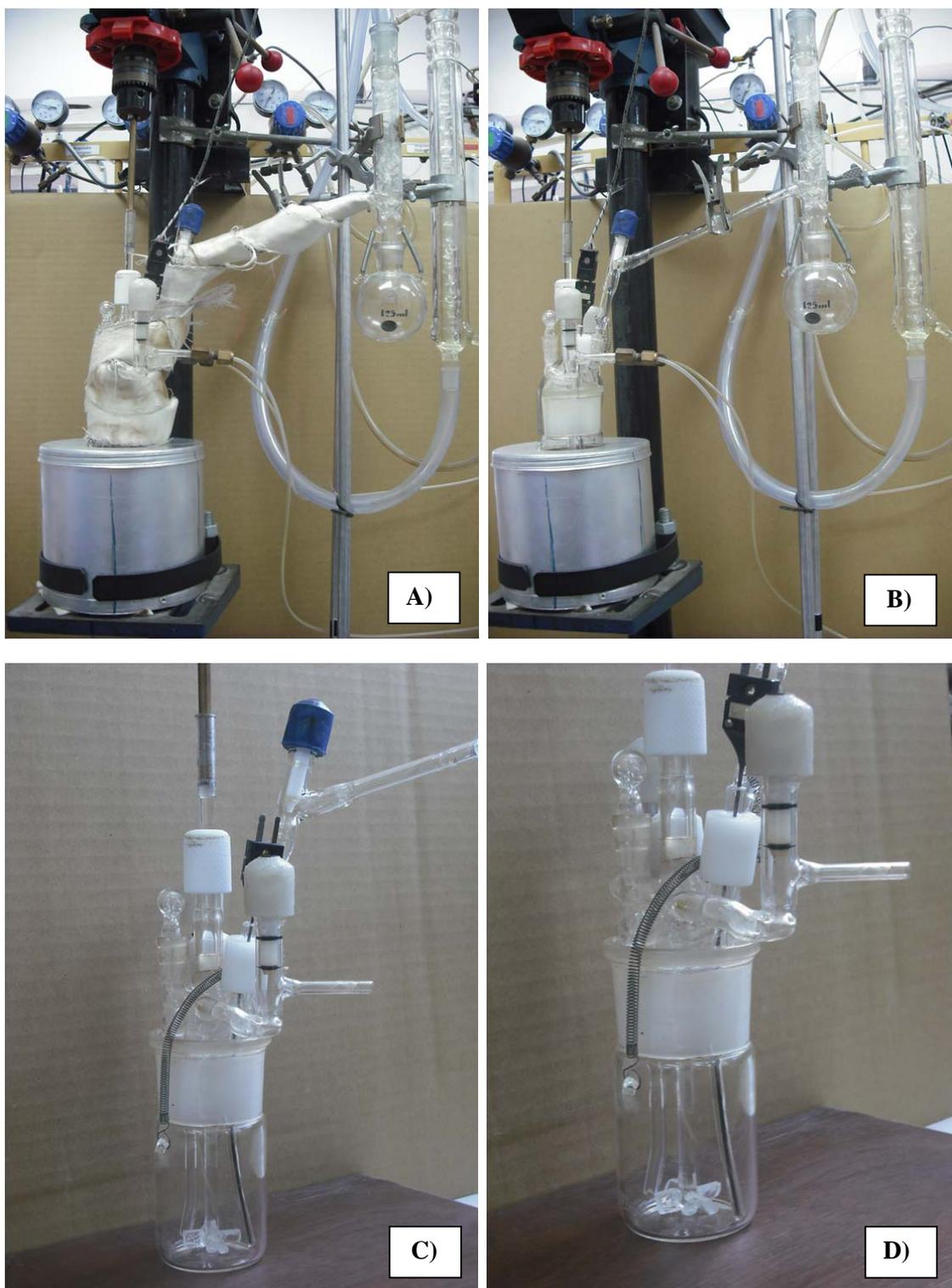
### **III.4.2. Procedimiento experimental utilizado en la realización de los ensayos catalíticos**

#### **III.4.2.1. Activación de catalizadores**

Los catalizadores fueron activados ex-situ con el objeto de eliminar sustancias adsorbidas del ambiente que pueden bloquear los sitios catalíticos superficiales. En todos los casos los catalizadores fueron activados a la temperatura a la que fueron calcinados y en la misma atmósfera de tratamiento, a razón de 10 K/min y mantenidos a dicha temperatura durante 6 horas. El caudal de gas empleado fue de 50 cm<sup>3</sup>/min. Luego fueron mantenidos a 373 K hasta el momento de su utilización.

#### **III.4.2.2. Procedimiento de operación del equipo**

Inicialmente se incorporaron los reactivos dentro del reactor y se ensamblaron las distintas partes del equipo, comenzándose a hacer circular nitrógeno por el reactor con un caudal de 35 cm<sup>3</sup>/min, manteniéndose cerrada la llave de unión al condensador. Se dejó en estas condiciones durante 5 minutos, de manera de arrastrar todo el aire contenido dentro del mismo. Luego se abrió la llave de paso al condensador y se comenzó la agitación del sistema, regulando las revoluciones por minuto (RPM) necesarias. Posteriormente se configuró el controlador – programador de temperatura, dando inicio al proceso de calentamiento del horno, para alcanzar la temperatura de reacción a una velocidad de 1 K/min. Simultáneamente se inició el calentamiento del sistema calefactor de la parte superior del reactor y de la unión al condensador, manteniéndose a una temperatura de 363-373 K.



**Figura III.12:** Fotos del equipo utilizado en los ensayos de actividad catalítica. A) Equipo de reacción con sistema de calefacción, B) Equipo de reacción, C) y D) Reactor de actividad catalítica.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se realizó una toma de muestra del contenido de reactor para evaluar la composición inicial del sistema. En forma simultánea, el catalizador mantenido luego de su activación a 373 K, fue enfriado, pesado y rápidamente cargado en el reactor a través del sistema de incorporación del mismo para evitar exposición al aire y la consiguiente adsorción de sustancias presentes en el ambiente. A partir de este momento se dio comienzo a la reacción, considerándose instante inicial (tiempo cero) la incorporación del catalizador al reactor.

A continuación, se tomaron muestras del interior del reactor a intervalos regulares de tiempo, con el objeto de monitorear el avance de la reacción en curso. Conviene aclarar aquí, que el sistema de reacción presenta dos fases líquidas: una fase líquida grasa superior de oleato de metilo (Fase FAME) y una fase líquida inferior de glicerol (Fase Gly). Para realizar los muestreos, se suspendió la agitación del reactor de manera de permitir decantar el catalizador. Luego por medio de una pipeta de muestreo se tomaron volúmenes de 50  $\mu\text{l}$  de la Fase FAME superior. Finalizado el muestreo se continuó nuevamente con la agitación. Los tiempos de muestreo fueron: 0, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 y 480 min, lo que corresponde a un total de 12 muestras.

#### III.4.2.3. Análisis cromatográfico de las muestras

Las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa previa derivatización por sililación de los grupos OH libres de las moléculas de glicerol, monoglicéridos y diglicéridos, utilizándose como estándares internos (SI) n-hexadecano y colesterol.

El análisis de las muestras se realizó en un cromatógrafo gaseoso (SRI 8610C) equipado con detector de ionización de llama (FID) e inyector on-column y columna capilar de sílica fundida de 100 % metil polisiloxano (HP-1 Agilent Technologies) de 15 m x 0,32 mm de DI y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de película, con una precolumna de alta temperatura de 0,53 mm de DI de sílice fundida desactivada. Las condiciones cromatográficas y el método de cuantificación se

describen en el capítulo IV. La adquisición y procesamiento de los datos fueron realizados con software de integración PeakSimple 2000.

Los compuesto detectados fueron glicerol (Gly), n-hexadecano (SI<sub>1</sub>), oleato de metilo (FAME), β- monooleato de glicerilo (β-MG), α- monooleato de glicerilo (α-MG), colesterol (SI<sub>2</sub>), 1,2- dioleato de glicerilo (1,2- DG), 1,3- dioleato de glicerilo (1,3- DG) y trioleato de glicerilo (TG).

#### III.4.2.4. Cálculo de conversión, rendimiento y selectividad

A partir de las áreas de los picos cromatográficos obtenidos, se calculó el número de moles de cada una de las especies a partir de la siguiente expresión:

$$n_j = 1/f_j \cdot (W_{SI}/W_j) \cdot A_j \cdot (100/PM_j) \quad (\text{Ec. III.30})$$

donde:

$n_j$ : moles de compuesto  $j$ /100 g de muestra.

$f_j$ : factor respuesta relativo al SI del compuesto  $j$ , ( $\%Area_i \cdot mg_{SI} / \%Area_{SI} \cdot mg_i$ ).

$PM_j$ : peso molecular del compuesto  $j$ , (g/mol).

$A_j$ : área relativa (al estándar interno) del compuesto  $j$ , ( $\%Area_i / \%Area_{SI}$ ).

$W_{SI}$ : peso del SI, (mg).

$W_j$ : peso de la muestra, (mg).

Para los cálculos, el n-hexadecano fue usado como estándar interno para todos los compuestos, excepto para los triglicéridos para los cuales se usó colesterol. Los factores respuesta relativos ( $f_j$ ) a los correspondientes estándares internos se muestra en la Tabla III.3.

Los mismos fueron determinados a partir de soluciones estándares de los correspondientes compuestos, según se describe en el capítulo IV.

Tabla III.3: Factores respuesta relativos de los compuestos.

Compuesto	$f_j$
Gly	1,880
FAME	0,725
$\beta$ -MG	0,555
$\alpha$ -MG	0,555
1,2-DG	0,430
1,3-DG	0,430
TG	0,100

Los moles totales de monoglicéridos ( $n_{MG}$ ) corresponden a la suma de los moles de los isómeros  $\beta$ -MG y  $\alpha$ -MG, mientras que los moles totales de diglicéridos ( $n_{DG}$ ) corresponden a la suma de los moles de los isómeros 1,2-DG y 1,3-DG.

La conversión de FAME (%) se calculó por medio de la ecuación III.31:

$$X_{FAME} (\%) = \frac{n_{MG} + 2n_{DG} + 3n_{TG}}{n_{MG} + 2n_{DG} + 3n_{TG} + n_{FAME}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.31})$$

donde  $n_{MG}$ ,  $n_{DG}$ ,  $n_{TG}$  y  $n_{FAME}$  son los moles de monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y FAME respectivamente.

Las selectividades (%) a monoglicéridos (MG), diglicéridos (DG) y triglicéridos (TG) fueron calculadas con las siguientes ecuaciones:

$$S_{MG}(\%) = \frac{n_{MG}}{n_{MG} + 2n_{DG} + 3n_{TG}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.32})$$

$$S_{DG}(\%) = \frac{2n_{DG}}{n_{MG} + 2n_{DG} + 3n_{TG}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.33})$$

$$S_{TG}(\%) = \frac{3n_{TG}}{n_{MG} + 2n_{DG} + 3n_{TG}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.34})$$

donde  $S_{MG}$  (%),  $S_{DG}$  (%) y  $S_{TG}$  (%) son las selectividades % a monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos respectivamente.

En base a las expresiones anteriores y conociendo los moles iniciales de FAME y Gly, se obtuvo la conversión de Gly (%) por medio de la ecuación III.35:

$$X_{Gly}(\%) = \left( X_{FAME} \cdot \frac{n_{FAME}^0}{n_{Gly}^0} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{2} S_{DG} - \frac{2}{3} S_{TG} \right] \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.35})$$

donde:

$X_{Gly}$  (%): Conversión de Gly (%).

$X_{FAME}$ : Conversión de FAME.

$n_{FAME}^0$ : moles iniciales de FAME.

$n_{Gly}^0$ : moles iniciales de Gly.

$S_{DG}$  y  $S_{TG}$ : son las selectividades a diglicéridos y triglicéridos respectivamente.

Los rendimientos (%) a monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos fueron calculados a través de la ecuación III.36:

$$Y_j(\%) = \frac{X_{FAME}(\%) \cdot S_j(\%)}{100} \quad (\text{Ec. III.36})$$

donde:  $S_j$  (%) es la selectividad % al glicérido  $j$  y  $Y_j$  (%) es el rendimiento % al glicérido  $j$ , siendo  $j$ : monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos.

### III.5. Referencias

- 
- [1] J. Di Cosimo, V. Díez, C. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General*, 13 (1996) 149.
- [2] J. Le Page, J. Casyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Fraanck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landerghem, in *Applied heterogeneous catalysis. "Manufacture. Use of solid catalysts"*, Technip Editions, Paris, 1987.
- [3] V. Díez, J. Di Cosimo, C. Apesteguía, *Catal. Today* 63 (2000) 53.
- [4] F. Braun, J. Di Cosimo, *Cat. Today* 116 (2006) 206.
- [5] J. Parera, *Catal. Today* 15 (1992) 481.
- [6] C. Vera, C. Pieck, K. Shimizu, J. Parera, *Appl. Catal. A: Gen.* 230 (2002) 137.
- [7] G. Borekov, *Scientific Bases for the Preparation of Homogeneous Catalysts I* (1976) 233.
- [8] J. Le Page, *Catalyse de Contact.*, IPF., Ed. Technip. (1978).
- [9] Ph. Courty, Ch. Marcilly, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts* (1983) 485.
- [10] V. Díez, J. Di Cosimo, C. Apesteguía, *Appl. Catal. A: Gen.* 143 (2008) 143.
- [11] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 139 (2001) 303
- [12] J. Di Cosimo, C. Apesteguía, M. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.* 190 (2000) 261.
- [13] J. Di Cosimo, V. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [14] J. Di Cosimo, G. Torres, C. Apesteguía, *J. Catal.* 208 (2002) 114.
- [15] *United States Pharmacopeia 32-NF27* (2008) 908.

- 
- [16] N. Pernicone, F. Traina, *Prep of Catalysts II* (1975) 321.
- [17] T. Holt, A. D. Logan, S. Chakraborti, A. Datye, *Appl. Catal.* 34 (1987) 100.
- [18] S. Brunauer, P. H. Enmmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [19] J. Simfelt, J. Carter, D. Yates, *J. Cat.* 24 (1972) 283.
- [20] Powder Diffraction File, Search Manual: Fink Method, JCPDS, USA (1978).
- [21] L. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw Hill, New York, (1968).
- [22] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Kodansha-Academic Press, Tokyo, New York, (1970).
- [23] J. C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
- [24] C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *J. Catal.* 51 (1978) 299.
- [25] R. Philipp, K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9035.
- [26] T. Kanno, M. Kobayashi, M. Misono, Y. Ono (Eds), *Acid-Base Catalyts*, vol. II, Kodansha/Elsevier, Tokyo (1994) 207.
- [27] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, *Cat. Today* 63 (2000) 53.
- [28] J. Anderson, K. C. Pratt, *Introduction to characterization and testing of catalysts*, Academic Press, Australia, New York (1985).

## Capítulo IV

---

# Desarrollo del método analítico



**CAPÍTULO IV: Desarrollo del método analítico**

IV.1. Ensayos catalíticos iniciales.....	4
IV.1.1. Descripción del sistema de reacción .....	5
IV.2. Desarrollo de la metodología analítica .....	7
IV.2.1. Selección de la técnica de análisis .....	9
IV.2.2. Selección de la fase estacionaria y las condiciones de inyección cromatográfica.....	10
IV.2.3. Derivatización de las muestras: selección del reactivo sililante .....	12
IV.2.4. Selección de las condiciones cromatográficas .....	15
IV.3. Validación del procedimiento de análisis .....	16
IV.3.1. Evaluación de la especificidad.....	17
IV.3.2. Evaluación de la linealidad .....	19
IV.3.3. Determinación de los límites de cuantificación .....	22
IV.3.4. Evaluación de la exactitud y precisión.....	23
IV.3.5. Evaluación de efecto del solvente en la cuantificación de las muestras .....	25
IV.4. Evaluación de los ensayos catalíticos .....	27
IV.4.1. Análisis cualitativo.....	28
IV.4.2. Análisis cuantitativo.....	30
IV.5. Conclusiones .....	38
IV.6. Referencias:.....	38

**Índice de Tablas**

Tabla IV.1: Ecuaciones de calibración para Gly, FAME, MG, DG y TG: .....	20
Tabla IV.2: Valores obtenidos de $LQ$ para los compuestos. ....	22
Tabla IV.3: Recuperación ( $R$ ) de Gly, FAME, MG, DG y TG para tres muestras de referencia. ....	24
Tabla IV.4: Precisión del método: resultados cuantitativos de Gly, FAME, MG, DG y TG obtenidos por análisis repetido de una muestra ( $n = 6$ ).....	24

Tabla IV.5: Efecto del solvente de dilución en la cuantificación de la muestra: resultados obtenidos por repetitividad de análisis ( $n = 5$ ). .....	25
Tabla IV.6: Efecto del solvente de dilución en la cuantificación de la muestra: análisis estadístico usando los tests de Fisher ( $F$ ) y Student ( $t$ ). .....	26
Tabla IV. 7: Factores de respuesta relativos de los compuestos obtenidos por la Ec. IV.8. ....	31
Tabla IV.8: Valores de las pendientes con sus intervalos de confianza y de los coeficientes de correlación obtenidos por análisis de regresión lineal para Gly, FAME, MG, DG y TG:.....	33
Tabla IV.9: Factores de respuesta relativos óptimos de los compuestos obtenidos por el análisis de correlación. ....	35

### **Índice de Figuras**

Figura IV.1: Reacción de glicerólisis de oleato de metilo. ....	4
Figura IV.2: Esquema del reactor en los ensayos catalíticos: (A) homogéneo y (B) heterogéneo. 6	
Figura IV.3: Fotografías de la distribución de las fases líquidas en los ensayos catalíticos: A) al inicio de la reacción y B) al finalizar del test, para el ensayo catalítico homogéneo (ambos en presencia de metóxido de sodio); C) al inicio de la reacción y D) al final del test, para el ensayo catalítico heterogéneo (ambos en presencia de MgO). ....	8
Figura IV.4: Mecanismo de la reacción de sililación.....	12
Figura IV.5: Programación de temperatura de la columna cromatográfica HP-1 (Agilent Technologies). .....	15
Figura IV.6: Cromatograma de una muestra sililada de reactivos y productos luego de la reacción entre Gly y FAME, usando n-hexadecano y colesterol como estándares internos.....	18
Figura IV.7: Curvas de calibrado de los compuestos: a) Gly, b) FAME, c) MG, d) DG y e) TG.21	
Figura IV.8: Cromatograma de una muestra de la fase FAME antes de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo. ....	29

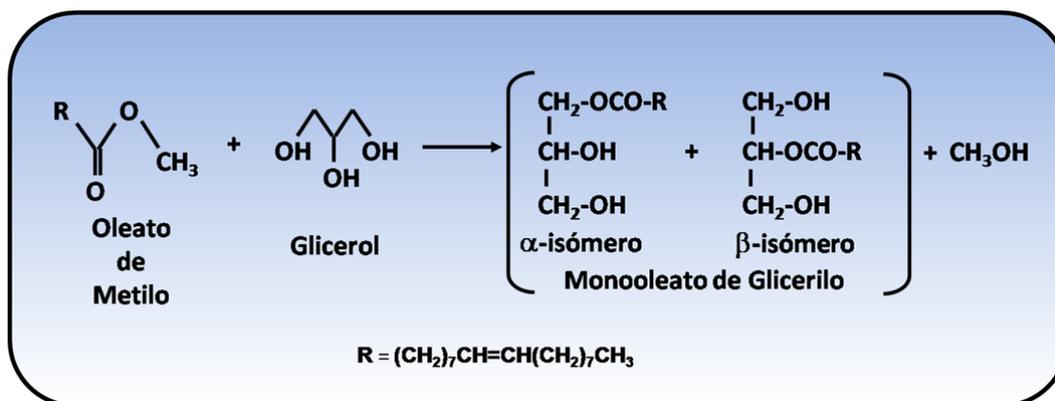
Figura IV.9: Cromatograma de una muestra de la fase FAME durante de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo para el ensayo de catálisis homogénea.....	29
Figura IV.10: Cromatograma de una muestra de la fase FAME durante de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo para el ensayo de catálisis heterogénea.....	30
Figura IV.11: Curvas de calibrado de los compuestos cuyas ordena al origen son cero: a) Gly, b) FAME, c) MG, d) DG y e) TG.....	32
Figura IV.12: Curvas de correlación de los compuestos: a) Gly, b) FAME, c) MG, d) DG y e) TG. ....	34
Figura IV.13: Conversión de FAME ( $X_{FAME}$ ) y rendimientos (Y) a $\alpha$ -MG, $\beta$ -MG, 1,2-DG, 1,3-DG y TG obtenidos empleando MeONa como catalizador (catálisis homogénea)..	36
Figura IV.14: Conversión de FAME ( $X_{FAME}$ ) y rendimiento (Y) a $\alpha$ -MG, $\beta$ -MG, 1,2-DG y 1,3-DG obtenidos empleando MgO como catalizador (catálisis heterogénea)..	37

**CAPÍTULO IV: Desarrollo del método analítico**

En el presente capítulo de esta tesis se describe el desarrollo del método de análisis para cuantificar los reactivos y productos durante el seguimiento de la reacción. Se realizaron dos ensayos catalíticos iniciales para ser utilizados en la evaluación de la metodología analítica. Luego se seleccionó el equipamiento y las condiciones de análisis. Finalmente en base a los resultados obtenidos se realizó la validación del método analítico.

**IV.1. Ensayos catalíticos iniciales**

La reacción que se estudia en estas tesis es la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) con glicerol (glicerólisis), siendo oleato de metilo el FAME seleccionado para realizar los ensayos catalíticos. Al reaccionar el glicerol con el oleato de metilo, se genera monooleato de glicerilo en sus dos formas isómeras ( $\alpha$ - y  $\beta$ - isómeros) y metanol. Un esquema de la reacción se presenta en la Figura IV.1.



**Figura IV.1:** Reacción de glicerólisis de oleato de metilo.

A su vez, los isómeros de monooleato de glicerilo, pueden sufrir una transesterificación posterior con oleato de metilo o con los mismos ésteres previamente formados, produciendo dioleato de glicerilo en sus formas isómeras (1,2- y 1,3- isómeros) y trioleato de metilo.

Con el objeto de evaluar la reacción catalítica, se realizaron dos ensayos iniciales: uno por catálisis homogénea y otro por catálisis heterogénea. Las condiciones operativas fueron seleccionadas en base a lo expuesto en el Capítulo II.

Los ensayos fueron realizados a presión atmosférica en un reactor tanque agitado discontinuo de vidrio equipado con un sistema condensador (descrito en el capítulo III.4.1.). El sistema de condensación permite remover el metanol formado durante el transcurso de la reacción.

Para el ensayo por catálisis heterogénea, fue utilizado MgO como catalizador. El mismo fue pretratado ex situ bajo flujo de nitrógeno a 773 K durante 6 horas y luego mantenido a 373 K hasta su utilización. En el reactor, el glicerol (Gly) y el oleato de metilo (FAME) con una relación molar Gly/FAME = 2,0, fueron mezclados y calentados a 493 K bajo agitación mecánica a 700 RPM y atmósfera de N<sub>2</sub> con un caudal de 35 cm<sup>3</sup>/min. Luego se agregó el catalizador al reactor, sin exposición al aire, dándose comienzo a la reacción. La relación masa de catalizador/n° de FAME ( $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME}$ ) empleada fue de 30 g/mol.

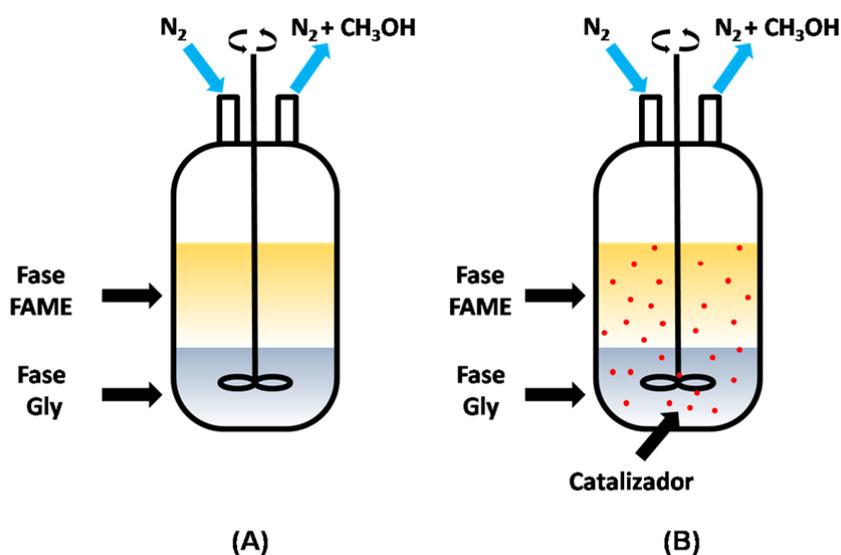
El ensayo catalítico homogéneo fue realizado en el mismo reactor, utilizándose una relación molar Gly/FAME = 2, a una temperatura de 408 K y bajo una velocidad de agitación de 550 RPM. El catalizador utilizado fue metóxido de sodio (MeONa), con una relación  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME}$  de 5,5 g/mol.

Los ensayos catalíticos se prolongaron por 8 h, tomándose periódicamente muestras del reactor para su posterior análisis y evaluación de los reactivos y productos durante el transcurso de la reacción.

#### IV.1.1. Descripción del sistema de reacción

La glicerólisis de FAME representa un sistema complejo de reacción que involucra diferentes fases líquidas, sólida y gaseosa.

En el sistema catalítico homogéneo, están presentes tres fases: una fase líquida superior rica en oleato de metilo (Fase FAME), una fase líquida inferior de glicerol (Fase Gly) y una fase gas conteniendo metanol. El metanol es altamente volátil a la temperatura de reacción y es continuamente eliminado del sistema de reacción por medio de una corriente del gas inerte ( $N_2$ ). El catalizador líquido metóxido de sodio, estaría disperso entre ambas fases líquidas debido que es soluble en glicerol y en FAME. Un esquema de las fases dentro del reactor se muestra en la Figura IV.2 (A). Durante el transcurso del ensayo catalítico ambas fases presentan cambios en su aspecto, además se modifica la solubilidad de reactivos y productos en las mismas. Es necesario conocer la composición de las fases e interpretar los cambios fisicoquímicos que se producen durante la evolución de la reacción, para establecer dónde se produce la reacción.



**Figura IV.2:** Esquema del reactor en los ensayos catalíticos: (A) homogéneo y (B) heterogéneo.

Negi et al [1] estudiaron la glicerólisis de oleato de metilo en presencia de metóxido de sodio. Evaluando la reacción a 408 K, a la velocidad de agitación de 550 RPM, con una relación molar Gly/FAME de 2 y 1 % de catalizador del total de los reactivos, concluyeron que la

reacción puede realizarse en una de las fases líquidas, en ambas fases líquidas o en la interfase líquido-líquido. Observaron que a altas velocidades de agitación, la velocidad de reacción es independiente de las RPM, indicando que no existen limitaciones difusionales entre las fases líquidas. Por otro lado, aunque el catalizador se encuentre en ambas fases líquidas, el mismo está presente en mayor cantidad en la fase glicerol. Sin embargo, como al mismo tiempo el FAME es insoluble en el glicerol, concluyeron que existe una mayor posibilidad que la reacción se produzca en la fase FAME.

En el ensayo catalítico heterogéneo, además de las tres fases descritas anteriormente, existe la fase sólida correspondiente al catalizador MgO (Figura IV.2 (B)), el cual se encuentra distribuido en ambas fases líquidas. Si bien en el caso de un catalizador sólido, la reacción tiene lugar en la superficie del mismo, no existe información bibliográfica que describa la distribución de los productos en las fases presentes durante la reacción.

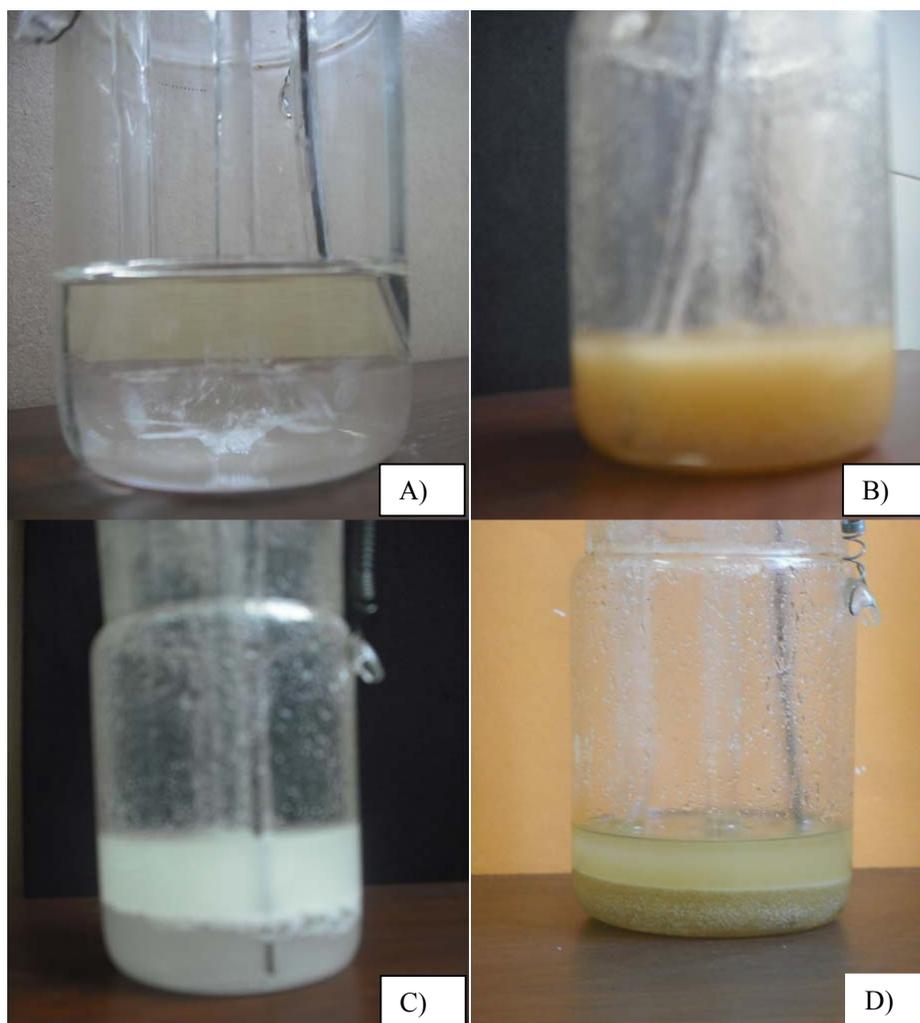
En la Figura IV.3 se muestran fotos de la distribución de las fases líquidas al inicio de la reacción con el catalizador incorporado y luego de finalizado el ensayo catalítico, por catálisis homogénea y heterogénea, respectivamente.

Para poder interpretar la reacción y los fenómenos que se producen durante su desarrollo, es necesario conocer la composición cualitativa y cuantitativa de todas las fases. Para resolver dichos inconvenientes, se propuso desarrollar un método de análisis cuali y cuantitativo que permita evaluar la distribución de los reactivos y productos durante el transcurso de los ensayos catalíticos.

## IV.2. Desarrollo de la metodología analítica

Como se dijo anteriormente, en la transesterificación del oleato de metilo (FAME) con glicerol (Gly), los productos mayoritarios serían monoglicéridos (MG), y en menor proporción diglicéridos (DG) y triglicéridos (TG). A su vez podrían formarse otros compuestos como resultado del proceso de síntesis, tales como isómeros y productos de condensación. Es decir, las

muestras a analizar son una mezcla compleja de compuestos cuyas propiedades fisicoquímicas varían considerablemente a medida que transcurre la reacción, lo que origina también variaciones de sus propiedades cromatográficas.



**Figura IV.3:** Fotografías de la distribución de las fases líquidas en los ensayos catalíticos: A) al inicio de la reacción y B) al finalizar del test, para el ensayo catalítico homogéneo (ambos en presencia de metóxido de sodio); C) al inicio de la reacción y D) al final del test, para el ensayo catalítico heterogéneo (ambos en presencia de MgO).

Entonces es necesario desarrollar un método de análisis eficiente para cuantificar todos los compuestos y poder realizar el seguimiento de la reacción en estudio.

#### IV.2.1. Selección de la técnica de análisis

Numerosas técnicas se han desarrollado para identificar y cuantificar glicéridos y metil ésteres de ácidos grasos en diferentes muestras, siendo la cromatografía en capa delgada (TLC), la cromatografía gaseosa (CG) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) las más ampliamente usadas [2].

Debido a su simplicidad, la TLC es empleada a menudo para monitorear el seguimiento de reacciones orgánicas. Pero en nuestro caso, esta técnica requiere grandes tiempos de análisis y no permite la cuantificación individual de MG y DG [3].

El análisis de glicéridos y ésteres de ácidos grasos es directo usando HPLC, es decir sin previa derivatización. Sin embargo estos compuestos no absorben en la región UV a longitudes de onda mayores a 220 nm, lo que causa problemas en su detección [4]. Con el objeto de cuantificar estos compuestos que no absorben en la región UV, se ha acoplado HPLC a otros detectores tales como detector de densidad, detector de ionización de llama (FID), detector de índice de refracción (IR), detector de escaneo de luz evaporativa (ELSD) y detector de espectrómetro de masas.

La técnica HPLC de fase reversa no acuosa (NARP) es usada para la separación de glicéridos tanto en condiciones isocráticas como en gradiente de elución. Entre otros procedimientos se ha utilizado HPLC con detector ELSD o UV/fluorescencia para la detección de especies moleculares e isómeros de posición en muestras de aceites vegetales previamente derivatizadas. Sin embargo este método no es útil para el caso de muestras complejas, debido a que muchas veces se produce la coelución de los componentes, tales como TG de bajo peso molecular con DG de alto peso molecular [5].

El método estándar establecido por farmacopeas internacionales para la cuantificación de glicéridos en mezclas de aceites es la cromatografía de permeación por gel (GPC) con detector IR y ELSD [6]. Sin embargo, el alto costo y los prolongados tiempos de análisis hacen a este procedimiento de baja utilidad.

La cromatografía gaseosa se ha adaptado ampliamente para la determinación de glicéridos y FAME en aceites vegetales y emulsificantes. No obstante la mayoría de los métodos propuestos se focalizan en el control de calidad de FAME usados como biodiesel. El biodiesel es una mezcla homogénea que contiene esencialmente FAME y trazas de glicéridos y glicerol como impurezas [7,8,9]. En el caso de la glicerólisis de oleato de metilo, los compuestos que mayoritariamente se encuentran presentes son monoglicéridos y diglicéridos, y en menor cantidad FAME, glicerol y triglicéridos. Debido a las diferencias en las concentraciones y en las propiedades químicas que los compuestos presentan, no es posible aplicar los métodos propuestos en el análisis químico de biodiesel por CG para evaluar la evolución en el tiempo de la composición de la mezcla de reacción durante seguimiento de la glicerólisis de oleato de metilo. Por dichos motivos, se propuso desarrollar un método de análisis adecuado para la determinación simultánea de todos los componentes de la reacción, utilizándose la técnica de Cromatografía Gaseosa.

#### **IV.2.2. Selección de la fase estacionaria y las condiciones de inyección cromatográfica**

Para la cuantificación de glicéridos y ésteres metílicos de ácidos grasos, la bibliografía propone el uso de fases estacionarias no polares de composición 100 % dimetilpolisiloxano y 5 % fenil – 95 % dimetilpolisiloxano. Al ser los compuestos a separar en dicha fase de baja polaridad, el orden de elución estaría determinado por el punto de ebullición de dichos componentes [10].

Todos los compuestos a cuantificar podrían ser eluidos de dichas fases estacionarias a temperaturas no muy elevadas, excepto los triglicéridos que necesitan temperaturas cercanas a

623 K. El desarrollo de las columnas capilares de silica fundida recubierto en poliimida ha permitido que este tipo de columnas sean estables a altas temperaturas, debido mayoritariamente a la reacción de los grupos terminales -OH ó -OCH<sub>3</sub> de los grupos polisiloxano de la fase estacionaria con grupos silanoles modificados existentes en la superficie interna de la columna capilar [11], admitiendo temperaturas de hasta 628 K sin alterar su desempeño.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, se propuso el empleo de una columna capilar de silica fundida de composición 100 % metil polisiloxano (HP-1 Agilent Technologies) de 15 m x 0,32 mm de DI y 0,25 µm de espesor de película. Dicha columna fue acoplada a una precolumna de alta temperatura de 0,53 mm de DI de silica fundida desactivada, para incrementar su tiempo de vida útil.

Al utilizarse columnas capilares para realizar análisis a alta temperatura, uno de los factores críticos es la técnica de inyección. Un inyector adecuado es aquel que permita introducir las muestras al cromatógrafo, sin que se produzcan pérdidas de compuestos térmicamente lábiles o de alto peso molecular. Para estos usos se requiere un inyector on-column o de vaporización a temperatura programada (PTV) [12].

La inyección on-column es particularmente favorable para compuestos de alto peso molecular, debido a que la muestra es depositada directamente dentro de la columna a bajas temperaturas. De esta manera se obtiene una alta reproducibilidad en la inyección sin producirse descomposición de la muestra.

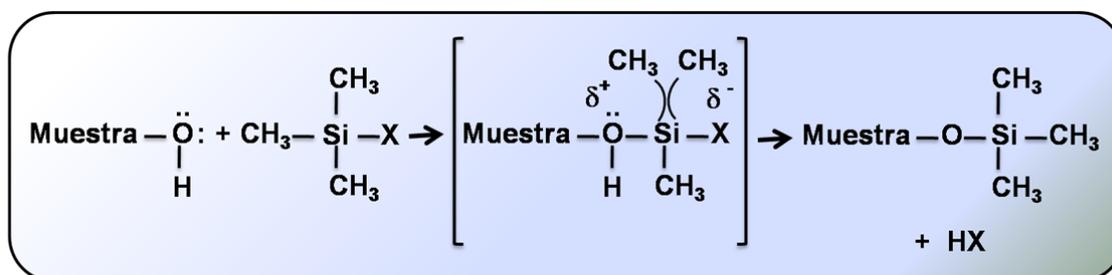
El inyector PTV es una combinación de los inyectores on-column y split-splitless. En este caso la muestra es introducida dentro del sistema cromatográfico a baja temperatura, pero dentro de un inyector especialmente diseñado, que no se encuentra ubicado directamente dentro de la columna. Estos tipos de inyectores son técnicamente más sofisticados y más caros que los comunes, obteniéndose resultados similares a los encontrados con inyectores on-column. Por tal motivo, se propuso el uso de un inyector on-column en el equipo cromatográfico a ser utilizado

en el análisis de las muestras. En nuestro caso el equipo utilizado fue un cromatógrafo SRI 8610C (SRI Instruments) equipado con inyector on-column y detector de ionización de llama.

### IV.2.3. Derivatización de las muestras: selección del reactivo sililante

En teoría, todos los compuestos en estudio pueden ser analizados en columnas altamente inertes recubiertas con fases estacionarias apolares sin previa derivatización. Sin embargo no es fácil mantener las columnas inertes en los análisis de rutina, lo cual es un requisito para obtener una buena forma de los picos cromatográficos y una recuperación analítica satisfactoria [8].

La trimetilsililación (TMS) de los grupos hidroxilos libres del Gly, MG y DG es necesaria para mejorar radicalmente la performance del método. La formación de trimetilsilil ésteres o éteres es una de las técnicas de derivatización más populares y versátiles utilizadas en cromatografía gaseosa debido a que mejora las propiedades cromatográficas de los componentes, en particular la volatilidad y la estabilidad térmica. Este procedimiento ha permitido el análisis de diferentes compuestos lipídicos, tales como esteroides, ácidos grasos y glicéridos [10].



- Para N,O-Bis(trimetilsilil)-acetamida (BSA):



- Para Trimetilclorosilano (TMCS):



- Para Hexametildisilozano (HMDS):



Figura IV.4: Mecanismo de la reacción de sililación.

Los silil derivados son formados por el desplazamiento de un protón activo presente en los grupos -OH, -COOH, =NH, -NH<sub>2</sub>, -SH de un compuesto, dando origen al correspondiente silil derivado. En la Figura IV.4 se muestra el mecanismo de la reacción de sililación. La reacción implica una atracción nucleofílica sobre el átomo de silicio del grupo trimetilsilil donador, con formación de un estado de transición bimolecular. El grupo X que es liberado del reactivo sililante debe poseer baja basicidad, habilidad para estabilizar la carga negativa en el estado de transición, y poca o nula tendencia por los enlaces  $\pi$  (p-d) antienlazantes entre este grupo y el átomo de silicio [13].

El grupo X ideal, es aquel que se libere fácilmente en el estado de transición, pero además debe poseer suficiente estabilidad química, en combinación con el grupo trimetilsilil, para permitir el almacenamiento y uso del reactivo sililante durante un tiempo prolongado. Como la formación del estado de transición es reversible, la derivatización se realizará en forma completa solo si la basicidad del grupo X que se libera excede la del grupo que sustituye.

La facilidad de derivatización de un dado agente sililante hacia los grupos funcionales presenta el siguiente orden: alcohol > fenol > ácido carboxílico > amina > amida, y dentro de esta secuencia de reactividad también existe la influencia del impedimento estérico, siendo la facilidad de reactividad para los alcoholes: primario > secundario > terciario, y para aminas: primario > secundario [14].

Diferentes reactivos sililantes han sido ampliamente utilizados como reactivos derivatizantes. Sahasrabudhe empleó hexametildisilozano y trimetilclorosilano en presencia de piridina para la determinación de gliceroles y ésteres de ácidos grasos de sorbitol [15,16] y Tallent et. al. utilizaron bis(trimetilsilil)acetamida en la cuantificación de glicéridos en muestras complejas de lípidos [17]. De la misma manera, otros autores han reportado el uso de distintos reactivos sililantes para fines similares [18,19,20,21,22].

Todos los reactivos antes mencionados podrían ser utilizados para la derivatización de los compuestos en estudio, sin embargo fue necesario realizar una evaluación de los mismos para establecer las condiciones óptimas de sililación de las muestras. Se seleccionaron como agentes sililantes: hexametildisilozano (HMDS), trimetilclorosilano (TMCS) y bis(trimetilsilil)acetamida (BSA). Como muestra se utilizó una mezcla de composición conocida conteniendo todos los compuestos de interés.

Para asegurar una completa trimetilsililación de los glicéridos, se evaluaron las siguientes condiciones de reacción: (1) sililación de la muestra con una mezcla HMDS/TMCS en piridina y 15 min de reacción a temperatura ambiente; (2) sililación de la muestra con una mezcla HMDS/TMCS en piridina y 10 min de reacción a 343 K; (3) sililación de la muestra con BSA en piridina y un tiempo de reacción de 60 min a 363 K; (4) sililación de la muestra con BSA/TMCS en piridina y 60 min de reacción a 363 K. El grado de conversión fue determinado por análisis cromatográfico.

En todos los casos la piridina fue usada como solvente debido a su elevada capacidad de solvatación y además porque actúa como aceptor de HCl cuando están presentes compuestos organoclorosilanos (sililación utilizando TMCS).

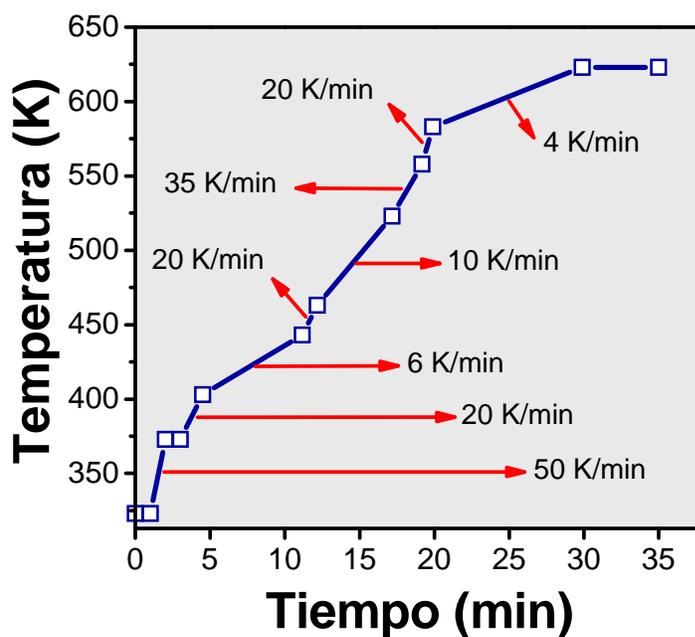
Se usó como estándar interno colesterol, el cual tiene un grupo OH libre disponible para ser sililado. Debido a su naturaleza química y a su elevado peso molecular, la derivatización del colesterol requiere mayores tiempos de sililación que los demás analitos, por tal motivo un pico cromatográfico de colesterol reducido en altura y tamaño puede ser utilizado como indicador de una incompleta derivatización. En la práctica, la presencia de picos cromatográficos de colesterol de intensidad reducida se tomó como señal de una insuficiente sililación del mismo y en consecuencia, de los demás analitos también.

Se obtuvo completa sililación del glicerol y de los glicéridos empleando las condiciones (1), (2) y (4) detalladas previamente. Este resultado sugirió que se requiere la adición de TMCS para aumentar la capacidad sililante de HMDS y BSA, y obtener la completa sililación de la muestra.

Sin embargo, se produjo una continua precipitación de cloruro de amonio bajo las condiciones (1) y (2), la cual causó baja reproducibilidad en la inyección de las muestras, aún cuando el cloruro de amonio fue previamente separado por centrifugación a 3000 RPM por 35 min. En cambio la sililación llevada a cabo según el método (4) exhibió una excelente reproducibilidad, por lo cual se seleccionó este método para la derivatización de las muestras.

#### IV.2.4. Selección de las condiciones cromatográficas

Se evaluaron diferentes programaciones de temperatura de la columna cromatográfica, con el objeto de obtener una buena separación de todos los picos cromatográficos de los compuestos a analizar. Se utilizaron muestras de composición conocida conteniendo todos los compuestos de interés (Gly, FAME, MG, DG y TG) conteniendo n-hexadecano y colesterol como estándares internos. Como gas de transporte se utilizó nitrógeno con un caudal de 5 ml/min (presión inlet de 10 Psi); la temperatura del detector fue de 623 K.



**Figura IV.5:** Programación de temperatura de la columna cromatográfica HP-1 (Agilent Technologies).

Una óptima performance de separación fue obtenida utilizándose la programación de temperatura especificada en la Figura IV.5 con la columna de silica fundida de composición 100% polisiloxano (HP-1 Agilent Technologies) descripta previamente.

La misma consiste de: temperatura de inyección de 323 K; después de un período isotérmico de 1 min, la columna fue calentada a 373 K a 50 K/min manteniéndose a esa temperatura durante 1 min, luego a 403 K a 20 K/min, a 443 K a 6 K/min, a 463 K a 20 K/min, a 523 K a 10 K/min, a 558 K a 35 K/min, a 583 K a 20 K/min y finalmente a 623 K a 4 K/min, permaneciendo a dicha temperatura hasta elución de todos los compuestos.

Esta columna permitió la separación de los compuestos de acuerdo al número de átomos de carbono (CN). A su vez el bajo espesor de película (0.10  $\mu\text{m}$ ) y la corta longitud de la columna (15 m) mejoraron la elución de los compuestos a bajas temperaturas, lo cual permitió disminuir el tiempo de retención de los mismos.

### IV.3. Validación del procedimiento de análisis

La validación de un método analítico es el proceso por el cual se evidencia, por medio de estudios de laboratorio, que un método es apropiado para el uso propuesto [23,24]. La validación se realiza a través de un conjunto de experiencias, usando las condiciones establecidas por un método y muestras representativas de los compuestos a analizar. Esto trae consigo la evaluación de varios parámetros como especificidad, linealidad, límites de cuantificación, exactitud y precisión. A continuación se describen los ensayos realizados para evaluar cada uno de ellos.

En estos ensayos, se utilizaron muestras de patrones de composición conocida, como así también, las muestras obtenidas en los ensayos iniciales de actividad catalítica descriptas en el inciso IV.1.2.

### IV.3.1. Evaluación de la especificidad

Se investigó la aptitud del método analítico para separar los diferentes compuestos de una muestra. Los picos de elución cromatográfica de los compuestos de interés fueron identificados usando cromatogramas reportados en la bibliografía y soluciones de referencia preparadas en el laboratorio. La Figura IV.6 presenta un cromatograma típico de una muestra de reactivos y productos sililada después de la reacción de transesterificación del FAME con el glicerol, usando n-hexadecano y colesterol como estándares internos. Como puede observarse en el cromatograma, los picos cromatográficos con tiempo de retención ( $t_R$ ) inferiores a los 3.5 min corresponden al solvente de dilución y a los reactivos sililantes. Luego eluyen: Gly ( $t_R = 4,2$  min), n-hexadecano ( $t_R = 6,3$  min), FAME ( $t_R = 11,6$  min),  $\beta$ - MG ( $t_R = 15,8$  min),  $\alpha$ - MG ( $t_R = 16,6$  min), colesterol ( $t_R = 18,3$  min), 1,2- DG ( $t_R = 21,8$  min), 1,3- DG ( $t_R = 22,2$  min) y los TG que son atribuidos a tres picos ( $t_R = 26,5$  min,  $t_R = 27,5$  min y  $t_R = 28,4$  min). Los demás picos cromatográficos que se observan provienen de impurezas del reactivo FAME, siendo mayoritariamente ésteres metílicos de ácido palmítico y mirístico.

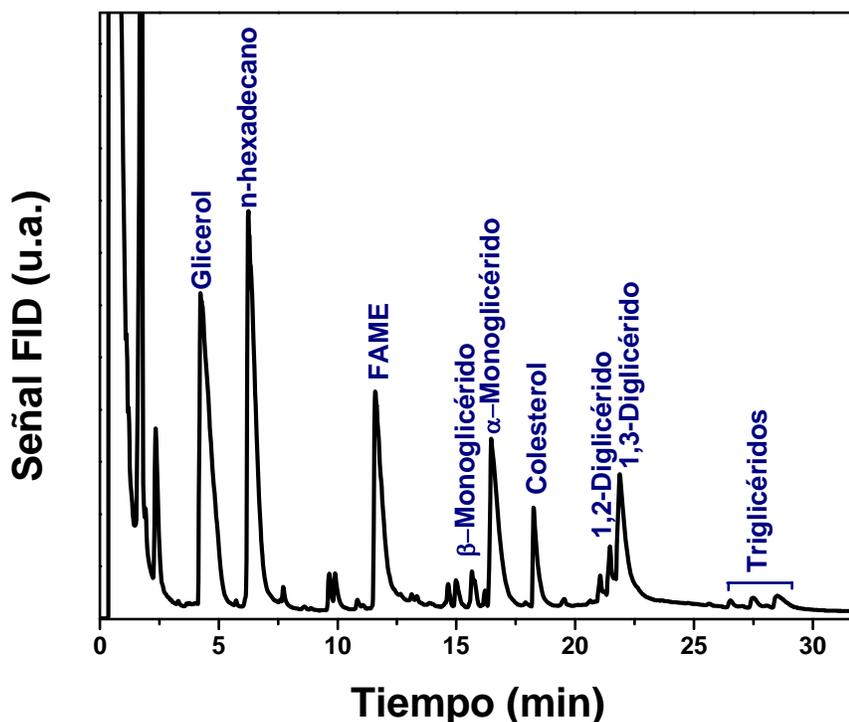
No se presentó solapamiento de los picos en la región de elución de los analitos, separándose los ésteres metílicos de ácidos grasos y los glicéridos de acuerdo al número de átomos de carbono (CN). CN es definido como el número de átomos de carbono totales en la cadena acílica [18]. A temperaturas inferiores a los 423 K eluyen glicerol y n-hexadecano, mientras que los demás compuestos se presentan a temperaturas superiores a 443 K.

Los tiempos de retención de los picos cromatográficos del Gly, FAME, MG y DG fueron referidos al tiempo de retención correspondiente al estándar interno n-hexadecano ( $SI_1$ ), mientras que los picos cromatográficos de los TG fueron referidos al tiempo de retención del colesterol ( $SI_2$ ). Los tiempos de retención relativos (TRR) de los compuestos se determinaron por medio de la ecuación IV.1.

$$TRR = \frac{t_{Rj}}{t_{R SI}} \quad (\text{Ec. IV.1})$$

donde:  $t_{Rj}$ : tiempo de retención del compuesto  $j$  y  $t_{R SI}$ : tiempo de retención del estándar interno al cual se compara.

Los compuestos más rápidos de eluir, Gly y FAME presentaron valores de TRR de 0,67 y 1,84, mientras que para los monoglicéridos fueron determinados TRR de 2,51 y 2,63 para los isómeros  $\beta$ - y  $\alpha$ - de MG de CN = 18, respectivamente. Los MG de CN=18 corresponden a las señales de monooleína, monolinoleína y monolinolenina, que sólo difieren en el número de dobles enlaces C=C.



**Figura IV.6:** Cromatograma de una muestra sililada de reactivos y productos luego de la reacción entre Gly y FAME, usando n-hexadecano y colesterol como estándares internos.

Los diglicéridos aparecen como un grupo de picos cromatográficos, donde no es posible la resolución de la línea de base entre los mismos, correspondientes a los 1,2- y 1,3- isómeros, por consiguiente los TRR de 3,46 y 3,52 fueron asignados respectivamente a los isómeros 1,2- y 1,3- de DG con CN de 36.

Finalmente los triglicéridos forman un grupo de tres picos cromatográficos con TRR de 1,45, 1,50 y 1,55, atribuidos a triglicéridos con número de átomos de carbono de 50, 52 y 54. Si bien sería de esperar solamente la presencia de trioleína (CN = 54) debido a la transesterificación de tres moléculas de FAME CN=18 con glicerol, la existencia del TG con CN = 50 corresponde a la transesterificación de dos moléculas de FAME CN=18 y una molécula de éster metílico del ácido mirístico (CN=14) con glicerol, mientras que para el caso del TG con CN= 52, a la transesterificación de dos molécula de FAME CN= 18 y una molécula de éster metílico de ácido palmítico (CN=16) con glicerol.

### IV.3.2. Evaluación de la linealidad

La linealidad es la aptitud del método para obtener resultados que sean proporcionales a la concentración de los compuestos a analizar [23]. Para evaluar la linealidad del método, se efectuó una calibración a partir de soluciones estándares de los diferentes compuestos. Soluciones stock de Gly (60,0 mg/ml), FAME (90,0 mg/ml), MG (90,0 mg/ml), DG (30,0 mg/ml), TG (70,0 mg/ml) y de los estándares internos n-hexadecano (SI<sub>1</sub>, 70,0 mg/ml) y colesterol (SI<sub>2</sub>, 10,0 mg/ml) en piridina fueron usadas para preparar soluciones estándares a 5 niveles de concentración. Cantidades apropiadas de estas soluciones stock junto con 50 µl de solución estándar de n-hexadecano y 50 µl de solución estándar de colesterol fueron transferidas a un tubo de vidrio. Luego se incorporó 200 µl de BSA y 100 µl de TMCS a estas soluciones estándares. Después de 60 min a 363 K, las muestras sililadas fueron enfriadas a temperatura ambiente y diluidas a 5 ml con n-hexano. Las concentraciones de Gly en las soluciones estándares variaron desde 0,06 a 0,30 mg/ml, las de FAME y MG desde 0,08 a 0,50 mg/ml, las

de DG desde 0,05 a 0,25 mg/ml y las de TG desde 0,40 a 1,30 mg/ml. En todas las soluciones estándares, la concentración de los estándares internos fueron de 0,65 mg/ml para n-hexadecano y 0,09 mg/ml para colesterol. Con los datos obtenidos a partir del análisis por CG de las soluciones estándares, se realizaron las curvas de calibración, expresando los resultados en relación a los respectivos estándares internos de acuerdo a la ecuación IV.2.

$$\left(\frac{A_j}{A_{SI}}\right) = a + b \left(\frac{W_j}{W_{SI}}\right) \tag{Ec. IV.2}$$

donde:  $A_j$ : área del pico cromatográfico del compuesto  $j$ ,  $A_{SI}$ : área del pico cromatográfico del estándar interno,  $W_j$ : peso del compuesto  $j$  (mg),  $W_{SI}$ : peso del estándar interno (mg),  $a$ : ordenada al origen de la recta de regresión y  $b$ : pendiente de la recta de regresión.

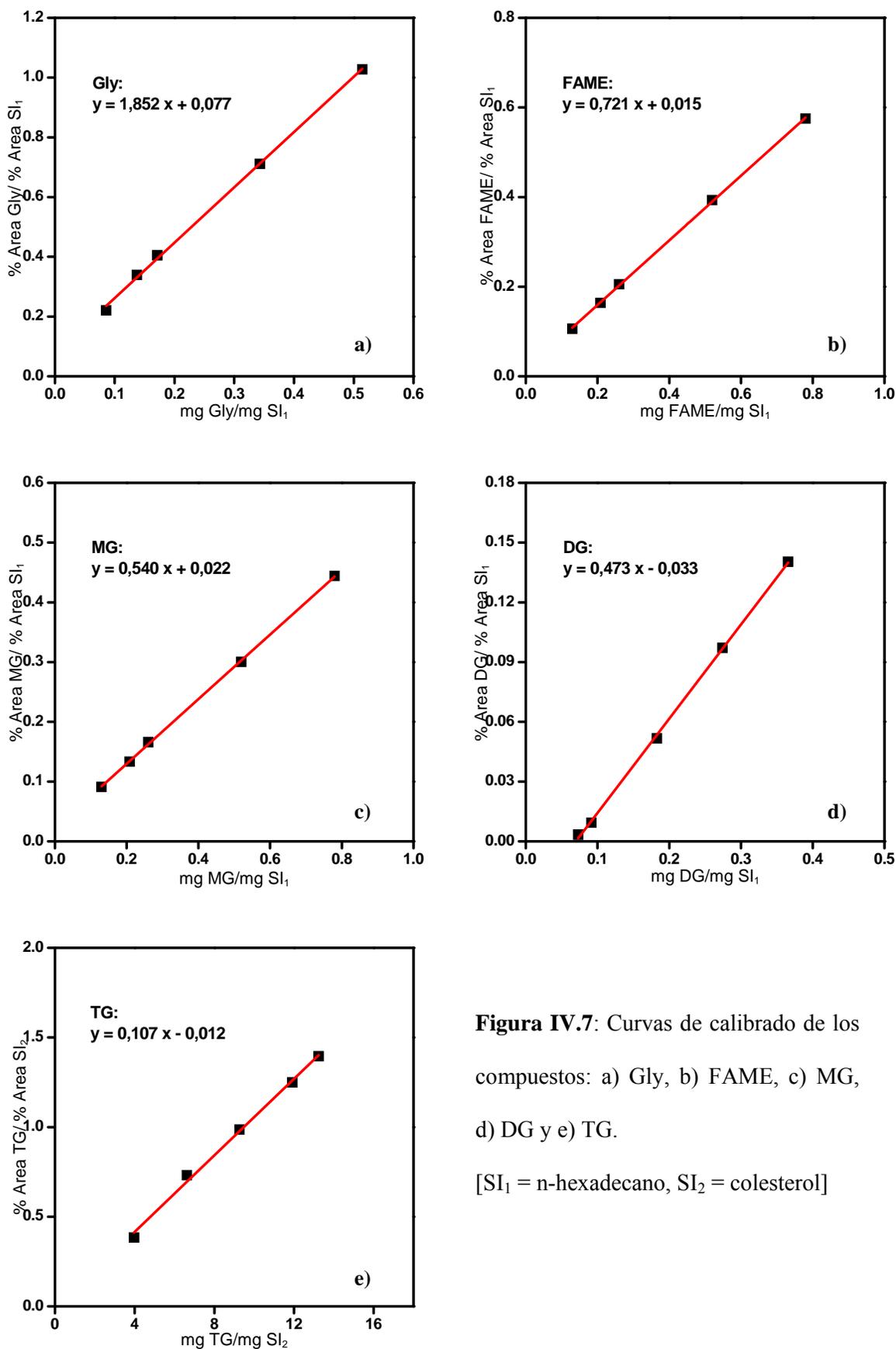
Las curvas de calibración de los diferentes compuestos se muestran en la Figura IV.7. Los valores de  $a$ ,  $b$  y los datos de regresión lineal: error estándar ( $\sigma$ ) y coeficiente de correlación ( $r^2$ ) obtenidos se muestran en la Tabla IV.1.

**Tabla IV.1:** Ecuaciones de calibración para Gly, FAME, MG, DG y TG:

$$(A_j/A_{SI}) = a + b (W_j/W_{SI})$$

Compuesto	$a$ $\left(\frac{\%Area_j}{\%Area_{SI}}\right)$	$b$ $\left(\frac{\%Area_j \cdot mg_{SI}}{\%Area_{SI} \cdot mg_j}\right)$	Error estándar, $\sigma$ $\left(\frac{\%Area_j}{\%Area_{SI}}\right)$	$r^2$
Gly	0,077 ± 0,010	1,852 ± 0,033	0,012	0,999
FAME	0,015 ± 0,003	0,721 ± 0,006	0,033	0,999
MG	0,022 ± 0,002	0,540 ± 0,005	0,003	0,999
DG	-0,033 ± 0,001	0,473 ± 0,006	0,002	0,999
TG	-0,012 ± 0,035	0,107 ± 0,004	0,028	0,996

$A_j$ : área del pico cromatográfico del compuesto  $j$ ;  $A_{SI}$ : área del pico cromatográfico del estándar interno;  $W_j$ : peso del compuesto  $j$ ;  $W_{SI}$ : peso del estándar interno;  $r^2$ : coeficiente de correlación.



**Figura IV.7:** Curvas de calibrado de los compuestos: a) Gly, b) FAME, c) MG, d) DG y e) TG.

[SI<sub>1</sub> = n-hexadecano, SI<sub>2</sub> = colesterol]

Como se aprecia en la Tabla IV.1, todos los coeficientes de correlación fueron mayores al 0,99, indicando una excelente linealidad del método para la cuantificación de los compuestos bajo el rango de análisis establecido.

### IV.3.3. Determinación de los límites de cuantificación

El límite de cuantificación ( $LQ$ ) es definido como la menor concentración de un analito que puede ser cuantificada con precisión y exactitud en una muestra. En este caso, el límite de cuantificación para el compuesto  $j$  ( $LQ_j$ ) fue calculado utilizando la siguiente ecuación IV.3:

$$LQ_j = \frac{10 \cdot \sigma \cdot W_{SI}}{b \cdot V_F} \quad (\text{Ec. IV.3})$$

Donde  $\sigma$  es el error estándar de la respuesta (área de los picos cromatográficos),  $b$  es la pendiente de la curva de calibrado (Ec. IV.2),  $W_{SI}$  es el peso del SI utilizado (mg) y  $V_F$  es el volumen final de la solución sililada (ml) [23]. A partir de los valores de  $\sigma$  y  $b$  de la Tabla IV.1 se determinaron los valores de  $LQ$  que se muestran a continuación (Tabla IV.2):

**Tabla IV.2:** Valores obtenidos de  $LQ$  para los compuestos.

Compuesto	$LQ$ (mg/ml)
Gly	0,040
FAME	0,029
MG	0,032
DG	0,021
TG	0,257

Los valores de  $LQ$  fueron confirmados analíticamente a partir de diluciones adecuadas de soluciones stock de los correspondientes compuestos. El mayor valor de  $LQ$  determinado fue el correspondiente a TG, lo cual es esperado teniendo en cuenta que los triglicéridos son moléculas de elevado peso molecular y punto de ebullición [12].

#### IV.3.4. Evaluación de la exactitud y precisión

La cuantificación de las muestras se realizó a partir de las curvas de calibrado. La concentración de los isómeros de MG se determinó por integración de los correspondientes picos cromatográficos y empleando la curva de calibrado para MG. La concentración total de MG se calculó por la suma de la concentración de los monoglicéridos individuales. De la misma forma fueron cuantificados los DG y los TG.

La exactitud del método fue evaluada a través de experiencias de recuperación usando muestras de referencia conteniendo cantidades conocidas de las sustancias estándares. El porcentaje de recuperación de cada compuesto ( $R_j$  (%)) se calculó por medio de la ecuación IV.4:

$$R_j (\%) = \frac{\bar{x}_{obs j}}{x_{ref j}} \times 100 \quad (\text{Ec. IV.4})$$

donde:  $\bar{x}_{obs j}$  es la concentración promedio del compuesto  $j$  obtenida por análisis cromatográfico y  $x_{ref j}$  es la concentración real de  $j$  en las muestras de estándares. Para estas experiencias, el criterio de una adecuada recuperación fue un rango de valores de  $R$  comprendidos entre 95-105 %. Los valores obtenidos de  $R$  (%) se muestran en la Tabla VI.3, donde se observa una buena recuperación en todos los casos, demostrando que el método es exacto. Pequeñas desviaciones fueron observadas para el caso de MG y TG a niveles de concentración inferiores a los correspondientes límites de cuantificación.

**Tabla IV.3:** Recuperación (*R*) de Gly, FAME, MG, DG y TG para tres muestras de referencia.

Compuesto	Muestra de Referencia 1		Muestra de Referencia 2		Muestra de Referencia 3	
	Concentración	<i>R</i>	Concentración	<i>R</i>	Concentración	<i>R</i>
	(mg/ml)	(%)	(mg/ml)	(%)	(mg/ml)	(%)
Gly	0,000	-	0,350	100	0,350	105
FAME	0,000	-	0,500	92	0,500	100
MG	0,004	125 <sup>a</sup>	0,500	100	0,600	104
DG	0,300	103	0,200	99	0,400	102
TG	0,700	98	0,000	-	0,250	92 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> La concentración de MG en la muestra de referencia 1 fue menor que el *LQ* de MG.

<sup>b</sup> La concentración de TG en la muestra de referencia 3 fue cercana al *LQ* de TG.

**Tabla IV.4:** Precisión del método: resultados cuantitativos de Gly, FAME, MG, DG y TG obtenidos por análisis repetido de una muestra (*n* = 6).

Muestra	Concentración (Peso %)				
	Gly	FAME	MG	DG	TG
1	15,468	25,111	16,145	13,157	10,094
2	13,659	26,091	15,640	13,525	9,500
3	14,568	25,811	16,022	12,529	10,306
4	14,754	26,131	14,270	11,195	7,783
5	13,677	29,815	12,636	13,901	8,273
6	14,475	28,002	15,957	14,288	7,745
$\bar{x}^a$	14,434	26,827	15,112	13,099	8,950
DS <sup>b</sup>	0,688	1,750	1,395	1,113	1,113
DSR <sup>c</sup> (%)	4,8	6,5	9,2	8,5	13,0

<sup>a</sup> Promedio; <sup>b</sup> Desviación estándar; <sup>c</sup> Desviación estándar relativa.

La precisión del método se evaluó por análisis consecutivo de una muestra. El número de análisis ( $n$ ) realizado fue 6. Los datos de la concentración promedio ( $\bar{x}$ ), desviación estándar (DS) y desviación estándar relativa (DSR) para Gly, FAME, MG, DG y TG se presentan en la Tabla VI.4. Los resultados demostraron una buena repetitividad de los ensayos de cuantificación. Los valores de la DSR en todos los casos fueron inferiores al 10 %, excepto para el caso de TG que fue de 13,0 %. Los DRS obtenidos son aceptables para los fines de uso de este procedimiento analítico.

#### IV.3.5. Evaluación de efecto del solvente en la cuantificación de las muestras

Tolueno y n-hexano fueron seleccionados para diluir las muestras sililadas, debido a que todos los componentes de la muestra son ampliamente solubles en ambos solventes. Para evaluar el efecto del solvente en la cuantificación de las muestras, una muestra sililada fue preparada y diluida con 5 ml de tolueno (5 muestras) y 5 ml de n-hexano (otras 5 muestras). Los resultados fueron evaluados por comparación de los promedios ( $\bar{x}_H, \bar{x}_T$ ) y las desviaciones

**Tabla IV.5:** Efecto del solvente de dilución en la cuantificación de la muestra: resultados obtenidos por repetitividad de análisis ( $n = 5$ ).

Composición	Concentración (Peso %)					
	n-Hexano ( $n_H = 5$ )			Tolueno ( $n_T = 5$ )		
	$\bar{x}_H$	$DS_H$	$DSR_H$ (%)	$\bar{x}_T$	$DS_T$	$DSR_T$ (%)
Gly	1,907	0,158	8,3	1,958	0,161	8,2
FAME	0,282	0,012	4,2	0,285	0,020	7,1
MG	23,304	1,101	4,7	22,671	0,667	2,9
DG	13,963	0,486	3,5	13,830	0,266	1,9
TG	4,310	0,460	10,7	4,969	0,514	10,3

*H:* n-hexano; *T:* tolueno.

estándares ( $DS_H$  y  $DS_T$ ), los cuales se muestran en la Tabla IV.5, donde los subíndices  $H$  y  $T$  indican n-hexano y tolueno, respectivamente.

La comparación de las desviaciones estándares usando el test de Fischer ( $F$ ) fue realizada calculando  $F$  por medio de la expresión siguiente:

$$F = DS_T^2 / DS_H^2 \quad (\text{Ec. IV.5})$$

En el caso de distribuciones normales, el valor de  $F$  determinado por la (Ec. IV.5) debería ser menor que el valor de  $F$  tabulado, si las variancias son iguales [25]. Los resultados de la Tabla IV.6 muestran que los valores de  $F$  experimentales son inferiores al valor de  $F$  tabulado, lo que indican que la diferencia entre  $DS_H$  y  $DS_T$  no es significativa.

**Tabla IV.6:** Efecto del solvente de dilución en la cuantificación de la muestra: análisis estadístico usando los tests de Fisher ( $F$ ) y Student ( $t$ ).

Compuesto	$F$ Experimental	$t$ Experimental
Gly	1,04	0,50
FAME	3,04	0,27
MG	0,37	1,10
DG	0,30	0,54
TG	1,25	2,14
----- $F$ Tabulado <sup>a</sup>		$t$ Tabulado <sup>a</sup>
7,1		2,3

<sup>a</sup> de [15], determinado para  $n_H = n_T = 5$  y 95% de confianza.  $H$ : n-hexano;  $T$ : tolueno.

Luego, se realizó el test  $t$  de Student para comparar los valores promedios experimentales de  $\bar{x}_H$  y  $\bar{x}_T$ . El valor experimental de  $t$  para evaluar si los promedios son diferentes, fue calculado por medio de la siguiente expresión:

$$t = \frac{(\bar{x}_H - \bar{x}_T)}{DS_{HT} \cdot \sqrt{(1/n_H + 1/n_T)}} \quad (\text{Ec. IV.6})$$

donde se considera que las dos distribuciones tienen la misma variancia. El valor de  $t$  experimental tiene  $n_H + n_T - 2$  grados de libertad, siendo  $n_H$  y  $n_T$  los números de muestras y  $DS_{HT}$  la desviación estándar en común determinada por medio de la ecuación IV.7:

$$DS_{HT} = \frac{(n_H - 1)DS_H^2 + (n_T - 1)DS_T^2}{n_H + n_T - 2} \quad (\text{Ec. IV.7})$$

El valor de  $t$  determinado por la Ec. IV.6 debería ser menor que el valor de  $t$  tabulado, si el cambio de solvente no tuviera efecto en los resultados experimentales [25]. Esto es exactamente lo que se obtuvo (Tabla IV.6), mostrando que el uso de los diferentes solventes no afecta el proceso de cuantificación de la muestra.

#### IV.4. Evaluación de los ensayos catalíticos

La validación del método analítico fue realizada para evaluar la reacción de obtención de monoglicéridos a partir de oleato de metilo y glicerol por catálisis homogénea y heterogénea. Como se describió en el apartado IV.1.5., en ambos casos el sistema de reacción es muy complejo, existiendo diferentes fases que cambian su composición durante el progreso de la reacción.

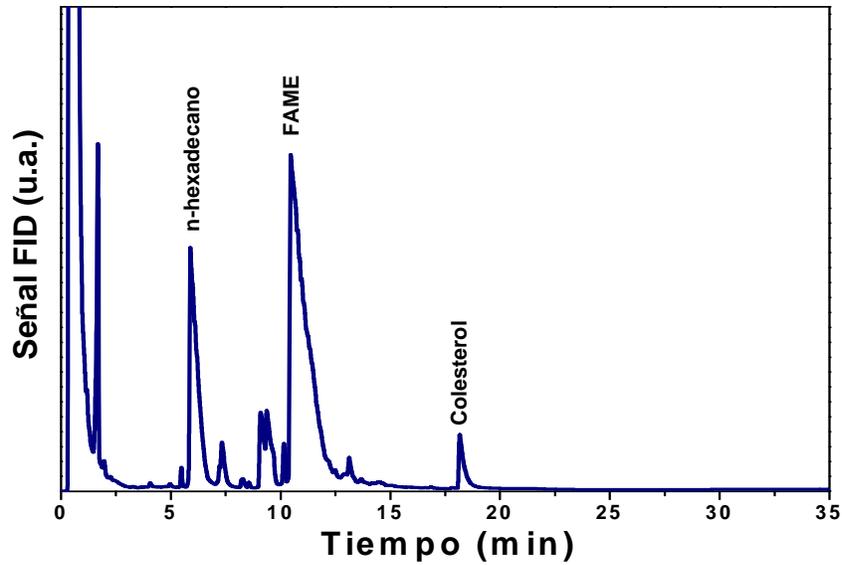
#### IV.4.1. Análisis cualitativo

Con el objeto de conocer la composición de las fases líquidas, se tomaron muestras líquidas del reactor durante el transcurso de la reacción para ser analizadas. El procedimiento realizado para el análisis de las muestras se describe a continuación. Las muestras fueron centrifugadas a temperatura ambiente a 3000 RPM, previa incubación a 333 K durante 15 minutos. A través de la centrifugación se logra una completa separación de la fase FAME y la fase Gly. Además en el caso del ensayo catalítico heterogéneo, por medio de la centrifugación, se logra decantar el catalizador sólido. Luego, 10  $\mu\text{l}$  de la fase a analizar fue tomada y pesada dentro de un tubo de vidrio de 10 ml, incorporándose a continuación 50  $\mu\text{l}$  de solución stock de n- hexadecano de 70 mg/ml y 50  $\mu\text{l}$  de solución stock de colesterol de 10 mg/ml. Luego, 200  $\mu\text{l}$  de N,O-Bis-(trimetilsilil)-acetamida (BSA) y 100  $\mu\text{l}$  de trimetilclorosilano (TMCS) fueron agregados a las muestras. Después de 60 min a 373 K, la mezcla sililada fue enfriada a temperatura ambiente y diluida con 5 ml de n-hexano. El volumen de inyección utilizado para el análisis cromatográfico fue de 0,6  $\mu\text{l}$ .

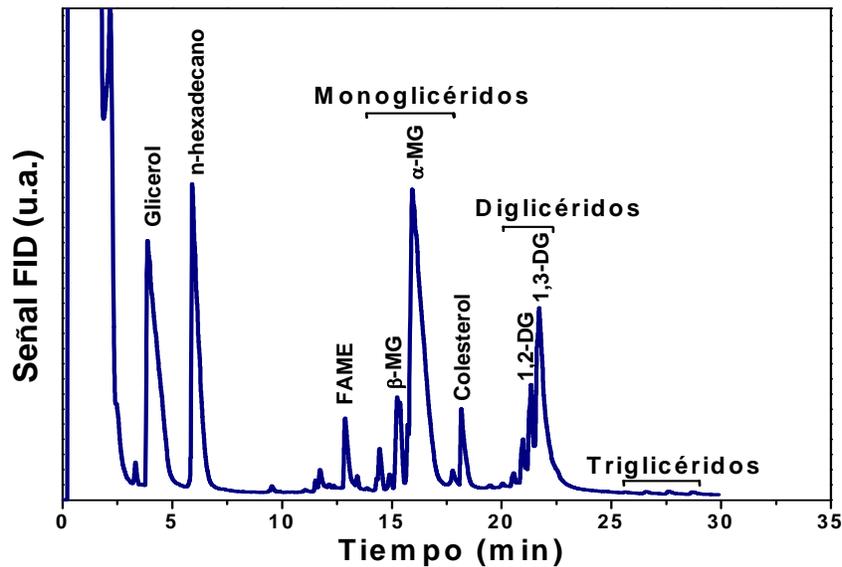
En el ensayo realizado por catálisis homogénea, se observó en la fase glicerol la presencia de posibles jabones de FAME al final de la reacción, probablemente debido a que los iones Na del catalizador NaMeO reaccionan con FAME y forman productos solubles en la fase glicerol. En contraste, no se observó la formación de jabones durante el ensayo catalítico heterogéneo.

El análisis de la fase FAME durante el ensayo por catálisis homogénea mostró la formación inicial de monoglicéridos y luego, a medida que transcurrió la reacción, de diglicéridos y triglicéridos. En cambio, no se observó formación de TG cuando el catalizador empleado fue MgO. En ambos ensayos catalíticos, la concentración de Gly fue despreciable inicialmente en esta fase FAME, pero luego se incrementó con el progreso de la reacción. Estos resultados sugieren que la solubilidad del Gly en la fase FAME aumenta a medida que la concentración de MG aumenta en dicha fase. Las figuras siguientes muestran los cromatogramas típicos de la fase

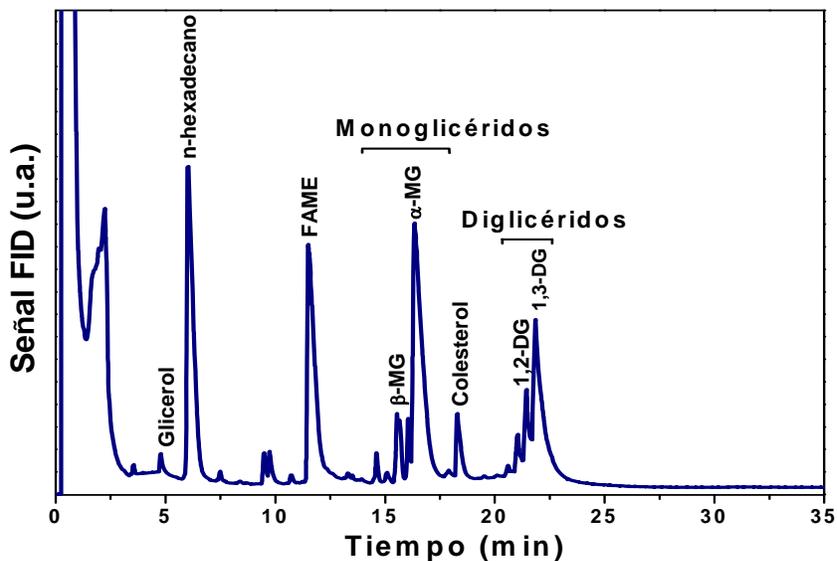
FAME antes de la reacción (Figura IV.8) y durante la reacción, para el ensayo de catálisis homogénea (Figura IV.9) y catálisis heterogénea (Figura IV.10).]



**Figura IV.8:** Cromatograma de una muestra de la fase FAME antes de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo.



**Figura IV.9:** Cromatograma de una muestra de la fase FAME durante de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo para el ensayo de catálisis homogénea.



**Figura IV.10:** Cromatograma de una muestra de la fase FAME durante de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo para el ensayo de catálisis heterogénea.

#### IV.4.2. Análisis cuantitativo

Para cuantificar la evolución de los reactivos y productos durante el transcurso de la reacción y para calcular la conversión de FAME ( $X_{FAME}$ ) como también el rendimiento a MG, DG y TG ( $Y_{MG}$ ,  $Y_{DG}$  y  $Y_{TG}$ ), se determinaron los factores respuesta relativos óptimos de todos los componentes de la reacción.

Para tal fin, inicialmente se calcularon los factores de respuesta relativos de los compuestos ( $f_j$ ) por medio de ecuación IV.8:

$$f_j = (W_{SI}/W_j) \cdot (A_j/A_{SI}) \quad (\text{Ec. IV.8})$$

donde los valores de  $W_{SI}$ ,  $W_j$ ,  $A_j$  y  $A_{SI}$  corresponden a los valores utilizados en la evaluación de la linealidad (Ec. IV.2). Los valores de  $f_j$  hallados para los diferentes compuestos son las

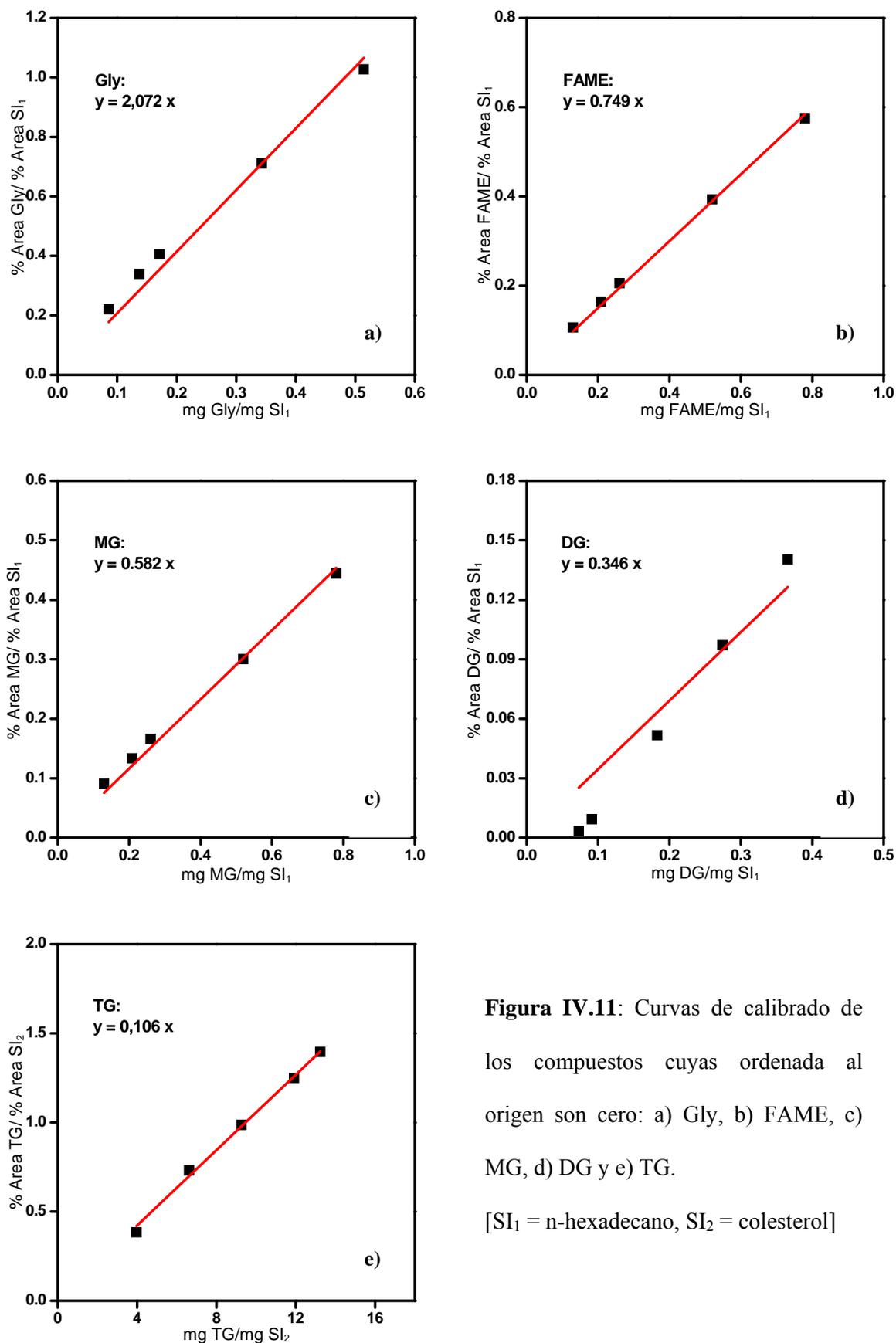
pendientes de las curvas de calibrado cuyas ordenadas al origen son cero, las cuales se muestran en la Figura IV.11. Los valores de  $f_j$  obtenidos se presentan en la Tabla IV.7.

**Tabla IV. 7:** Factores de respuesta relativos de los compuestos obtenidos por la Ec. IV.8.

Compuesto	Abreviatura	$f_j$
Glicerol	Gly	2,072
Oleato de Metilo	FAME	0,749
Monooleato de Glicerilo	MG	0,582
Di-oleato de Glicerilo	DG	0,346
Tri-oleato de Glicerilo	TG	0,106

Luego se procedió a cuantificar las muestras de los ensayos catalíticos utilizando los factores respuesta hallados anteriormente, y también las ecuaciones obtenidas en el ensayo de linealidad.

Para evaluar la diferencia existente entre ambos métodos de cuantificación, se realizó un análisis de regresión lineal para cada uno de los compuestos, representándose los valores de las concentraciones obtenidos con las ecuaciones de calibración (CC) en el eje x, y los valores de las concentraciones hallados por los factores respuestas (FR) en el eje y. En estas circunstancias, cada punto de la gráfica representa una única muestra cuantificada por dos procedimientos distintos. Posteriormente se calculó la pendiente ( $b$ ), y el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) para cada compuesto.



**Figura IV.11:** Curvas de calibrado de los compuestos cuyas ordenada al origen son cero: a) Gly, b) FAME, c) MG, d) DG y e) TG.

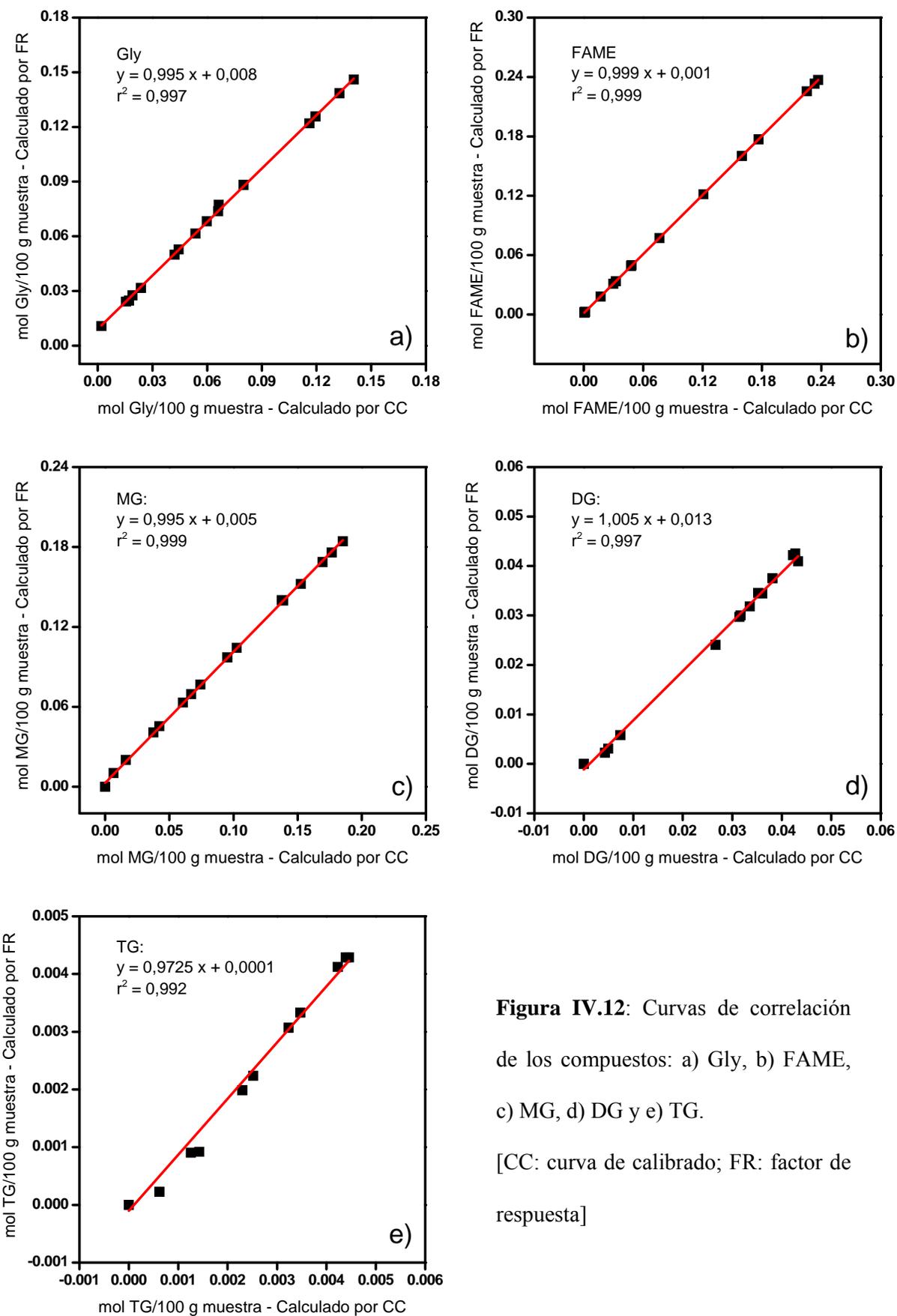
[SI<sub>1</sub> = n-hexadecano, SI<sub>2</sub> = colesterol]

Una óptima correlación entre ambos procedimientos de cuantificación se obtiene cuando la recta de regresión lineal tiene una pendiente y coeficiente de correlación cercana a 1 [26]. Para analizar la correlación entre ambos procedimientos, se evaluaron los límites de confianza (al 95% de confianza) para la pendiente, y el valor de coeficiente de correlación del análisis de regresión, debiéndose cumplir en todos los casos que el intervalo de confianza de la pendiente incluya a 1 y el valor de  $r^2$  sea superior al 0,99. En aquellos casos donde estos criterios no se cumplieron, se evaluaron nuevos valores de los  $f_j$  hasta cumplir con dichos requisitos. Las curvas de regresión lineal del análisis de correlación para cada uno de los compuestos se muestran en la Figura IV.12; mientras que los valores de la pendiente, sus respectivos intervalos de confianza y los coeficientes de correlación del análisis de regresión lineal se presentan en la Tabla IV.8.

**Tabla IV.8:** Valores de las pendientes con sus intervalos de confianza y de los coeficientes de correlación obtenidos por análisis de regresión lineal para Gly, FAME, MG, DG y TG:

Compuesto	Abreviatura	$b$	$r^2$
Glicerol	Gly	$0,995 \pm 0,013$	0,997
Oleato de Metilo	FAME	$0,999 \pm 0,001$	0,999
Monoleto de Glicerilo	MG	$0,995 \pm 0,005$	0,999
Dioleato de Glicerilo	DG	$1,005 \pm 0,013$	0,997
Trioleato de Glicerilo	TG	$0,972 \pm 0,023$	0,992

$b$ : pendiente de la recta de regresión,  $r^2$ : coeficiente de correlación.



**Figura IV.12:** Curvas de correlación de los compuestos: a) Gly, b) FAME, c) MG, d) DG y e) TG.

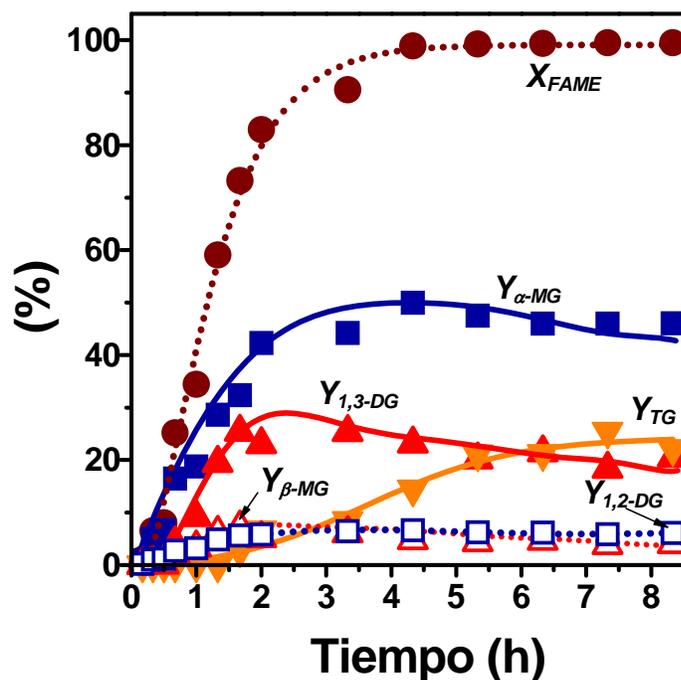
[CC: curva de calibrado; FR: factor de respuesta]

De esta manera se obtuvieron los  $f_j$  óptimos, los cuales se resumen en Tabla IV.9. Luego, estos factores respuesta relativos fueron utilizados para calcular la concentración de los reactivos y productos durante el transcurso de la reacción.

**Tabla IV.9:** Factores de respuesta relativos óptimos de los compuestos obtenidos por el análisis de correlación.

Compuesto	Abreviatura	$f_j$
Glicerol	Gly	1,880
Oleato de Metilo	FAME	0,725
Monooleato de Glicerilo	MG	0,555
Dioleato de Glicerilo	DG	0,430
Trioleato de Glicerilo	TG	0,100

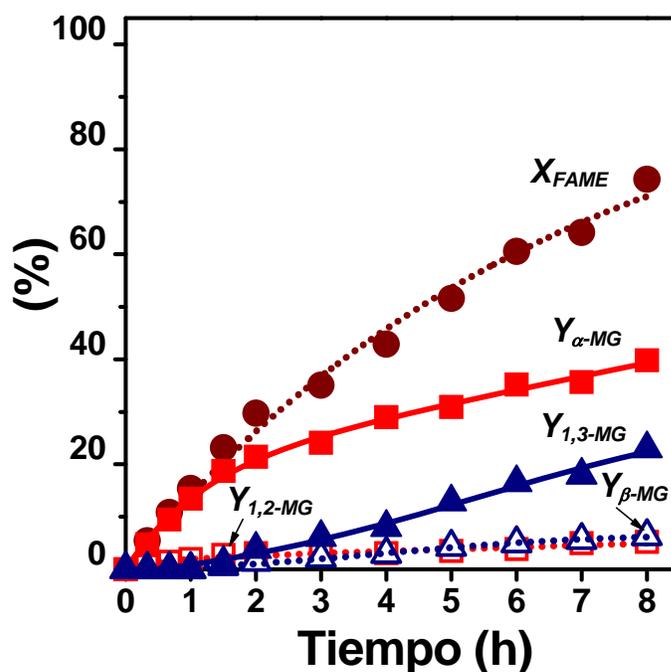
Los ensayos catalíticos iniciales por catálisis homogénea y heterogénea descritos en IV.1.4 fueron cuantificados con los factores de respuesta de la Tabla IV.9 y utilizando las ecuaciones de cálculo de conversión y rendimiento detalladas en III.4.1.4. La Figura IV.14 muestra la evolución de la conversión de FAME ( $X_{\text{FAME}}$ ) y el rendimiento ( $Y$ ) a  $\alpha$ -MG,  $\beta$ -MG, 1,2-DG, 1,3-DG y TG en función del tiempo de reacción para el ensayo catalítico homogéneo. En 4 horas el FAME se convierte totalmente y se alcanza el rendimiento máximo a  $\alpha$ -MG y  $\beta$ -MG. El rendimiento a 1,2-DG y 1,3-DG alcanza un máximo a las 2 h de reacción y luego disminuye a expensas de la formación de TG. Estos resultados muestran que a bajos tiempos de reacción, el glicerol y el FAME reaccionan para dar MG ( $\alpha$ - y  $\beta$ - isómeros) y metanol. Luego, a altos tiempos de reacción, los MG reaccionan consecutivamente con FAME para dar origen a DG (1,2- y 1,3- isómeros) y TG como productos secundarios (Figura II.11).



**Figura IV.13:** Conversión de FAME ( $X_{FAME}$ ) y rendimientos ( $Y$ ) a  $\alpha$ -MG,  $\beta$ -MG, 1,2-DG, 1,3-DG y TG obtenidos empleando MeONa como catalizador (catálisis homogénea). [408 K, Gly/FAME = 2].

A las 5 horas de reacción, la conversión a FAME fue cercana al 100 % y los rendimientos a MG, DG y TG fueron del 59 %, 24 % y 17 %, respectivamente, considerándose el rendimiento a MG como la suma de los rendimientos de los isómeros  $\alpha$ -MG y  $\beta$ -MG, y el rendimiento a DG como la suma de los rendimientos de los isómeros 1,2-DG y 1,3-DG. De la misma forma serán expresados los rendimientos a MG y DG en los siguientes capítulos. Luego, el rendimiento a MG disminuyó aún cuando el FAME se había consumido completamente, probablemente debido a una lenta transformación de los MG a DG y TG a través de las reacciones de desproporción mostradas en la Figura IV.13.

La Figura IV.14 presenta los resultados obtenidos para el ensayo catalítico heterogéneo. Igualmente que en el ensayo catalítico homogéneo, los isómeros  $\alpha$ -MG y  $\beta$ -MG fueron los únicos productos primarios de la reacción, convirtiéndose luego lentamente a DG (1,2- y 1,3-isómeros) a medida que la reacción transcurre. El FAME fue convertido en un 74 % al final de la corrida catalítica de 8 horas, alcanzando rendimientos de 45 % a MG y 29 % a DG.



**Figura IV.14:** Conversión de FAME ( $X_{FAME}$ ) y rendimiento ( $Y$ ) a  $\alpha$ -MG,  $\beta$ -MG, 1,2-DG y 1,3-DG obtenidos empleando MgO como catalizador (catálisis heterogénea). [493 K, Gly/FAME = 2].

No se observó la formación de TG durante el transcurso de la reacción con el catalizador sólido de MgO, ni siquiera al final de la reacción. Cuando se compara ambas experiencias al mismo nivel de conversión se observa que el MgO es más selectivo a MG y DG que el MeONa, ya que en el ensayo homogéneo se producen cantidades apreciables de TG a conversiones por encima del 60 %. En ambas experiencias catalíticas: homogénea y heterogénea, el principal

isómero de MG fue el  $\alpha$ -monooleato de glicerilo resultante de la participación de dos grupos OH primarios del glicerol en la reacción de transesterificación. De la misma manera, 1,3-dioleato de glicerilo fue el principal isómero de los DG.

#### IV.5. Conclusiones

Se desarrolló un método analítico rápido, preciso y eficiente, para cuantificar los diferentes componentes presentes en las muestras. El método permite determinar en forma simultánea glicerol, oleato de metilo, monooleato de glicerilo (isómeros  $\alpha$ - y  $\beta$ ), dioleato de glicerilo (isómeros 1,2- y 1,3-) y trioleato de glicerilo por cromatografía gaseosa para evaluar la evolución los productos de la reacción durante la glicerólisis del oleato de metilo. La fiabilidad, la simplicidad y los cortos tiempos de análisis permitieron obtener información cuantitativa y cualitativa del sistema en estudio, de manera de cuantificar la reacción principal y las consecutivas involucradas en el complejo sistema reaccionante. Mediante un único protocolo analítico es posible cuantificar reactivos y productos en un amplio rango de concentraciones, de modo de monitorear adecuadamente la evolución de la reacción en el tiempo.

El método de análisis desarrollado en este capítulo mostró ser aplicable tanto al caso de la reacción promovida por catalizadores líquidos como sólidos.

#### IV.6. Referencias:

- 
- [1] D. Negi, F. Sobtka, T. Kimmel, G. Wozny, R. Schomäcker, J. Am. Oil Chem. Soc. 84 (2007) 83.
  - [2] P. Fagan, C. Wijesundera, P. Watkins, J. Chromatogr. A 1054 (2004) 251.
  - [3] B. Freedman, E. Pryde, T. Mounts, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1986) 1638.
  - [4] M. Holčapek, P. Jandera, J. Fischer, B. Prokeš, J. Chromatogr. A 858 (1999) 13.
  - [5] P. Fagan, C. Wijesundera, P. Watkins, J. Chromatogr. A. 1054 (2004) 251.

- [6] K. A. Fliszar, W. P. Wuelfing, Z. Li, R. A. Reed, *J. Pharm. And Bio. An.* 40 (2006) 896-
- [7] B. Freedman, W. Kwolek, E. Pride, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1370.
- [8] C. Plank, E. Lorbeer, *J. Chromatogr. A.* 697 (1995) 461.
- [9] H. Brüscheweiler, A. Dieffendacher, *Pure & Appl. Chem.* 63 (1991) 1153.
- [10] W. Christie (Ed), *Lipid Analysis*, 3rd ed., The Oily Press, Bridgewater, England (2003).
- [11] A. Pereira, M. Padilha, F. Aquino Neto, *Microch. J.* 77 (2004) 141.
- [12] A. Pereira, F. Aquino Neto, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 126.
- [13] D. Knapp, *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, John Wiley & Song, N. York (1979).
- [14] K. Blau, J. Helket, *Handbook of Derivatives for Chromatography*, 2da. Ed. John Wiley & Song, N. York (1993).
- [15] M. Sahasrabudhe, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 46 (1967) 376.
- [16] M. Saharabudhe, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 46 (1969) 8.
- [17] W. Tallent, R. Kleiman, *J. Lipid Res.* 9 (1968) 146.
- [18] R. D'Alonso, W. Kozarek, H. Wharton, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (1981) 215.
- [19] V. Vaver, A.N. Ushakov, *Methods of Biological Analyses* 26 (1980) 327.
- [20] E. Hammond, *J. Chrom.* 203 (1981) 397.
- [21] A. Provet, J. Coustille, *Rev. Franc. Corps Gras* 29 (1982) 17.
- [22] C. Kientz, A. Verweij, *J. Chrom.* 355 (1986) 229.
- [23] Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1), International Conference on Harmonisation, 2005.
- [24] Reviewer Guidance: Validation of Chromatographic Methods, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), US Food and Drug Administration (FDA).
- [25] J.N. Miller, J. C. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 2nd. Ed., Ellis Norwood, England, 1988.

---

[26] J.N. Miller, J.C. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 4<sup>th</sup>. Ed., Prentice-Hall, 2000.

## Puesta en marcha de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo



**CAPÍTULO V: Puesta en marcha de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo**

V.1. Ensayos en blanco .....	4
V.1.1. Ensayos en blanco de los reactivos, sin catalizador .....	5
V.1.2. Ensayos en blanco de FAME con monooleato de glicerilo, sin catalizador .....	5
V.2. Reacción de glicerólisis de oleato de metilo por catálisis homogénea.....	10
V.3. Reacción de glicerólisis de oleato de metilo por catálisis heterogénea.....	15
V.3.1. Ensayos de cada reactivo con catalizador .....	16
V.3.2. Ensayos catalíticos con monoglicéridos.....	16
V.3.3. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales .....	23
V.3.3.1. Limitación difusional en la interfase líquido-líquido .....	28
V.3.3.2. Limitaciones difusionales en la interfase líquido-sólido e intrapartícula.....	29
V.3.4. Efecto de la carga de catalizador .....	33
V.4. Conclusiones .....	35
V.5. Referencias .....	36

**Índice de Tablas**

Tabla V.1: Condiciones de reacción empleadas en las experiencias por catálisis homogénea.....	11
Tabla V.2: Parámetros utilizados en el cálculo de módulo de Wiesz-Prater .....	33

**Índice de Figuras**

Figura V.1: Fotografía de la fase líquida correspondiente a la reacción no catalítica entre oleato de metilo y monooleato de glicerilo, al final del ensayo.....	6
Figura V.2: Esquema de reacción de transesterificación de oleato de metilo con monooleato de glicerilo. ....	7
Figura V.3: Conversiones de FAME y MG, y rendimiento a DG obtenidos para el ensayo no catalítico entre oleato de glicerilo y monooleato de glicerilo. ....	9

Figura V.4: Formación de DG y Gly por desproporción de MG..... 10

Figura V.5: Diagrama de las fases presentes en el reactor en los ensayos por catálisis homogénea..... 12

Figura V.6: Conversión de FAME y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos homogéneos con metóxido de sodio (1 % Peso de catalizador)..... 14

Figura V.7: Diagrama de las fases presentes en el reactor en los ensayos por catálisis heterogénea..... 15

Figura V.8: Cromatogramas correspondientes al análisis de muestras del ensayo catalítico de MG con FAME sobre MgO. (a) muestra correspondiente a la composición inicial, antes de la incorporación del catalizador; (b) muestra correspondiente a 3 h de reacción..... 17

Figura V.9: Reacciones presentes en el ensayo catalítico de MG con FAME sobre MgO..... 18

Figura V.10: Conversiones de FAME y MG para el ensayo catalítico de MG con FAME sobre MgO..... 20

Figura V.11: Cromatogramas correspondientes al análisis cromatográfico de muestras del ensayo catalítico de MG sobre MgO. (a) muestra correspondiente a composición inicial de reacción antes de la incorporación del catalizador; (b) muestra correspondiente a 3 h de reacción..... 21

Figura V.12: Reacciones presentes en el ensayo catalítico de MG..... 22

Figura V.13: Conversión de MG obtenida en el ensayo catalítico de MG sobre MgO..... 23

Figura V. 14: Etapas involucradas en la reacción catalítica heterogénea de glicerólisis del oleato de metilo..... 24

Figura V.15: Perfil de concentración de los reactivos en las fases líquidas según el modelo de doble película..... 25

Figura V.16: Perfil de concentración de los reactivos extra e intrapartícula de catalizador.:..... 27

Figura V.17: Ensayos catalíticos variando la velocidad de agitación sobre MgO..... 29

Figura V.18: Ensayos catalíticos variando el tamaño de partícula del catalizador de MgO..... 30

Figura V.19: Efecto de la carga del catalizador de MgO sobre la conversión a FAME y los rendimientos a MG y DG..... 35

**CAPÍTULO V: Puesta en marcha de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo**

En este capítulo se describen los ensayos preliminares realizados con el fin de iniciar los estudios de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo en fase líquida y ajustar las variables operativas para su posterior uso en la etapa de evaluación catalítica de la reacción.

Se realizaron diversos tipos de ensayos preliminares:

- Ensayos sin catalizador, con reactivos y/o productos de manera de evaluar conversión térmica de los mismos y/o reacciones paralelas.
- Ensayos en fase homogénea utilizando metóxido de sodio (MeONa) como catalizador, analizando los parámetros operativos de dicha reacción para luego contrastar con los resultados por catálisis heterogénea.
- Ensayos por catálisis heterogénea con reactivos y/o productos. Se utilizó como catalizador MgO debido a que el mismo es ampliamente conocido por sus propiedades básicas como catalizador de reacciones tanto en fase gas como en fase líquida [1,2,3,4,5,6,7]. Se ensayaron cada uno de los reactivos por separado en presencia de catalizador para evaluar la posible existencia de conversión catalítica de los mismos.
- Ensayos tendientes a evaluar la existencia de resistencias difusionales en la velocidad de reacción.
- Ensayos destinados a evaluar el efecto de la masa del catalizador utilizado sobre la conversión.

**V.1. Ensayos en blanco**

Para evaluar la existencia de degradación y/o conversión térmica de los reactivos glicerol (Gly) y oleato de metilo (FAME) en ausencia de catalizador, se realizaron diferentes ensayos en blanco. A su vez, también se realizaron ensayos en blanco con monooleato de glicerilo (MG) y

FAME en ausencia de catalizador, de manera de evaluar la existencia de conversión térmica hacia diglicéridos bajo las condiciones de reacción.

### V.1.1. Ensayos en blanco de los reactivos, sin catalizador

Se ensayaron en forma separada, cada uno de los reactivos, empleándose las siguientes condiciones de reacción: temperatura de 493 K, velocidad de agitación de 700 RPM y atmósfera de N<sub>2</sub> a un caudal de 35 cm<sup>3</sup>/min. Periódicamente se tomaron muestras del reactor, las cuales fueron analizadas durante el período de 8 horas de reacción. En ambas experiencias no se observó degradación ni conversión térmica de los reactivos, demostrándose que los reactivos permanecen estables y no reaccionan bajo las condiciones ensayadas.

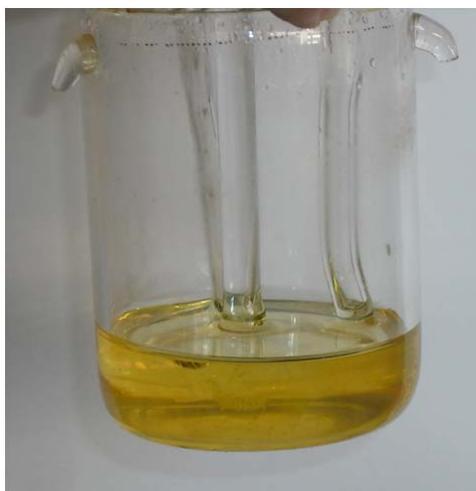
En otro ensayo, los reactivos se alimentaron juntos al reactor, de manera de evaluar la existencia de conversión térmica por reacción entre los mismos. Las condiciones de reacción fueron las mismas que se especificaron anteriormente. Los reactivos fueron mezclados y llevados a la temperatura de trabajo, considerándose que a partir de dicho momento se inició la reacción. Durante el transcurso del ensayo, periódicamente se tomaron muestras del reactor para su posterior análisis. El análisis de los muestras no mostró formación de productos, ni degradación de los reactivos, indicando que no se produce reacción química bajo las condiciones experimentales ensayadas.

### V.1.2. Ensayos en blanco de FAME con monooleato de glicerilo, sin catalizador

Se estudió la conversión térmica entre monooleato de glicerilo (MG) y oleato de metilo (FAME), de manera de evaluar la posible existencia de formación de diglicéridos por reacción no catalítica entre ambos reactivos bajo las condiciones de reacción. Las condiciones experimentales fueron: temperatura de reacción 493 K, velocidad de agitación 700 RPM, relación molar de MG/FAME = 2,0, atmósfera inerte de N<sub>2</sub> a un caudal de 35 cm<sup>3</sup>/min. Los reactivos fueron mezclados hasta que se alcanzó la temperatura de trabajo, dándose comienzo a

la reacción a partir de dicho momento. El ensayo se prolongó durante 8 horas, tomándose muestras periódicamente del reactor para su posterior análisis.

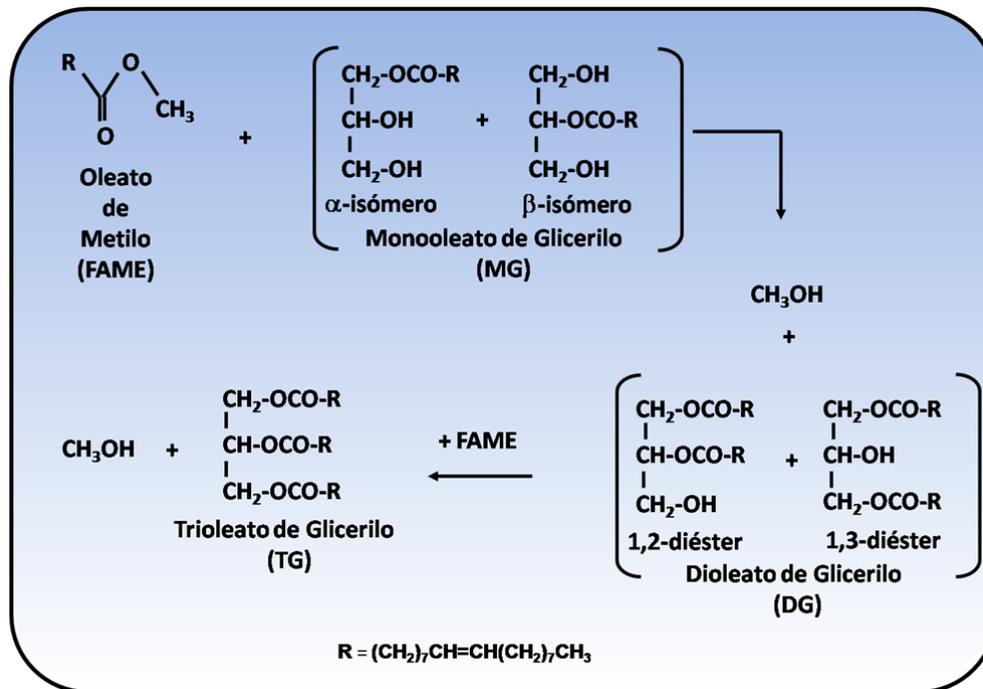
En el sistema en estudio, existen solo dos fases, una fase líquida grasa y una fase gas. La fase líquida grasa está compuesta por una mezcla homogénea de los reactivos, debido a que el oleato de metilo y el monooleato de glicerilo son miscibles entre sí. La fase gas está compuesta por  $N_2$  que arrastra al metanol que se formaría como producto durante la evolución de la reacción. Durante el transcurso de la reacción se observó un aumento en la coloración de la fase líquida, debido a la formación de productos. La Figura V.1 muestra una fotografía de la fase líquida al final del ensayo.



**Figura V.1:** Fotografía de la fase líquida correspondiente a la reacción no catalítica entre oleato de metilo y monooleato de glicerilo, al final del ensayo.

En este caso, el oleato de metilo (FAME) y el monooleato de glicerilo (MG) en sus formas isómeras ( $\alpha$ - y  $\beta$ - isómeros) reaccionarían inicialmente con formación de 1,2- y 1,3-dioleato de glicerilo (DG) y metanol. Luego, una transesterificación posterior de 1,2- y 1,3- dioleato de glicerilo con oleato de metilo, generarían trioleato de glicerilo (TG) y metanol como productos

secundarios. A su vez, moléculas de monooleato de glicerilo podrían sufrir transesterificaciones entre sí, dando origen a 1,2- y 1,3- dioleato de glicerilo (DG) y trioleato de glicerilo (TG). Un esquema de la secuencia de reacción entre oleato de metilo y monooleato de glicerilo se presenta en la Figura V.2.



**Figura V.2:** Esquema de reacción de transesterificación de oleato de metilo con monooleato de glicerilo.

En base al análisis de las muestras fue posible evaluar la evolución de la reacción en función del tiempo. Se determinó la conversión de los reactivos: oleato de metilo y monooleato de glicerilo, a partir de las expresiones desarrolladas a continuación.

$$X_{FAME} (\%) = \frac{n_{DG} + 2 \cdot n_{TG}}{n_{DG} + 2 \cdot n_{TG} + n_{FAME}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. V.1})$$

$$X_{MG}(\%) = \frac{n_{DG} + n_{TG}}{n_{DG} + n_{TG} + n_{MG}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. V.2})$$

donde  $X_{FAME}$  y  $X_{MG}$  son las conversiones porcentuales de oleato de metilo (FAME) y monooleato de glicerilo (MG), y  $n_{MG}$ ,  $n_{DG}$ ,  $n_{TG}$  y  $n_{FAME}$  son los moles totales de monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y FAME, respectivamente.

La selectividad (%) a diglicéridos (DG) y triglicéridos (TG) fueron calculados de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$S_{DG}(\%) = \frac{n_{DG}}{n_{DG} + 2 \cdot n_{TG}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. V.3})$$

$$S_{TG}(\%) = \frac{2 \cdot n_{TG}}{n_{DG} + 2 \cdot n_{TG}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. V.4})$$

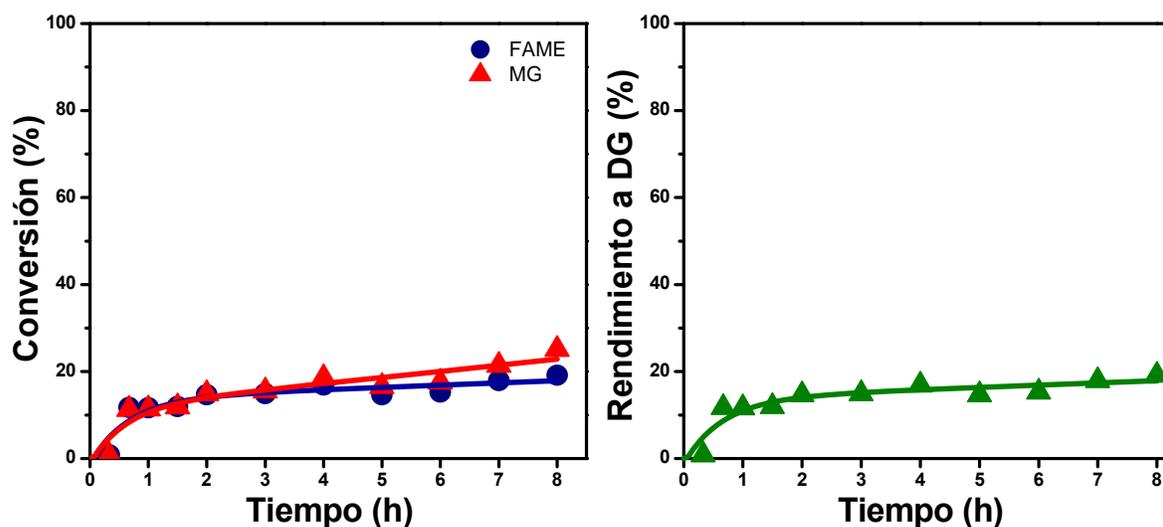
donde  $S_{DG}(\%)$  y  $S_{TG}(\%)$  son las selectividades % a diglicéridos y triglicéridos respectivamente.

A su vez, los rendimientos (%) a diglicéridos y triglicéridos fueron calculados a través de la Ecuación V.5:

$$Y_j(\%) = \frac{X_{FAME}\% \cdot S_j\%}{100} \quad (\text{Ec. V.5})$$

donde  $Y_j(\%)$  son los rendimientos % y  $S_j\%$  las selectividades %, a los glicéridos  $j$ : diglicéridos y triglicéridos, respectivamente.

La Figura V.3 presenta los resultados obtenidos para el ensayo, donde puede observarse que a las 8 h de reacción, las conversiones de FAME y MG fueron del 19 % y 25 %, respectivamente, con rendimientos a DG del 19 %, sin observarse formación de triglicéridos (TG). Esto indica que existe conversión térmica de los reactivos en las condiciones de reacción ensayadas, con formación de DG.



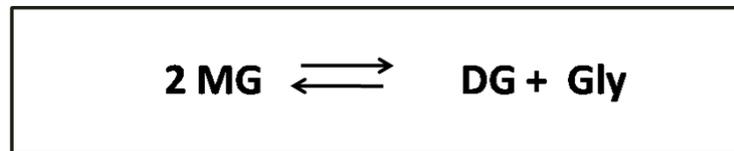
**Figura V.3:** Conversiones de FAME y MG, y rendimiento a DG obtenidos para el ensayo no catalítico entre oleato de glicerilo y monooleato de glicerilo. [493 K, MG/FAME=2].

Ambos reactivos presentan iguales niveles de conversión hasta aproximadamente 2,5 horas, mientras que luego, la conversión de MG es mayor que la de FAME. Esto es lo contrario a lo esperado teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción y la relación de reactivos utilizada, ya que la conversión de MG debería ser la mitad de la conversión de FAME si la formación de DG se debiera a la reacción esquematizada en la Figura V.2.

A partir de los datos de las curvas de conversión de los reactivos  $j$  de la Figura V.3, se determinaron los valores de velocidad de conversión inicial de los mismos  $r_j^{*0}$  (mmol/h.cm<sup>3</sup>) calculando las pendientes iniciales de acuerdo a la Ecuación V.6:

$$r_j^{*0} = n_j^0 / V \cdot \left[ \frac{dX_j}{dt} \right]_{t=0} \quad (\text{Ec. V.6})$$

donde  $n_j^0$  son los moles iniciales del reactivo  $j$ , y  $V$  es el volumen total de la fase líquida. Los resultados de  $r_j^{*0}$  fueron de 0,31 mmol/ h.cm<sup>3</sup> y 0,58 h.cm<sup>3</sup> para FAME y MG respectivamente, siendo la relación  $r_{MG}^{*0} / r_{FAME}^{*0} \cong 2$ . La presencia de Gly entre los productos cuantificados sugiere que la mayor velocidad de conversión de MG respecto del FAME podría deberse a la contribución de la reacción de desproporción esquematizada en la Figura V.4.



**Figura V.4:** Formación de DG y Gly por desproporción de MG.

En conclusión, existe un 20 % de conversión térmica de FAME con formación de DG cuando se hace reaccionar FAME con MG en condiciones de exceso de MG.

## V.2. Reacción de glicerólisis de oleato de metilo por catálisis homogénea

Se realizaron otros ensayos por catálisis homogénea, además del efectuado en los ensayos iniciales (descrito en el capítulo IV.1.), con el fin de evaluar el efecto de las condiciones

operativas sobre la velocidad de reacción, para luego comparar con los resultados obtenidos por catálisis heterogénea.

Las condiciones de reacción ensayadas se presentan en la Tabla V.1, las cuales fueron propuestas en base a lo expuesto en el Capítulo II. El catalizador utilizado fue metóxido de sodio (NaMeO). Una vez que los reactivos mezclados llegaron a la temperatura de reacción, se incorporó el catalizador y se dio inicio a la reacción. Los ensayos se extendieron por 8 hs.

**Tabla V.1:** Condiciones de reacción empleadas en las experiencias por catálisis homogénea.

Ensayo	Temperatura (K)	Velocidad de Agitación (RPM)	% Peso de Catalizador <sup>a</sup>	Relación molar Gly/FAME	$W_{cat}/n_{FAME}^0$ (g/mol)	$n_{sb}/n_{FAME}^0$ (mol/mol)
1	433	260	1,00	6,0	7,6	0,14
2	433	700	1,00	6,0	9,0	0,17
3	433	700	0,23	4,5	1,7	0,03
4	433	700	1,00	4,5	7,6	0,14
5	408	550	1,00	2,0	5,5	0,10

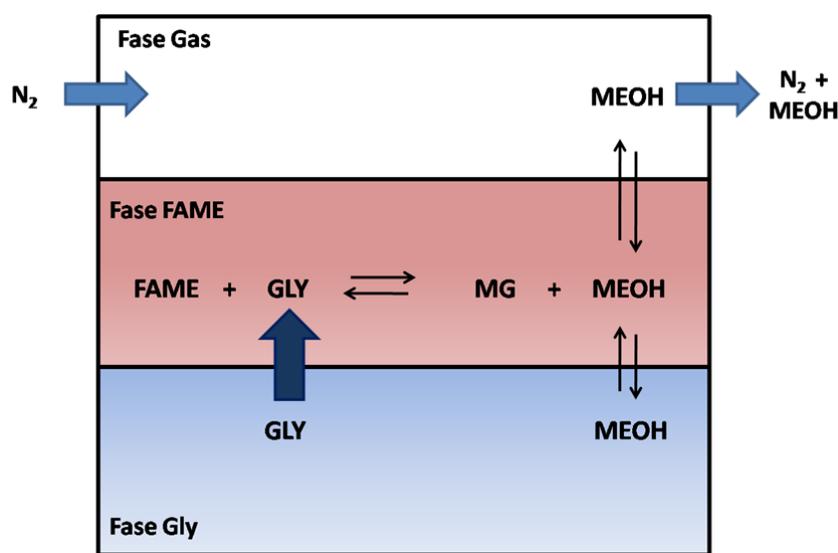
<sup>a</sup> respecto de la masa total de los reactivos.

$W_{cat}$  = masa del catalizador;  $n_{FAME}^0$  = moles iniciales de FAME;  $n_{sb}$  = moles de sitios básicos en el catalizador de NaMeO.

Como se describió en el capítulo IV, en el sistema catalítico homogéneo existen tres fases (Figura V.5): una fase líquida superior rica en oleato de metilo (Fase FAME), una fase líquida inferior de glicerol (Fase Gly) y una fase gas altamente volátil compuesta de metanol, la cual es continuamente eliminada del reactor con una corriente del gas inerte N<sub>2</sub>. En este sistema, el catalizador líquido se distribuye en ambas fases líquidas.

Los estudios mostraron que la reacción ocurre en la fase FAME, en la cual el glicerol es parcialmente soluble. El glicerol reacciona en la fase FAME a medida que es transferido desde la fase Gly hidrofílica a la fase FAME. Luego, al aumentar la concentración de glicéridos en la fase FAME, la solubilidad del glicerol aumenta en esta fase como consecuencia del efecto

emulsionante causado por la presencia de monoglicéridos y diglicéridos. En este sistema, el metanol que es soluble en ambas fases líquidas, es arrastrado por la corriente de nitrógeno hacia la fase gas, de manera de desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos.



**Figura V.5:** Diagrama de las fases presentes en el reactor en los ensayos por catálisis homogénea.

El catalizador  $NaMeO$  es una base fuerte que en solución produce iones metóxido ( $CH_3O^-$ ) y  $Na^+$  [8]. Los iones  $CH_3O^-$  son las especies activas que actúan abstrayendo el protón del grupo  $OH$  del glicerol con la formación consecuente de un ión alcóxido (gliceróxido), que luego reacciona con el FAME para producir los MG [9,10]. Entonces, los moles de las especies activas  $CH_3O^-$  son los moles de sitios básicos totales ( $n_{sb}$ ) presentes en el catalizador.

De las experiencias realizadas, el ensayo 2 presentó una alta exotermia inicial, debido a que el catalizador en las condiciones de ensayo (altas concentraciones y RPM) provocó una violenta reacción con los reactivos, haciéndose imposible continuar con la evaluación de la reacción. Contrariamente a lo observado en el ensayo 2, el ensayo 3 presentó reacción, debido a que la

cantidad de catalizador fue menor a la requerida para iniciar la reacción. Los demás ensayos evidenciaron reacción, cuyos resultados de la evolución de la conversión de FAME y rendimientos a MG, DG y TG en función del tiempo se muestran en la Figura V.6.

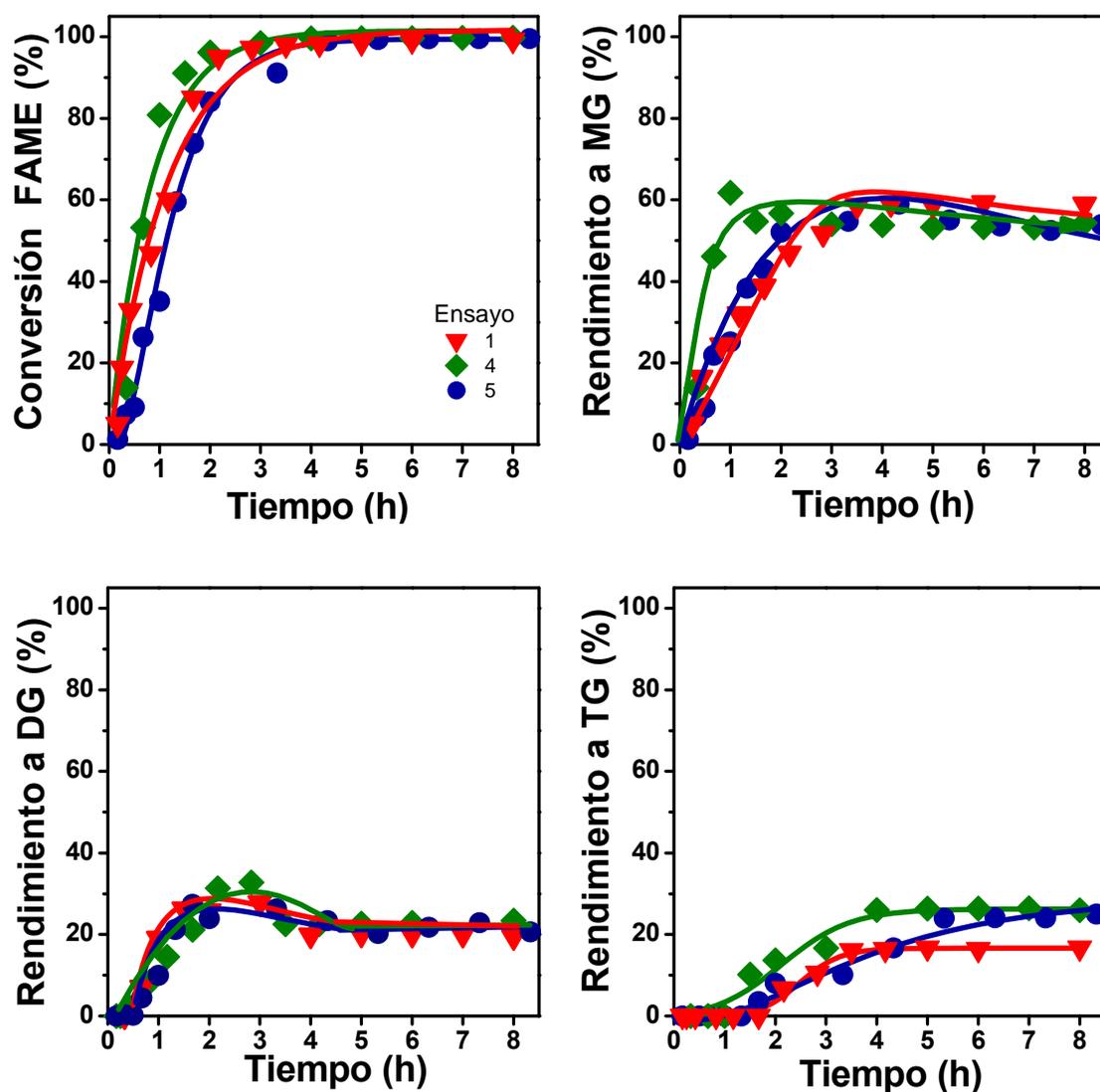
La conversión de FAME fue total en 3-5 horas. En todos los casos se observa que el mayor rendimiento a MG (alrededor del 57 %) se obtiene al alcanzarse la conversión total de FAME, con rendimientos a DG y TG de aproximadamente 26 % y 17 %, respectivamente. Luego de que se alcanza la conversión total, el rendimiento a MG disminuye como consecuencia de la transformación de los MG a DG y TG.

Para evaluar el efecto de la cantidad de sitios activos presentes en los ensayos, se calculó la velocidad inicial de formación de MG por unidad de sitios básicos ( $R_{MG}^0$ ). A partir de los datos de las curvas de rendimiento a MG ( $Y_{MG}$ ), se determinaron los valores  $R_{MG}^0$  ( $h^{-1}$ ) calculando las pendientes iniciales de acuerdo a la Ecuación V.7.

$$R_{MG}^0 = \left( n_{FAME}^0 / n_{sb} \right) \left[ dY_{MG} / dt \right]_{t=0} \quad (\text{Ec. V.7})$$

Los resultados de  $R_{MG}^0$  fueron de 5,0  $h^{-1}$  para el ensayo 1, de 8,3  $h^{-1}$  para el ensayo 4 y de 3,6  $h^{-1}$  para el ensayo 5. Aunque en los ensayos 1 y 4 la relación  $W_{cat} / n_{FAME}^0$  empleada fue la misma, el aumento de la  $R_{MG}^0$  observado se atribuye al incremento en la velocidad de agitación. La menor velocidad observada en el ensayo 5 refleja la menor temperatura de reacción.

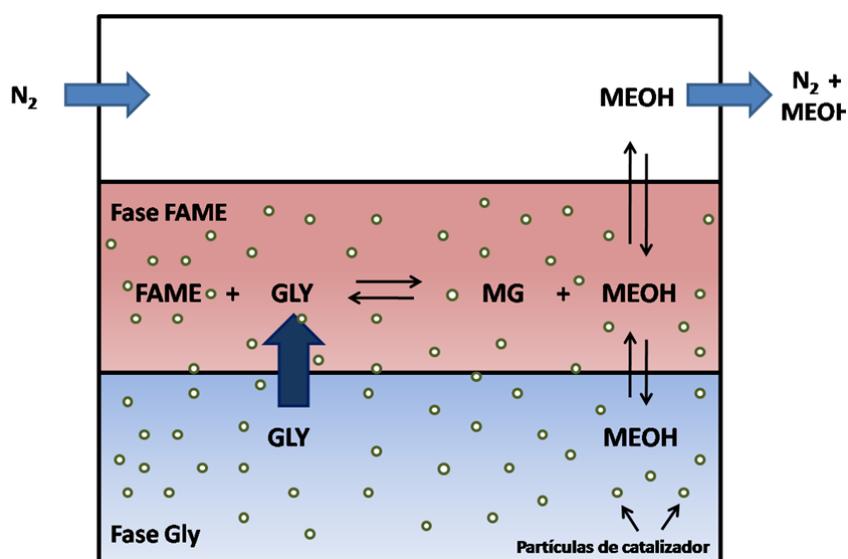
Si bien variando las condiciones experimentales puede incrementarse sensiblemente el valor de la velocidad inicial de formación de MG por unidad de sitio básico ( $R_{MG}^0$ ), los resultados de las experiencias por catálisis homogénea indican que independientemente de las condiciones operativas usadas, el rendimiento a MG no puede mejorarse por encima del 57 %.



**Figura V.6:** Conversión de FAME y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos homogéneos con metóxido de sodio (1 % Peso de catalizador). Ensayo 1: 433 K, 260 RPM, Gly/FAME=6,0,  $W_{cat}/n_{FAME}^0=7,6$ ; Ensayo 4: 433 K, 700 RPM, Gly/FAME=4,5,  $W_{cat}/n_{FAME}^0=7,6$ ; Ensayo 5: 408 K, 550 RPM, Gly/FAME=2,0,  $W_{cat}/n_{FAME}^0=5,5$ .

### V.3. Reacción de glicerólisis de oleato de metilo por catálisis heterogénea

Como se describió en el capítulo IV a partir de los ensayos catalíticos iniciales, el sistema heterogéneo de reacción consta de cuatro fases: una fase líquida superior grasa rica en FAME (Fase FAME), una fase líquida inferior de glicerol (Fase Gly), una fase gas de metanol altamente volátil a la temperatura de reacción y que es continuamente eliminada del sistema de reacción por medio de una corriente del gas inerte  $N_2$ , y la fase sólida correspondiente al catalizador el cual se encuentra distribuido en ambas fases líquidas (Figura V.7).



**Figura V.7:** Diagrama de las fases presentes en el reactor en los ensayos por catálisis heterogénea.

Al igual que en el sistema homogéneo, la reacción se produce en la fase FAME. En este sistema heterogéneo, solo el catalizador que se encuentra presente en la fase FAME es activo para catalizar la reacción. Luego a medida que la reacción transcurre, la fase FAME es enriquecida en glicéridos (monoglicéridos y diglicéridos) como resultado de la reacción

catalítica, los cuales permiten una mayor solubilización del glicerol debido a sus propiedades emulsionantes.

Debido a la complejidad del sistema, se estudió el efecto de las diferentes condiciones de operación para ajustar las variables operativas para su posterior uso en la etapa de evaluación catalítica de la reacción. Se estudió la posibilidad de reacciones catalíticas de reactivos y productos en forma independiente. Se seleccionaron las condiciones operativas de modo de operar el reactor en ausencia de limitaciones difusionales.

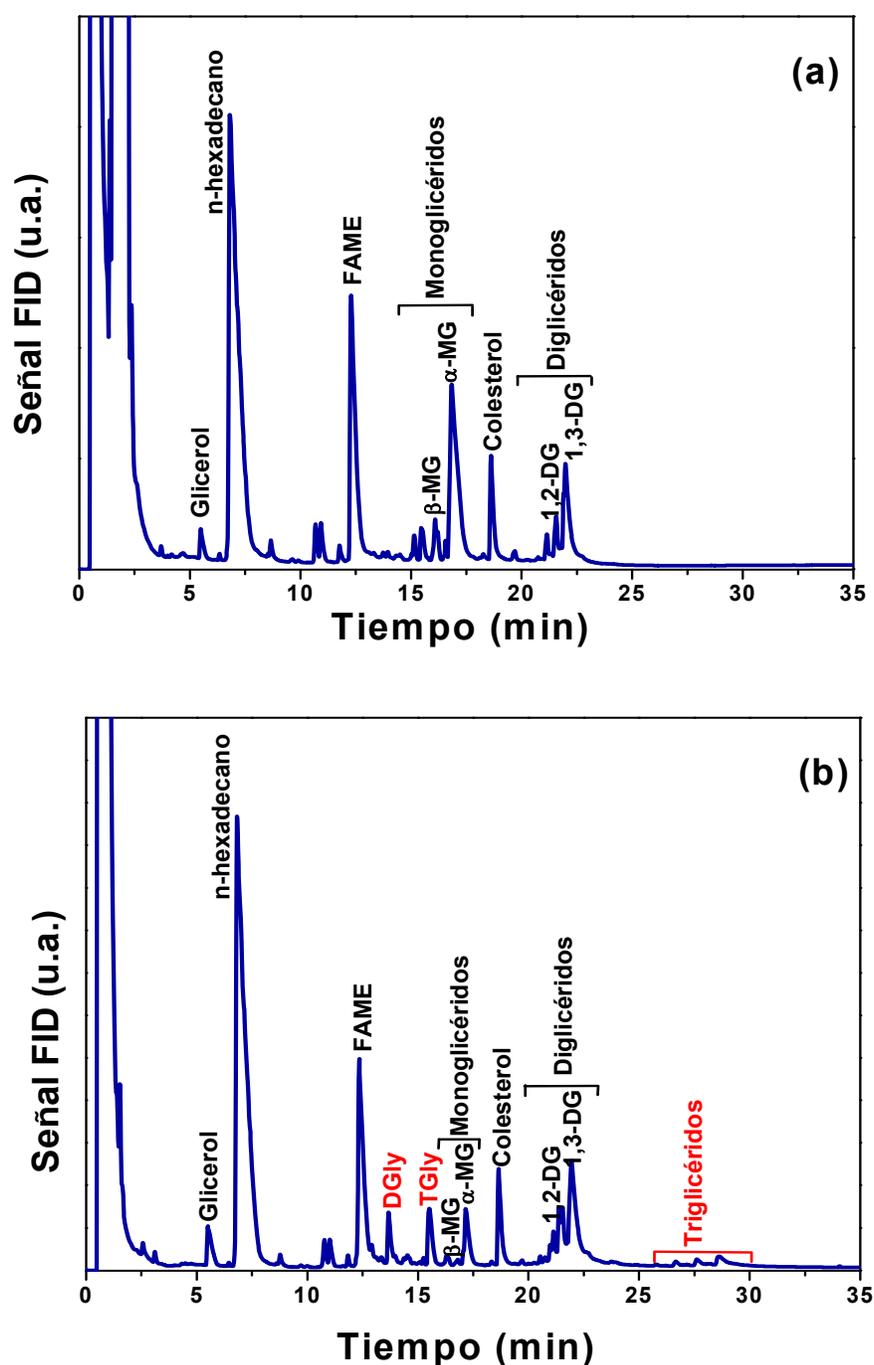
### V.3.1. Ensayos de cada reactivo con catalizador

Se realizaron ensayos catalíticos en blanco con cada uno de los reactivos por separado (Gly y FAME) para evaluar la existencia de reacción química. Las condiciones experimentales que se emplearon fueron: temperatura de reacción 493 K, velocidad de agitación 700 RPM, atmósfera inerte de  $N_2$  a un caudal de  $35 \text{ cm}^3/\text{min}$  y MgO como catalizador. Las relaciones peso de catalizador/moles iniciales de reactivo ( $W_{cat}/n_j^0$ ) fueron de 30 g/mol para el ensayo con oleato de metilo y de 3 g/mol para el ensayo con glicerol. Para cada experiencia, el reactivo se agitó dentro del reactor hasta que se alcanzó la temperatura de trabajo, luego se incorporó el catalizador, dándose comienzo a la reacción. Los ensayos se prolongaron durante 8 horas, tomándose muestras periódicamente del reactor para su posterior análisis.

En ninguno de los dos ensayos se detectó conversión de los reactivos, indicando que el catalizador en esas condiciones no promueve reacciones químicas que transformen los reactivos en forma individual en productos indeseados.

### V.3.2. Ensayos catalíticos con monoglicéridos

Se realizaron dos ensayos catalíticos con monooleato de glicerilo (MG): uno con MG y oleato de metilo (FAME) y otro con MG solo. El objetivo del primer ensayo fue analizar la conversión de los reactivos tanto por glicerólisis consecutiva a DG y TG como a otros compues-



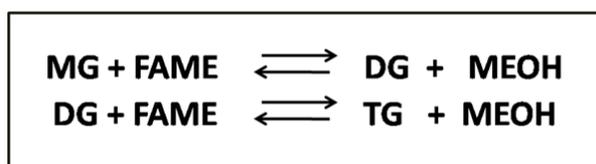
**Figura V.8:** Cromatogramas correspondientes al análisis de muestras del ensayo catalítico de MG con FAME sobre MgO. (a) muestra correspondiente a la composición inicial, antes de la incorporación del catalizador; (b) muestra correspondiente a 3 h de reacción [493 K, 700 RPM, MG/FAME=2,0,  $W_{\text{cat}}/n_{\text{FAME}}^0=30$  g/mol y  $W_{\text{cat}}/n_{\text{MG}}^0=15$  g/mol, DGly: digliceroles, TGly: trigliceroles].

tos, y así poder evaluar las posibles reacciones laterales que podrían ocurrir durante el transcurso de la reacción. El experimento con MG solo se efectuó a efectos de estudiar la estabilidad de este compuesto en condiciones de reacción y en presencia del catalizador.

Las condiciones experimentales empleadas en el ensayo catalítico de MG con FAME fueron las mismas que las empleadas en el ensayo sin catalizador (según descrito en V.1.2.), manteniéndose una relación masa de catalizador/moles iniciales de reactivo ( $W_{\text{cat}}/n_j^0$ ) de 30 g/mol y una relación  $W_{\text{cat}}/n_{\text{MG}}^0 = 15$  g/mol para el FAME y el MG, respectivamente, Figura V.8.

A partir del análisis cromatográfico de las muestras tomadas durante el seguimiento de la reacción, se observa (Figura V.8.a) que inicialmente en el reactor se encuentran presentes además de los reactivos FAME y MG, DG y trazas de Gly que acompañan al reactivo MG. Luego con el transcurso de la reacción (Figura V.8.b), se observa además de los compuestos anteriormente presentes, TG y poligliceroles. Estos poligliceroles son, en este caso, digliceroles (DGly) y trigliceroles (TGly) resultantes de la eterificación de moléculas de Gly, provenientes de las reacciones de desproporción de los MG [11,12]. De esta manera inicialmente se formarían

#### Reacciones principales:



#### Reacciones secundarias:



**Figura V.9:** Reacciones presentes en el ensayo catalítico de MG con FAME sobre MgO.

DG, TG y MeOH, luego los MG sufrirían reacciones de desproporción, que producen mayoritariamente Gly, que posteriormente dan origen a digliceroles y trigliceroles. Entonces, las reacciones serían las presentadas en la Figura V.9.

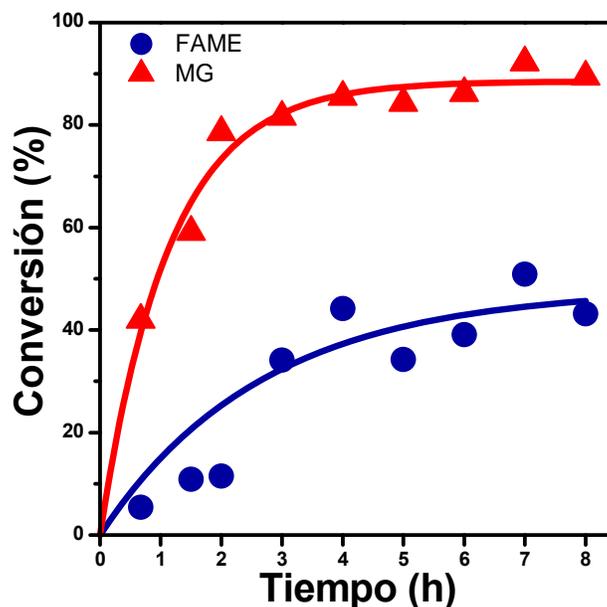
Debido a que no se cuenta con los factores respuesta para DGly y TGly, no fue posible calcular la concentración de los mismos durante el transcurso de la reacción. En este caso, la conversión de los reactivos fue calculada en base a los moles de reactivo consumidos por medio de la siguiente expresión:

$$X_j (\%) = \frac{n_j^0 - n_j}{n_j^0} \cdot 100 \quad (\text{Ec.V.8})$$

donde  $n_j^0$  son los moles iniciales y  $n_j$  son los moles que no reaccionaron del reactivo  $j$ , siendo  $j$  FAME y MG. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura V.10. Como se aprecia en la Figura V.10, los puntos correspondientes a la conversión de FAME presentan dispersión en sus valores. Esto es debido a que durante el transcurso del ensayo catalítico, las muestras no resultaron ser homogéneas debido a que los poligliceroles forman emulsiones, dificultando el proceso de cuantificación.

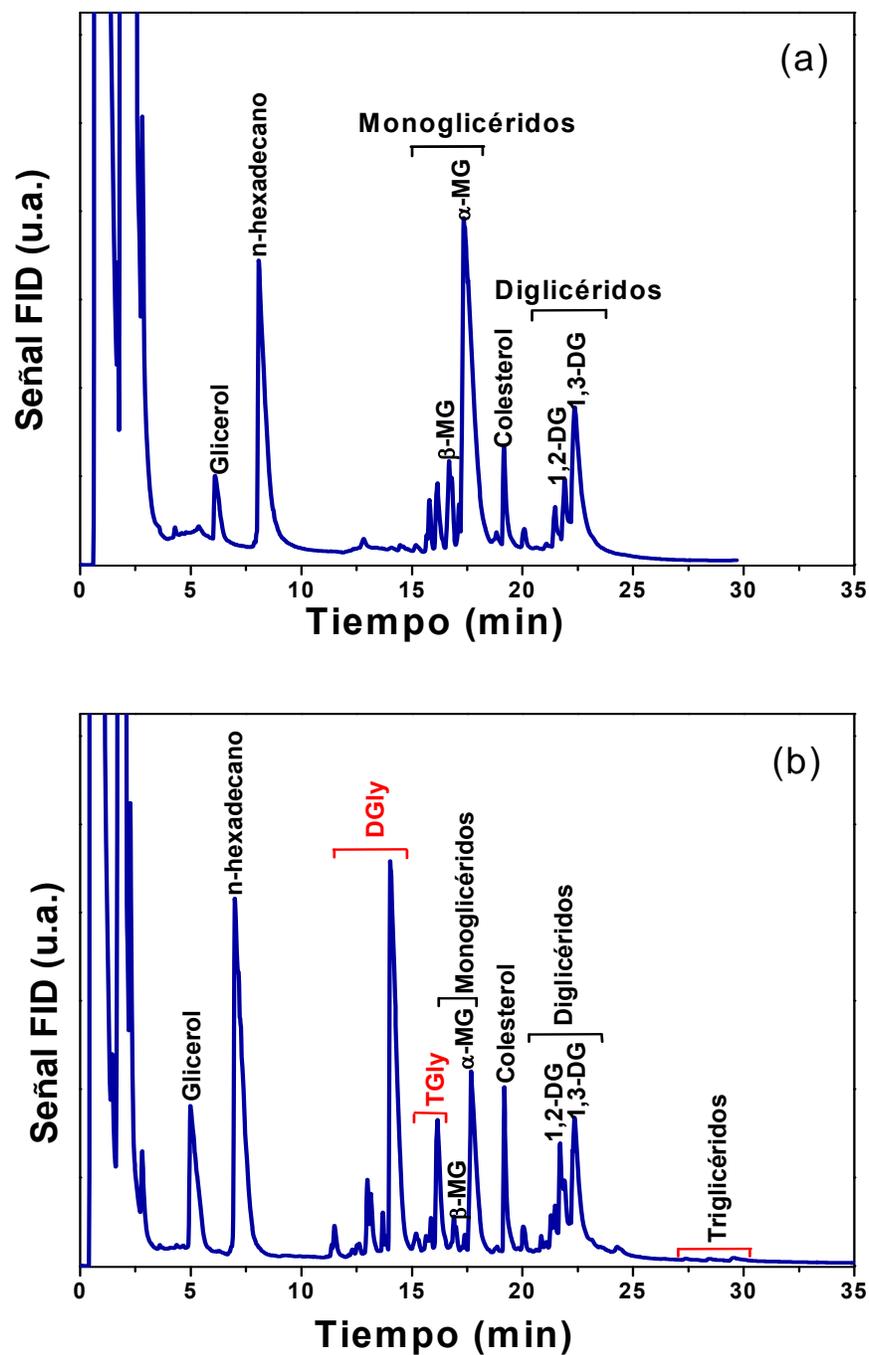
Como puede observarse, en aproximadamente 4 horas de reacción se alcanza el máximo nivel de conversión del MG, lográndose a las 8 horas de reacción conversiones aproximadas de 90 % para MG y de 40 % para FAME. Al igual que en el ensayo sin catalizador, se observa una mayor conversión de MG en relación al FAME, lo cual podría deberse a las reacciones de desproporción de MG presentadas en la Figura V.9. A partir de los datos de las curvas de conversión de los reactivos  $j$ , se determinaron los valores de velocidad de conversión inicial de los mismos  $r_j^{*0}$  (mmol/h.cm<sup>3</sup>) calculando las pendientes iniciales de acuerdo a la Ecuación V.6 presentada en el inciso V.1.2. Los resultados de  $r_j^{*0}$  fueron de 0,75 mmol/ h.cm<sup>3</sup> y 1,530 mmol/ h.cm<sup>3</sup> para FAME y MG, respectivamente. Siendo la relación  $r_{MG}^{*0} / r_{FAME}^{*0} = 2$ , similar al valor

calculado en el ensayo sin catalizador. Sin embargo, las relaciones  $[r_{MG}^{*0}]_{\text{con catal}}/[r_{MG}^{*0}]_{\text{sin catal}}$  y  $[r_{FAME}^{*0}]_{\text{con catal}}/[r_{FAME}^{*0}]_{\text{sin catal}}$  surgidas de los ensayos con catalizador y sin catalizador para ambos reactivos tienen un valor de 2,5, lo que indica que el catalizador promueve la reacción de transesterificación del FAME con MG.



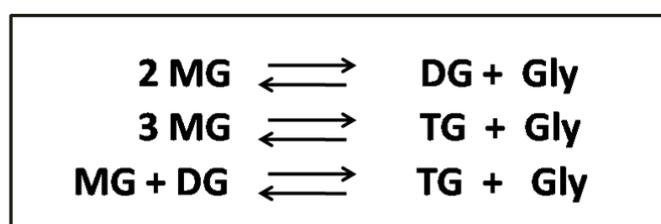
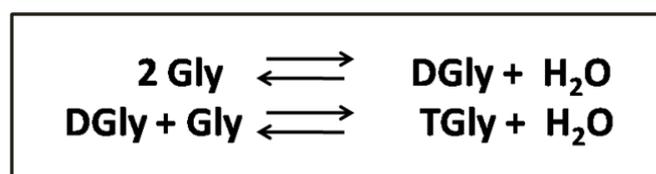
**Figura V.10:** Conversiones de FAME y MG para el ensayo catalítico de MG con FAME sobre MgO. [493 K, 700 RPM, MG/FAME=4.5]

Para evaluar las reacciones de desproporción del MG, se ensayó MG sobre MgO con una relación  $W_{\text{cat}}/n_{MG}^0 = 15 \text{ g/mol}$ , manteniéndose las demás condiciones experimentales descritas anteriormente. Del análisis cromatográfico de las muestras durante el transcurso de la reacción se aprecia que inicialmente se encuentran presentes además de MG, DG y trazas de Gly (Figura V.11.a). Estos compuestos son impurezas que el reactivo MG presenta en su composición (monoleato de glicerilo 71,5 % con 37,2 % de dioleato de glicerilo y < 1,0 % de glicerol).



**Figura V.11:** Cromatogramas correspondientes al análisis cromatográfico de muestras del ensayo catalítico de MG sobre MgO. (a) muestra correspondiente a composición inicial de reacción antes de la incorporación del catalizador; (b) muestra correspondiente a 3 h de reacción. [493 K, 700 RPM,  $W_{\text{cat}}/n_{\text{MG}}^0 = 15$  g/mol, DGly: digliceroles, TGly: trigliceroles].

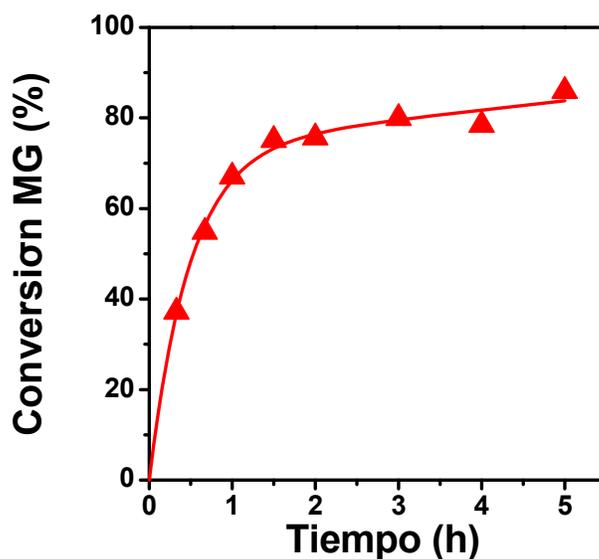
Luego, al avanzar la reacción se observa además de los compuestos iniciales, TG y poligliceroles (DGly y TGly), como en el ensayo catalítico de MG con FAME, pero aquí en mayores proporciones (Figura V.11.b). Esto estaría indicando que inicialmente, moléculas de MG reaccionarían para formar DG, TG y Gly. Luego las moléculas de Gly reaccionarían entre sí, formando los DGly y TGly. Las reacciones que se presentarían en este caso serían las indicadas en la Figura V.12.

**Reacciones principales:****Reacciones secundarias:**

**Figura V.12:** Reacciones presentes en el ensayo catalítico de MG.

De igual manera que en el ensayo anterior, la conversión de MG fue expresado por medio de la Ecuación V.8. Como se muestra en la Figura V.13, existe una rápida conversión del MG en 2 h de reacción, alcanzando un nivel del 77 % de conversión. Luego, solo se observa un ligero aumento de la conversión, llegando a las 5 horas de reacción a un nivel de conversión de 80 %. Este cambio de pendiente de la curva de conversión a partir de las 2 hs de reacción estaría indicando una desactivación del catalizador, lo cual puede ser debido a una fuerte adsorción de los compuestos sobre la superficie catalítica.

De estos ensayos, es posible concluir que bajo determinadas condiciones de reacción, los MG además de producir DG y TG, dan origen a productos secundarios tales como diglicerol y triglicerol, a través de reacciones de desproporción.



**Figura V.13:** Conversión de MG obtenida en el ensayo catalítico de MG sobre MgO [493 K, 700 RPM,  $W_{cat}/n_{MG}^0=15$  g/mol].

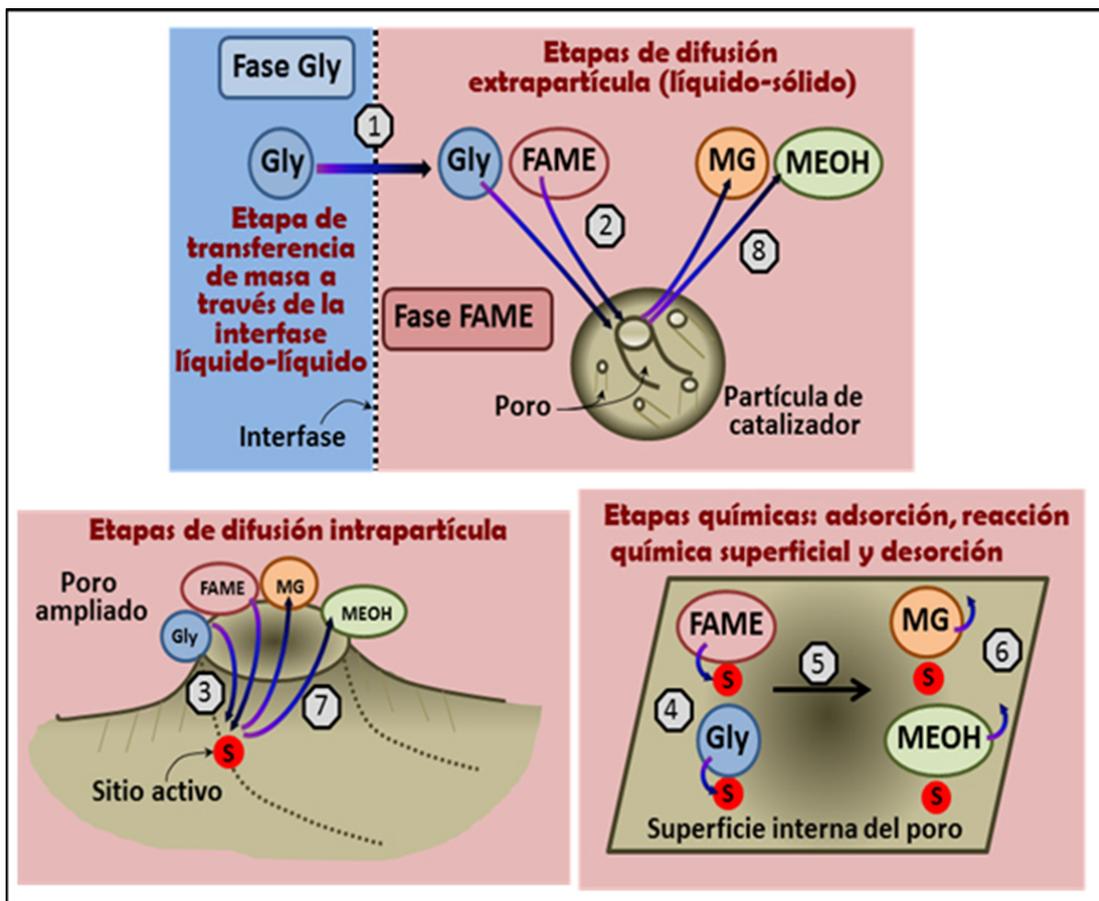
### V.3.3. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales

Para que pueda llevarse a cabo la reacción de glicerólisis de oleato de metilo para formar monooleato de glicerilo sobre un catalizador sólido, en un sistema reaccionante como el de la Figura V.7, deben ocurrir un conjunto de etapas físicas y químicas en serie, las cuales se esquematizan en la Figura V.14.

Estas etapas son:

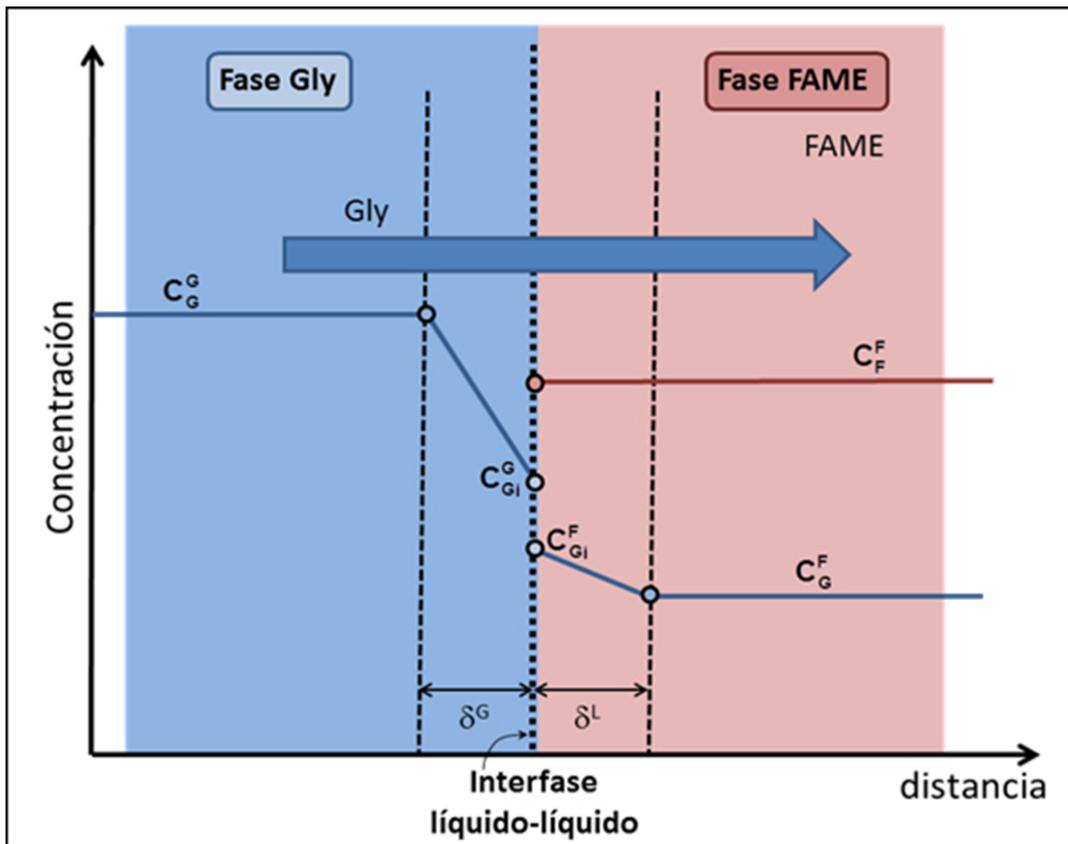
1. Transferencia de glicerol desde la fase Gly a la fase FAME.
2. Difusión de los reactivos glicerol (Gly) y oleato de metilo (FAME) desde el seno de la fase FAME hasta la superficie externa del catalizador.
3. Difusión de los reactivos desde la boca del poro hacia la superficie catalítica interna.

4. Adsorción de los reactivos Gly y FAME (en el caso en que ambos se adsorban) sobre un sitio activo ubicado en la superficie interna del poro.
5. Reacción química sobre la superficie catalítica.
6. Desorción de los productos formados: monooleato de glicerilo (MG) y metanol (MEOH) de la superficie.
7. Difusión de los productos desde la superficie catalítica interna hacia la boca del poro.
8. Difusión de los productos formados desde la superficie externa de la partícula hasta el seno de la fase FAME.



**Figura V. 14:** Etapas involucradas en la reacción catalítica heterogénea de glicerólisis del oleato de metilo.

Cada una de estas etapas aporta una resistencia que afecta la velocidad global del proceso. Se denomina etapas químicas al conjunto 4, 5 y 6 (adsorción de reactivos, reacción química superficial y desorción de productos). La etapa 1, transferencia de glicerol desde la fase Gly a la fase FAME y las resistencias asociadas a este fenómeno a ambos lados de la interfase líquido-líquido, se esquematizan en la Figura V.15, donde se ha asumido la aplicabilidad del modelo de la doble película de Lewis y Whitman [13]. Esta etapa depende del equilibrio de solubilidad del



**Figura V.15:** Perfil de concentración de los reactivos en las fases líquidas según el modelo de doble película.  $C_G^G$ : concentración de Gly en el seno de la fase Gly;  $C_{Gi}^G$ : concentración de Gly en la interfase líquido-líquido del lado de la fase Gly;  $C_{Gi}^F$ : concentración de Gly en la interfase líquido-líquido del lado de la fase FAME;  $C_F^F$  y  $C_G^F$ : concentración de FAME y Gly respectivamente en el seno de la fase FAME;  $\delta^G$  y  $\delta^L$ : espesor de película del lado de la fase Gly y de la fase FAME, respectivamente.

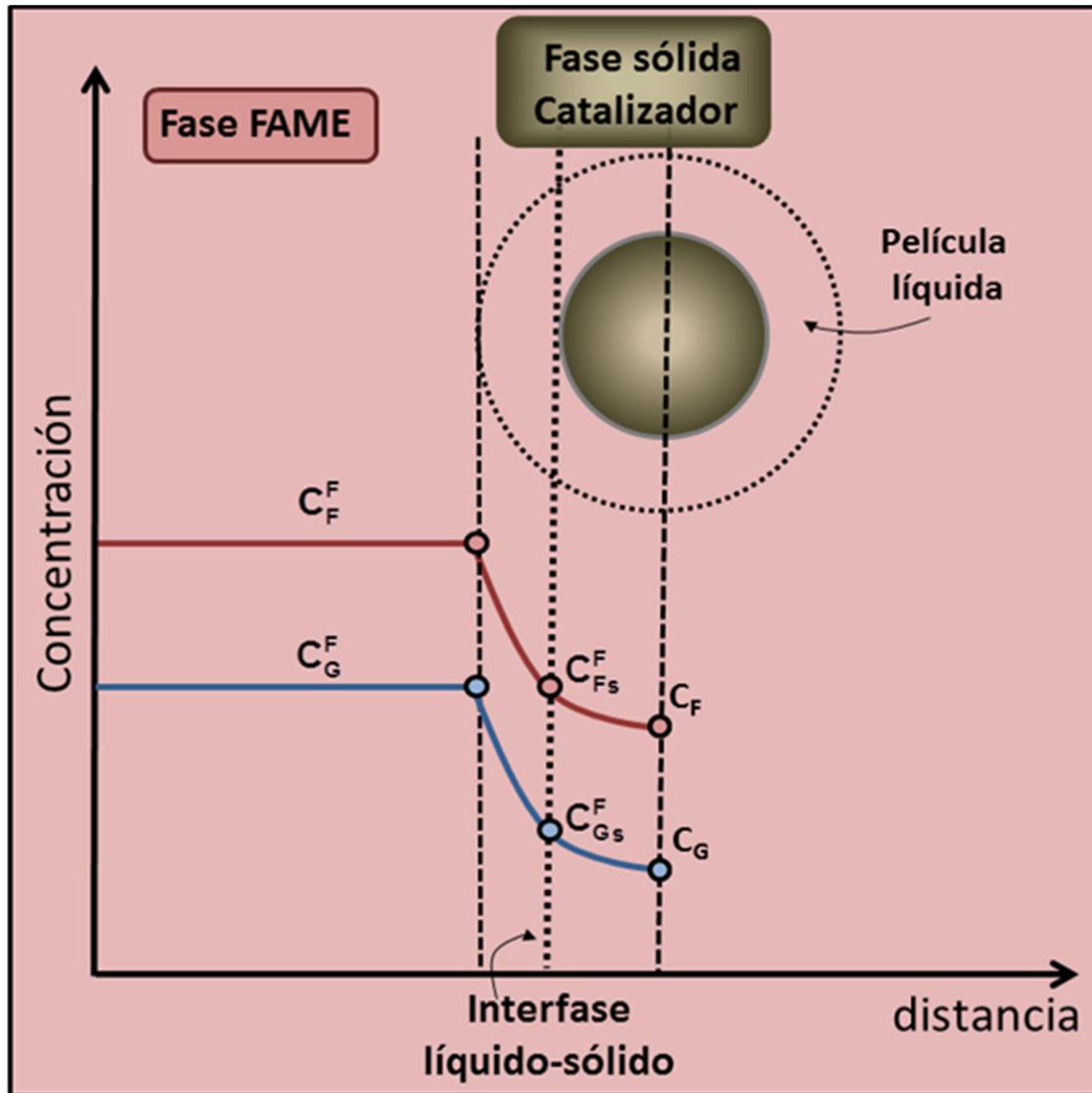
glicerol en cada fase. A ambos lados de la interfase líquido-líquido Gly-FAME, se desarrollan películas estacionarias de un determinado espesor ( $\delta$ ), donde el proceso de transferencia de masa es solo debido al proceso de difusión molecular. En ambas fases líquidas, fuera de las películas no existe gradiente de concentración, ya que se considera que los fluidos están bien mezclados como resultado de la agitación del sistema. Se asume además que no existe reacción química en la película del lado de la fase FAME.

Las etapas de difusión de reactivos y productos 2, 3, 7 y 8 aparecen como consecuencia de la existencia de la interfase líquido-sólido en el seno la fase FAME que es donde ocurre la reacción. Luego que el glicerol se transfirió a la fase FAME, ambos reactivos necesitan llegar a las partículas del catalizador sólido para reaccionar. Este proceso de difusión de reactivos se puede dividir en difusión extrapartícula o externa y difusión intrapartícula o interna; la difusión intrapartícula tiene lugar sólo en el caso de catalizadores porosos. La difusión externa comprende la difusión de los reactivos, Gly y FAME, dentro la fase FAME hacia la superficie externa de la partícula de catalizador, a través de la película líquida que rodea a la misma. Luego, la difusión interna comprende la difusión de los reactivos desde la boca de los poros del catalizador hacia el interior de los mismos, donde se encuentran los sitios activos. En la Figura V.16 se representa el perfil de concentraciones de oleato de metilo (FAME) y Gly para el modelo estudiado, donde se aprecian los gradientes de concentración extrapartícula e intrapartícula.

Similarmente, los productos de reacción (glicéridos y metanol) transitan el camino inverso hacia el exterior de la partícula de catalizador dando origen a las etapas 7 y 8.

Los gradientes de concentración externos e internos a la partícula de catalizador pueden ser significativos o no según sean las características difusionales de los reactivos, las propiedades físicas del catalizador, la fluidodinámica del sistema y la cinética química de la reacción. Debido a los fenómenos difusionales, la superficie interna de la partícula de catalizador podrá estar expuesta a concentraciones de reactivos más bajas que las existentes en el seno de la fase

FAME. Por lo tanto, en condiciones isotérmicas, la velocidad de reacción en el interior de la partícula de catalizador será menor que la que debería ser si no existieran limitaciones a la transferencia de masa, es decir si la superficie interna estuviera expuesta a la misma concentración de reactivos que la externa.



**Figura V.16:** Perfil de concentración de los reactivos extra e intrapartícula de catalizador.  $C_F^F$  y  $C_G^F$  concentración de FAME y Gly respectivamente en el seno de la fase FAME;  $C_{F_s}^F$  y  $C_{G_s}^F$ : concentración de FAME y Gly respectivamente en la interfase líquido-sólido;  $C_F$  y  $C_G$ : concentración de FAME y Gly en el interior de la partícula de catalizador, respectivamente.

Es necesario, por tal motivo, estudiar el efecto de las diferentes condiciones de operación para garantizar la ausencia de limitaciones difusionales, es decir, operar bajo régimen cinético.

Sólo se investigaron las limitaciones a la transferencia de masa, ya que se conoce que las reacciones de transesterificación presentan bajas entalpías de reacción [14,15]. Para el caso de la transesterificación del oleato de metilo con glicerol para producir monooleato de glicerilo y metanol, la entalpía de reacción estándar ( $\Delta H^{\circ}_R$ ) calculada fue de 0 KJ/mol, confirmándose la termoneutralidad. Dicho cálculo termodinámico se presenta en el Anexo: “Estudio termodinámico de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo”.

Como se describió anteriormente los gradientes de concentración pueden ocurrir tanto en las interfases líquido-líquido (interfase fase Gly – fase FAME) y líquido-sólido como también dentro del poro del catalizador. A continuación se describen los procedimientos que se emplearon para evaluar la existencia de limitaciones difusionales.

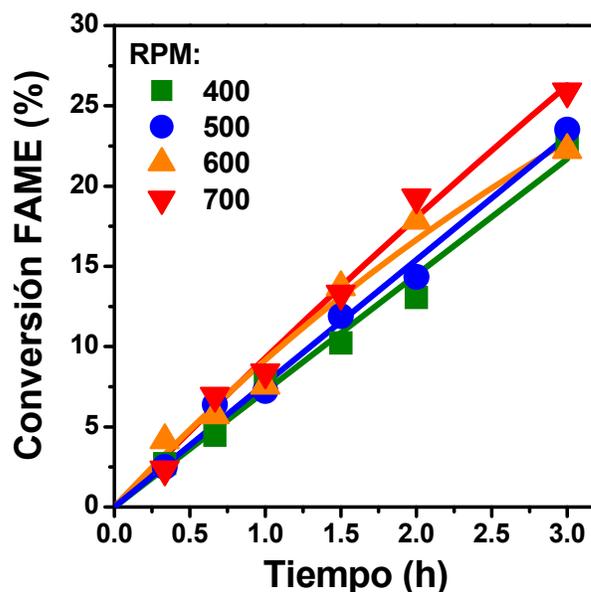
### V.3.3.1. Limitación difusional en la interfase líquido-líquido

La resistencia al transporte de materia en la interfase líquido-líquido (interfase fase Gly-fase FAME) es fuertemente dependiente de la velocidad de agitación. En cambio, la influencia de la velocidad de agitación en las resistencias a la transferencia de materia en la interfase líquido-sólido y en el interior de los poros del catalizador es prácticamente despreciable. Por lo tanto, si la cinética global del sistema reaccionante de la Figura V.7, fuera controlada por la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-líquido, entonces la velocidad de reacción se incrementaría al aumentar la velocidad de agitación.

Para evaluar el efecto de la velocidad de agitación sobre la cinética global de la reacción, se realizaron ensayos catalíticos de 3 h utilizando MgO con tamaño de partícula  $< 100 \mu\text{m}$ , una relación molar Gly/FAME = 4,5, relación masa de catalizador/moles iniciales de FAME ( $W_{\text{cat}}/n^0_{\text{FAME}}$ ) de 9 g/mol y velocidades de agitación en el rango de 400-700 RPM. Los

resultados se encuentran representados en la Figura V.17, donde puede observarse que no existe una variación significativa en la conversión de FAME al incrementarse la velocidad de agitación desde 400 a 700 RPM. Las diferencias entre las curvas de la Figura V.17 se encuentran dentro del error experimental de la técnica de análisis.

Se puede concluir que la cinética de la reacción no es controlada por la resistencia a la transferencia de materia en la interfase líquido-líquido bajo las condiciones experimentales de trabajo. De todos modos, para los ensayos siguientes se adoptó la mayor velocidad de agitación (700 RPM).



**Figura V.17:** Ensayos catalíticos variando la velocidad de agitación sobre MgO

[493 K, Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^0_{FAME}=9$  g/mol; tamaño de partícula <100  $\mu\text{m}$ ]

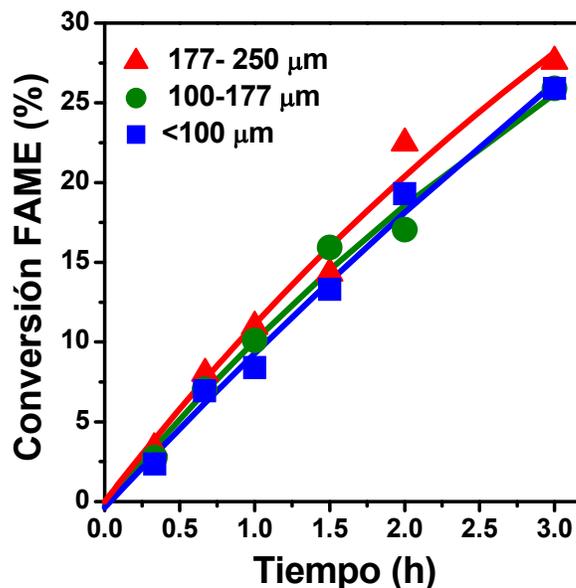
### V.3.3.2. Limitaciones difusionales en la interfase líquido-sólido e intrapartícula

La velocidad del proceso difusional de los reactivos y/o productos en la interfase líquido-sólido y en el interior de la partícula de catalizador (transferencia de masa extra e intrapartícula) aumenta al disminuir el tamaño de partícula del catalizador. Por lo tanto, si la

cinética global de la reacción en estudio fuese controlada por la difusión extra o intrapartícula de los reactivos, la velocidad de la reacción observada y la conversión de FAME deberían incrementarse con el decrecimiento del tamaño de partícula del catalizador.

Para evaluar el efecto del tamaño de partícula del MgO sobre la conversión de FAME, se realizaron ensayos catalíticos de 3 h usando tres rangos diferentes de tamaños de partícula: < 100  $\mu\text{m}$ , 100-177  $\mu\text{m}$  y 177-250  $\mu\text{m}$ , sin efectuarse ningún otro cambio en los parámetros de la reacción (relación molar Gly/FAME = 4,5,  $W_{\text{cat}}/n_{\text{FAME}}^0 = 9 \text{ g/mol}$  y velocidad de agitación de 700 RPM).

Como puede observarse en la Figura V.18, los ensayos catalíticos presentan pequeñas diferencias al variar el tamaño de partícula pero estas diferencias están dentro del error analítico. Sin embargo, el ensayo con mayor tamaño de partícula presentó conversiones de FAME ligeramente mayores a las de las otras experiencias. Este resultado es opuesto al esperado si existieran limitaciones difusionales internas y puede ser atribuido a un “efecto de flotación” de las partículas más pequeñas en presencia de la espuma causada por los monoglicéridos



**Figura V.18:** Ensayos catalíticos variando el tamaño de partícula del catalizador de MgO [493 K, Gly/FAME=4,5,  $W_{\text{cat}}/n_{\text{FAME}}^0=30 \text{ g/mol}$ , 700 RPM]

surfactantes que localizarían la superficie del catalizador lejos de la fase Gly, disminuyendo así la conversión de FAME (ver Figura V.7).

La ausencia de limitaciones a la transferencia de masa interna fue confirmada aplicando el criterio de Weisz-Prater [16]. Para reacciones de primer orden en condiciones de control químico se debe cumplir la condición:

$$h^2 \cdot \xi \leq 0.1 \quad (\text{Ec. V.9})$$

donde  $h$  es el módulo de Thiele y  $\xi$  es el factor de efectividad para la partícula de catalizador. La expresión del módulo de Thiele para una partícula de catalizador esférica y reacciones de primer orden se expresa como:

$$h = \frac{R_0}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}} \quad (\text{Ec. V.10})$$

donde  $R_0$  es el radio de la partícula de catalizador,  $k_v$  es la constante cinética primer orden de la reacción de glicerólisis y  $D_{ef}$  es el coeficiente de difusividad efectiva del FAME. Sustituyendo la Ecuación V.10 en la Ecuación V.9, y multiplicando numerador y denominador por la concentración de FAME ( $C_{FAME}^0$ ), se obtiene la siguiente expresión:

$$h^2 \cdot \xi = \frac{R_0^2}{9} \cdot \frac{k_v \cdot C_{FAME}^0}{D_{ef} \cdot C_{FAME}^0} = \frac{R_0^2 \cdot r_{FAME,v}}{9 \cdot D_{ef} \cdot C_{FAME}^0} \leq 0,1 \quad (\text{Ec. V.11})$$

donde  $r_{FAME,v}$  es la velocidad de conversión de FAME por unidad de volumen de catalizador. Expresando la velocidad por unidad de masa de catalizador, calculándola en condiciones iniciales ( $r_{FAME}^0$ ) y unificando unidades se llega a la expresión del módulo de Weisz-Prater modificado adimensional  $\Phi$ :

$$\Phi = \frac{0.28 \cdot R_0^2 \cdot r_{FAME}^0 \cdot \rho_p}{D_{ef} \cdot C_{FAME}^0} \leq 1 \quad (\text{Ec. V.12})$$

donde  $r_{FAME}^0$  es la velocidad inicial de conversión de FAME expresada por unidad de masa calculada con la Ecuación V.13 a partir de los datos de la Figura V.18:

$$r_{FAME}^0 = \frac{n_{FAME}^0}{W_{cat}} \cdot \left[ \frac{dX_{FAME}}{dt} \right]_{t=0} \quad (\text{Ec. V.13})$$

La porosidad del catalizador ( $\theta$ ) fue obtenida a través de la expresión siguiente:

$$\theta = \frac{1}{2} \cdot r_p \cdot \rho_p \cdot S_g \quad (\text{Ec. V.14})$$

donde  $\rho_p$  es la densidad de la partícula de catalizador ( $2460 \text{ kg/m}^3$ ),  $S_g$  es la superficie específica del catalizador ( $1,92 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) y  $r_p$  es el radio medio de poro de la partícula de catalizador ( $3,00 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ), obteniéndose un valor de  $\theta$  de 0,708. La difusividad efectiva ( $D_{ef}$ ) se obtuvo de la Ecuación V. 15 [17]:

$$D_{ef} = \frac{D_F^0 \cdot \theta}{\tau} \quad (\text{Ec. V.15})$$

siendo  $\tau$  la tortuosidad del catalizador que se asumió igual a 1 y  $D_F^0 = 5,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  la difusividad FAME-Gly en metanol, la cual se obtuvo de bibliografía después de la aplicación de la correlación de Wilke-Chang [18].

Los valores de los diferentes parámetros utilizados para calcular el módulo de Wiesz-Prater se muestran en la Tabla V.2. Se tomó como tamaño de partícula  $R_0$  al mayor tamaño usado en las

experiencias de la Figura V.18. El valor de  $r_{FAME}^0$  es el que corresponde a ese rango de tamaños.

Al aplicar la Ecuación V.12 se obtuvo un valor de  $\Phi$  de 0,25, el cual corresponde a un módulo de Thiele de 0,17 y un factor efectividad de 0,99, descartándose de esta manera la existencia de limitaciones difusionales internas. A su vez, a efectos de eliminar de flotación de las partículas más pequeñas, se empleará en las siguientes experiencias catalíticas partículas de tamaño entre 177 a 250  $\mu\text{m}$ .

**Tabla V.2:** Parámetros utilizados en el cálculo de módulo de Wiesz-Prater.

Parámetro	Valor
$R_0$ (m)	$1,25 \cdot 10^{-4}$
$r_{FAME}^0$ (mol/h.g)	$1,34 \cdot 10^{-2}$
$\rho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	2460
$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s)	$4,14 \cdot 10^{-10}$
$C_{FAME}^0$ (mol/m <sup>3</sup> )	$1,40 \cdot 10^3$

Se concluye entonces de las experiencias de las Figuras V.17 y V.18 que bajo las condiciones experimentales de reacción utilizadas, no se presentan limitaciones difusionales en el proceso y que la reacción se lleva a cabo bajo control cinético.

### V.3.4. Efecto de la carga de catalizador

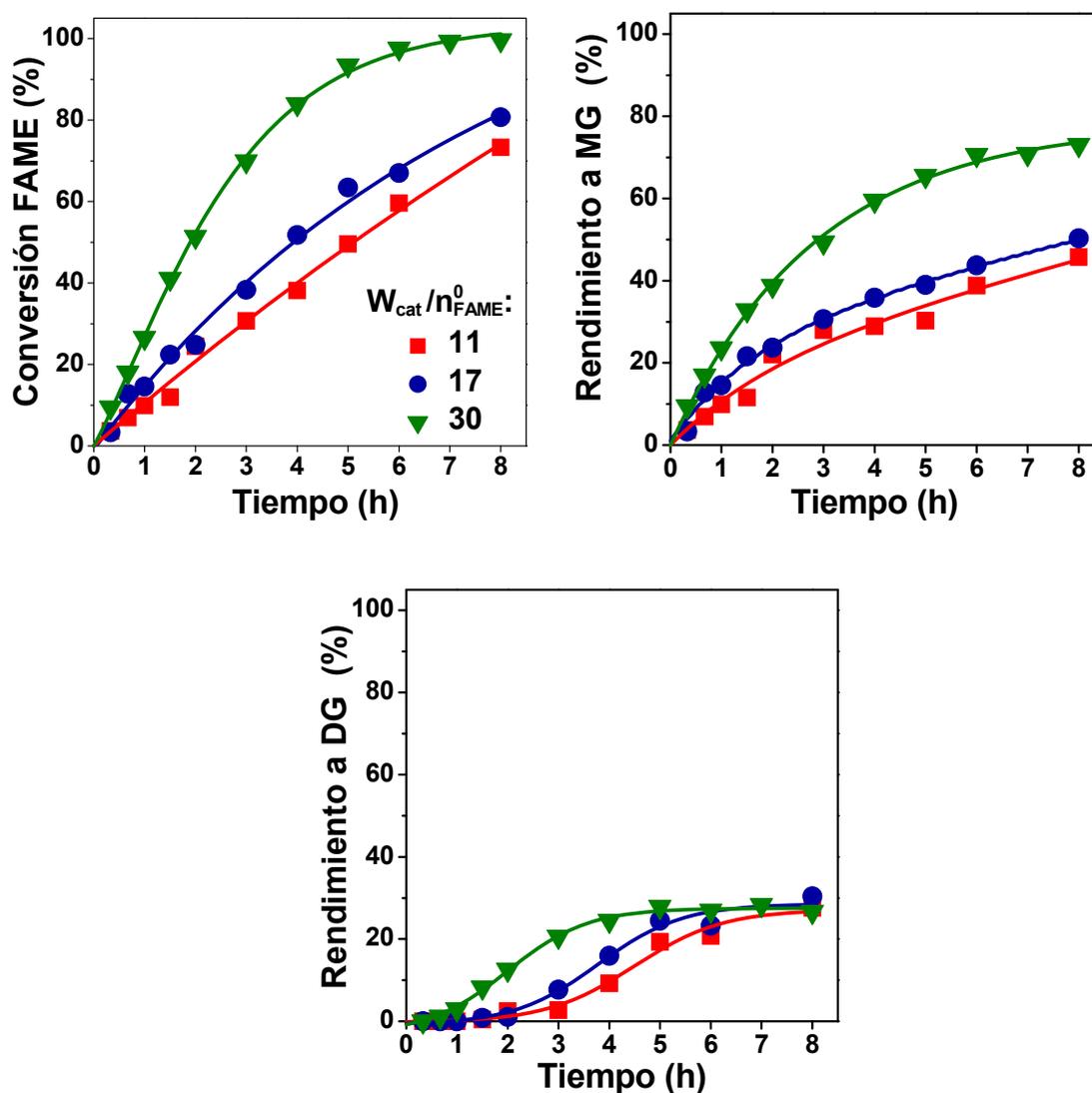
Para estudiar el efecto de la carga de catalizador, se realizaron experiencias catalíticas con MgO a 493 K y con relaciones masa de catalizador/moles iniciales de FAME ( $W_{cat}/n_{FAME}^0$ ) de 11, 17 y 30 g/mol, manteniendo las demás condiciones experimentales previamente establecidas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.19.

Como es esperado en ausencia de limitaciones difusionales, la conversión de FAME prácticamente se duplicó cuando la relación  $W_{cat}/n_{FAME}^0$  se incrementó de 17 a 30, reaccionando

completamente en aproximadamente 7 horas. De manera similar, la formación de MG se incrementó al aumentarse la carga del catalizador, obteniéndose rendimientos a MG de 73 % a las 8 horas de reacción con una relación  $W_{\text{cat}}/n_{\text{FAME}}^0$  de 30 g/mol. Al examinar los cromatogramas de las muestras analizadas durante el transcurso de estos ensayos catalíticos, solo se observó la formación de MG y de DG como producto secundario, sin presentarse señales de otros compuestos que evidencien la existencia de las reacciones de desproporción estudiadas previamente. Esto nos permite concluir que si bien las reacciones de desproporción podrían estar presentes durante el transcurso de la reacción, no se encuentran favorecidas en las condiciones en que se realizan estos ensayos catalíticos.

Tiendo en cuenta que el número de sitios básicos del MgO determinada por TPD de  $\text{CO}_2$ , como se describirá en detalle en los capítulos siguientes, es de 655  $\mu\text{mol}$  de sitios básicos/g, es posible calcular la carga de catalizador por mol de FAME en el reactor como  $n_{\text{sb}}/n_{\text{FAME}}^0$  (mol de sitios básicos /moles iniciales de FAME). Para las condiciones ensayadas en las experiencias de la Figura V.19, los valores de  $n_{\text{sb}}/n_{\text{FAME}}^0$  resultaron 0,007, 0,011 y 0,020 mol de sitios básicos/mol de FAME, respectivamente. Para la experiencia con relación  $W_{\text{cat}}/n_{\text{FAME}}^0 = 30$  g/mol, la cantidad de sitios básicos en el reactor es 5-7 veces menor que las utilizadas en los ensayos con NaMeO (0,10 – 0,14 mol de sitios básicos/mol de FAME), alcanzándose un rendimiento a MG mucho mayor que los observados en los ensayos con NaMeO y en la síntesis comercial de MG por catálisis homogénea (40-60 %).

Comparando el ensayo catalítico de MgO de menor relación  $n_{\text{sb}}/n_{\text{FAME}}^0$  (0,02 mol de sitios básicos/mol de FAME) con el realizado bajo similares condiciones con NaMeO (ensayo 3 de las pruebas catalíticas homogéneas, Tabla V.1, 0,03 mol sitios básicos/mol de FAME), sólo se observó conversión sobre MgO. Esto indicaría que para que la reacción se pueda llevar a cabo por catálisis homogénea, es necesaria una mayor cantidad de sitios básicos y posiblemente también un mayor volumen de la solución metanólica del catalizador de NaMeO.



**Figura V.19:** Efecto de la carga del catalizador de MgO sobre la conversión a FAME y los rendimientos a MG y DG. [493 K; Gly/FAME=4,5; 177-250  $\mu\text{m}$ ; 700 RPM].

#### V.4. Conclusiones

Se establecieron las condiciones de trabajo para la llevar a cabo la reacción de glicerólisis del oleato de metilo en el laboratorio. Los resultados muestran que utilizándose un catalizador sólido como el MgO, la síntesis de moonoleato de glicerilo ocurre en un sistema de cuatro fases que puede llevarse a cabo a 493 K en régimen cinético, trabajando a velocidades de agitación elevadas (500-700 RPM) y tamaños de partículas de catalizador de hasta 250  $\mu\text{m}$ .

Los mayores rendimientos a monoglicéridos se obtienen en condiciones de catálisis heterogénea, con cargas de catalizador inferiores a las empleadas en condiciones homogéneas. A su vez, los procesos heterogéneos, presentan una alta selectividad a  $\alpha$ -monoglicéridos, siendo 1,2- y 1,3- dioleato de glicerilo los únicos productos secundarios de la reacción, en contraste a los procesos homogéneos que además presentan trioleato de glicerilo como subproducto.

## V.5. Referencias

- 
- [1] J. I. Di Cosimo, V. Díez, C. Apesteguía, *Appl. Catal. A: Gen.* 137 (1996) 149.
- [2] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C. Apesteguía, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 222 (2004) 87.
- [3] F. Braun, I. Di Cosimo, *Cat. Today*, 116 (2006) 206.
- [4] V. Díez, C. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *J. Catal.* 240 (2006) 235.
- [5] H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3507.
- [6] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *J. Catal.* 173 (1998) 315.
- [7] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 1.
- [8] F. Ma, M. Hanna, *Bioresour. Tech.* 70 (1990) 1.
- [9] R. Sridharan, I. Mathai, *J. Scient. Ind. Res.* 33(1974).178.
- [10] E. Eckey, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 33 (1956) 575.
- [11] A. Ruppert, J. Meeldijk, B. Kuipers, Ben Erné, B. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 2016.
- [12] J. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 181.
- [13] W. Lewis, W. Whitman, *Ind. Eng. Chem.* 16 (1924) 1215.
- [14] T. Dossin, M. Reyniers, R. Berger, G. Marin, *Appl. Catal. B: Environmental* 67 (2006) 136.
- [15] T. Kimmel, Kinetic investigation of the basic-catalyzed glycerolysis of fatty methyl esters. PhD Thesis, Institut für Chemie, TU, Berlin, Germany (2004).
- [16] P. Weisz, C. Prater, *Adv. Catal.* 6 (1954) 143.

---

[17] Z. Xu, K. Chuang, Chem. Engng. Sci. 52 (1997) 3017.

[18] T. Dossin, Kinetic and reactor modeling of MgO-catalyzed transesterification for sustainable development, thesis doctoral, Universiteit Gent (2006).

**Influencia de las condiciones experimentales  
sobre la síntesis de monoglicéridos**



**CAPÍTULO VI: Influencia de las condiciones experimentales sobre la síntesis de monoglicéridos**

VI.1. Búsqueda de las condiciones operativas de la reacción.....	3
VI.1.1. Selección de la relación molar de reactivos.....	3
VI.2. Requerimientos ácido-básicos de la reacción.....	13
VI.2.1. Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples.....	14
VI.2.2. Caracterización de los óxidos simples.....	16
VI.2.2.1. Caracterización textural.....	16
VI.2.2.2. Difracción de Rayos X.....	17
VI.2.2.3. Determinación de las propiedades básicas.....	19
VI.2.2.4. Determinación de las propiedades ácidas.....	22
VI.2.3. Efecto de las propiedades ácido-básicas en la síntesis de monoglicéridos.....	24
VI.2.4. Requerimientos ácido-básicos de la reacción de síntesis de monoglicéridos.....	26
VI.3. Conclusiones.....	29
VI.4. Referencias.....	30

**Índice de Tablas**

Tabla VI.1: Electronegatividades de los óxidos simples.....	16
Tabla VI.2: Superficie específica de los catalizadores.....	17
Tabla VI.3: Caracterización de los óxidos por difracción de rayos X.....	19
Tabla VI.4: Número de sitios básicos de los óxidos simples determinados por TPD de CO <sub>2</sub> .....	20
Tabla VI.5: Número de sitios ácidos de los óxidos simples determinados por TPD de NH <sub>3</sub> .....	23

**Índice de Figuras**

Figura VI.1: Efecto de la relación Gly/FAME sobre la conversión de reactivos y el rendimiento a MG y DG.....	5
--	---

Figura VI.2: Efecto de la relación molar Gly/FAME sobre la velocidad de formación de MG en condiciones iniciales ( $r_{MG}^0$ ) y a 3,5 h de reacción ( $r_{MG}^{3,5}$ ).....	7
Figura VI.3: Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de reactivos y el rendimiento a MG y DG..	9
Figura VI.4: Efecto de la temperatura de reacción sobre la relación de selectividades $S_{MG}/S_{DG}$ ..	10
Figura VI.5 : Determinación de la energía de activación aparente para la formación de MG y DG	13
Figura VI.6: Difractogramas obtenidos para los óxidos. ....	18
Figura VI.7: Perfiles de TPD de CO <sub>2</sub> de óxidos simples. ....	20
Figura VI.8: Número de sitios básicos en función de la electronegatividad de los óxidos simples.	21
Figura VI.9: Perfiles de TPD de NH <sub>3</sub> de óxidos simples. ....	22
Figura VI.10: Número de sitios ácidos en función de la electronegatividad de óxidos simples...	23
Figura VI.11: Conversión de reactivos y rendimiento a MG y DG para los diferentes óxidos. ....	25
Figura VI.12: Velocidad inicial de formación de MG ( $r_{MG}^0$ ) en función de la electronegatividad de óxidos simples. ....	26
Figura VI.13: Etapas elementales del mecanismo superficial propuesto para la reacción de glicerólisis Gly con FAME sobre un sólido de propiedades básicas M <sub>n</sub> O <sub>x</sub> . ....	28

## **CAPÍTULO VI: Influencia de las condiciones experimentales sobre la síntesis de monoglicéridos**

En este capítulo se describen los ensayos realizados para evaluar la influencia de las condiciones experimentales sobre la síntesis de monoglicéridos. En primera instancia se evaluó la relación de reactivos y la temperatura de reacción, con el objetivo de seleccionar los parámetros óptimos para la reacción en estudio. Luego se estudiaron los requerimientos ácido-básicos de la reacción a partir de ensayos catalíticos con óxidos simples.

### **VI.1. Búsqueda de las condiciones operativas de la reacción**

En el capítulo anterior fue posible concluir que la glicerólisis de FAME con MgO de tamaño de partícula de hasta 250  $\mu\text{m}$  y velocidades de agitación elevadas (500-700 RPM) ocurre bajo control químico. Aquí se propuso optimizar otros parámetros de la reacción, evaluando por ejemplo, la relación molar de reactivos y la temperatura de reacción.

#### **VI.1.1. Selección de la relación molar de reactivos**

La estequiometría de la reacción de síntesis de monoglicéridos requiere un mol de Gly y un mol de FAME para producir un mol de MG, es decir, una relación molar Gly/FAME = 1. Sin embargo desde el punto de vista termodinámico, el rendimiento a MG puede incrementarse por un aumento en la relación molar Gly/FAME a valores mayores que la relación estequiométrica. Es decir, un exceso de glicerol desplazaría el equilibrio de la reacción hacia la derecha incrementando la conversión de FAME.

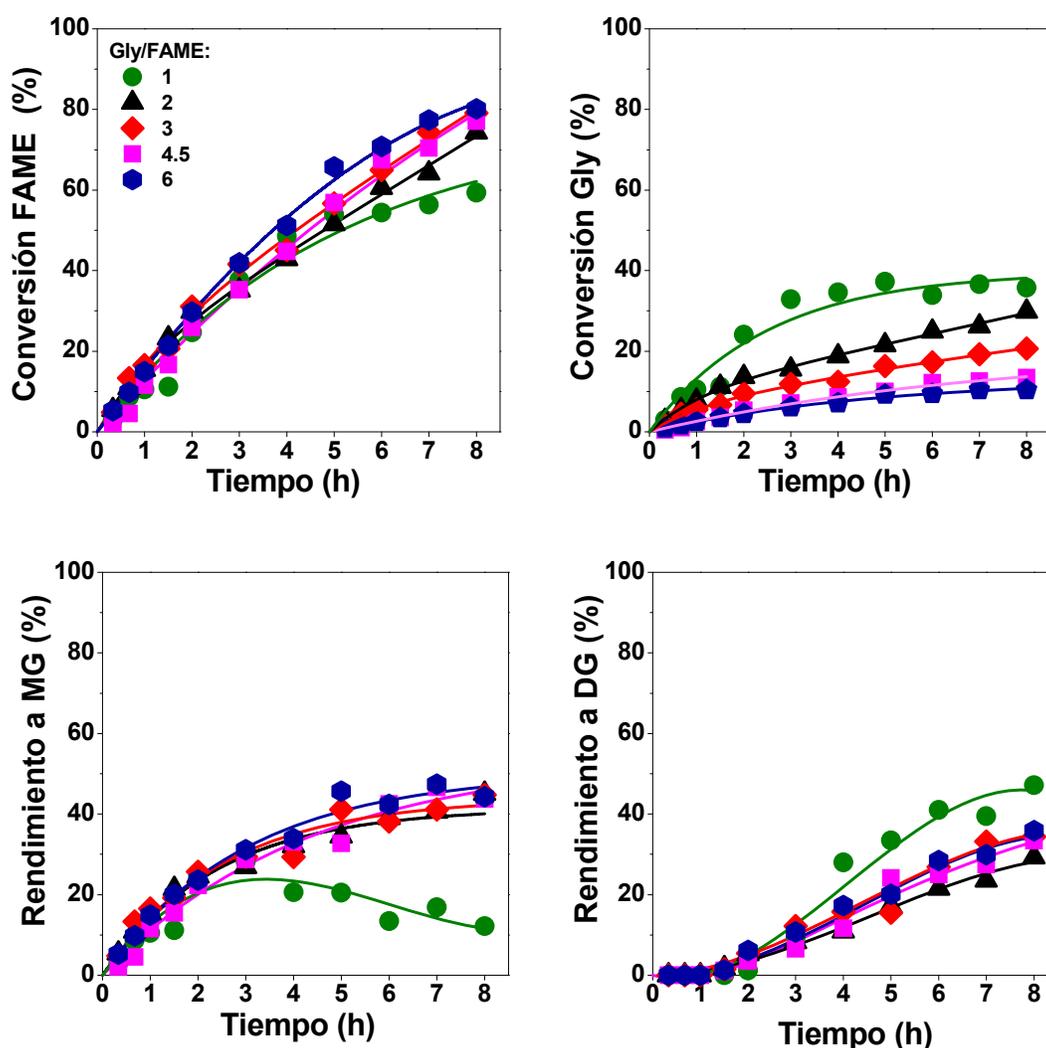
Por otro lado, es difícil predecir el efecto del empleo de un exceso de Gly sobre la cinética de la reacción, debido a que el glicerol es más denso y más hidrofílico que el FAME (Tabla II.1 del Capítulo II). Por tales motivos, es probable que el glicerol esté en contacto más estrecho con el catalizador que con el FAME, favoreciéndose la fuerte adsorción del mismo sobre la superficie del catalizador. A su vez, como se discutió en el Capítulo V la reacción ocurre en la

fase FAME donde el Gly es parcialmente soluble, siendo necesario la transferencia de Gly a la fase FAME para que la reacción se produzca. Teniendo en cuenta que existe un coeficiente de reparto del Gly entre ambas fases ( $K_{Gly-FAME}$ ), a una dada temperatura un aumento en la relación Gly/FAME, es decir, un aumento de la concentración de Gly en la fase Gly ( $C_G^G$ ) favorecería la solubilidad del Gly en la zona de reacción ( $C_G^F$ ) promoviendo la reacción, tal como se aprecia en la Ecuación VI.1, donde  $a_G^F$  es la actividad del Gly en la fase FAME y  $a_G^G$  la actividad del Gly en la fase Gly.

$$K_{Gly-FAME} = \frac{a_G^F}{a_G^G} \approx \frac{C_G^F}{C_G^G} \quad (\text{Ec. VI.1})$$

Para estudiar el efecto de la relación molar Gly/FAME sobre la producción de MG, se realizaron ensayos catalíticos de 8 h con MgO a 493 K y relaciones molares Gly/FAME de 1, 2, 3, 4,5 y 6, manteniéndose constante la relación masa de catalizador/moles iniciales de FAME ( $W_{\text{cat.}}/n_{\text{FAME}}^0 = 11 \text{ g/mol}$ ) y variándose los moles iniciales de Gly. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.1. Puede observarse en la gráfica de conversión de FAME en función del tiempo que al comienzo de la reacción no existe diferencia en los ensayos catalíticos con el incremento de la relación Gly/FAME. Sin embargo, a tiempos de reacción superiores, los ensayos con relaciones Gly/FAME superiores a 1 (valor estequiométrico) mostraron mayores conversiones de FAME y rendimientos a MG. Por otra parte, cuando la relación Gly/FAME es igual a la estequiométrica, la curva de rendimiento de MG presenta un máximo a 3,5 h, debido a la rápida transformación del MG en DG. La Figura VI.1 muestra que este máximo no es causado por el agotamiento del FAME ya que la conversión de FAME para la relación Gly/FAME = 1 nunca es total lo que indica que el FAME se encuentra disponible para reaccionar. Tal como lo indica la estequiometría de la reacción, la Figura VI.1 muestra que existe una mayor conversión

de Gly a medida que disminuye la relación Gly/FAME. Por lo tanto, el máximo en la curva de rendimiento a MG para Gly/FAME = 1 se explica por un rápido consumo de Gly en la zona de reacción. En otras palabras, para Gly/FAME = 1, la velocidad de transferencia del Gly a la zona de reacción es inferior a la velocidad con que éste es consumido debido a que existe una menor cantidad de glicerol en el reactor y por consiguiente una menor solubilidad del Gly en la fase FAME, por lo que la reacción de formación de MG se detiene a favor de la reacción consecutiva



**Figura VI.1:** Efecto de la relación Gly/FAME sobre la conversión de reactivos y el rendimiento a MG y DG. [MgO; 493 K;  $W_{cat}/n^0_{FAME}=11$  g/mol; 177- 250  $\mu$ m; 700 RPM].

de formación de DG a partir de MG y FAME (ver esquema de reacción, Figura II.11 del Capítulo II). Concordantemente, la Figura VI.1 muestra que la formación de DG se favorece cuando Gly/FAME = 1, siendo éstos los productos principales de la reacción a altos tiempos de reacción.

De esta manera, cuando se utiliza una relación molar Gly/FAME = 1, los DG son los principales productos de la reacción a altas conversiones de FAME, mientras que MG son obtenidos selectivamente cuando se emplean relaciones molares mayores a la estequiométrica.

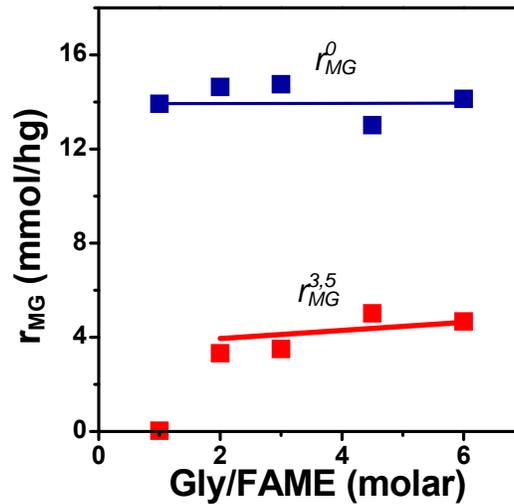
Se puede concluir entonces, que deben usarse relaciones Gly/FAME mayores que 1 para obtener selectivamente MG, pero que se pueden emplear relaciones molares Gly/FAME tan bajas como 2 sin que se afecte significativamente el rendimiento a MG.

Desde el punto de vista cinético, los ensayos catalíticos con relaciones Gly/FAME de 2-6 mostraron resultados similares en lo que respecta al  $Y_{MG}$ , lo que estaría indicando que probablemente existe una saturación de Gly en la superficie. Para verificar dicho fenómeno, se determinaron las velocidades de formación de MG en condiciones iniciales y a  $t = 3,5$  h. A partir de los datos de las curvas de rendimiento a MG ( $Y_{MG}$ ) versus tiempo, se determinaron las velocidades iniciales de formación de MG ( $r_{MG}^0$ , mmol/gh) para cada una de las experiencias midiendo las pendientes iniciales de acuerdo a la Ecuación VI.2:

$$r_{MG}^0 = \left( n_{FAME}^0 / W_{cat.} \right) \left[ dY_{MG} / dt \right]_{t=0} \quad (\text{Ec. VI.2})$$

La representación de los valores de  $r_{MG}^0$  en función de la relación molar Gly/FAME, se muestra en la Figura VI.2. Como puede observarse existe una ligera variación en los valores de  $r_{MG}^0$  (13,0 – 14,7 mmol/gh), lo que sugiere que en condiciones iniciales la velocidad de

formación de MG es independiente del exceso de Gly, es decir, la superficie del MgO estaría saturada en Gly.



**Figura VI.2:** Efecto de la relación molar Gly/FAME sobre la velocidad de formación de MG en condiciones iniciales ( $r_{MG}^0$ ) y a 3,5 h de reacción ( $r_{MG}^{3,5}$ ).

[MgO; 493 K;  $W_{cat}/n_{FAME}^0=11$  g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 rpm].

También, a partir de los datos de las curvas de rendimiento a MG ( $Y_{MG}$ ), empleando la Ecuación VI.3, se determinaron los valores de la velocidad de formación de MG a 3,5 h de reacción ( $r_{MG}^{3,5}$ ). Este tiempo es en el cual se observa el máximo rendimiento a MG para la relación Gly/FAME = 1, es decir, la  $r_{MG}^{3,5}$  es cero para dicha relación de reactivos a ese tiempo.

$$r_{MG}^{3,5} = \left( \frac{n_{FAME}^0}{W_{cat.}} \right) \left[ \frac{dY_{MG}}{dt} \right]_{t=3,5} \quad (\text{Ec. VI.3})$$

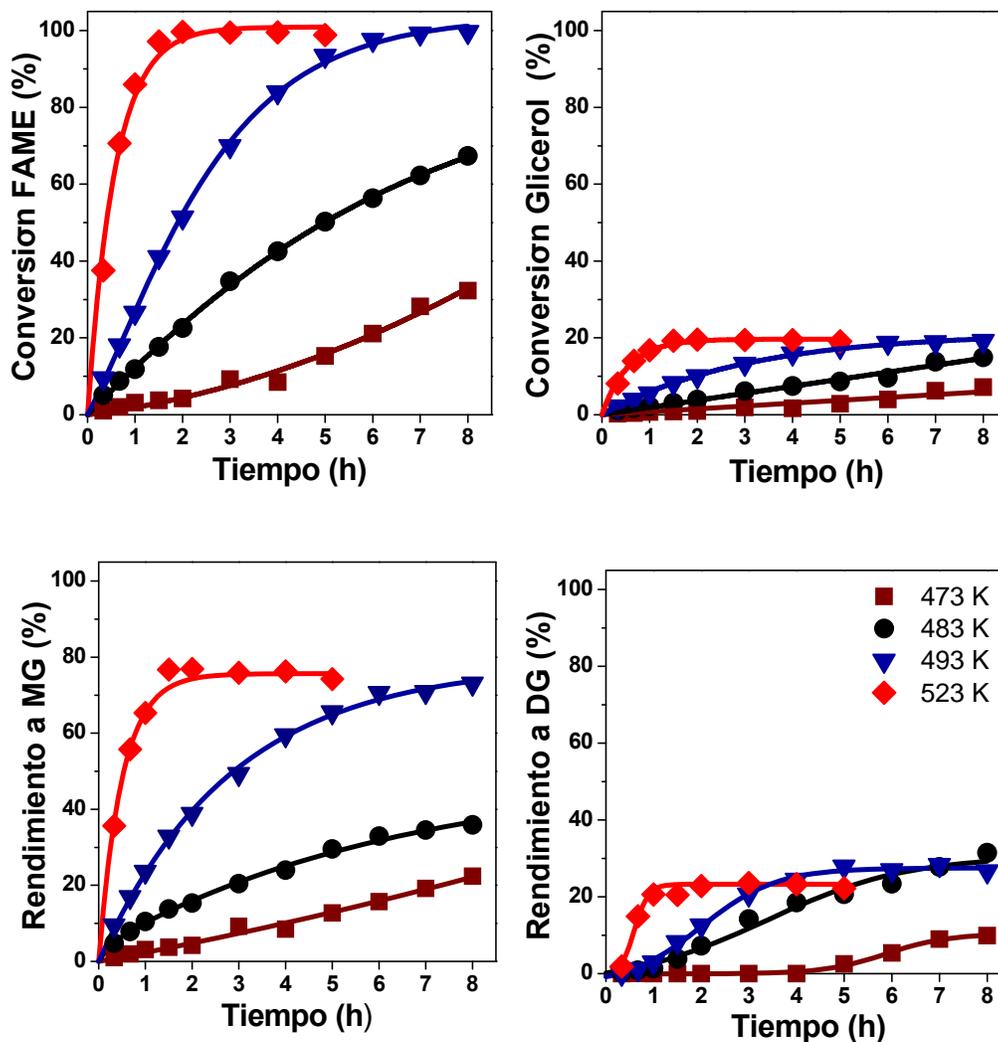
Los valores de  $r_{MG}^{3,5}$  también se graficaron en la Figura VI.2. Como puede observarse, para las relaciones molares Gly/FAME  $> 1$ , las  $r_{MG}^{3,5}$  varían ligeramente con la relación Gly/FAME, lo que permite concluir que probablemente la saturación de la superficie del MgO en Gly también ocurra a tiempos de reacción distintos de cero. Estos resultados sugieren entonces un orden de reacción en Gly próximo a cero en la cinética global de la reacción.

### VI.1.2. Selección de la temperatura de reacción

Considerando que la existencia de limitaciones difusionales fueron descartadas según lo evaluado en el Capítulo V, variaciones en la temperatura de reacción afectarían principalmente a la cinética de la reacción en lo referido a la constante cinética de reacción y la solubilidad de los reactivos. Como se predice por la ecuación de Arrhenius ( $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ ), un aumento en la temperatura provoca un aumento de la constante cinética de reacción. Por otro lado, teniendo en cuenta la solubilidad de los reactivos (Tabla II.1 del Capítulo II) y siendo el Gly poco soluble en la fase FAME donde ocurre la reacción, un aumento de la constante de reparto del Gly ( $K_{Gly-FAME}$ ) por efecto de la temperatura, incrementará la velocidad de reacción por aumento de la solubilidad del Gly en la fase FAME. Se ha demostrado que  $K_{Gly-FAME}$  se incrementa con el aumento de la temperatura [1, 2]. Además, un aumento en la temperatura de reacción produciría un efecto positivo sobre la actividad catalítica, aumentando la conversión de FAME. Sin embargo, la reacción no se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a 533 K debido a la formación de poligliceroles [3, 4].

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la producción de MG, se realizaron ensayos catalíticos a 473, 483, 493 y 523 K con MgO, una relación molar Gly/FAME de 4,5 y una relación  $W_{cat.}/n_{FAME}^0$  de 30 g/mol, cuyos resultados se muestran en la Figura VI.3. Como era de esperar, las conversiones de FAME aumentaron significativamente al aumentarse la temperatura de reacción, alcanzándose una completa conversión a las 2 h de reacción a una temperatura de

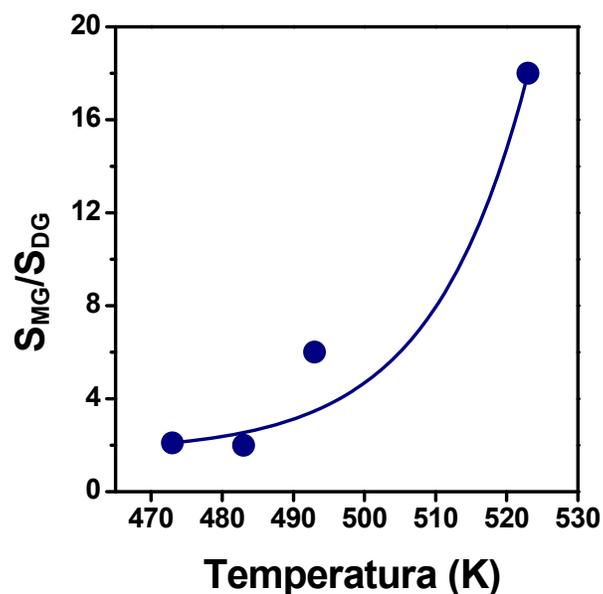
523 K, mientras que al mismo tiempo de reacción se determinaron conversiones de FAME de 51 % a 493 K, 23 % a 483 K y 4 % a 473 K. De la misma manera, a las 2 h de reacción, la conversión de Gly aumentó con el incremento de la temperatura, obteniéndose conversiones de 1% a 473 K, 4 % a 483 K, 10 % a 493 K y 20% a 523 K.



**Figura VI.3:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de reactivos y el rendimiento a MG y DG. [MgO; Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME}$ =30 g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 RPM].

A la temperatura de reacción más baja (473 K), la pendiente inicial de la curva de conversión de FAME sugiere una fuerte adsorción de los reactivos y productos en la superficie del catalizador, causando una desactivación parcial del catalizador y por lo tanto, una baja conversión de los reactivos.

Los resultados muestran que el rendimiento a MG aumenta con la temperatura de reacción. Al evaluar la relación de selectividades  $S_{MG}/S_{DG}$  al 30% de conversión de FAME, se encontró que dicha relación aumentaba con el aumento de la temperatura, como puede observarse en la Figura VI.4. Por lo tanto, es posible concluir que el incremento en el rendimiento a MG a mayores temperaturas no solo está dado por el aumento de la conversión de FAME, sino también por el aumento en la selectividad a MG a expensas de la selectividad a DG.



**Figura VI.4:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la relación de selectividades  $S_{MG}/S_{DG}$  [MgO;  $X_{FAME} = 30\%$ ; Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME}=30$  g/mol; 177-250  $\mu\text{m}$ ; 700 RPM].

En un sistema de reacción consecutivo, tal como la formación de MG y DG (Figura II.11 del Capítulo II) y en control cinético, un aumento de la relación  $S_{MG}/S_{DG}$  al aumentar la temperatura, es consistente con una mayor energía de activación de la etapa de formación de MG que la correspondiente a la etapa de formación de DG [5]. La relación de selectividades usando expresiones cinéticas tipo Arrhenius resulta:

$$\frac{S_{MG}}{S_{DG}} = \frac{r_{MG}}{r_{DG}} = \alpha \frac{k_{MG}}{k_{DG}} = \beta e^{-(Ea_{MG}-Ea_{DG})/RT} \quad (\text{Ec. VI.4})$$

donde  $S_{MG}$  y  $S_{DG}$  son las selectividades de MG y DG,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes que incluyen las concentraciones y/o los factores preexponenciales,  $k_{MG}$  y  $k_{DG}$  son las constantes cinéticas de la reacción de formación de MG y DG,  $Ea_{MG}$  y  $Ea_{DG}$  son las energías de activación de la reacción de formación de MG y DG respectivamente, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. Como se aprecia en la Ecuac. VI.4, al aumentar la temperatura, si la relación  $\frac{S_{MG}}{S_{DG}}$  aumenta, debe cumplirse que la  $Ea_{MG}$  debe ser mayor que la  $Ea_{DG}$ . Para verificar ésto, se calcularon las energías de activación partir de los datos de la Figura VI.3 en condiciones iniciales. Las velocidades iniciales de formación de MG y DG se obtuvieron por medio de la ecuación VI.4, según se explicó en la sección VI.1.1.

$$r_j^0 = \left( n_{\text{FAME}}^0 / W_{\text{cat.}} \right) \left[ \frac{dY_j}{dt} \right]_{t=0} \quad (\text{Ec. VI.5})$$

donde j son los productos MG y DG. Asumiendo funciones tipo Arrhenius:

$$r_j^0 = \varphi \cdot e^{-E_{aj}/RT} \quad (\text{Ec. VI.6})$$

donde  $\varphi$  es una constante que contiene el factor pre-exponencial y las concentraciones iniciales de los reactivos. Aplicando logaritmo a toda la expresión se llega a:

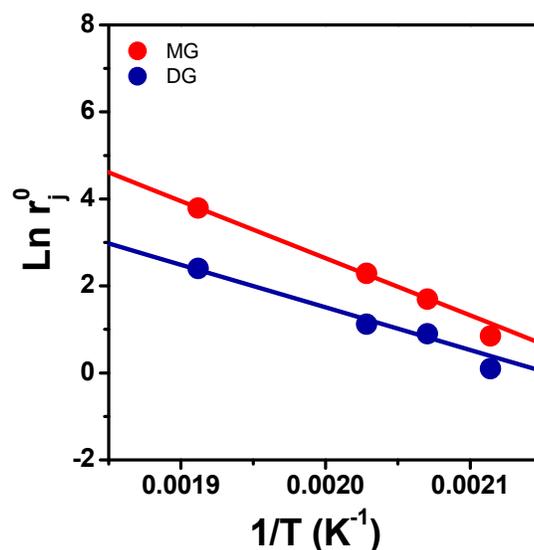
$$\text{Ln } r_j^0 = \text{Ln } \varphi - \left(\frac{E_{aj}}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Ec. VI.7})$$

Graficando el  $\text{Ln } r_j^0$  en función de  $1/T$  es posible determinar la energía de activación aparente para la formación de MG y DG. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura VI.5. Las ecuaciones de las curvas obtenidas y sus correspondientes coeficientes de correlación ( $r^2$ ) se muestran a continuación:

$$\text{Ln } r_{\text{MG}}^0 = 28.91 - 13133.40 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (r^2 = 0.999) \quad (\text{Ec. VI.8})$$

$$\text{Ln } r_{\text{DG}}^0 = 21.09 - 9791.77 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (r^2 = 0.968) \quad (\text{Ec. VI.9})$$

De las pendientes de las curvas se obtuvieron los valores de energía de activación aparente para la formación de MG y DG, siendo las mismas de 26 y 19 Kcal/mol, respectivamente. Estos valores explican entonces la mayor selectividad a MG a altas temperaturas comparada con la selectividad a DG, confirmando lo predicho por la Ecuación VI.3.



**Figura VI.5 :** Determinación de la energía de activación aparente para la formación de MG y DG (a partir de datos de Figura VI.3)

En síntesis, el aumento de la temperatura produce un efecto combinado sobre la conversión de FAME y la selectividad a MG, dando rendimientos a MG superiores al 77% a 523 K en 2 h sobre MgO, sin producir degradación térmica de los reactivos y productos.

## VI.2. Requerimientos ácido-básicos de la reacción

Se ensayaron catalíticamente diferentes óxidos simples, de manera de evaluar los requerimientos ácido-básicos de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo. Los óxidos ensayados fueron: MgO,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ , ZnO,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $Nb_2O_5$ . A continuación se presenta la caracterización fisicoquímica y los resultados de actividad catalítica obtenidos.

### VI.2.1. Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples

Las propiedades ácido-básicas de los catalizadores juegan un rol crucial en la determinación de la actividad catalítica en reacciones catalizadas por ácidos y bases, como así también en el direccionamiento de la selectividad hacia un camino de reacción específico [6,7,8]. Consecuentemente, es necesario conocer las propiedades ácido-básicas de los catalizadores para poder interpretar su actividad catalítica.

La acidez y la basicidad han sido definidas de diferentes maneras, sin embargo hasta el momento los conceptos de J. Brønsted, T. Lowry y G. Lewis, son los más aplicados para definir las propiedades ácido-básicas de la superficie de los óxidos [9]. De acuerdo a los conceptos de J. Brønsted y T. Lowry un ácido es cualquier especie capaz de liberar un protón y una base es cualquier especie capaz de combinarse con un protón [10]. Desde este punto de vista las interacciones ácido-base consisten en un equilibrio de intercambio de un protón de un ácido HA a una base B que dan lugar a la base conjugada del ácido,  $A^-$ , más el ácido conjugado de la base,  $HB^+$ :



Según Lewis, un ácido es cualquier especie que debido a la presencia de un grupo incompleto de electrones, puede aceptar un par de electrones para dar lugar a un enlace covalente. En forma contraria, una base es cualquier especie que posee un par de electrones de enlace que pueden ser donados para formar un enlace covalente [10]. El tipo de interacción ácido-base de Lewis puede ser descripta de la siguiente forma:



Además del concepto de ácidos y bases, también se clasifica a las sustancias como anfóteras, cuando pueden tanto aceptar como donar un par de electrones para formar un enlace covalente.

Teniendo en cuenta la definición de Lewis, la acidez y la basicidad son las propiedades de aceptar o donar electrones, respectivamente, que contribuyen a la formación del enlace covalente.

A su vez la electronegatividad fue definida por Pauling como el poder de un átomo en una molécula para atraer electrones [11]. En consecuencia, como una primera aproximación, la acidez podría ser expresada en base a la escala de electronegatividades: cuanto mayor sea la electronegatividad, mayor será la capacidad de aceptar electrones [12]. En el caso de los óxidos, si la electronegatividad es relativamente alta, el óxido será ácido, mientras que si su electronegatividad es relativamente baja el óxido será básico.

Las electronegatividades de los óxidos ensayados catalíticamente se calcularon como la media geométrica de las electronegatividades de los átomos que lo constituyen utilizando la escala de electronegatividades de Pauling. Para un óxido simple de fórmula  $M_nO_x$ , su electronegatividad ( $\chi_{\text{óxido}}$ ) es:

$$\chi_{\text{óxido}} = [(\chi_M)^n (\chi_O)^x]^{1/(n+x)} \quad (\text{Ec. VI.12})$$

donde  $\chi_M$  y  $\chi_O$  son las electronegatividades del metal y del oxígeno, respectivamente, y n y x los subíndices correspondientes al metal y la oxígeno en la fórmula química del óxido [13, 14].

Los valores obtenidos para los diferentes óxidos se presentan en la Tabla VI.1.

Según los resultados obtenidos, es posible concluir que el óxido más ácido sería  $Nb_2O_5$  y el más básico el  $MgO$ , estando los demás óxidos comprendidos entre dichos extremos.

**Tabla VI.1:** Electronegatividades de los óxidos simples.

Catalizador	$\chi_{\text{óxido}}$ (unidad de Pauling)
MgO	2,12
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27
CeO <sub>2</sub>	2,37
ZnO	2,38
ZrO <sub>2</sub>	2,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54
TiO <sub>2</sub>	2,63
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,73

## VI.2.2. Caracterización de los óxidos simples

Con el objeto de determinar las características de los óxidos, los mismos fueron sometidos a ensayos de caracterización. Los ensayos efectuados consistieron en la determinación de las propiedades texturales, identificación de las fases cristalinas y determinación del tamaño de cristal de las fases cristalinas presentes. Además se determinaron las propiedades ácido-básicas de los mismos por ensayos de desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

### VI.2.2.1. Caracterización textural

La caracterización textural de los catalizadores consistió en la determinación de la superficie específica (Sg), usando el método de BET, cuyos valores obtenidos se detallan en la Tabla VI.2. Como puede observarse las superficies específicas varían según el catalizador, lo que depende en gran medida del método de preparación. Dentro de los catalizadores preparados en el laboratorio, los valores más altos de Sg se obtuvieron para MgO. Los valores presentados por los demás óxidos concuerdan con los rangos observados generalmente en nuestro laboratorio y en la bibliografía para materiales similares sintetizados por procedimientos de

precipitación, coprecipitación y descomposición térmica de precursores. La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la  $\text{TiO}_2$  son catalizadores comerciales.

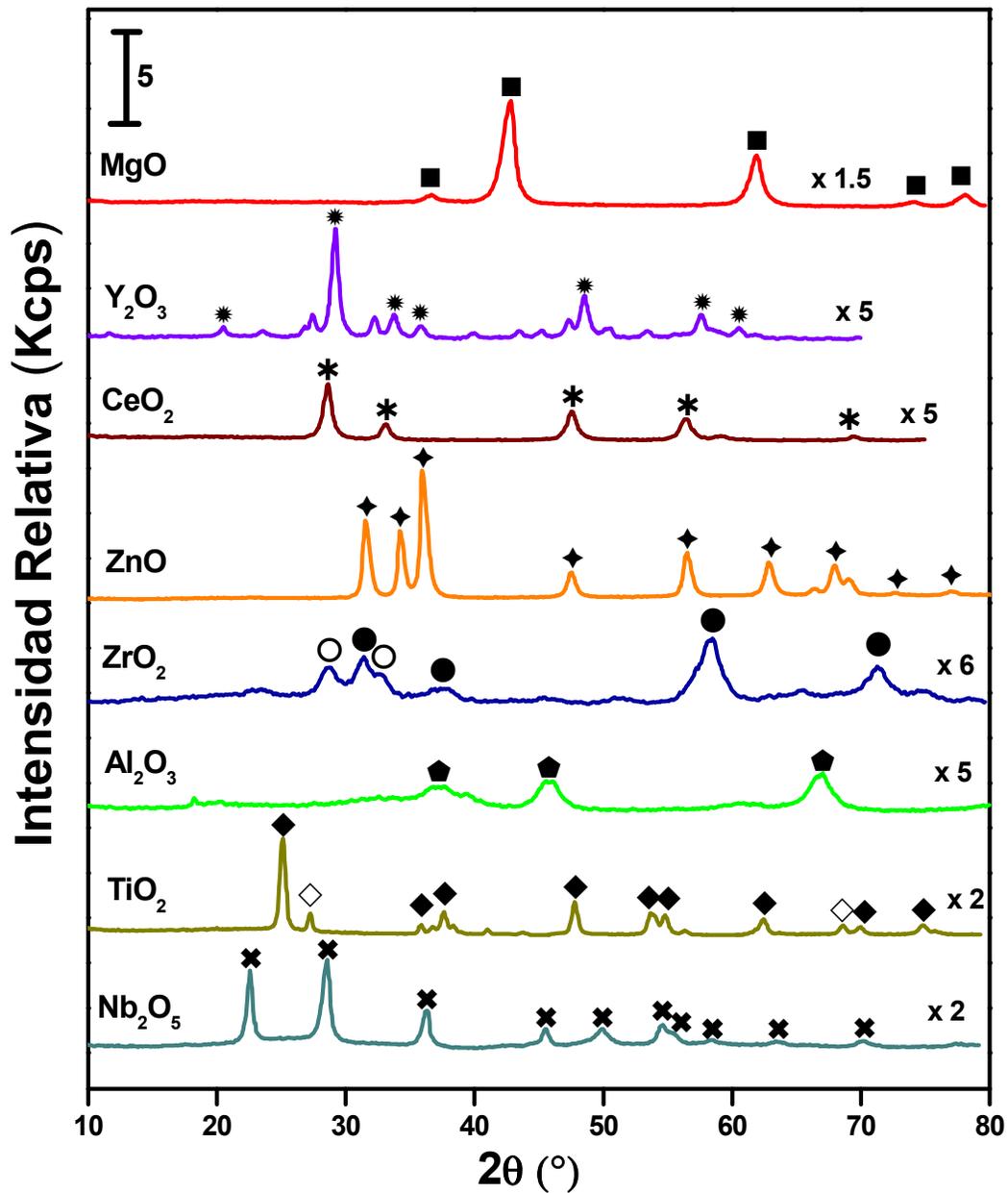
**Tabla VI.2:** Superficie específica de los catalizadores.

Catalizador	Sg ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
MgO	192
$\text{Y}_2\text{O}_3$	54
$\text{CeO}_2$	75
ZnO	33
$\text{ZrO}_2$	83
$\text{Al}_2\text{O}_3$	230
$\text{TiO}_2$	54
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	84

### VI.2.2.2. Difracción de Rayos X

Mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) se identificaron y caracterizaron las fases cristalinas presentes en los catalizadores. La identificación se realizó por medio de las fichas ASTM de polvos. En la Figura VI.6 se muestran los difractogramas obtenidos para los diferentes óxidos.

Las muestras de MgO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  produjeron patrones de difracción identificados como fases MgO periclase ASTM 4-0829,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bixbyita ASTM 5-0574,  $\text{CeO}_2$  cerianita ASTM 4-0593, ZnO wurtzita ASTM 5-664,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ASTM 10-425,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pseudo-hexagonal ASTM 7-63, respectivamente. El  $\text{ZrO}_2$  produjo patrones de difracción identificados como  $\text{ZrO}_2$  tetragonal ASTM 17-0923 y  $\text{ZrO}_2$  monoclinica ASTM 37-64, mientras que el  $\text{TiO}_2$  se identificó como  $\text{TiO}_2$  anatasa ASTM 21-1272 y  $\text{TiO}_2$  rutilo ASTM 21-1276.



**Figura VI.6:** Difractogramas obtenidos para los óxidos. ■MgO periclase ASTM 4-0829, \*Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bixbyita ASTM 5-0574, \*CeO<sub>2</sub> cerianita ASTM 4-0593, ◆ZnO wurtzita ASTM 5-664, ●ZrO<sub>2</sub> tetragonal ASTM 17-0923, ○ZrO<sub>2</sub> monoclinica ASTM 37-64, ◆γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ASTM 10-425, ◆TiO<sub>2</sub> anatasa ASTM 21-1272, ◇TiO<sub>2</sub> rutilo ASTM 21-1276 y ✕Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudo-hexagonal ASTM 7-63.

A partir de los datos obtenidos por XRD se realizó la estimación del tamaño del cristal de los óxidos correspondientes, cuyos resultados se muestran en la Tabla VI.3. Como puede evaluarse, el tamaño de los cristales varió de 45 Å (para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 198 Å (para TiO<sub>2</sub>), lo que refleja las diferentes propiedades cristalográficas que presentan dichos óxidos.

**Tabla VI.3:** Caracterización de los óxidos por difracción de rayos X.

Catalizador	Fase	Tamaño del cristal (Å)
MgO	MgO periclase	74
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bixbyita	63
CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub> cerianita	119
ZnO	ZnO wurtzita	140
ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> tetragonal ZrO <sub>2</sub> monoclinica	91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gamma Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> anatasa TiO <sub>2</sub> rutilo	198
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pseudohexagonal	124

### VI.2.2.3. Determinación de las propiedades básicas

Las propiedades básicas de los catalizadores fueron determinadas por desorción a temperatura programada (TPD) de CO<sub>2</sub>, Figura VI.7. Las condiciones experimentales empleadas para las muestras fueron descritas en la sección III.3.5.1. del Capítulo III. El número de los sitios básicos ( $n_b$ ) se calculó por integración de los perfiles de TPD (Figura VI.7) como la cantidad total de CO<sub>2</sub> desorbido del catalizador y los resultados se presentan en la Tabla VI.4.

Graficando los valores de  $n_b$  en función de las electronegatividades para los diferentes óxidos (Figura VI.8) es posible concluir que el número de los sitios básicos totales decrece con el incremento de la electronegatividad, lo que demuestra que existe una dependencia de  $n_b$  con las propiedades ácido-básicas del catión metálico del óxido.

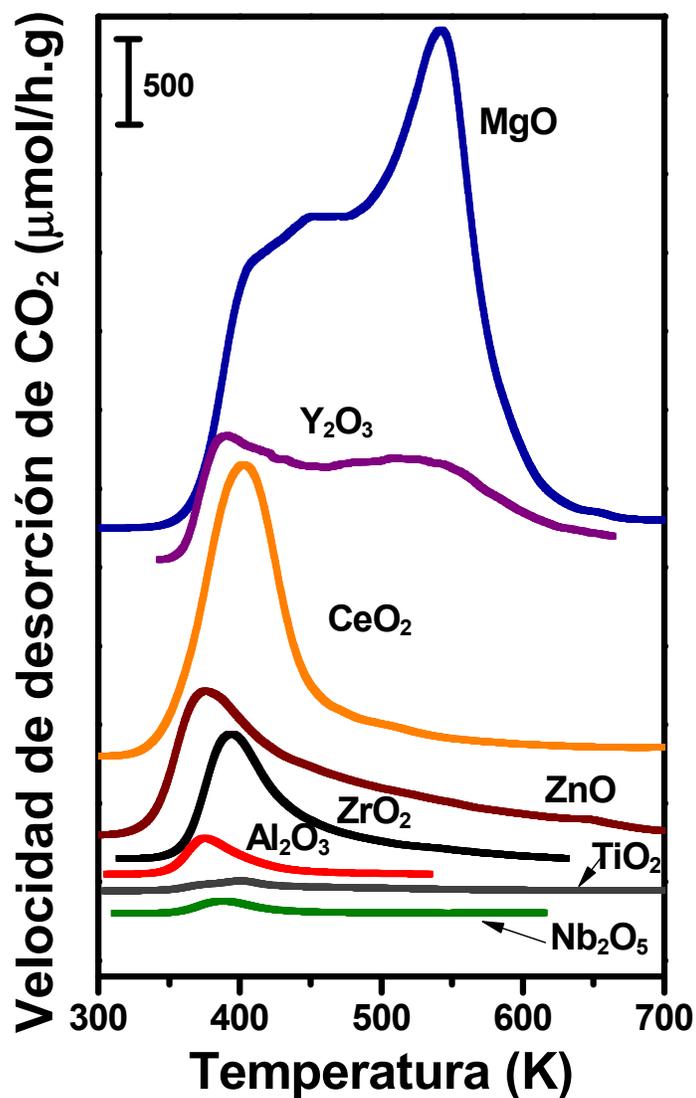
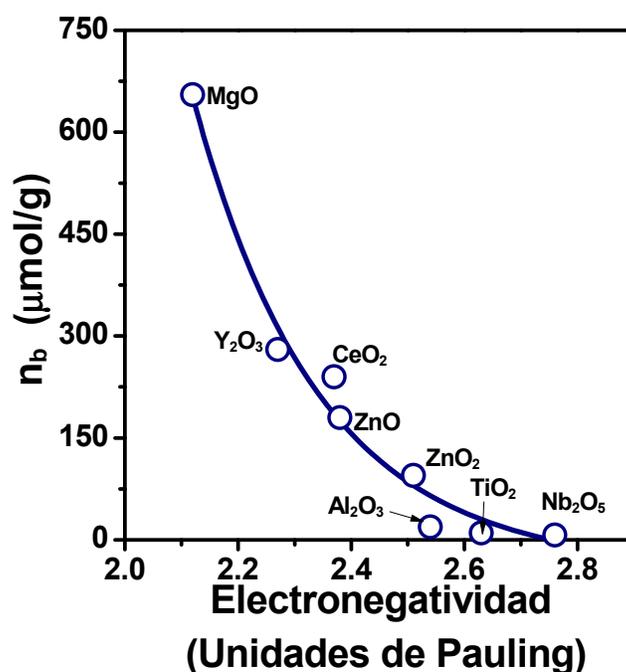


Figura VI.7: Perfiles de TPD de CO<sub>2</sub> de óxidos simples.

Tabla VI.4: Número de sitios básicos de los óxidos simples determinados por TPD de CO<sub>2</sub>.

Catalizador	$n_b$ (μmol/g)
MgO	655
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280
CeO <sub>2</sub>	240
ZnO	180
ZrO <sub>2</sub>	95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
TiO <sub>2</sub>	10
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7



**Figura VI.8:** Número de sitios básicos en función de la electronegatividad de los óxidos simples.

Como puede observarse en la Figura VI.7, los perfiles de desorción son complejos, evidenciando la presencia de sitios básicos superficiales que se enlazan al  $\text{CO}_2$  con diferente fuerza. Se aprecia que aquellos óxidos más electronegativos, presentan picos de desorción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas bajas (380-400 K o a aproximadamente 450 K), mientras que los óxidos menos electronegativos como MgO e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , presentan un pico adicional de desorción de  $\text{CO}_2$  a alta temperatura (a aproximadamente 550 K). Los picos de desorción de baja temperatura corresponden a  $\text{CO}_2$  adsorbido sobre sitios débilmente básicos y de mediana fuerza, mientras que los de alta temperatura corresponden a la adsorción sobre sitios de elevada fuerza básica. Como puede observarse de la Figura VI.7, la electronegatividad de un óxido influye no solamente sobre el número total de sitios básicos del mismo sino también sobre la fuerza de los sitios, es decir, sobre la energía de enlace de las especies de  $\text{CO}_2$  adsorbidas.

## VI.2.2.4. Determinación de las propiedades ácidas

Las propiedades ácidas de los catalizadores fueron determinados por desorción a temperatura programada (TPD) de  $\text{NH}_3$ , según el procedimiento descrito en la sección III.3.5.2. del Capítulo III. El número de los sitios ácidos ( $n_a$ ) se calculó por integración de los perfiles de TPD presentados en la Figura VI.9, los cuales corresponden a la cantidad total de  $\text{NH}_3$  desorbido del catalizador y cuyos resultados se reportan en la Tabla VI.5.

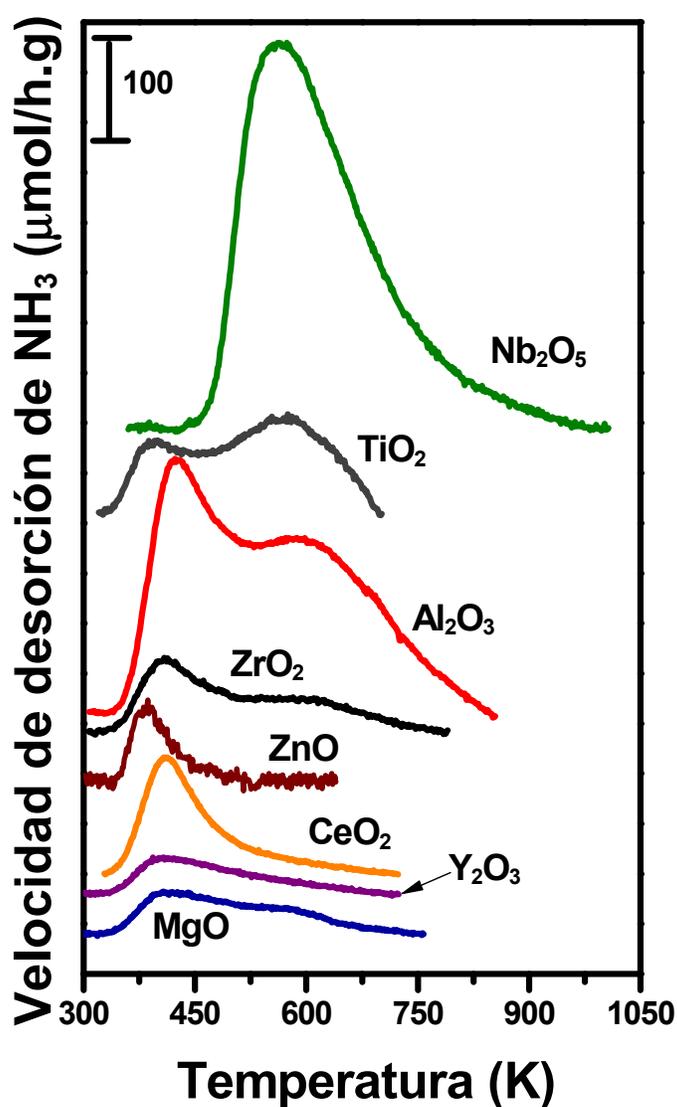
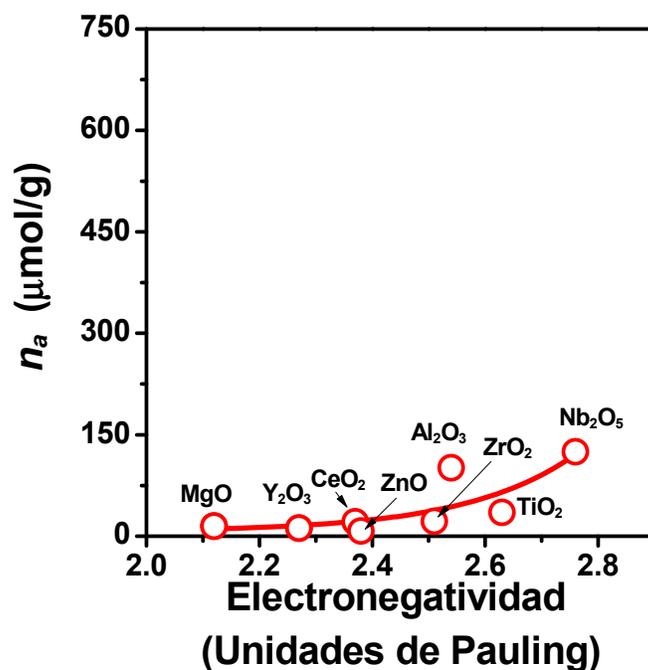


Figura VI.9: Perfiles de TPD de  $\text{NH}_3$  de óxidos simples.

**Tabla VI.5:** Número de sitios ácidos de los óxidos simples determinados por TPD de  $\text{NH}_3$ .

Catalizador	$n_a$ ( $\mu\text{mol/g}$ )
MgO	15
$\text{Y}_2\text{O}_3$	12
$\text{CeO}_2$	21
ZnO	8
$\text{ZrO}_2$	22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	101
$\text{TiO}_2$	35
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	125

Graficando los valores de  $n_a$  en función de las electronegatividades de los óxidos (Figura VI.10) es posible concluir que el número de los sitios ácidos aumenta con la electronegatividad de los óxidos, es decir con la acidez de los mismos.



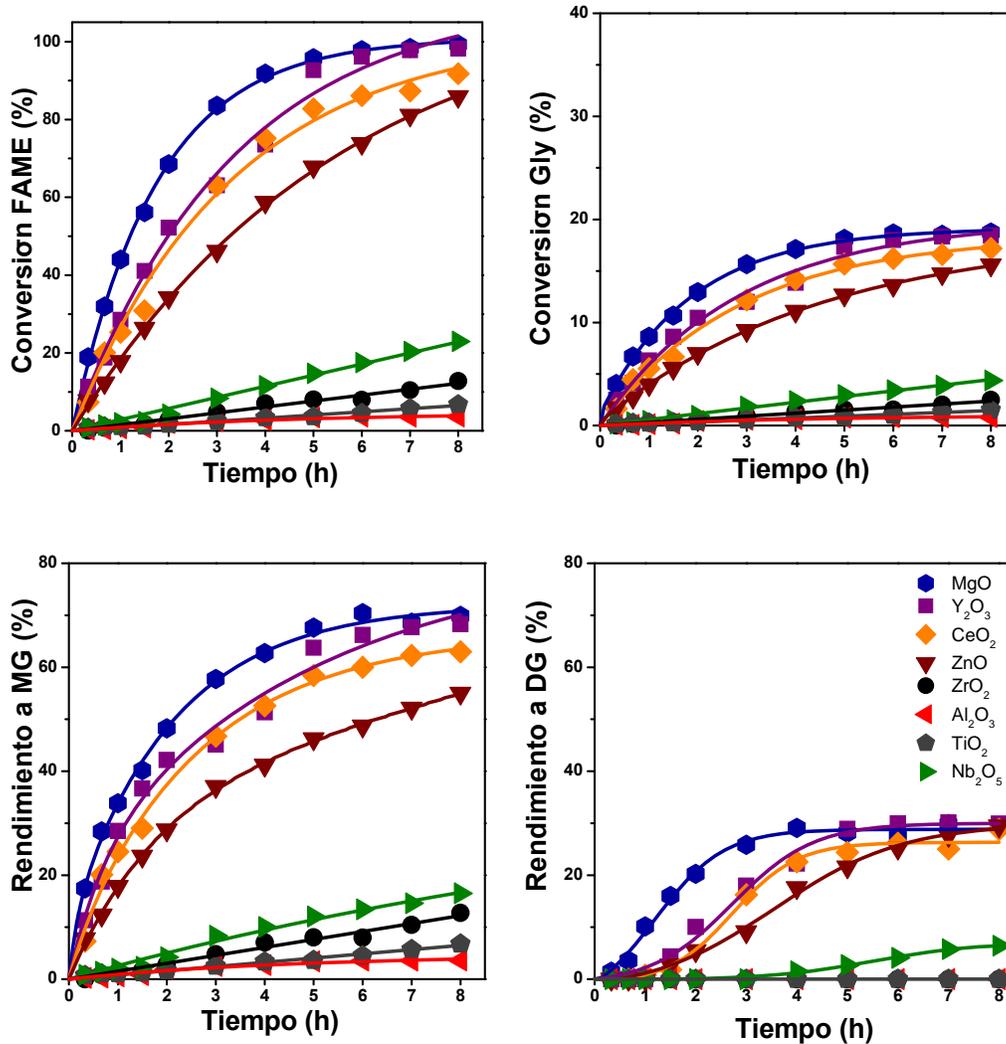
**Figura VI.10:** Número de sitios ácidos en función de la electronegatividad de óxidos simples.

Como puede observarse en las curvas de TPD de  $\text{NH}_3$  de la Figura VI.9, los óxidos más electronegativos tales como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  presentan además de un pico de desorción a baja temperatura (cerca de los 430 K), un pico de alta temperatura (a aproximadamente 580 K), mientras que los demás óxidos solo presentan el pico de desorción a baja temperatura. Esto indica que los primeros son óxidos ácidos mientras que los últimos son óxidos de moderada o baja acidez. Además, para el caso de los óxidos más básicos tales como  $\text{MgO}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , los perfiles de TPD de  $\text{NH}_3$  probablemente incluyan la adsorción y descomposición del  $\text{NH}_3$  en pares ácido-base que dan origen a especies tales como  $\text{M-NH}_2^-$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Y}^{3+}$ ).

### VI.2.3. Efecto de las propiedades ácido-básicas en la síntesis de monoglicéridos

Con el objeto de determinar el efecto de las propiedades ácido-básicas de los catalizadores sobre la síntesis de monoglicéridos, se evaluó su actividad catalítica en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo. Los ensayos catalíticos fueron realizados a 493 K, con una relación molar Gly/FAME de 4,5 y una relación  $W_{\text{cat.}}/n_{\text{FAME}}^0$  de 30 g/mol, cuyos resultados se muestran en la Figura VI.11.

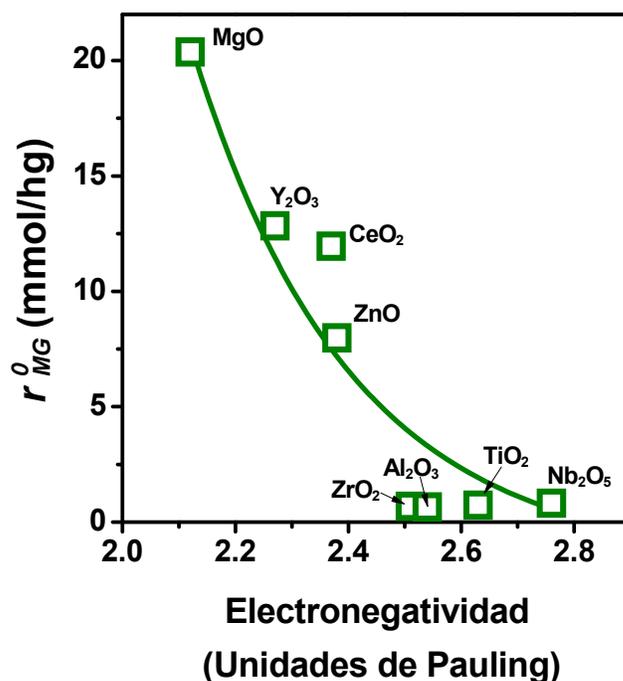
En todos los ensayos catalíticos se observó solo la formación de monoglicéridos y diglicéridos. Como puede observarse en la Figura VI.11, las conversiones de FAME y Gly, y los rendimientos a MG y DG fueron mayores para los óxidos con propiedades básicas más marcadas, tales como  $\text{MgO}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y en menor medida,  $\text{CeO}_2$ . Estos óxidos presentaron conversiones de FAME superiores al 90 % en 7-8 horas de reacción, con conversiones de Gly del orden del 18 %. Para el caso de  $\text{MgO}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se obtuvieron rendimientos a MG superiores al 70 % en menos de 8 horas de reacción. Por el contrario los óxidos más ácidos tales como,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presentaron menor actividad catalítica para la síntesis de MG.



**Figura VI.11:** Conversión de reactivos y rendimiento a MG y DG para los diferentes óxidos.[493 K; Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^o_{FAME}$ =30 g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 RPM.]

A partir de los datos de las curvas de rendimiento a MG ( $Y_{MG}$ ) de la Figura VI.11 se determinaron las velocidades iniciales de formación de MG ( $r_{MG}^0$ , mmol/gh) para cada una de las experiencias, de acuerdo a la Ecuación VI.2, expresada en la sección VI.1.1. del presente capítulo. Luego se graficaron los valores de  $r_{MG}^0$  en función de las electronegatividades de los óxidos en la Figura VI.12. Como puede observarse la velocidad inicial de formación de MG disminuye con el aumento de la electronegatividad de los óxidos, es decir, que aquellos óxidos

menos electronegativos (más básicos) presentan una mayor actividad catalítica que los de mayor electronegatividad (más ácidos). Comparando las Figuras VI.8 y VI.12, se infiere que la actividad catalítica aumenta con el número de los sitios básicos, lo cual demuestra que la glicerólisis del oleato de metilo es promovida por sólidos con propiedades básicas, siendo los óxidos más activos MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>.



**Figura VI.12:** Velocidad inicial de formación de MG ( $r_{MG}^0$ ) en función de la electronegatividad de óxidos simples (a partir de datos de la Figura VI.11).

#### VI.2.4. Requerimientos ácido-básicos de la reacción de síntesis de monoglicéridos

En base a los resultados anteriores, se discutirá el rol de los sitios ácidos y básicos en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo promovida por sólidos con propiedades básicas. Tanto el enlace O-H del glicerol como el enlace C=O del oleato de metilo necesitan ser activados en la superficie del catalizador para que ocurra la reacción. Además de estos dos

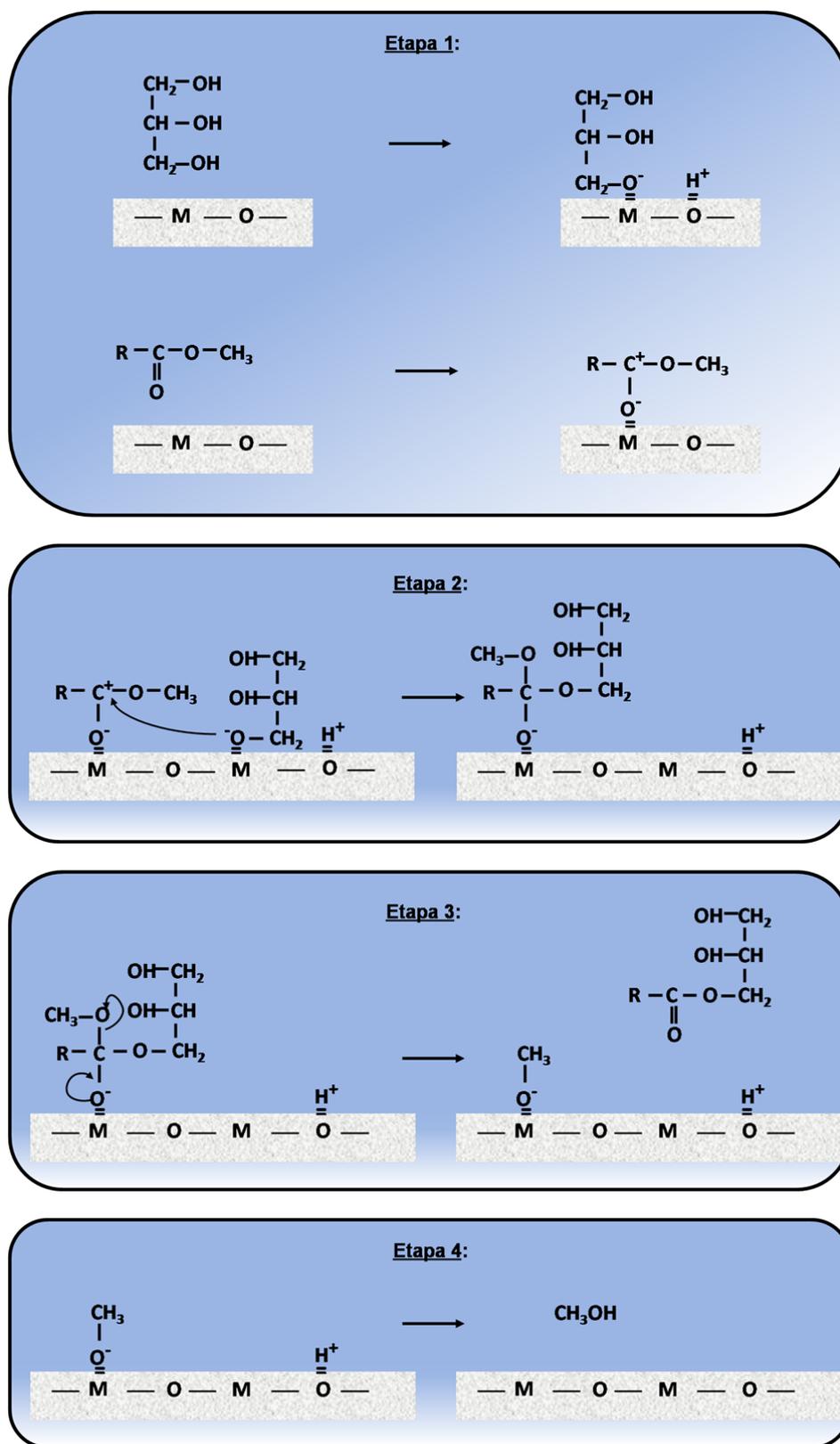
enlaces, durante la reacción se formaría un enlace C-O al producirse el acoplamiento entre la molécula del glicerol y del oleato de metilo, y luego la ruptura de otro enlace C-O, al liberarse el monooleato de glicerilo.

Hattori et al [15] propusieron las etapas elementales del mecanismo superficial para la reacción de transesterificación del acetato de etilo con diferentes alcoholes llevada a cabo con catalizadores sólidos básicos, particularmente con óxidos de metales alcalinos térreos. Aplicando estos conceptos para la reacción en estudio sobre un sólido  $M_nO_x$ , es posible plantear un mecanismo como el que se presenta en la Figura VI.13 para interpretar el rol de los sitios ácido-básicos.

La primera etapa consiste en la adsorción del oleato de metilo (FAME) y del Glicerol (Gly) sobre dos sitios catalíticos vecinos libres. La adsorción disociativa del Gly ocurriría sobre un par ácido-base ( $M_n-O$ ), resultando en la abstracción de un protón de uno de los grupos alcohólicos del Gly, y la formación del alcóxido correspondiente. En el caso de que el protón abstraído por el sitio básico sea primario el monoglicérido a formarse sería el  $\alpha$ -monooleato de glicerilo ( $\alpha$ -MG), mientras que si es secundario, se formaría el  $\beta$ -monooleato de glicerilo ( $\beta$ -MG). El oleato de metilo se activaría por polarización del enlace carbonilo sobre un sitio ácido de Lewis, es decir sobre un catión  $M^{n+}$ .

Luego en la Etapa 2 se formaría un enlace C-O entre las moléculas activadas, dando lugar a un intermediario que permanecería adsorbido sobre el sitio ácido Lewis. En la Etapa 3 se produciría la ruptura del enlace C-O proveniente del oleato de metilo, con la consiguiente formación de un metóxido superficial y liberación del monooleato de glicerilo. Finalmente en la Etapa 4 los fragmentos superficiales metóxido y protón se recombinarían, liberándose metanol.

En base a lo expuesto anteriormente, la polarización del enlace carbonilo del oleato de metilo y la formación del ión alcóxido correspondiente al glicerol requerirían de sitios ácidos, mientras que la abstracción de un  $H^+$  de los grupos OH del glicerol requeriría de sitios básicos.



**Figura VI.13:** Etapas elementales del mecanismo superficial propuesto para la reacción de glicerólisis Gly con FAME sobre un sólido de propiedades básicas  $M_nO_x$ .

A su vez, los sitios básicos actuarían en forma concertada junto con los sitios ácidos para producir la activación de la molécula de glicerol sobre la superficie del catalizador.

### VI.3. Conclusiones

En este capítulo se optimizaron las variables operativas y se estudiaron los requerimientos ácido-básicos de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo.

Sobre MgO, en el rango de 493-523 K y empleando relaciones molares Gly/FAME entre 2 y 6, se obtienen rendimientos en monoglicéridos de aproximadamente 73-77 %, los cuales son significativamente mayores que los obtenidos mediante catálisis homogénea (40-60 %). El incremento de la temperatura de reacción hasta 523 K aumenta la velocidad de reacción y el rendimiento en monoglicéridos, sin producir degradación de los productos y/o reacción laterales. En las condiciones operativas investigadas, los únicos subproductos formados son los diglicéridos, formados consecutivamente a partir de los monoglicéridos. Utilizando una relación molar Gly/FAME=1 (relación estequiométrica), la cinética de formación de monoglicéridos se ve limitada por la escasa solubilidad de glicerol en la fase FAME y se favorece la formación consecutiva de diglicéridos a partir de MG y FAME. El rendimiento a monoglicéridos no se modifica al incrementar la relación molar Gly/FAME de 2 a 6, indicando que la reacción es probablemente de orden cero con respecto al glicerol en la cinética global de la reacción.

La glicerólisis de oleato de metilo es catalizada por óxidos simples  $M_nO_x$  (MgO,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ , ZnO,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $Nb_2O_5$ ) disminuyéndose la velocidad de reacción con el aumento de la electronegatividad del sólido. La velocidad inicial de formación de monoglicéridos aumenta proporcionalmente con el número de sitios básicos superficiales del catalizador, de manera que el rendimiento en monoglicéridos es mayor cuando se utilizan catalizadores básicos tales como MgO,  $Y_2O_3$  y  $CeO_2$ .

El mecanismo de síntesis de monoglicéridos por glicerólisis de oleato de metilo requiere de pares de sitios ácido-básicos en el óxido  $M_nO_x$  para activar los reactivos. La adsorción

disociativa del glicerol ocurre sobre un par ácido-base (M-O) del sólido, de manera que el sitio básico ( $O^{\delta-}$ ) abstrae un protón de uno de los grupos alcohólicos del glicerol formándose el alcóxido correspondiente. El oleato de metilo se activa sobre un sitio ácido  $M^{n+}$  polarizándose en la molécula el enlace  $C^{\delta+}-O^{\delta-}$ , lo cual permite el ataque nucleofílico del alcóxido adyacente sobre el  $C^{\delta+}$  del grupo carbonilo. Posteriormente, se rompe un enlace C-O del intermediario formado y se libera el monoglicérido.

#### VI.4. Referencias

- 
- [1] A. Andreatta, L. Casás, P. Hegel, S. Bottini, E. Brignole, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5157.
- [2] D. Negi, F. Sabotka, T. Kimmel, G. Wozny, R. Schomäcker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3693.
- [3] J. Barrault, J. Poulloux, J. Clacens, C. Vanhove, S Bancaquart, *Catal. Today* 75 (2002) 177.
- [4] J. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 181.
- [5] G. Froment, K. Bischoff, *Chemical reactor analysis and design*, 2nd. Ed. John Wiley and Sons: New York (1990).
- [6] H. Lauron-Peront, F. Luck, J.M. Popa, *Appl. Catal.* 78 (1991) 213.
- [7] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases- their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [8] J. Kijenski, A. Baiker, *Catal. Today* 5 (1989) 1.
- [9] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191.
- [10] R. Morrison, R. Boyd, 5ta. Ed., *Addison-Wessley Iberoamericana* (1990).
- [11] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3570.
- [12] K. Tanaka, A. Ozaki, *J. Catal.* 8 (1967) 1.

- 
- [13] R. Sanderson, Chemical bonds and bond energy, 2nd. Ed., Academic Press, New York, 1976.
- [14] J. Portier, P. Poizot, J. Tarascon, G. Campet, M. Subramanian, Solid State Sciences 5 (2003) 695.
- [15] H. Hattori, M. Shima, H. Kabashima, Stud. Sci. Catal. 130 (2002) 3507.

**MgO como catalizador de la reacción  
de glicerólisis de FAME: evaluación  
de su desempeño catalítico**



**CAPÍTULO VII: MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de FAME: evaluación de su desempeño catalítico**

VII.1. MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo .....	6
VII.2. Identificación del sitio activo del MgO: Efecto de la temperatura de estabilización térmica.....	10
VII.2.1. Caracterización fisicoquímica .....	12
VII.2.1.1. Determinación de las propiedades texturales .....	12
VII.2.1.2. Determinación de las propiedades estructurales.....	14
VII.2.1.3. Determinación de propiedades básicas.....	16
VII.2.1.3.1. Caracterización por IR de CO <sub>2</sub> preadsorbido .....	16
VII.2.1.3.2. Caracterización por desorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada.....	26
VII.2.2. Evaluación de la actividad catalítica .....	30
VIII.3. Efecto de la composición del catalizador: ensayos con óxidos mixtos de Al-Mg y Ce-Mg .....	32
VIII.3.1. Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores .....	34
VIII.3.2. Determinación de las propiedades básicas .....	36
VIII.3.2.1. Caracterización por IR de CO <sub>2</sub> preadsorbido .....	36
VIII.3.2.2. Caracterización por desorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada .....	40
VIII.3.3. Evaluación catalítica de los óxidos mixtos .....	43
VII.4. Efecto de la promoción de los sitios básicos del MgO.....	47
VII.4.1. Caracterización fisicoquímica .....	48
VII.4.2. Caracterización por XRD .....	50
VII.4.3. Determinación de las propiedades básicas .....	52
VII.4.3.1. Caracterización por IR de CO <sub>2</sub> preadsorbido .....	52
VII.4.3.2. Caracterización por desorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada.....	56
VII.4.4. Evaluación de la actividad catalítica .....	59

VII.5. Estudios de desactivación y reutilización del catalizador .....	62
VII.5.1. Estimación del tamaño de las moléculas de reactivos y productos .....	63
VII.5.2. Estudios de desactivación “in situ” .....	65
VII.5.3. Estudios de reutilización del catalizador .....	66
VII.6. Conclusiones.....	70
VII.7. Referencias .....	71

### Índice de Tablas

Tabla VII.1: Propiedades texturales del Mg(OH) <sub>2</sub> y de los catalizadores MgO-x.....	13
Tabla VII.2: Caracterización estructural de las muestras de MgO-x realizado por XRD.....	15
Tabla VII.3: Propiedades básicas superficiales de los catalizadores de MgO-x.....	28
Tabla VII.4: Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los óxidos mixtos Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub> y Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> .....	35
Tabla VII.5: Propiedades básicas superficiales del MgO, CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y de los óxidos mixtos Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub> y Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> .....	42
Tabla VII.6: Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Li/MgO-x. ....	49
Tabla VII. 7: Caracterización estructural de las muestras de MgO y Li/MgO-x realizado por XDR. ....	52
Tabla VII. 8: Resultados catalíticos: reutilización de MgO.....	67

### Índice de Figuras

Figura VII.1: Selectividades a MG y DG obtenidas con MgO en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo .....	7
Figura VII.2: Estructura cristalina del MgO.....	8
Figura VII. 3: Esquema de la estructura superficial del MgO .....	9
Figura VII. 4: Disociación heterolítica del agua sobre pares Mg <sup>2+</sup> LC O <sup>-2</sup> LC.....	9

Figura VII.5: Difractogramas de la descomposición térmica de $Mg(OH)_2$ .	11
Figura VII.6: A- Isotermas de adsorción de $N_2$ y B- Perfiles de distribución de tamaño de poro, correspondientes a las muestras $MgO-x$ .	12
Figura VII.7: Descomposición térmica del $Mg(OH)_2$ a $MgO$ .	13
Figura VII.8: Difractogramas obtenidos para las muestras $MgO-x$ .	15
Figura VII.9: Espectros de las matrices de los óxidos $MgO-x$ , A- zona correspondiente a los OH, B- zona correspondiente a los carbonatos.	17
Figura VII. 10: Tipos de grupos OH definidos por Knözinger et al. para asignar las bandas de IR de la región de los OH.	18
Figura VII.11: Espectros IR de $CO_2$ adsorbido a temperatura ambiente en las muestras de $MgO-x$ y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d).	21
Figura VII.12: Espectros IR de $CO_2$ sobre muestras $MgO-x$ .	23
Figura VII. 13: Relación sitios de mediana fuerza básica/sitios fuertemente básicos medida por IR ( $A_{CB}/A_{CU}$ ) y por TPD de $CO_2$ ( $n_{Mg-O}/n_O$ ) en función de la temperatura de estabilización de óxidos $MgO-x$ .	23
Figura VII.14: Fuerza de los sitios superficiales $O^{2-}$ coordinativamente insaturados.	25
Figura VII.15: Perfiles de desorción de $CO_2$ de las muestras de $MgO-x$ .	27
Figura VII.16: Efecto de la temperatura de estabilización del $MgO$ sobre la distribución de sitios básicos.	29
Figura VII.17: Conversión de FAME y Gly, y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos con $MgO$ calcinados a diferente temperatura ( $MgO-x$ ).	31
Figura VII.18: Efecto de la temperatura de estabilización de óxidos $MgO-x$ sobre la velocidad inicial de formación de monoglicéridos ( $r_{MG}^0$ ).	32
Figura VII.19: Representación esquemática de los compuestos tipo hidrotalcita.	33
Figura VII.20: Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos $Mg_9AlO_x$ y $Mg_5CeO_x$ .	35

Figura VII.21: Espectros IR de CO <sub>2</sub> sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y CeO <sub>2</sub> . CO <sub>2</sub> adsorbido a temperatura ambiente y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d).....	37
Figura VII.22: Espectros IR de CO <sub>2</sub> sobre óxidos mixtos de Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub> y Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> . CO <sub>2</sub> adsorbido a temperatura ambiente y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d).....	39
Figura VII.23: TPD de CO <sub>2</sub> obtenidos para las óxidos Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub> y Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> y sus correspondientes óxidos simples.....	41
Figura VII.24: Conversión de Gly para el ensayo catalítico con Gly puro sobre Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub> .....	44
Figura VII.25: Conversión de FAME y Gly, y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos con Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> y MgO.....	45
Figura VII.26: Selectividad a glicéridos en función de la conversión de FAME para MgO y Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub> .....	47
Figura VII.27: Difractogramas obtenidos para los catalizadores de MgO y Li/MgO-x.....	51
Figura VII.28: Espectros IR de CO <sub>2</sub> sobre Li/MgO-3. CO <sub>2</sub> adsorbido a temperatura ambiente y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d).....	53
Figura VII.29: Fuerza de los sitios superficiales O <sup>2-</sup> coordinativamente insaturados ( $\Delta v_{CU}$ ) <sup>-1</sup> en función de la temperatura de evacuación de CO <sub>2</sub> sobre MgO y Li/MgO-3.....	55
Figura VII.30: Especies carbonato unidentado y bidentado en MgO impregnado con bajas cargas de Li.....	56
Figura VII.31: Perfiles de desorción de CO <sub>2</sub> de los catalizadores MgO y Li/MgO-x.....	57
Figura VII.32: Efecto del contenido de Li sobre el número de sitios básicos totales ( $n_b$ ) y sobre la formación de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	58
Figura VII.33: Conversión de FAME y Gly, y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos con los catalizadores MgO y Li/MgO-x.....	60
Figura VII.34: Efecto del contenido de Li sobre la velocidad inicial de MG.....	61
Figura VII.35: Evaluación de la selectividad a glicéridos para las muestras MgO y Li/MgO-3.	61

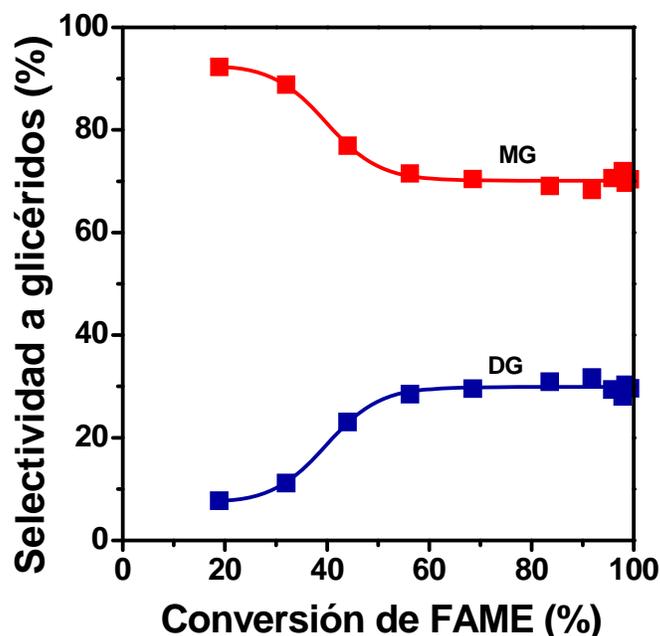
Figura VII.36: Estructuras conformacionales optimizadas y dimensiones de las moléculas de los reactivos y de los productos implicados en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo. ....	64
Figura VII.37: Ensayos catalíticos de desactivación in situ de MgO .....	65
Figura VII.38: Ensayos catalíticos: reutilización de MgO.....	67
Figura VII.39: Selectividad a glicéridos en función de la conversión de FAME para MgO fresco y reusado. ....	68
Figura VII.40: TPO de MgO recuperado después del ensayo catalítico y reactivado mediante tratamiento en diferentes atmósferas y temperaturas. ....	70

## CAPÍTULO VII: MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de FAME: evaluación de su desempeño catalítica

En este capítulo se describen los ensayos realizados para determinar las propiedades catalíticas del MgO en la reacción de glicerólisis de FAME. Inicialmente se caracterizaron y ensayaron catalizadores de MgO estabilizados a diferentes temperaturas de manera de evaluar la naturaleza química de los sitios básicos responsables de su actividad catalítica. Luego se evaluó la influencia de la composición química de óxidos mixtos de Mg-Al y Mg-Ce, y del contenido de Li en Li/MgO sobre la actividad y selectividad catalíticas. Finalmente, se realizaron estudios de desactivación y reutilización del catalizador.

### VII.1. MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo

En el capítulo anterior se estudió el efecto de las propiedades ácido-básicas del catalizador sobre la síntesis de monoglicéridos y se concluyó que la glicerólisis del oleato de metilo (FAME) es promovida por sitios básicos, siendo el MgO el catalizador más activo. En esos estudios el MgO produjo conversiones de FAME del orden del 99 % y de Glicerol del orden del 18 % para una relación de Gly/FAME = 4,5, en 6 h de reacción. A su vez, el rendimiento a MG fue del 70 %, siendo los diglicéridos los únicos subproductos obtenidos, presentando un rendimiento cercano al 30 %. La Figura VII.1 muestra la evolución de las selectividades a glicéridos en función de la conversión de FAME obtenida con MgO. A conversiones de FAME ( $X_{FAME}$  %) inferiores al 30 %, la reacción presenta una elevada selectividad hacia MG. Luego, al proseguir la reacción, la selectividad a MG disminuye a expensas de la formación consecutiva de DG. En las condiciones de temperatura y relación de reactivos empleadas, a conversiones de FAME del 70 %, la reacción de obtención de monoglicérido se aproxima al equilibrio, como se aprecia en la Figura A.2 del Anexo. Las conversiones superiores al 70 % se explican por la contribución de la reacción consecutiva con formación de DG (Figura A.5), a pesar de la cual, al cabo de 6 h se logra una alta relación  $MG/DG$  de 2.3.

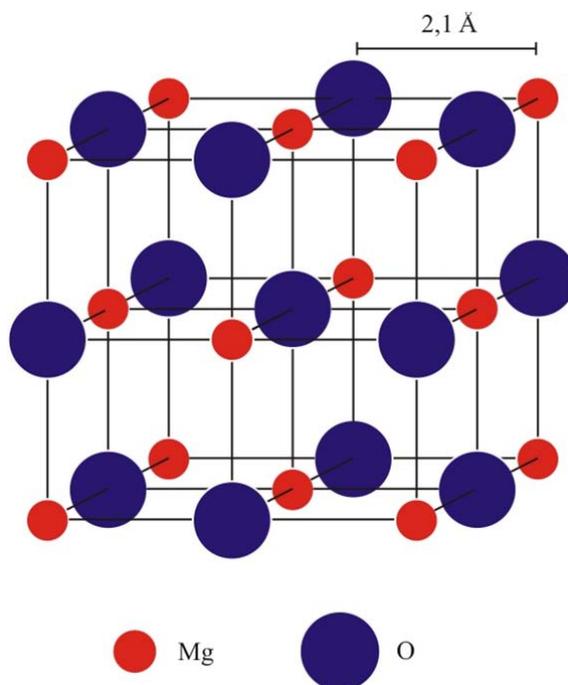


**Figura VII.1:** Selectividades a MG y DG obtenidas con MgO en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo [493 K; Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME}=30$  g/mol; 177-250  $\mu\text{m}$ ; 700 RPM.]

De los óxidos simples estudiados en el Capítulo VI, el MgO posee los requerimientos ácido-básicos necesarios para promover la reacción de glicerólisis de oleato de metilo con máximos rendimientos a MG, lo cual estaría relacionado con sus propiedades fisicoquímicas superficiales.

El MgO es un compuesto cristalino con la estructura típica del cloruro de sodio. En esta estructura los átomos de Mg y O alternan en un empaquetamiento de esferas cúbico simple, estando cada átomo rodeado por otros seis en los vértices de un octaedro regular (Figura VII.2).

A través de técnicas de caracterización, tales como espectroscopía de absorción UV [1], espectroscopía de luminiscencia [2,3] y microscopía electrónica [4,5,6], fue posible describir la estructura superficial del MgO. Los planos (100) exhiben la mayor estabilidad termodinámica, predominando sobre dicha superficie. Un esquema del modelo formulado para la superficie del MgO [7] se presenta en la Figura VII.3.

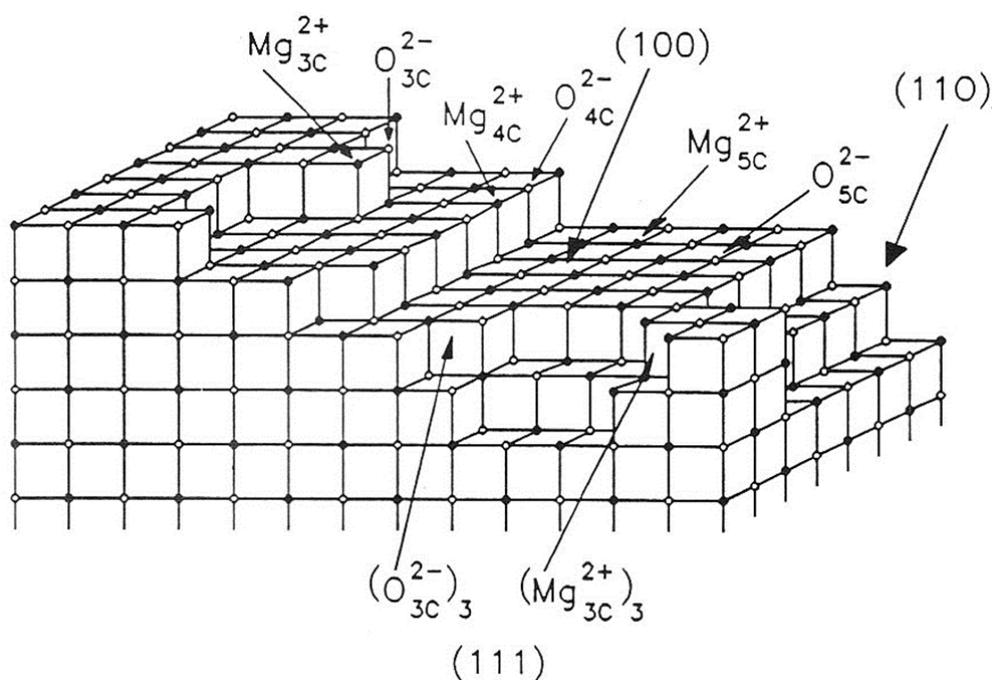


**Figura VII.2:** Estructura cristalina del MgO.

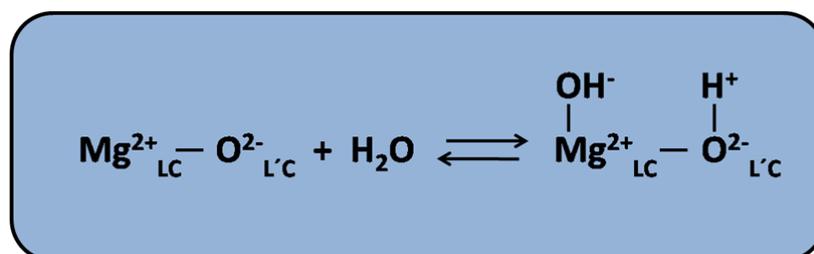
La superficie del MgO preparado en el laboratorio dista mucho de ser la de un cristal perfecto. Por el contrario, su superficie contiene pares Mg-O de diferente índice de coordinación. Estos pares aparecen en las esquinas, en los bordes y en las terrazas formadas por los planos con índice de Miller (100), (110) o (111) y se indican usualmente como  $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}\text{O}^{2-}_{\text{L}'\text{C}}$ , siendo L igual a 3, 4 ó 5 (L= 3, esquinas; L= 4, bordes; L= 5, terrazas). Los pares  $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}\text{O}^{2-}_{\text{L}'\text{C}}$  de menor número de coordinación, conocidos como “defectos superficiales” serán más reactivos catalíticamente debido a su mayor insaturación y presentarán propiedades ácido-básicas características, diferentes a las de los pares ubicados en el plano (100), los cuales son pentacoordinados,  $\text{Mg}^{2+}_{5\text{C}}\text{O}^{2-}_{5\text{C}}$ .

Normalmente el MgO de alta área superficial se prepara por descomposición térmica de los correspondientes hidróxidos o carbonatos, requiriéndose altas temperaturas. Durante este tratamiento térmico se desprenden  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ . La remoción de estos gases genera la

aparición de los pares Mg-O superficiales, con diferente índice de coordinación, lo que proporciona al MgO de alta área resultante determinadas propiedades básicas. Debido a que el MgO es altamente higroscópico, durante el tratamiento térmico y en presencia de pequeñas cantidades de agua, puede producirse la quimisorción superficial de la misma, con disociación heterolítica sobre los pares  $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$ , generando dos tipos de OH: uno por protonación de



**Figura VII.3:** Esquema de la estructura superficial del MgO (Ref. [7]) [(100), (110), (111): índices de Miller; 3C, 4C, 5C: número de coordinación de los iones].



**Figura VII.4:** Disociación heterolítica del agua sobre pares  $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$ .

los aniones  $O^{2-}_{LC}$  y otros por hidroxilación de los cationes  $Mg^{2+}_{LC}$  (Figura VII.4), lo que genera una superficie hidroxilada. El grado de hidroxilación final del MgO dependerá de la temperatura de tratamiento y de la labilidad de los distintos grupos OH superficiales presentes. Además, los pares  $Mg^{2+}_{LC}O^{2-}_{LC}$  de mayor índice de coordinación son más estables ante el aumento de la temperatura, por lo que a altas temperaturas se logra una mayor cristalinidad y una menor cantidad de defectos superficiales. Es decir, en la descomposición térmica del precursor a partir del cual se preparó el MgO de alta área, cuanto mayor sea la temperatura final de tratamiento utilizada, es esperable que los defectos y la hidroxilación superficiales disminuyan y por consiguiente, varíen las propiedades básicas superficiales de dicho catalizador.

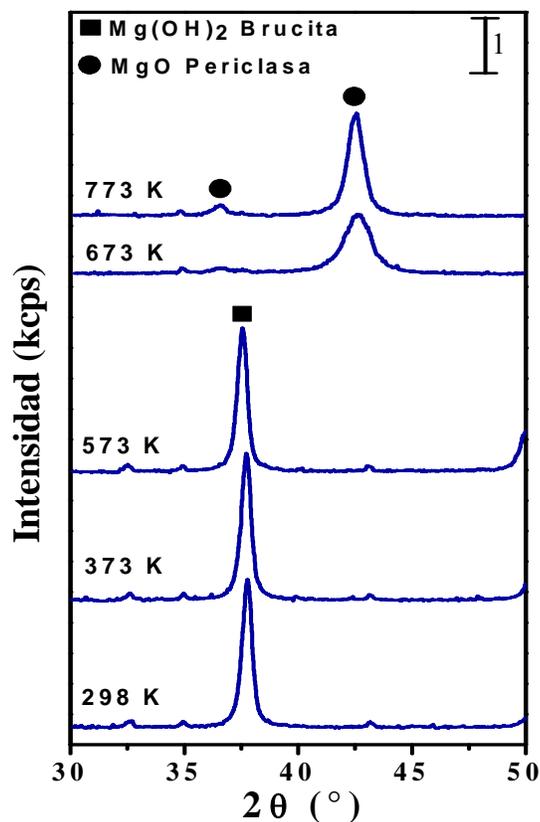
Aplicando estos principios, se estudiará a continuación la variación de la naturaleza química y proporción de los diferentes tipos de sitios activos superficiales del MgO al variar la temperatura de descomposición y estabilización del mismo.

## VII.2. Identificación del sitio activo del MgO: Efecto de la temperatura de estabilización térmica

Con el propósito de estudiar la estabilidad y reactividad de las especies superficiales del MgO, se prepararon sólidos estabilizados a diferentes temperaturas, para luego evaluar su actividad en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo. Al variar la temperatura de estabilización del MgO, se obtendrán muestras con diferente grado de hidroxilación superficial y con distinta proporción de defectos superficiales (aniones  $O^{2-}_{LC}$  y cationes  $Mg^{2+}_{LC}$  de bajo índice de coordinación) y se intentará identificar cuál de estas especies es el sitio activo que promueve la reacción en estudio.

El MgO de alta área superficial fue preparado a partir del precursor  $Mg(OH)_2$ , el cual se obtuvo por rehidratación de MgO comercial de baja área superficial. De trabajos previos se conoce que la única fase cristalina existente en MgO estabilizado a 773 K es MgO periclase (ASTM 4-0829) [8,9]. Con el objeto de seleccionar un rango de temperatura de estabilización en

la cual exista la fase MgO periclasa, se realizaron estudios de descomposición térmica de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por XRD en una cámara de alta temperatura, realizándose el calentamiento a razón 5 K/min y registrándose los difractogramas a 298, 373, 573 y 673 K. Como puede apreciarse en la Figura VII.5, la estructura brucita del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (ASTM 7-239) permanece inalterable hasta los 573 K, transformándose en MgO periclasa entre 573 y 673 K. En base a este estudio, se seleccionó un rango de temperaturas de estabilización de 623-873 K, de manera de evaluar las propiedades estructurales y superficiales de muestras de MgO que contengan una única fase cristalina de MgO periclasa pero con diferente número de defectos y grado de hidroxilación superficial.



**Figura VII.5:** Difractogramas de la descomposición térmica de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

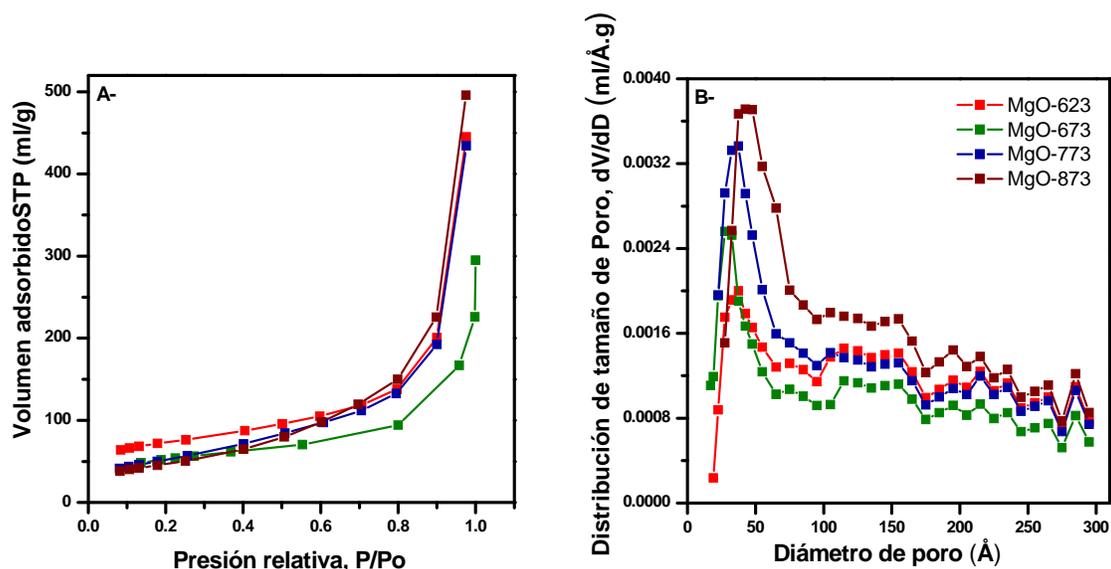
[Calentamiento en cámara de alta temperatura a 5 K/min].

El MgO fue preparado a partir de brucita por el método descrito en el inciso III.2.1. del Capítulo III. Luego, dicho lote fue separado en 4 partes iguales, las cuales fueron descompuestas y estabilizados en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 18 hs a 623, 673, 773 y 873 K, respectivamente, obteniéndose los correspondientes óxidos MgO-x, donde x = 623, 673, 773 y 873 K. Luego se realizó la caracterización fisicoquímica de los catalizadores y su posterior evaluación catalítica.

## VII.2.1. Caracterización fisicoquímica

### VII.2.1.1. Determinación de las propiedades texturales

La caracterización textural de estos catalizadores se realizó usando el método de BET. A partir de las correspondientes ramas de adsorción de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (Figura VII.6-A), se determinó la superficie específica (S<sub>g</sub>) y la distribución de tamaño de poro (V<sub>g</sub>) (Figura VII.6-B), para cada muestra. A su vez, se denominó  $d_M$  al tamaño en el máximo de la curva de distribución de tamaño de poro. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla VII.1.



**Figura VII.6:** A- Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y B- Perfiles de distribución de tamaño de poro, correspondientes a las muestras MgO-x.

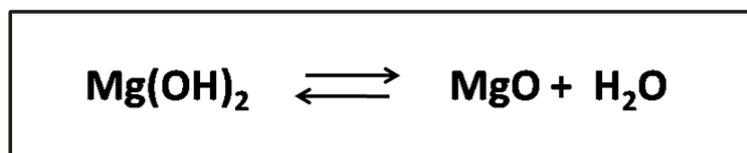
**Tabla VII.1:** Propiedades texturales del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y de los catalizadores  $\text{MgO-x}$ .

Catalizador	Sg ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vg ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_M$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)
$\text{Mg}(\text{OH})_2^a$	10-70	0,1-0,7	-	-
<b>MgO-623</b>	258	0,39	36	60
<b>MgO-673</b>	183	0,30	32	66
<b>MgO-773</b>	189	0,38	38	80
<b>MgO-873</b>	169	0,44	48	104

$d_M$  = diámetro de poro en el máximo de la curva de distribución;  $\bar{d}$  = diámetro medio de poro de Wheeler [ $\bar{d} = 4 \cdot \text{Vg}/\text{Sg}$ ]; Tiempo estabilización = 18 hs; <sup>a</sup>de Ref.[10].

Como puede observarse en la Figura VII.6-B, los materiales estudiados presentan poros con diámetro de entre 20-300 Å, existiendo un máximo en la curva de distribución de tamaños a diámetros de poro de 32-48 Å. Si bien la distribución de tamaño de poro no es Gaussiana, se calculó el tamaño medio de poro mediante el modelo de Wheeler y se observó que dicho modelo predice valores de diámetro medio de poro ( $\bar{d}$ ) superiores al diámetro del máximo de la curva ( $d_M$ ) (Tabla VII.1), debido a la contribución de los poros de mayor tamaño.

En todos los casos, las Sg de las muestras de MgO son superiores a la del precursor  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [10]. Esto se debe a que durante la descomposición térmica de la brucita (Figura VII.7) se produce una evolución gaseosa, fundamentalmente la remoción de agua, pero también la liberación de otros gases fisisorbidos como dióxido de carbono y oxígeno, dando origen a la estructura del MgO de mayor superficie específica [11].

**Figura VII.7:** Descomposición térmica del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a MgO.

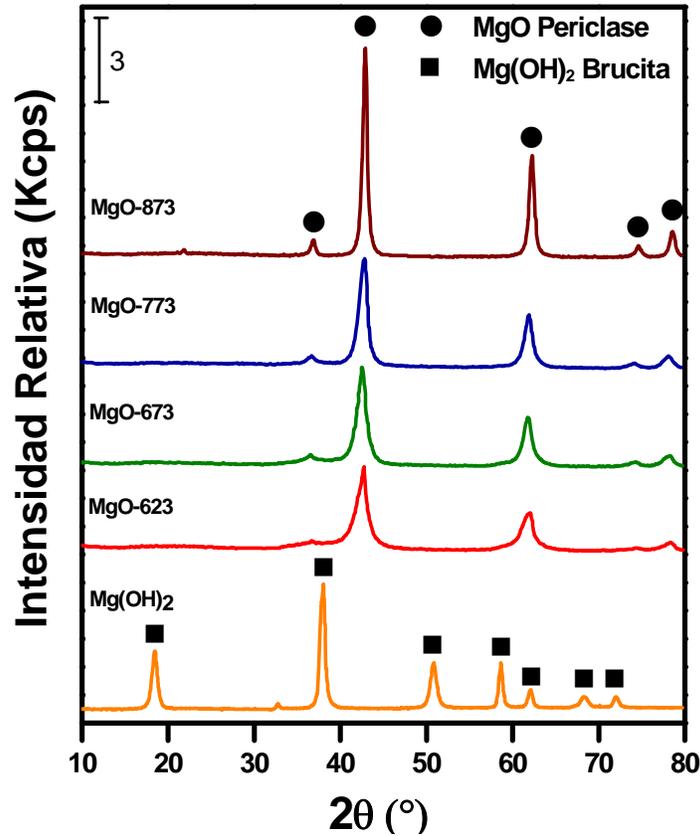
En términos generales, al aumentarse la temperatura de estabilización de las muestras de MgO se observó una disminución de la superficie específica y un aumento del diámetro medio de poro, mientras que el volumen de poro no presentó grandes variaciones. A temperaturas de tratamiento térmico  $\geq 673$  K se produce sinterización de la superficie del MgO, mediante un proceso similar a la coalescencia de poros, es decir, donde poros de pequeño diámetro se fusionan formando poros de mayor tamaño. Este efecto es más evidente a mayores temperaturas.

### VII.2.1.2. Determinación de las propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de los catalizadores MgO-x se determinaron por XRD, luego de ser estabilizados térmicamente durante 18 hs a distintas temperaturas. El tratamiento térmico por tiempos prolongados permite que la estructura cristalina del MgO alcance su estabilidad termodinámica a esa temperatura. En la Figura VII.8 se muestran los difractogramas de los catalizadores MgO-x y del precursor Mg(OH)<sub>2</sub>. En todas las muestras de MgO, la única fase cristalina presente fue MgO periclasa, aún en la muestra estabilizada a 623 K, lo que concuerda con lo observado en los estudios dinámicos de descomposición térmica de Mg(OH)<sub>2</sub> por XRD en cámara de alta temperatura (inciso VII.2 del presente capítulo).

Con el objeto de analizar el efecto de la temperatura de estabilización sobre la estructura resultante, a partir de los difractogramas obtenidos se calculó para todas las muestras la constante de celda unitaria ( $a$ ) del MgO, como se indicó en el inciso III.3.3.2.3 del capítulo III, considerando que el mismo posee simetría cúbica centrada en las caras. También se determinó en cada caso el tamaño del cristal mediante la fórmula de Scherrer (según inciso III.3.3.2.2. del capítulo III) a partir del ancho medio de la reflexión de máxima intensidad ( $2\theta = 42.8^\circ$ ) correspondiente al plano (100), y la cristalinidad. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VII.2. Como puede apreciarse, el parámetro de red  $a$  disminuye a medida que crece la temperatura de estabilización de la muestra y este efecto va acompañado de un crecimiento del tamaño del cristal y de la cristalinidad. Esto sugiere que existe una contracción de la celda

unitaria del MgO y un mayor ordenamiento de la estructura cristalina del MgO, a medida que aumenta la temperatura de estabilización de la muestra.



**Figura VII.8:** Difractogramas obtenidos para las muestras MgO-x [Tiempo estabilización = 18 hs] ●MgO periclase ASTM 4-0829, ■Mg(OH)<sub>2</sub> brucita ASTM 7-239.

**Tabla VII.2:** Caracterización estructural de las muestras de MgO-x realizado por XRD.

Muestra	Parámetro de red, <i>a</i> (Å)	Tamaño del cristal (Å)	Cristalinidad (%)
MgO-623	4.246	65.8	76.8
MgO-673	4.243	74.3	85.4
MgO-773	4.221	76.5	86.6
MgO-873	4.214	143.0	93.4

Es posible concluir que el proceso de sinterización térmica superficial producido durante la estabilización de las muestras de MgO, no solo modifica las propiedades texturales sino también produce cambios estructurales en el catalizador.

### VII.2.1.3. Determinación de propiedades básicas

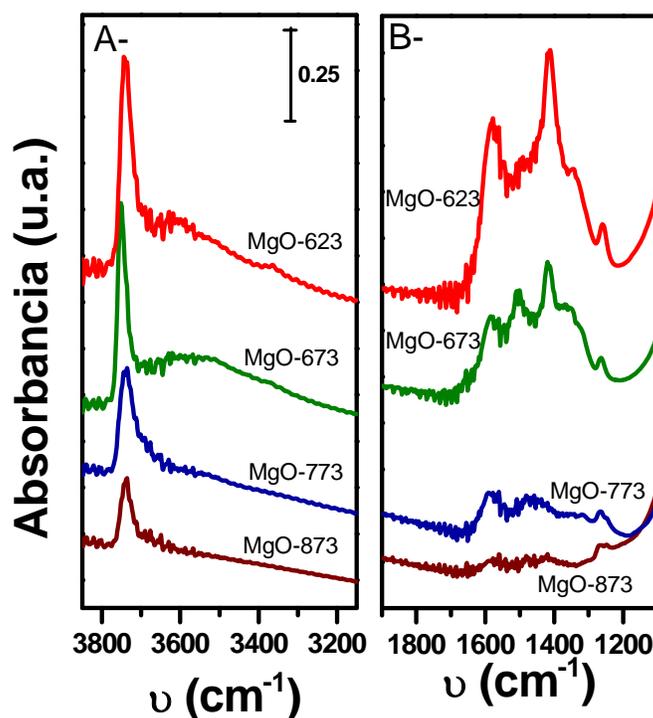
La determinación de las propiedades básicas de las muestras de MgO-x se realizó a través de las técnicas de IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido y desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub>.

La caracterización por IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido, permite obtener información sobre la naturaleza química y fuerza de los sitios básicos presentes en la superficie de los catalizadores MgO-x. A su vez, la combinación de los resultados de esta técnica con la de desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD de CO<sub>2</sub>) permite cuantificar los sitios básicos superficiales, discriminando entre sitios de distinta naturaleza y fuerza, en base a la temperatura de desorción.

#### VII.2.1.3.1. Caracterización por IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido

Previo a la adsorción de CO<sub>2</sub> se midieron los espectros IR de las matrices de los óxidos MgO-x después del calentamiento de cada una de las muestras en vacío a su temperatura de estabilización. En la Figura VII.9 se muestran dos zonas distintas de interés del espectro IR, la correspondiente a los grupos OH (A-) y la correspondiente a los grupos carbonatos (B-).

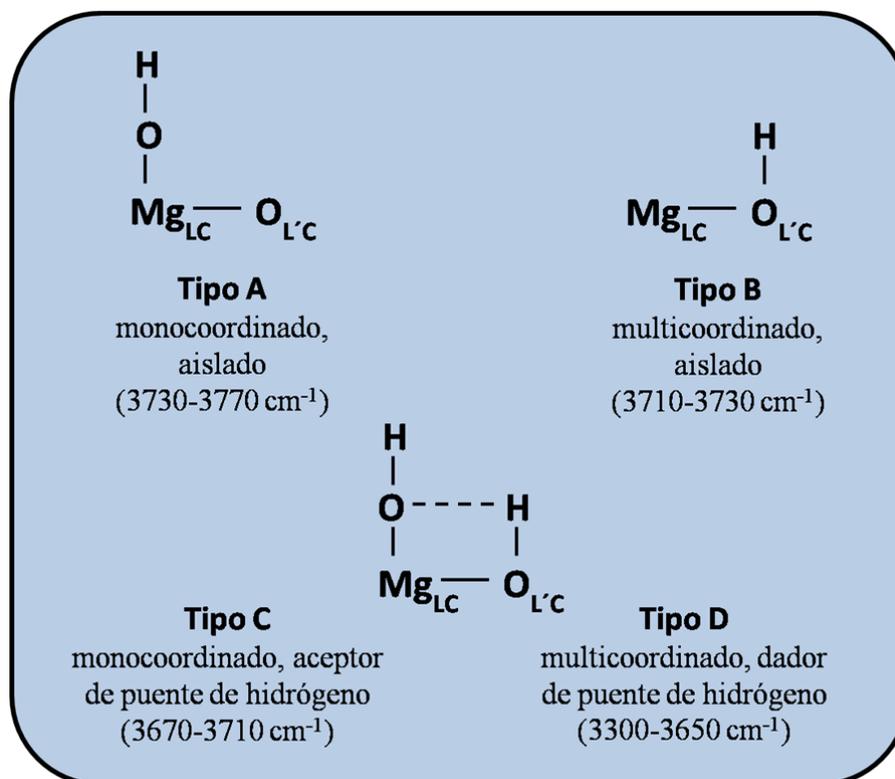
En la región del espectro correspondiente a los grupos OH (Figura VII.9-A), asignados al rango de frecuencia 3200-3800 cm<sup>-1</sup>, se observan dos bandas: una banda ancha a baja frecuencia (3300-3650 cm<sup>-1</sup>) y una banda aguda a alta frecuencia (3710-3770 cm<sup>-1</sup>). A medida que aumenta la temperatura de estabilización de las muestras, se observa que ambas bandas disminuyen en intensidad, siendo más pronunciada dicha disminución para el caso de la banda ancha, indicando que la misma es menos estable. Esto estaría evidenciando la presencia de diferentes tipos de grupo OH en la superficie del MgO.



**Figura VII.9:** Espectros de las matrices de los óxidos MgO-x, A- zona correspondiente a los OH, B- zona correspondiente a los carbonatos.

Como se dijo previamente, sobre la superficie del MgO puede producirse la quimisorción superficial de agua, con disociación heterolítica sobre los pares  $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$ , generando dos tipos de OH: uno por protonación de los aniones  $\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$  y otros por hidroxilación de los cationes  $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}$  (Figura VII.4). Los OH formados sobre los aniones  $\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$  son considerados OH multicoordinado, mientras que a los OH formados sobre los cationes  $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}$  son OH unicoordinado. Es de esperar que las propiedades de dichos grupos OH dependan del índice de coordinación L y L', como también de los puentes de hidrógeno que se formen entre ellos. El modelo más ampliamente utilizado para definir el tipo de grupos OH atribuido a las bandas IR de la región de los OH, fue definido por Knözinger et al. [7]. Dicho modelo define cuatro tipos

de grupos OH, los cuales se representan en la Figura VII.10, donde se indican además las correspondientes asignaciones.



**Figura VII.10:** Tipos de grupos OH definidos por Knözinger et al. para asignar las bandas de IR de la región de los OH.

Los grupos OH tipo A son OH monocoordinados y se asignan a frecuencias de 3730-3770 cm<sup>-1</sup>, mientras que los OH tipo B son OH multicoordinados y se asignaron a frecuencias de 3710-3730 cm<sup>-1</sup>. Tanto los grupos OH tipo A como los tipo B, formarían parte de la banda aguda, presente a altas longitudes de onda. La formación de puentes de hidrógeno entre grupos OH tipo A y B, generan los OH tipo C y tipo D. A los grupos OH monocoordinados que actúan como aceptores del protón del puente de hidrógeno se los denomina OH tipo C y se les asignó, al igual que los OH tipo B, la región de la banda aguda a frecuencias de 3670-3710 cm<sup>-1</sup>,

mientras que a los OH donadores del protón del puente de hidrógeno se los denominó OH tipo D y fueron asignados a la banda ancha a frecuencias de 3300-3650  $\text{cm}^{-1}$ .

Analizando la Figura VII.9-A, en base a los conceptos previamente desarrollados, se observa que la banda correspondiente a los OH tipo D disminuye en intensidad a medida que aumenta la temperatura de estabilización de las muestras, siendo mínima a 873 K, mientras que la región correspondiente a los OH tipo A, B y C, disminuye en intensidad y se ensancha. A la temperatura de estabilización de 773 K, el pico correspondería casi exclusivamente a la presencia de OH tipo A y B, lo que señalaría que los mismos son grupos de mayor fuerza en relación a los OH tipo C y D. Estos resultados indican, que al aumentarse la temperatura de estabilización del MgO, el grado de hidroxilación superficial disminuye, a expensas de la pérdida de grupos OH de baja fuerza (OH tipo C y D) y de mayor fuerza (OH tipo A y B).

La Figura VII.9-B corresponde a la zona de los grupos carbonatos, asignados a frecuencias de 1200-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Como puede apreciarse, el tratamiento en vacío a la temperatura de estabilización de las muestras, no solo remueve los grupos OH, sino también parcialmente las especies carbonato que se forman durante el almacenamiento de la muestra.

Del análisis de los espectros IR de las matrices de los óxidos MgO-x, podemos concluir entonces, que a mayores temperaturas de estabilización se obtiene una superficie más limpia, con menor cantidad de grupos OH y carbonatos. Sin embargo, ni aún en vacío a 873 K se pueden remover totalmente estas especies.

Las experiencias de IR de  $\text{CO}_2$  preadsorbido se llevaron a cabo sobre las muestras de MgO-x, según el procedimiento descrito en el ítem III.3.4.3 del capítulo III. En la Figura VII.11 se muestran los espectros IR de  $\text{CO}_2$  obtenidos sobre las muestras MgO-x. Todos los sólidos MgO-x mostraron un comportamiento similar, presentado variaciones en cuanto a la intensidad de las bandas y la proporción relativa de las especies de adsorción de  $\text{CO}_2$  que presentan.

En los espectros tomados luego de adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente y evacuación a 298 K, se identificaron las distintas especies carbonato formadas por interacción entre la

superficie de los catalizadores y el CO<sub>2</sub>. Las bandas de absorción características de estas especies fueron presentadas en el ítem III.3.5.1 del capítulo III. Las especies detectadas fueron: carbonato unidentado (CU), carbonato bidentado (CB) y bicarbonato (BC), evidenciando la presencia de tres sitios básicos de distinta naturaleza. La formación de carbonato unidentado, requiere la presencia de iones O<sup>2-</sup> de bajo índice de coordinación sobre la superficie, los cuales se encuentran en las esquinas y bordes de la Figura VII.3; la formación de la especie carbonato bidentado involucra a pares de sitios Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> los cuales se encuentran en los planos (terrazas) de la Figura VII.3 y la formación del bicarbonato requiere grupos OH<sup>-</sup> superficiales.

Como puede observarse en la Figura VII.11, en todos los óxidos MgO-x las especies bicarbonato desaparecieron luego de evacuar las muestras a 373 K, sugiriendo que los grupos OH<sup>-</sup> sobre los cuales se formaron estas especies, son los sitios básicos más débiles. A medida que cada muestra MgO-x se evacuó a temperaturas crecientes, la cantidad de CO<sub>2</sub> que permaneció retenido en la superficie disminuyó, tal como lo indica la progresiva disminución de la intensidad de las bandas. Si bien tanto los carbonatos bidentados como los carbonatos unidentados permanecieron retenidos en la superficie aún después de evacuar a 573 K, comparando los espectros tomados para cada muestra MgO-x luego de evacuar a 298, 373, 473 y 573 K, se puede apreciar que la proporción de carbonato bidentado disminuyó más que la de carbonato unidentado. Estos resultados sugieren que los iones O<sup>2-</sup> coordinativamente insaturados que participan en la formación de carbonatos unidentados son sitios básicos más fuertes que los iones oxígeno con mayor índice de coordinación de los pares Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>, los cuales exhiben una fuerza básica intermedia. Entonces es posible concluir que el orden de fuerza básica para estas especies de oxígeno superficiales son: aniones O<sup>2-</sup> de bajo índice de coordinación > aniones O<sup>2-</sup> en pares Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> > oxígeno en grupos OH<sup>-</sup>.

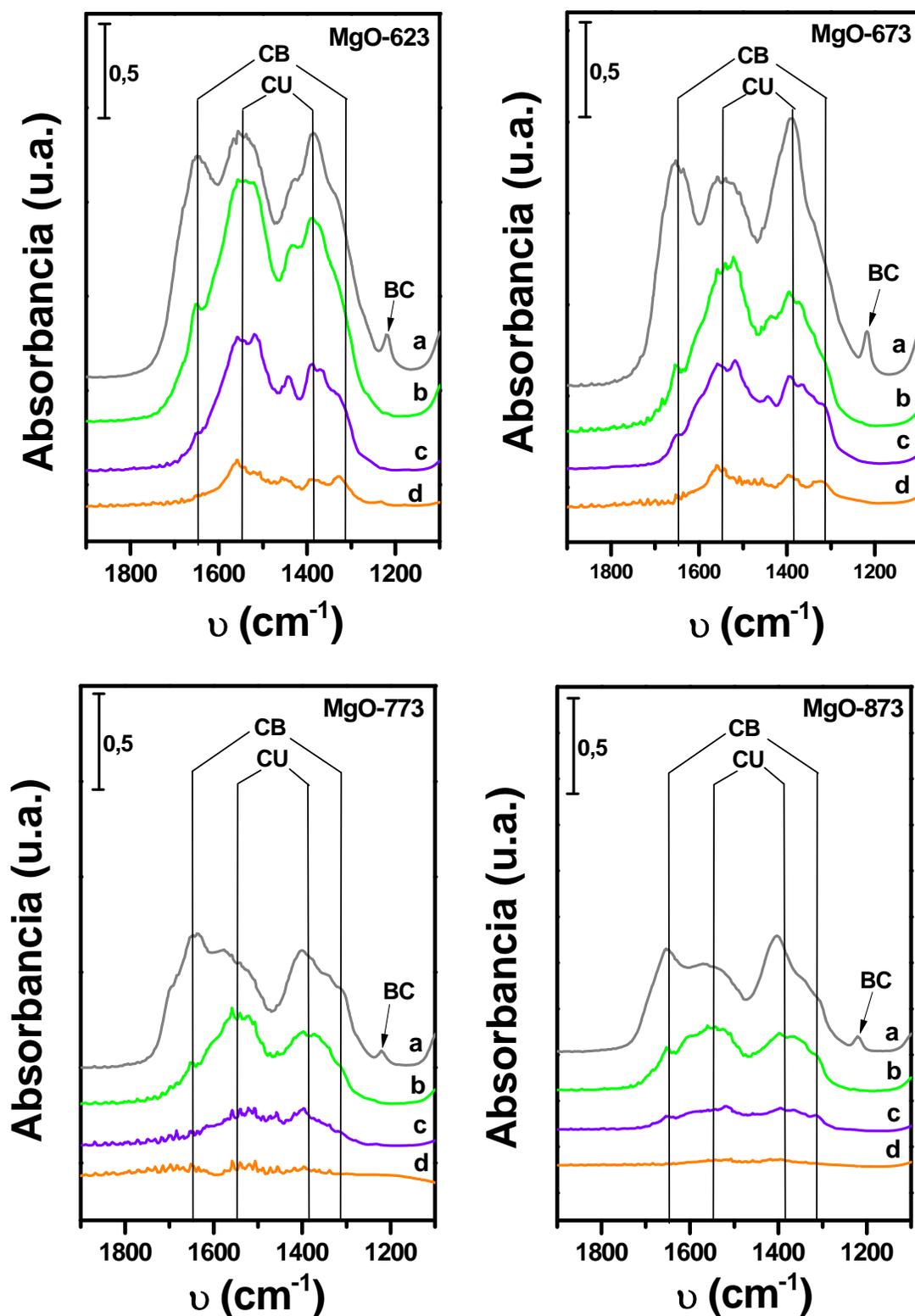
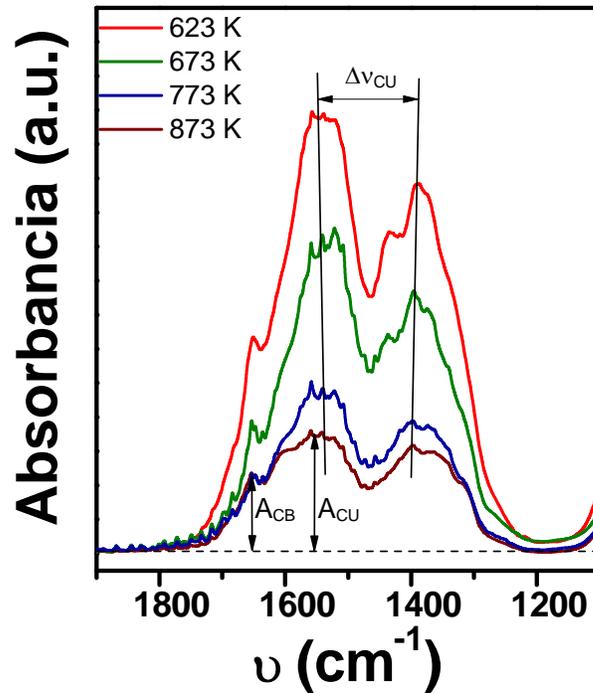


Figura VII.11: Espectros IR de CO<sub>2</sub> adsorbido a temperatura ambiente en las muestras de MgO-x y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d). [CB=carbonato bidentado, CU=carbonato unidentado, BC= bicarbonato].

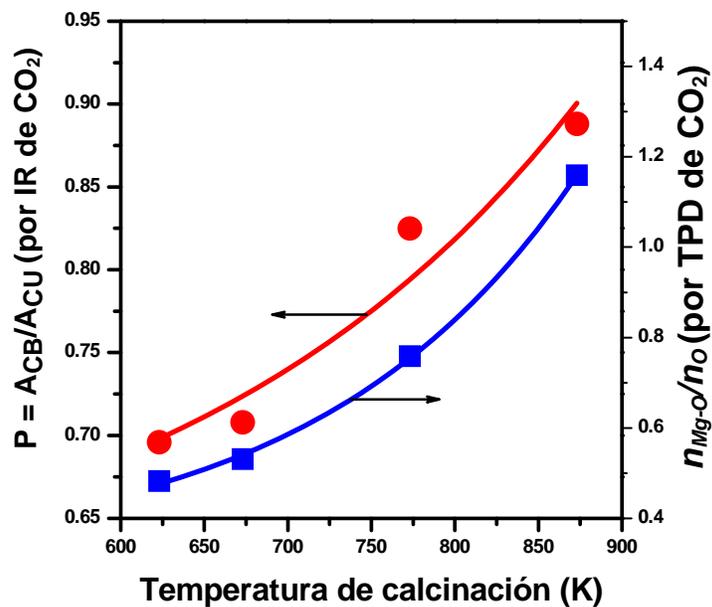
En la Figura VII.12 se comparan los espectros de las muestras MgO-x a una misma temperatura de evacuación de CO<sub>2</sub> de 373 K. Allí se observa que las bandas de mayor intensidad corresponden las especies carbonato unidentado, lo que sugiere que la superficie de los catalizadores de MgO-x contiene mayoritariamente aniones oxígeno de baja coordinación fuertemente básicos (O<sup>2-</sup>). A su vez, es posible apreciar que cuanto mayor es la temperatura de estabilización, en los espectros de la Figura VII.12, la contribución de la banda correspondiente a los carbonatos unidentados es cada vez menor comparada con la de los bidentados. En un intento de cuantificar este efecto, se definió el parámetro P según la Ecuación VII.1:

$$P = A_{CB}/A_{CU} \quad (\text{Ec. VII.1})$$

donde:  $A_{CB}$  es la intensidad en absorbancia de la banda de absorción de CO<sub>2</sub> correspondiente al estiramiento asimétrico del carbonato bidentado, mientras que  $A_{CU}$  es la intensidad de la banda de absorción del estiramiento asimétrico del carbonato unidentado. De esta manera, esta relación permite estimar cómo varía la proporción de sitios de media fuerza básica (CB) y fuertemente básicos (CU) con la temperatura de estabilización. El parámetro P se calculó a partir de los espectros de la Figura VII.12. Luego la relación P se graficó en función de la temperatura de estabilización de las muestras MgO-x en la Figura VII.13. Tal como se apreciaba cualitativamente en la Figura VII.13, la relación de sitios de fuerza básica media a fuertemente básicos, crece a medida que aumenta la temperatura de estabilización, demostrando que el MgO estabilizado a mayor temperatura posee una mayor proporción de sitios básicos de mediana fuerza. Estos resultados indican que cuando se aumenta la severidad del tratamiento térmico, la superficie de catalizador sufre la eliminación de defectos superficiales (como esquinas o bordes), originando una superficie menos rugosa y más estable en la que predominan especies Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> ubicadas en las terrazas del plano (100) [12].



**Figura VII.12:** Espectros IR de CO<sub>2</sub> sobre muestras MgO-x [Adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y evacuación a 373 K]



**Figura VII.13:** Relación sitios de mediana fuerza básica/sitios fuertemente básicos medida por IR ( $A_{CB}/A_{CU}$ ) y por TPD de CO<sub>2</sub> ( $n_{Mg-O}/n_O$ ) en función de la temperatura de estabilización de óxidos MgO-x. [Adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente; evacuación a 373 K para experiencias de IR]

Debido a la heterogeneidad de la superficie de los sólidos MgO-x (especies  $Mg^{2+}-O^{2-}$  con diferente índice de coordinación), como puede apreciarse en la Figura VII.11, los estiramientos simétricos y asimétricos correspondientes a los CU, son en realidad un conjunto de bandas que dan lugar a una banda ancha de aspecto aserruchado. Es decir que en la superficie del catalizador se encuentran presentes  $O^{2-}$  con bajo índice de coordinación, energéticamente diferentes entre sí, sobre los cuales se adsorbe  $CO_2$  como CU.

Para cuantificar la fuerza básica de los sitios fuertes que adsorben el  $CO_2$  como CU, algunos autores [13,14] utilizan el parámetro  $\Delta\nu_{CU}$  (Figura VII.12), el cual se define según la Ecuación VII.2:

$$\Delta\nu_{CU} = \nu_{asim.} - \nu_{sim.} \quad (\text{Ec. VII.2})$$

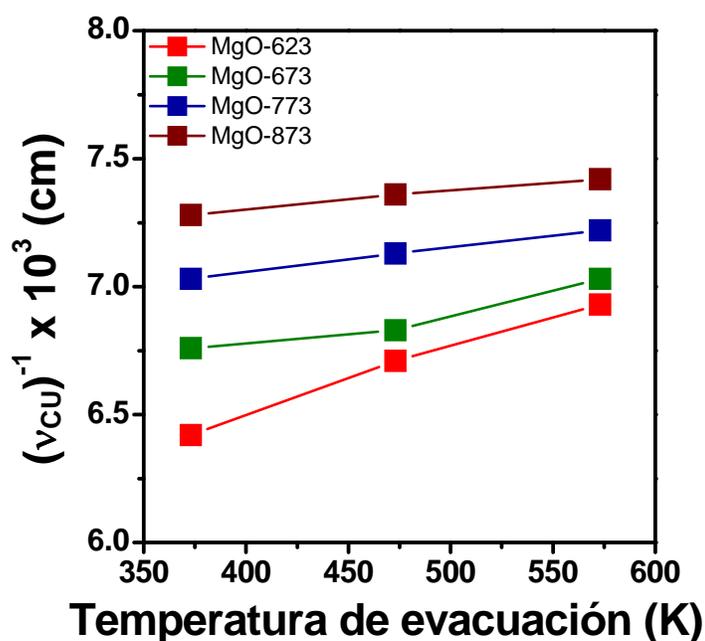
donde:

$\nu_{asim.}$ : número de onda de IR correspondiente al estiramiento asimétrico de la vibración del enlace O-C-O de la especie carbonato unidentado.

$\nu_{sim.}$ : número de onda de IR correspondiente al estiramiento simétrico de la vibración del enlace O-C-O de la especie carbonato unidentado.

Este parámetro  $\Delta\nu_{CU}$  se correlaciona con la carga negativa parcial del oxígeno de óxidos metálicos y da una medida de la basicidad del oxígeno superficial. Es decir, cuanto mayor es el  $\Delta\nu_{CU}$ , menor es la carga negativa parcial del oxígeno debido a que aumenta el carácter covalente del enlace  $Mg^{2+}-O^{2-}$ , y en consecuencia, menor es la basicidad del oxígeno [15,16]. Por lo tanto, su inversa  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$ , es una indicación directa de la fuerza del sitio básico sobre el cual está retenida la especie carbonato unidentado [14]. En la Figura VII.14 se grafican los valores de  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  obtenidos para los catalizadores MgO-x en función de la temperatura de evacuación de  $CO_2$  empleadas. En todos los sólidos MgO-x, el valor de  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  crece con el

aumento de la temperatura de evacuación. Es decir, como es esperable, a mayor temperatura de evacuación, dentro del conjunto de sitios  $O^{2-}$  con bajo índice de coordinación, los que retienen las especies de  $CO_2$  adsorbido como CU son los de mayor fuerza básica. De esta manera, después de evacuar a 573 K solo permanecen retenidas las especies CU formadas sobre los sitios básicos  $O^{2-}$  más fuertes, que retienen más fuertemente el  $CO_2$ .



**Figura VII.14:** Fuerza de los sitios superficiales  $O^{2-}$  coordinativamente insaturados  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  en función de la temperatura de evacuación de  $CO_2$  sobre sólidos MgO-x.

En la Figura VII.14 también se observa que los óxidos MgO-x estabilizados a mayores temperaturas, presentan mayores valores de  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  en todo el rango de temperaturas de evacuación empleadas. A su vez, las muestras calcinadas a mayores temperaturas presentan una menor variación de los valores de  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  con el incremento de la temperatura de evacuación. Esto sugiere que en estas últimas muestras, la alta temperatura de estabilización del MgO

produce una superficie menos heterogénea, con la presencia de sitios fuertes  $O^{2-}$  energéticamente similares entre sí.

En resumen, el aumento de la temperatura de estabilización del MgO conduce a óxidos con superficies energéticamente más homogéneas donde predominan especies oxígeno que adsorben el  $CO_2$  como carbonato bidentado y en menor medida como carbonato unidentado. En los óxidos tratados a mayores temperaturas, las especies oxígeno que forman carbonatos unidentados son más fuertes que en los tratados a menores temperaturas.

### VII.2.1.3.2. Caracterización por desorción de $CO_2$ a temperatura programada

La densidad de oxígenos de red en la superficie de las partículas de MgO puede ser estimada [17], considerando que la superficie del MgO preferencialmente expone la cara (100) y que la distancia interatómica Mg-O es de 2,1 Å (ver Figura VII.2), la cual corresponde a la distancia de enlace Mg-O en el cristal, entonces:

$$N_O (\mu\text{mol O}/\text{m}^2) = \frac{2 \text{ atomos O}}{(4,2)^2 \text{ \AA}} \cdot \frac{(10^{10})^2 \text{ \AA}^2}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{mol}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomos O}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{mol}}{\text{mol}} = 18,8 \mu\text{mol O}/\text{m}^2$$

Por lo tanto, la densidad de oxígenos de red en la superficie es 18,8  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

Los ensayos de desorción de  $CO_2$  a temperatura programada (TPD de  $CO_2$ ) se efectuaron según el procedimiento descrito en el inciso III.3.5.1. del Capítulo III. Mediante estas experiencias es posible cuantificar el número de sitios básicos presentes en la superficie de los óxidos MgO-x.

Los perfiles de desorción de  $CO_2$  a temperatura programada obtenidos para los óxidos MgO-x tratados a diferente temperatura de estabilización en  $N_2$ , se presentan en la Figura VII.15.

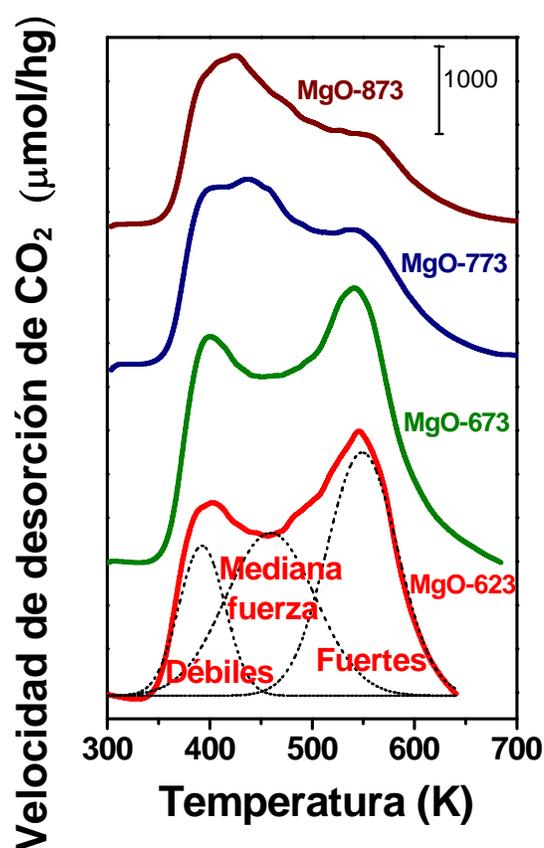


Figura VII.15: Perfiles de desorción de CO<sub>2</sub> de las muestras de MgO-x.

Del análisis de estos espectros se deduce que los mismos pueden ser descompuestos en tres picos de desorción que aparecen a distintas temperaturas. Teniendo en cuenta lo observado en las experiencias de IR de CO<sub>2</sub>, estos tres picos de desorción corresponderían a las tres especies de CO<sub>2</sub> adsorbidas sobre sitios con propiedades básicas diferentes: grupos OH, O<sup>2-</sup> en pares Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> y aniones O<sup>2-</sup> de bajo índice de coordinación.

Teniendo en cuenta el orden de fuerza determinado en el inciso anterior por IR de CO<sub>2</sub> adsorbido, el pico que aparece a menor temperatura podría ser asignado a la especie bicarbonato formada por la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre sitios básicos débiles (OH), mientras que el que aparece a una temperatura intermedia correspondería a la especie carbonato bidentado formado sobre sitios de mediana fuerza básica (O<sup>2-</sup> en pares Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>), y el pico a mayor temperatura

correspondería a la especie carbonato unidentado formado sobre sitios básicos fuertes ( $O^{2-}$  insaturados).

El número de sitios básicos totales ( $n_b$ ) se determinó por integración de los perfiles de TPD de  $CO_2$  cuyos valores se presentan en la Tabla VII.3.

Tomando como ejemplo la muestra de MgO-773 estabilizada a 773 K, cuya densidad de sitios básicos totales de (Tablas VII.1 y VII.3) es  $656 \mu\text{mol/g} / 189 \text{ m}^2/\text{g} = 3,5 \mu\text{mol/m}^2$ , es posible concluir que bajo las condiciones de trabajo en que se realizaron las experiencias de TPD de  $CO_2$ , solo un 19 % de los átomos de oxígeno de red presentes en la superficie, están accesibles para la quimisorción de  $CO_2$  en las condiciones descritas. Las demás muestras de MgO-x presentaron en promedio, la misma proporción de átomos de oxígeno de red superficiales que adsorben  $CO_2$ .

**Tabla VII.3:** Propiedades básicas superficiales de los catalizadores de MgO-x.

Muestra	Número de sitios básicos ( $\mu\text{mol/g}$ )			
	Total $n_b$	Débiles <sup>a</sup> $n_{OH}$	Mediana Fuerza <sup>a</sup> $n_{Mg-O}$	Fuertes <sup>a</sup> $n_O$
MgO-623	803	118 (14 %)	223 (28 %)	462 (58 %)
MgO-673	898	99 (11 %)	277 (31 %)	522 (58 %)
MgO-773	656	102 (16 %)	239 (36 %)	315 (48 %)
MgO-873	535	101 (19 %)	233 (43 %)	201 (38 %)

<sup>a</sup> entre paréntesis % de cada sitio.

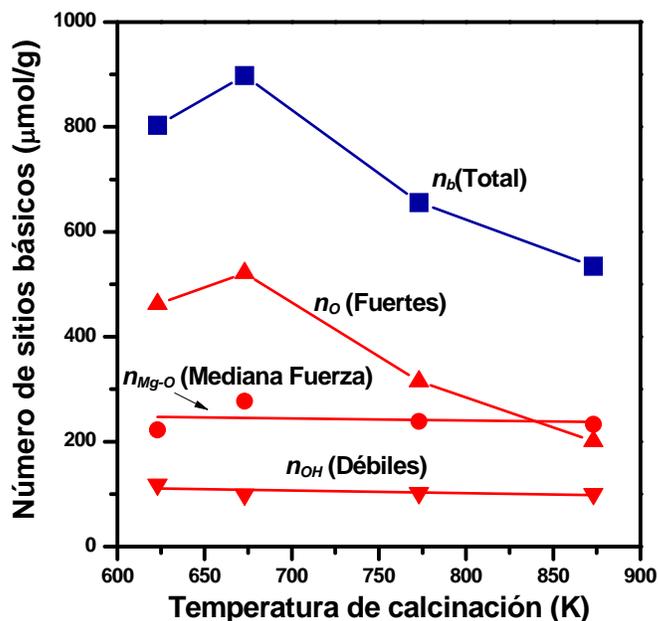
La deconvolución de los perfiles de TPD de  $CO_2$  e integración del área bajo la curva de cada uno de los picos obtenidos, permitió cuantificar el número de sitios básicos de las tres especies identificados previamente, cuyos valores se informan en la Tabla VII.3.

En general, al incrementar la temperatura de estabilización de las muestras, se observó un aumento porcentual de los sitios de mediana fuerza y una disminución porcentual de los sitios fuertes, en coincidencia con lo determinado en las experiencias de IR de  $CO_2$ . De este modo, la

relación sitios de mediana fuerza/sitios fuertes ( $n_{Mg-O}/n_O$ ) aumenta con el incremento de la temperatura de estabilización, Figura VII.13.

Por otro lado, la proporción de sitios débiles atribuidos a  $OH^-$  superficiales no presentó variaciones apreciables. Sin embargo, los resultados de la Figura VII.9-A muestran que a temperaturas de estabilización crecientes y en vacío, se produce un progresivo aumento de la deshidroxilación superficial de las muestras, lo que no se evidencia en los ensayos de TPD de  $CO_2$ . Esta discrepancia podría atribuirse a que durante la realización de los ensayos de TPD, las muestras son calentadas en flujo de  $N_2$  y no en vacío y por lo tanto, pueden haber sufrido una rehidroxilación parcial causada por pequeñas cantidades de agua presentes en los gases o por la readsorción del agua desprendida de las mismas muestras.

Graficando el número de sitios básicos totales ( $n_b$ ) y la distribución de sitios básicos en función de la temperatura de estabilización de las muestras MgO-x (Figura VII.16), se observa



**Figura VII.16:** Efecto de la temperatura de estabilización del MgO sobre la distribución de sitios básicos.

que el número de sitios fuertes varía considerablemente, presentando un valor máximo para la muestra de MgO estabilizada a 673 K, mientras que los sitios débiles y de mediana fuerza, no presentaron variaciones apreciables. De este modo, la variación del número total de sitios básicos con la temperatura de estabilización es atribuible a la variación del número de sitios fuertes.

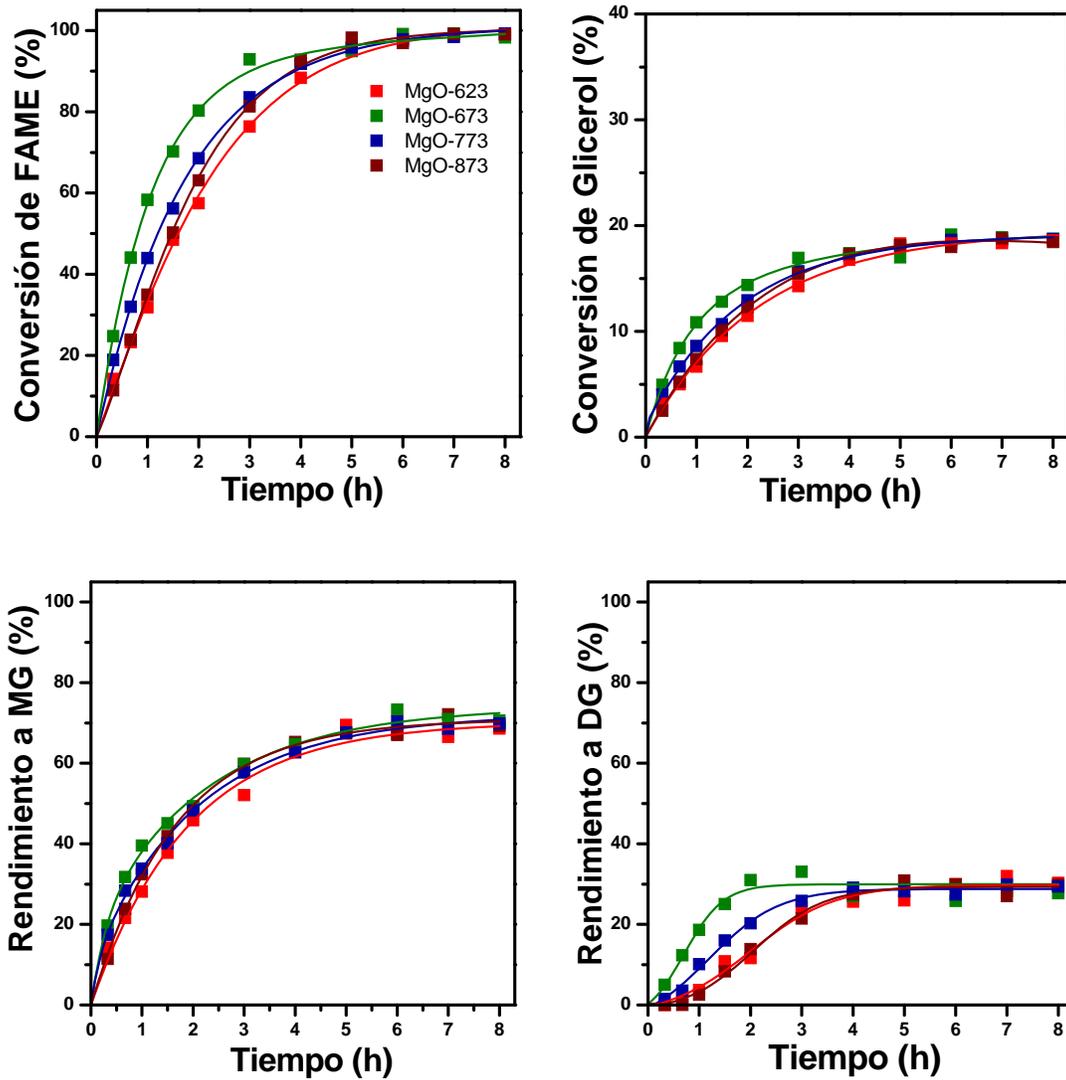
### VII.2.2. Evaluación de la actividad catalítica

Con el fin de obtener información sobre la naturaleza química del sitio básico superficial responsable de la actividad catalítica de las muestras de MgO-x en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo, se realizaron ensayos catalíticos a 493 K, con una relación molar Gly/FAME = 4,5 y una relación  $W_{cat}/n^o_{FAME} = 30$  g/mol. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VII.17.

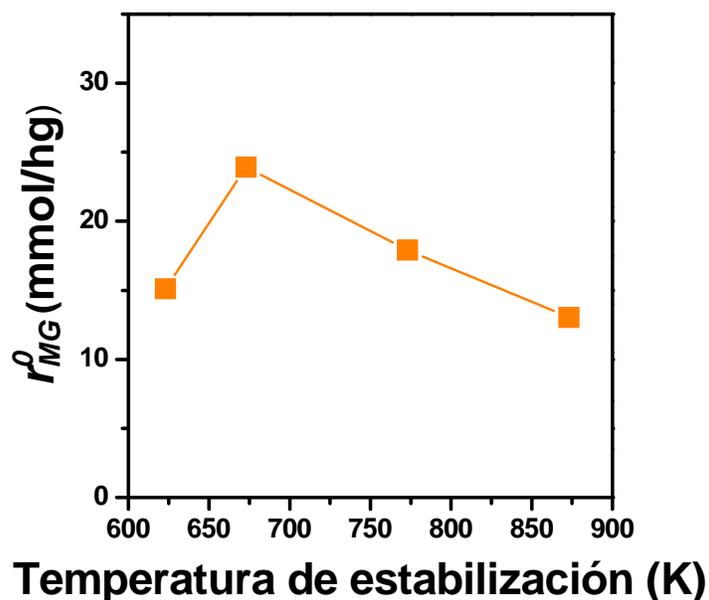
A partir de las 6 horas de reacción, las conversiones de oleato de metilo y glicerol alcanzadas, en todos los casos fueron del 99 % y 18 %, respectivamente. A su vez, se obtuvieron rendimientos a MG del orden del 70 %, y a DG del orden del 30 %. Con los valores de las velocidades de formación inicial de MG ( $r_{MG}^0$ ), se construyó la gráfica de  $r_{MG}^0$  en función de la temperatura de estabilización, la cual es presentada en la Figura VII.18. Como puede observarse, la gráfica presenta un máximo a 673 K, similar al observado en al graficar  $n_b$  (sitios básicos totales) en la Figura VII.16.

De este modo, los resultados muestran que la reacción de glicerólisis de oleato de metilo ocurre sobre sitios básicos superficiales. Por otro lado, y como se analizó en el punto anterior, el número de sitios débiles y de fuerza intermedia no varía sustancialmente al aumentar la temperatura de estabilización de los óxidos MgO-x. Esto permite concluir que la síntesis de monoglicéridos catalizada por MgO es mayoritariamente promovida por sitios básicos fuertes tales como aniones oxígeno de bajo índice coordinación ( $O^{2-}$ ). También puede concluirse que por este motivo, la reacción está más favorecida cuando se utiliza MgO tratado a bajas

temperaturas de estabilización ( $\approx 673$  K), donde la rugosidad superficial es mayor y abundan los aniones oxígeno en aristas y esquinas.



**Figura VII.17:** Conversión de FAME y Gly, y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos con MgO calcinados a diferente temperatura (MgO-x). [493 K; Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^o_{FAME}$ =30 g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 RPM.]



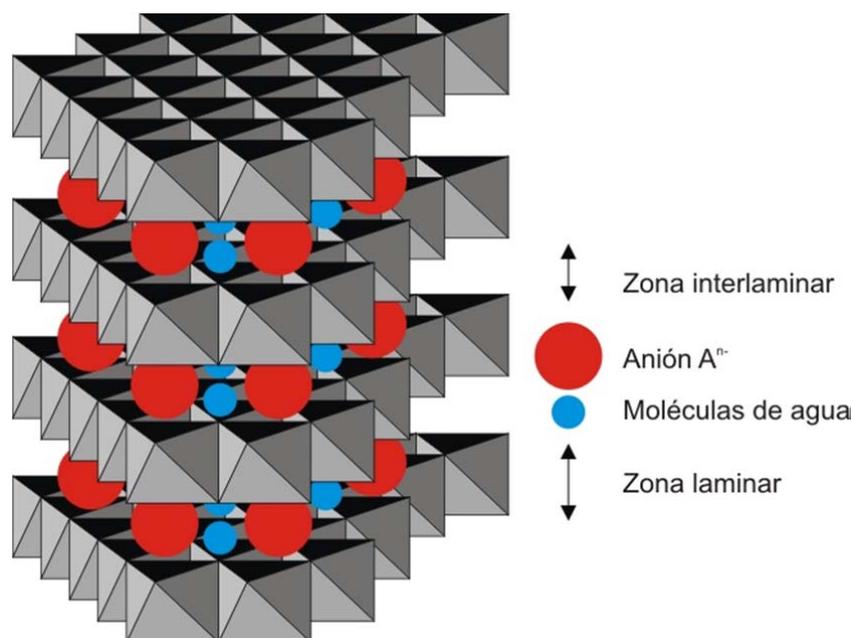
**Figura VII.18:** Efecto de la temperatura de estabilización de óxidos MgO-x sobre la velocidad inicial de formación de monoglicéridos ( $r_{MG}^0$ ).

### VIII.3. Efecto de la composición del catalizador: ensayos con óxidos mixtos de Al-Mg y Ce-Mg

Los óxidos mixtos, en especial los derivados de precursores con estructura tipo hidrotalcita, son ampliamente utilizados como catalizadores debido que los mismos presentan una elevada área superficial, un alto grado de homogeneidad e interacción entre los elementos que los componen, buena estabilidad estructural y propiedades ácidos-básicas [18].

Los compuestos tipo hidrotalcita, precursores de los óxidos mixtos, pertenecen a una clase de compuestos denominados hidróxidos dobles laminares, cuya fórmula general es:  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A_{x/n})^{n-} \cdot n \cdot H_2O$ , donde:  $M^{2+}$ :  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ;  $M^{3+}$ :  $Al^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  o  $Ga^{3+}$ ; A:  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  o  $SO_4^{2-}$ ;  $x = 2,5$  generalmente [19]. En esta tesis se plantea el uso de óxidos mixtos compuestos por Mg-Al y Mg-Ce.

Para comprender la estructura de estos compuestos es necesario partir de la estructura de la brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde el  $\text{Mg}^{2+}$  se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos  $\text{OH}^-$ . Estos octaedros, al compartir sus lados, forman láminas bidimensionales. Cuando cationes  $\text{Mg}^{2+}$  son reemplazados por cationes trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ), se genera la estructura tipo hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Esta carga neta positiva es compensada por aniones ( $\text{A}^n$ ) que generalmente residen en la zona interlaminar junto con moléculas de agua [18]. Una representación esquemática de la estructura de los compuestos tipo hidrotalcita se presenta en la Figura VII.19.



**Figura VII.19:** Representación esquemática de los compuestos tipo hidrotalcita.

Las propiedades ácido-básicas de los compuestos tipo hidrotalcita pueden ser controladas variando la composición (relación  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ), las que luego de ser descompuestos y estabilizados térmicamente serán reflejadas en los óxidos mixtos correspondientes [18,20]. Debido al alto grado homogeneidad y proximidad de los elementos  $\text{M}^{2+}$ - $\text{M}^{3+}$ , es esperable que un óxido mixto

que contiene  $M^{2+}$ - $M^{3+}$  preparado a partir de un compuesto tipo hidrotalcita, tenga propiedades superficiales diferentes de las de los óxidos simples correspondientes.

Se seleccionaron dos óxidos mixtos:  $Mg_5CeO_x$  y  $Mg_9AlO_x$ , los que fueron preparados por el método de coprecipitación. Este método permite obtener óxidos mixtos de composición homogénea, cuyas propiedades ácido-básicas dependen de la composición química y del procedimiento de preparación del precursor [21]. Las formulaciones fueron seleccionadas en base a la experiencia que posee el grupo de trabajo en las aplicaciones de este tipo de catalizadores [21,22,23,24].

Como se dijo anteriormente, es esperable que los óxidos mixtos  $Mg_5CeO_x$  y  $Mg_9AlO_x$  presenten diferentes propiedades a la de los óxidos simples  $MgO$ ,  $CeO_2$  y  $Al_2O_3$ , debido a que durante el procedimiento de preparación de los precursores existe un íntimo contacto entre los cationes, con formación de una única fase cristalina homogénea. Sin embargo, este procedimiento de preparación del precursor no garantiza la existencia de una única fase cristalina en el óxido mixto. Sin embargo, la preparación del precursor del óxido mixto por este método sí garantiza que los óxidos mixtos sintetizados presenten propiedades ácido-básicas totalmente diferentes a las propiedades que se obtendrían al realizar mezclas físicas de los óxidos simples.

Los óxidos mixtos  $Mg_5CeO_x$  y  $Mg_9AlO_x$  fueron obtenidos por descomposición térmica de sus correspondientes precursores y estabilizados durante 18 hs a 773 K y 673 K, respectivamente, bajo las condiciones establecidas en el inciso III.2.6.2 del capítulo III. A continuación, los catalizadores fueron caracterizados y evaluados en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo.

### VIII.3.1. Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores

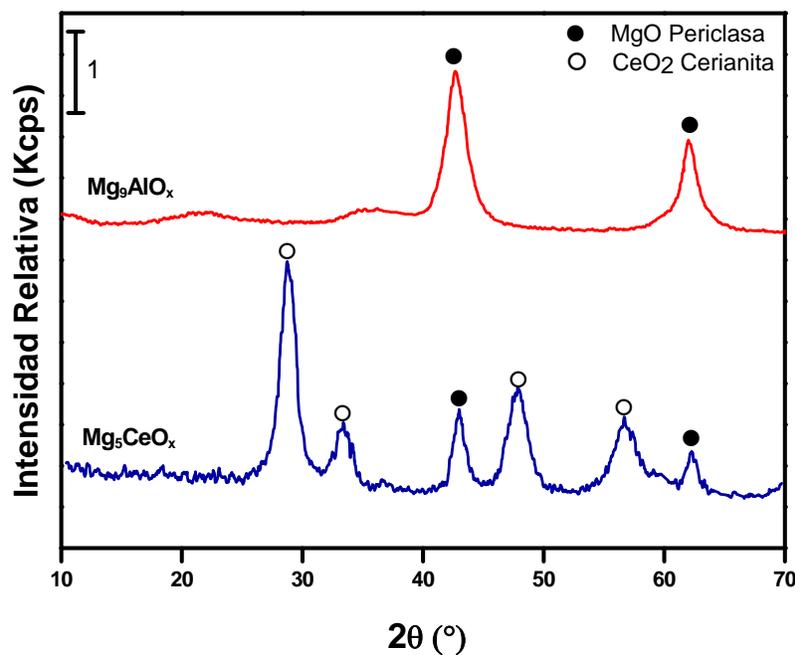
Las propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores se detallan en la Tabla VII.4. Como puede apreciarse, estos óxidos mixtos presentan superficies específicas relativamente altas,

debido a que los mismos fueron preparados por el método de coprecipitación, que presenta entre otras ventajas, la de generar óxidos mixtos con altas superficies específicas.

**Tabla VII.4:** Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los óxidos mixtos  $Mg_5CeO_x$  y  $Mg_9AlO_x$ .

Catalizador	Composición química nominal (% Peso)			Sg (m <sup>2</sup> /g)	Fases cristalinas
	Mg	Al	Ce		
$Mg_5CeO_x$	32,5	-	37,5	103	MgO periclase CeO <sub>2</sub> cerianita
$Mg_9AlO_x$	52,9	6,5	-	156	MgO periclase

La estructura cristalina de estos óxidos se determinó por XRD y los difractogramas se presentan en la Figura VIII.20.



**Figura VII.20:** Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos  $Mg_9AlO_x$  y  $Mg_5CeO_x$ . ●MgO periclase ASTM 4-0829, ○CeO<sub>2</sub> cerianita ASTM 4-0893.

Como puede apreciarse, en ambos óxidos se detectó la fase MgO periclasa (ASTM 4-0829). En el  $Mg_5CeO_x$  se identificó además la fase  $CeO_2$  cerianita (ASTM 4-0893). Esto indica que el  $Mg_5CeO_x$ , contiene dos fases. Esta separación de fases MgO y  $CeO_2$  podría atribuirse al cambio de estado de oxidación del catión Ce (de  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$ ) durante la coprecipitación y al alto contenido de Ce del óxido. En el  $Mg_9AlO_x$  no se observó fase cristalina  $AlO_x$  debido al bajo contenido de Al, lo que sugiere que los cationes  $Al^{3+}$  permanecieron asociados a la estructura MgO.

Las anchas líneas de difracción presentadas por estas muestras corresponderían a estructuras de baja cristalinidad, debidas posiblemente a las bajas temperaturas de estabilización empleadas durante su preparación.

### VIII.3.2. Determinación de las propiedades básicas

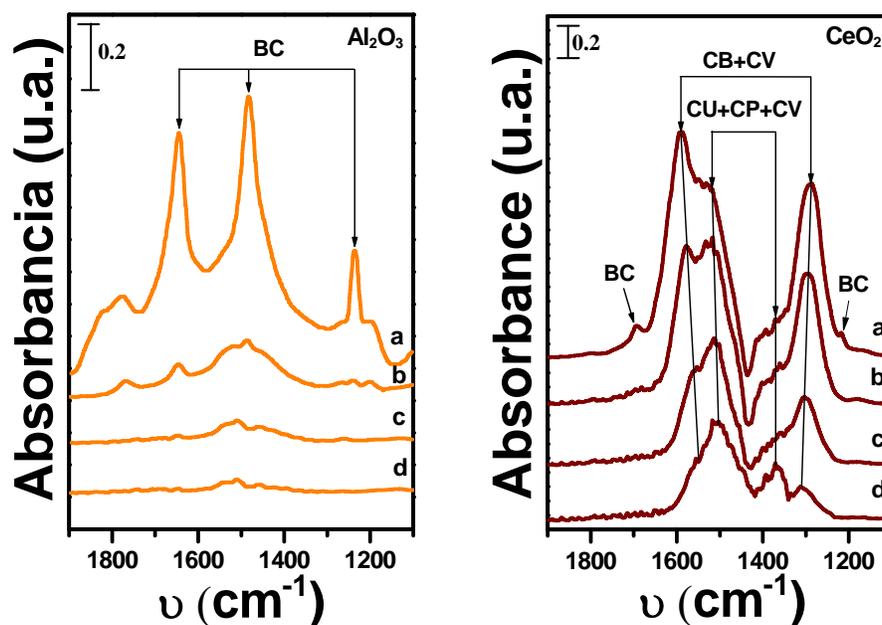
De igual manera que se realizó con las muestras MgO-x, las propiedades básicas de los óxidos mixtos  $Mg_5CeO_x$  y  $Mg_9AlO_x$  fueron evaluadas a través de las técnicas de caracterización de IR de  $CO_2$  preadsorbido y desorción a temperatura programada de  $CO_2$ .

#### VIII.3.2.1. Caracterización por IR de $CO_2$ preadsorbido

Para identificar la presencia de sitios básicos superficiales de distinta naturaleza y fuerza, se empleó la técnica de IR de  $CO_2$ . Como se dijo anteriormente, la molécula de  $CO_2$  puede actuar como un ácido de Lewis sobre aniones  $O^{2-}$  o grupos  $OH^-$  superficiales formando especies carbonato y bicarbonato, respectivamente. La formación de especies bicarbonato requiere la presencia de grupos  $OH^-$  superficiales que pueden ser considerados como sitios básicos débiles. La formación de especies carbonato unidentado requiere de aniones  $O^{2-}$  superficiales de bajo índice de coordinación (sitios básicos fuertes), mientras que las especies carbonato bidentado se forman sobre pares base de Brønsted-ácido de Lewis ( $M^{n+}-O^{2-}$ , donde  $M^{n+}$ :  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ), que corresponden a sitios básicos de fuerza intermedia.

Para analizar el efecto de la composición química de los catalizadores sobre las propiedades básicas superficiales y a modo de referencia, se analizaron las especies adsorbidas de  $\text{CO}_2$  en los óxidos simples  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , previo al análisis de los óxidos mixtos  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$  y  $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$ . Los espectros IR obtenidos después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente y evacuación secuencial a 373, 473 y 573 K, se presentan en las Figuras VII.11, VII.21 y VII.22.

La adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  originó tres bandas de IR a 1236, 1482 y 1645  $\text{cm}^{-1}$  [25,26], asignadas a la especie bicarbonato. Luego de la evacuación del  $\text{CO}_2$  a temperaturas mayores a 373 K, la especie bicarbonato fue en gran parte removida de la superficie. Solo se observa la presencia de especies bicarbonato, ya que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorbe poco  $\text{CO}_2$  debido a su bajo carácter básico, como se evidenció en el TPD de  $\text{CO}_2$  (inciso VI.2.2.3. del capítulo VI).



**Figura VII.21:** Espectros IR de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ .  $\text{CO}_2$  adsorbido a temperatura ambiente y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d). [CB=carbonato bidentado, CU=carbonato unidentado, BC=bicarbonato, CP=carbonato polidentado, CV=carbonato volumétrico].

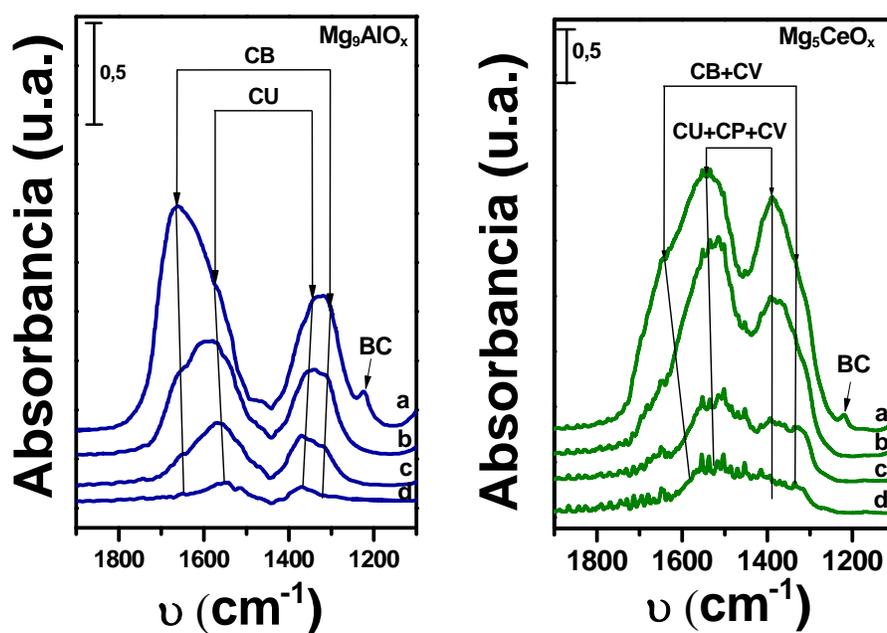
El espectro de IR de CO<sub>2</sub> para el CeO<sub>2</sub> reveló la formación de varias especies superficiales de CO<sub>2</sub> adsorbido a temperatura ambiente tales como: bicarbonato (1217 y 1693 cm<sup>-1</sup>), carbonato unidentado (1371 y 1520 cm<sup>-1</sup>) y carbonato bidentado (1287 y 1590 cm<sup>-1</sup>). Las bandas de la especie bicarbonato son muy débiles y desaparecen completamente luego de evacuar a 373 K, no ocurriendo lo mismo para las bandas correspondientes a las especies carbonato unidentado y bidentado que disminuyen sus intensidades a medida que se incrementa la temperatura de desorción. La especie carbonato bidentado fue mayoritaria después de la desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, hallándose en menor proporción la especie carbonato unidentado.

No se descartó la contribución de otras especies en los estudios de IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido sobre CeO<sub>2</sub>. C. Binet et al. [27] hallaron al adsorber CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente sobre CeO<sub>2</sub> no reducido, especies carbonato puente (1135 y 1736 cm<sup>-1</sup>) y carbonato polidentado (1066, 1353 y 1462 cm<sup>-1</sup>). La especie carbonato puente es muy lábil y desorbe a temperatura ambiente con vacío, mientras que el carbonato polidentado que presenta una alta estabilidad térmica debido a su estructura tipo másica [28], requiere para su formación un determinado arreglo superficial entre aniones O<sup>2-</sup> y cationes Ce<sup>4+</sup>. El espectro IR luego de la evacuación a 573 K presenta bandas correspondientes a especies carbonatos, las que se asignaron a especies carbonato unidentado y bidentado, y en mayor proporción a especies carbonato volumétrico y carbonato polidentado [28]. El carbonato volumétrico corresponde a la especie residual presente en el catalizador luego de la descomposición térmica de su correspondiente precursor [28].

Como se describió previamente en el estudio de IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido en los óxidos MgO-x calcinados a diferentes temperaturas (inciso VII.2.1.3.1. del presente capítulo, Figura VII.11), sobre la superficie del MgO se detectaron tres especies: bicarbonato, carbonato unidentado y carbonato bidentado. Sobre MgO, la especie bicarbonato es muy lábil y desorbe en vacío a 373 K, mientras que las especies carbonato bidentado, que es mayoritaria, y el carbonato unidentado presentan bandas de gran intensidad después de la desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Ambas especies se presentan sobre la superficie del catalizador aún luego de

evacuación a 573 K.

En ambos óxidos mixtos se detectaron las mismas tres especies superficiales de  $\text{CO}_2$  adsorbido determinadas previamente sobre  $\text{MgO}$ . La especie bicarbonato desaparece completamente a 373 K, sugiriendo que los grupos  $\text{OH}^-$  superficiales de los óxidos mixtos son sitios básicos débiles. A temperatura ambiente se observa que la proporción de la especie carbonato bidentado es mayor en  $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$ , mientras que en las mismas condiciones, la especie carbonato unidentado se presenta en mayor proporción para  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ . En ambos óxidos, las especies carbonato unidentado y carbonato bidentado permanecen en la superficie a temperaturas de evacuación iguales o mayores a 373 K. Sin embargo, al comparar los espectros obtenidos luego de evacuar a 473 y 573 K, se observó que la concentración relativa de carbonato



**Figura VII.22:** Espectros IR de  $\text{CO}_2$  sobre óxidos mixtos de  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$  y  $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$ .  $\text{CO}_2$  adsorbido a temperatura ambiente y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d). [CB=carbonato bidentado, CU=carbonato unidentado, BC=bicarbonato, CP=carbonato polidentado, CV=carbonato volumétrico].

bidentado disminuyó más que la de carbonato unidentado. Esto indica, al igual a lo observado sobre MgO, los aniones  $O^{2-}$  coordinativamente insaturados son sitios que retienen más fuertemente el  $CO_2$ , mientras que los pares  $M^{n+}-O^{2-}$  sobre los que se forma el carbonato bidentado, presentan una fuerza básica inferior.

Luego de la evacuación a 573 K, la banda ancha en la zona de carbonatos presente en la muestra de  $Mg_5CeO_x$  está formada no solo por las contribuciones de especies carbonato unidentado y bidentado, sino por especies carbonato volumétrico y polidentado, altamente estables, comúnmente presentes en formulaciones compuestas por  $CeO_2$  [28].

En base a la comparación de los estudios de IR de  $CO_2$  realizados sobre los óxidos simples y sobre los óxidos mixtos, es posible concluir que las mismas especies de  $CO_2$  que están presentes en los óxidos simples se encuentran en los óxidos mixtos  $Mg_9AlO_x$  y  $Mg_5CeO_x$ . Al estar los óxidos mixtos compuestos de Mg, los mismos presentan características superficiales similares a las de MgO puro, existiendo además, las especies que aportan los óxidos  $CeO_2$  y  $Al_2O_3$ . Por lo tanto, estos óxidos mixtos presentan un comportamiento básico superficial intermedio entre los óxidos simples correspondientes.

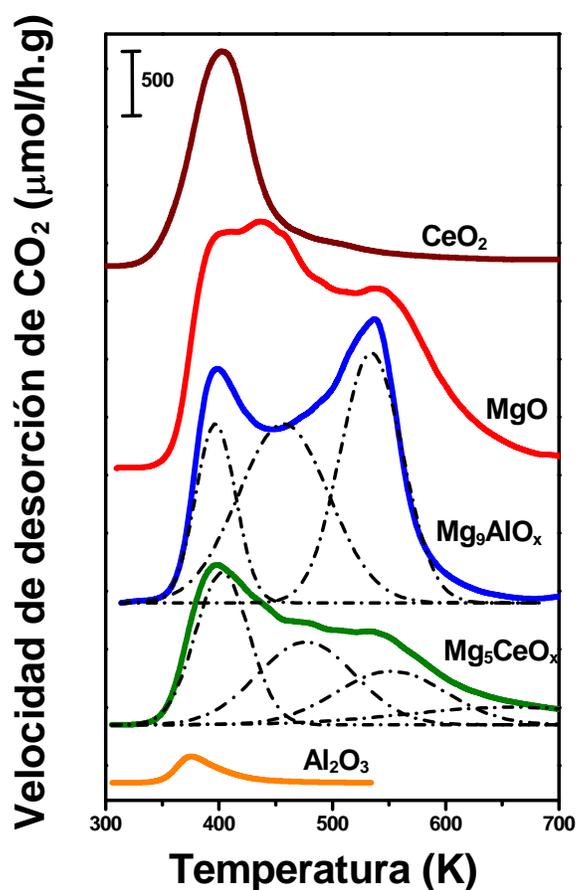
### VIII.3.2.2. Caracterización por desorción de $CO_2$ a temperatura programada

La técnica de desorción de  $CO_2$  a temperatura programada se empleó para determinar el número de sitios básicos ( $n_b$ ), como también la distribución de fuerza de los sitios básicos en los óxidos mixtos. En la Figura VII.23 se muestran los perfiles de TPD de  $CO_2$  de  $Mg_5CeO_x$  y  $Mg_9AlO_x$ , y para comparación, los de los óxidos simples MgO,  $CeO_2$  y  $Al_2O_3$ .

El número de sitios básicos totales ( $n_b$ ) de los óxidos mixtos fue obtenido por integración de los perfiles de TPD de  $CO_2$  y los resultados se muestran en la Tabla VII.5. Como puede apreciarse, la cantidad de sitios básicos totales para estos óxidos mixtos resultaron ser menores que la correspondiente al MgO, lo cual demuestra que la incorporación de un segundo catión más electronegativo que el catión  $Mg^{2+}$  a la formulación del catalizador, disminuye la basicidad

del óxido mixto resultante, en términos de número de sitios.

Similarmente a lo realizado anteriormente para los óxidos  $\text{MgO-x}$ , los perfiles de TPD de  $\text{CO}_2$  de los óxidos mixtos fueron deconvolucionados en tres picos de desorción: pico de baja temperatura, pico de temperatura intermedia y pico de alta temperatura, los cuales corresponden respectivamente a la desorción de  $\text{CO}_2$  de sitios  $\text{OH}^-$  superficiales, de pares  $\text{M}^{\text{n}+}\text{-O}^{2-}$  y de  $\text{O}^{2-}$  insaturados. Además, en el caso del  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ , se observa la presencia de un cuarto pico a altas temperaturas ( $\approx 650 \text{ K}$ ) que corresponde a especies carbonato volumétrico, altamente estables térmicamente. El carbonato volumétrico corresponde a la especie residual presente en el catalizador luego de la descomposición térmica del precursor. Por tal motivo, el área bajo la



**Figura VII.23:** TPD de  $\text{CO}_2$  obtenidos para los óxidos  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$  y  $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$  y sus correspondientes óxidos simples.

curva de dicho pico no fue tenido en cuenta en la cuantificación del número de sitios básicos.

Los valores obtenidos se informan en la Tabla VII.5.

**Tabla VII.5:** Propiedades básicas superficiales del MgO, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los óxidos mixtos Mg<sub>5</sub>CeO<sub>x</sub> y Mg<sub>9</sub>AlO<sub>x</sub>.

Muestra	Número de sitios básicos (μmol/g)			
	$n_b$ Total	$n_{OH}^b$ Débiles	$n_{M-O}^b$ Mediana Fuerza	$n_O^b$ Fuertes
MgO <sup>a</sup>	656	102 (16 %)	239 (36 %)	315 (48 %)
CeO <sub>2</sub>	240			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19			
Mg <sub>9</sub> AlO <sub>x</sub>	588	108 (18 %)	245 (42 %)	235 (40 %)
Mg <sub>5</sub> CeO <sub>x</sub>	384	142 (37 %)	140 (36 %)	102 (27 %)

<sup>a</sup>MgO estabilizado a 773 K; <sup>b</sup>entre paréntesis porcentaje de contribución de cada sitio; M= Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>.

Como puede observarse, los perfiles de desorción de CO<sub>2</sub> de los óxidos mixtos Mg<sub>5</sub>CeO<sub>x</sub> y Mg<sub>9</sub>AlO<sub>x</sub> indican que estos catalizadores presentan un comportamiento, en términos de fuerza de los sitios básicos y de distribución de fuerza, intermedio entre los óxidos simples correspondientes, es decir entre MgO y CeO<sub>2</sub>, o MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo y al igual a lo determinado por IR, en los TPD de los óxidos mixtos predominan las características generales del TPD de MgO.

Comparando los dos óxidos mixtos, se observa que a mayor contenido de Mg (Tabla VII.4, composición química nominal), mayor es el número de sitios básicos totales, como también el número de sitios correspondientes a los grupos fuertemente básicos ( $n_O$ ). Además, la naturaleza química y concentración del segundo catión agregado en la formulación del óxido mixto afecta también la contribución de los otros tipos de sitios. Por ejemplo, del análisis de la Tabla VII.5 para MgO y Mg<sub>9</sub>AlO<sub>x</sub>, no se aprecia una variación considerable del número de sitios débiles ( $n_{OH}$ ) y de mediana fuerza ( $n_{M-O}$ ) entre estos dos óxidos. En cambio esta variación sí es evidente

cuando se compara  $\text{MgO}$  y  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ , ya que este último presenta una mayor concentración del segundo metal, en este caso Ce, que el óxido mixto  $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$ .

En resumen, la incorporación de un segundo metal en la composición de óxidos mixtos Mg-M, produce una disminución de la basicidad del óxido, tanto en términos de número como de fuerza básica promedio.

### VIII.3.3. Evaluación catalítica de los óxidos mixtos

Las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos se evaluaron en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo, con el objeto de estudiar la influencia de la composición química de los catalizadores. Los ensayos catalíticos se realizaron a 493 K, con una relación molar Gly/FAME = 4.5 y una relación  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME} = 30$  g/mol.

Cuando se ensayó el  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ , al iniciarse la experiencia se observó una violenta reacción del catalizador con los reactivos, haciéndose imposible continuar con la cuantificación del ensayo catalítico. El análisis cromatográfico cualitativo del producto obtenido de dicha reacción no evidenció la formación de glicéridos, lo que estaría indicando que el catalizador no fue activo en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo, detectándose sin embargo diversos productos. El  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$  además de tener propiedades ácido-básicas, posee propiedades redox, las que podrían ser responsables de una violenta oxidación del glicerol [29], que bajo las condiciones operativas usadas (altas temperaturas y velocidades de agitación) pudo haber tenido lugar. El hecho de que el método de preparación del catalizador empleado resulte en un íntimo contacto entre el óxido responsable de activar el glicerol ( $\text{MgO}$ ) y el elemento que aporta la función redox (Ce) y que proporcione además un óxido mixto con una alta área superficial, es posiblemente el causante de este comportamiento catalítico.

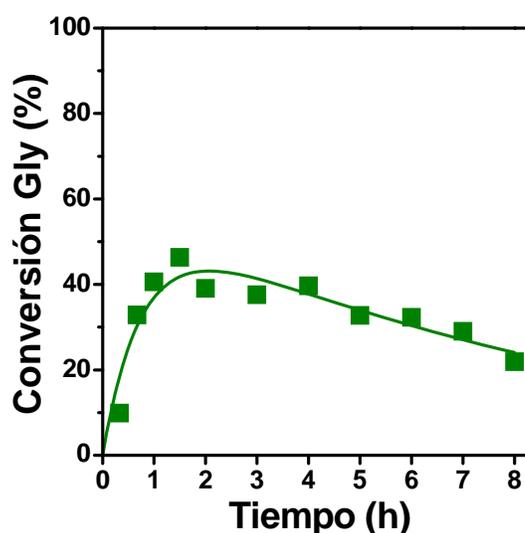
Para analizar la conversión del glicerol a otros compuestos y evaluar las posibles reacciones laterales indeseables que ocurren cuando se emplea  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ , se realizó un ensayo catalítico con glicerol puro, empleándose una relación  $W_{cat}/n^{\circ}_{Gly} = 3$  g/mol y manteniendo constantes las

demás condiciones operativas. El análisis cromatográfico de las muestras durante el seguimiento de la reacción, evidenció la formación de diferentes productos, los cuales presentaron los mismos tiempos de retención que los poligliceroles obtenidos en las experiencias realizadas en el capítulo V (inciso V.3.2. Ensayos catalíticos con monoglicéridos). Esto sugiere que el glicerol sufriría reacciones de eterificación con formación de digliceroles y trigliceroles, aunque no es posible descartar la existencia de otras reacciones laterales.

La conversión de Gly fue calculada en base a los moles de reactivo consumidos por medio de la siguiente expresión:

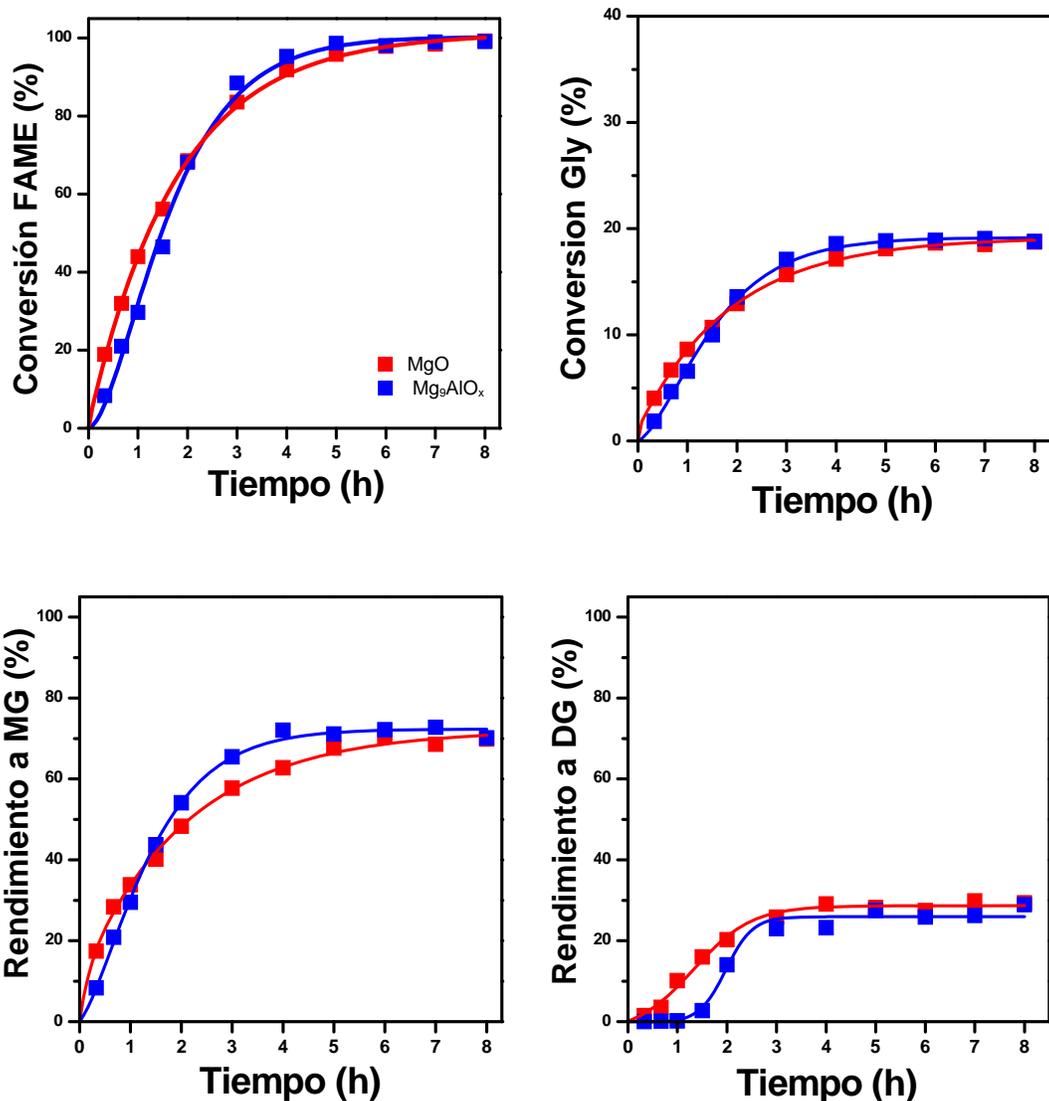
$$X_{Gly} (\%) = \frac{n_{Gly}^0 - n_{Gly}}{n_{Gly}^0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. VII.2})$$

donde  $n_{Gly}^0$  son los moles iniciales y  $n_{Gly}$  son los moles que no reaccionaron de glicerol. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VII.24, donde se evidencia una máxima conversión de glicerol a las 1,5 h ( $\approx 45\%$ ), observándose luego fenómenos posiblemente asocia-



**Figura VII.24:** Conversión de Gly para el ensayo catalítico con Gly puro sobre  $Mg_5CeO_x$ . [493 K, 700 RPM,  $W_{cat}/n^o_{Gly} = 3$  g/mol]

dos a otras reacciones, limitaciones difusionales y desactivación del catalizador, con la consiguiente disminución de la conversión del glicerol. Estos resultados indican que si bien el catalizador  $Mg_5CeO_x$  no es activo para la glicerólisis de oleato de metilo, puede resultar un material interesante para otra reacción de valorización del glicerol como lo es la síntesis de poligliceroles, para la cual se requeriría la optimización de las condiciones experimentales [30].



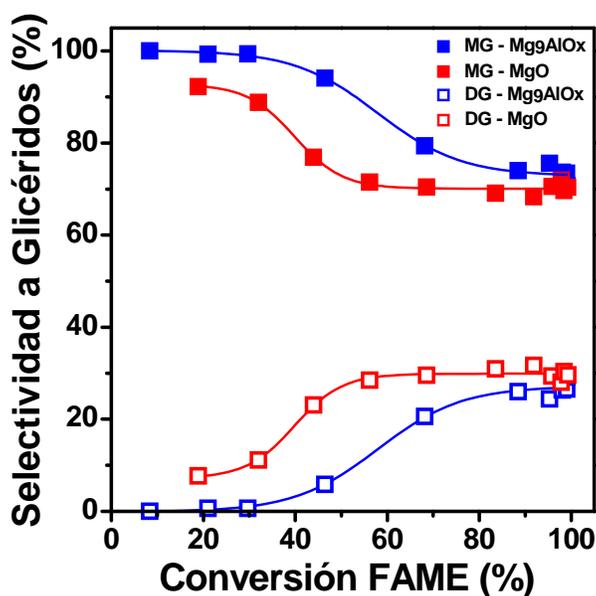
**Figura VII.25:** Conversión de FAME y Gly, y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos con  $Mg_9AlO_x$  y MgO. [493 K; Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^o_{FAME}$ =30 g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 RPM.]

A diferencia del  $Mg_5CeO_x$ , el catalizador  $Mg_9AlO_x$  resultó ser activo en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo. Los resultados catalíticos se muestran en la Figura VII.25, los cuales se presentan juntos con los obtenidos para MgO (MgO estabilizado a 773 K, ensayado en iguales condiciones). Para ambos catalizadores, las conversiones de FAME y Gly a partir de las 5 horas de reacción fueron del 99 % y 18 %, respectivamente. Por otro lado, se obtuvo un rendimiento a MG (del 70 %) a las 4 h de reacción con  $Mg_9AlO_x$ , mientras que con MgO se alcanzó el mismo valor pero a las 8 h. En ambos casos, los únicos productos secundarios de la reacción fueron DG, los que presentaron rendimientos cercanos al 30 %.

La velocidad de formación inicial de MG ( $r_{MG}^0$ ) para la experiencia con  $Mg_9AlO_x$  fue de 11,70 mmol/gh, mientras que con MgO fue de 17,92 mmol/gh, indicando que el MgO es más activo que  $Mg_9AlO_x$ . El MgO posee un mayor número de sitios básicos totales que  $Mg_9AlO_x$ , así como también un mayor número de sitios fuertemente básicos, los cuales, según lo analizado previamente, promueven en forma preferente la glicerólisis de oleato de metilo.

Sin embargo, el  $Mg_9AlO_x$  fue más selectivo hacia la formación de MG que el MgO. Como se puede observar en la Figura VII.26, donde se representa la selectividad a glicéridos en función de la conversión de FAME, es posible apreciar que a iguales niveles de conversión, el  $Mg_9AlO_x$  presenta una mayor selectividad a MG que MgO.

Este efecto promotor de la selectividad puede explicarse una vez más en el método de preparación del catalizador empleado, que lleva a un óxido mixto con una alta área superficial en la que se encuentran en íntimo contacto el MgO mayoritario y una pequeña cantidad de cationes  $Al^{3+}$ , los cuales generan una superficie más hidrofílica que la del MgO donde el Gly es adsorbido más fuertemente, evitando la readsorción de MG inicialmente formado y su conversión consecutiva a DG, incrementándose de ese modo la selectividad hacia MG.



**Figura VII.26:** Selectividad a glicéridos en función de la conversión de FAME para MgO y Mg<sub>9</sub>AlO<sub>x</sub>.

#### VII.4. Efecto de la promoción de los sitios básicos del MgO

Los óxidos básicos de metales alcalinos y alcalinos térreos promovidos por adición de cationes metálicos, demostraron ser catalizadores activos en reacciones tales como acoplamiento oxidativo de metano [31,32], acoplamiento de alcoholes [33], condensación aldólica en fase gas y en fase líquida [34,35,36], isomerización de doble enlace [37], etc. Especialmente, la deposición de cationes metálicos en catalizadores basados en MgO ha permitido producir nuevos sitios catalíticos activos con diferentes propiedades ácido-básicas. Kurokawa et al. [38] reportaron que la promoción del MgO con cationes tales como Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, incrementa las propiedades básicas y la actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de 2-propanol. Malinowski [39] demostró que los cambios en las propiedades ácido-básicas del MgO inducidas por promoción con cationes alcalinos depende de la cantidad y del tipo de catión. El grupo de trabajo donde se desarrolló esta tesis, demostró que la adición de metales

alcalinos y alcalino térreos al MgO incrementa las propiedades electrodonantes del MgO y en consecuencia, promueve su actividad catalítica en reacciones tales como oligomerización de acetona [35]. En particular, Díez et al [35] observaron que la densidad de sitios básicos totales y la actividad catalítica es mucho mayor con Li/MgO que con otros metales alcalinos (Na, K, Cs), lo cual fue atribuido a un efecto del tamaño iónico de los cationes  $\text{Li}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , que daría lugar a que el  $\text{Li}^+$  no solo cause una promoción superficial, sino también estructural en la red del MgO. El radio iónico del  $\text{Li}^+$  es similar al del ión  $\text{Mg}^{2+}$ , con lo cual puede ocurrir el reemplazo del  $\text{Li}^+$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en la red del MgO. La sustitución de un ión divalente por uno monovalente más pequeño en la matriz del MgO provoca la contracción de los enlaces Mg-O y genera la formación de aniones  $\text{O}^-$  para mantener la electroneutralidad, causando la formación de especies  $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ , con la consecuente generación de sitios básicos más fuertes que los aniones  $\text{O}^{2-}$  [40].

Se evaluó el efecto de la incorporación de  $\text{Li}^+$  sobre el número y distribución de fuerza de los sitios básicos del MgO. Los catalizadores fueron preparados a partir de un lote de MgO de alta superficie, el  $\text{Li}^+$  se agregó a partir soluciones acuosas de hidróxido de litio mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Luego los sólidos impregnados fueron secados a 353 K y estabilizados durante 18 h a 773 K, según procedimiento descrito en el ítem III.2.6.2 del capítulo III. Las concentraciones nominales de las muestras fueron de 0,13, 0,30 y 0,50 % en peso de  $\text{Li}^+$ . Las muestras de MgO promovidas con  $\text{Li}^+$  se denominaron como Li/MgO-x, donde x = 1, 2 y 3, corresponden a las concentraciones teóricas de 0,13, 0,30 y 0,50 % en peso de Li, respectivamente. Finalmente los catalizadores fueron caracterizados y evaluados en la reacción catalítica.

#### VII.4.1. Caracterización fisicoquímica

Los catalizadores Li/MgO-x fueron caracterizados por espectroscopía de absorción atómica (AAS), para determinar el contenido real de Li. Los resultados obtenidos y la relación molar Li/Mg se muestran en la Tabla VII.6.

**Tabla VII.6:** Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Li/MgO-x.

Catalizador	Contenido de Li			Fracción de cubrimiento de monocapa ( $m^2_{Li_2O}/m^2_{MgO}$ , %)
	% peso (nominal)	% peso (real) <sup>a</sup>	Li/Mg (relación molar)	
Li/MgO-1	0.13	0.09	0.005	1,7
Li/MgO-2	0.30	0.17	0.010	3,3
Li/MgO-3	0.50	0.30	0.017	5,8

<sup>a</sup> determinado por AAS.

Como puede apreciarse en la Tabla VII.6, la concentración real de Li fue menor a la teórica (inferior al 30-40%), lo que puede deberse a una alta hidratación del LiOH (altamente higroscópico) utilizado para preparar las soluciones de impregnación, obteniéndose por consiguiente soluciones de menor concentración que las esperadas. Igualmente, al realizarse la descomposición y estabilización de los precursores de estos catalizadores a 773 K, es común observar una pérdida del contenido de Li, debido a que las especies  $Li_2O$  que se forman durante la estabilización, son volátiles a la temperatura de trabajo (punto de fusión del  $Li_2O \approx 459$  K).

Se calculó la cantidad del precursor Li que ocuparía una monocapa de la superficie del MgO, considerando que la especie existente luego de la estabilización a 773 K es  $Li_2O$ . Teniendo en cuenta que la superficie de MgO sin promover es  $189 \text{ m}^2/\text{g}$ , y modelando las especies  $Li_2O$  como un cubo, el % peso de  $Li_2O$  necesario para cubrir una monocapa ( $W_{Li_2O}$ ) se obtuvo por medio de la expresión VII.3:

$$W_{Li_2O}(\% \text{ peso}) = \frac{S_g \cdot PM_{Li_2O}}{a^2 \cdot N_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. VII.3})$$

donde  $S_g$  es la superficie del MgO sin promover,  $PM_{Li_2O}$  es el peso molecular del  $Li_2O$  (29,88 g/mol),  $N_0$  es el número de Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol) y  $a^2$  es el área que ocupa una molécula de  $Li_2O$  en la monocapa ( $8,47 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$ ), la cual se obtiene de la expresión VII.4:

$$a^2 \text{ (m}^2\text{/molécula)} = \left[ \left( \sqrt[3]{\frac{PM_{Li_2O}}{\rho_{Li_2O} \cdot N_0}} \cdot 10^{24} \right) \cdot 10^{-10} \right]^2 \quad (\text{Ec. VII.4})$$

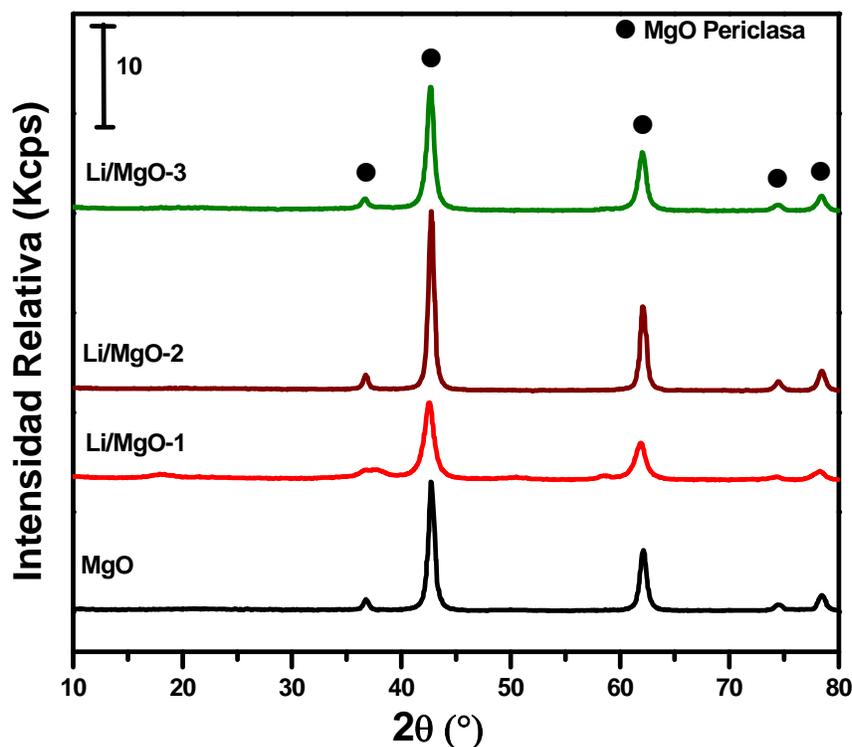
donde  $\rho_{Li_2O}$  es la densidad del  $Li_2O$  (2,013 g/cm<sup>3</sup>). La cantidad de  $Li_2O$  necesario para formar una monocapa es igual a 11,07 % peso, lo cual correspondería a un contenido de Li del 5,14 % en peso. A su vez, se calculó la fracción de cubrimiento de la monocapa (FCM) para cada una de las muestras Li/MgO preparadas por medio de la ecuación VII.5:

$$FCM \left( m_{Li_2O}^2 / m_{MgO}^2, \% \right) = \frac{S_{Li_2O}}{S_{MgO}} \cdot 100 = \frac{a^2 \cdot W_{Li_2O} \cdot N_0}{S_g \cdot PM_{Li_2O}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. VII.5})$$

donde  $S_{Li_2O}$  es la superficie que ocupan las moléculas de  $Li_2O$ ,  $S_{MgO}$  es la superficie del MgO,  $W_{Li_2O}$  es el contenido % peso real de  $Li_2O$  en las muestras. Como puede observarse, el contenido de Li de las muestras Li/MgO-x (columna 3 de la Tabla VII.6) en todos los casos es inferior al calculado para cubrir totalmente la superficie con una monocapa de especies de Li, obteniéndose para las tres muestras valores de la fracción de cubrimiento de la monocapa de entre 1-6 % (columna 5, Tabla VII.6). Este bajo cubrimiento calculado en las muestras, indica que la especie  $Li_2O$  se encontraría altamente dispersa sobre la superficie del MgO.

#### VII.4.2. Caracterización por XRD

Mediante la técnica de XRD se identificaron y caracterizaron las fases cristalinas presentes en las muestras. En la Figura VII.27 se muestran los difractogramas obtenidos, donde puede observarse que todas las muestras presentaron únicamente la fase MgO periclase. Además, en ninguna de las muestras se detectó fase cristalina conteniendo Li, debido a la baja carga de dicho metal en los catalizadores [36].



**Figura VII.27:** Difractogramas obtenidos para los catalizadores de MgO y Li/MgO-x. ●MgO periclase (ASTM 4-0829).

A partir de los difractogramas de la Figura VII.27 se calculó, la constante de celda unitaria ( $a$ ) del MgO, considerando simetría cúbica centrada en las caras, el tamaño del cristal a partir del ancho medio de la reflexión de máxima intensidad ( $2\theta = 42.8^\circ$ ) correspondiente al plano (100) y la cristalinidad, cuyos resultados se indican en la Tabla VII.7.

Como se comentó anteriormente, el radio iónico del  $\text{Li}^+$  en  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $r_{\text{Li}^+} = 0.73 \text{ \AA}$ ) es ligeramente menor que el correspondiente al  $\text{Mg}^{2+}$  en MgO ( $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.86 \text{ \AA}$ ), siendo posible la sustitución de  $\text{Li}^+$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en la estructura periclase, causando contracción de la red cristalina del MgO y formación de vacancias aniónicas fuertemente básicas [36]. Los valores de  $a$  presentados en la Tabla VII.7 son relativamente constantes, lo que indicaría que no existe

**Tabla VII.7:** Caracterización estructural de las muestras de MgO y Li/MgO-x realizado por XDR.

Muestra	Parámetro de red, <i>a</i> (Å)	Tamaño del cristal (Å)	Cristalinidad (%)
MgO	4.221	76.5	86.6
Li/MgO-1	4.243	88.2	87.1
Li/MgO-2	4.221	150.7	93.2
Li/MgO-3	4.214	120.8	92.3

contracción detectable de la red cristalina del MgO al ser dopado con Li. Esto señalaría que el Li promotor se localizaría mayoritariamente en la superficie de los catalizadores Li/MgO-x, en vez de dentro de la matriz del MgO, formando probablemente pequeños dominios amorfos de Li<sub>2</sub>O. En términos generales, se observa que al aumentar el contenido de Li, la red no se contrae, mientras que aumenta el tamaño de cristal y la cristalinidad. Estos efectos, podrían deberse a un fenómeno sinterizante de bajas concentraciones de Li sobre la estructura del MgO.

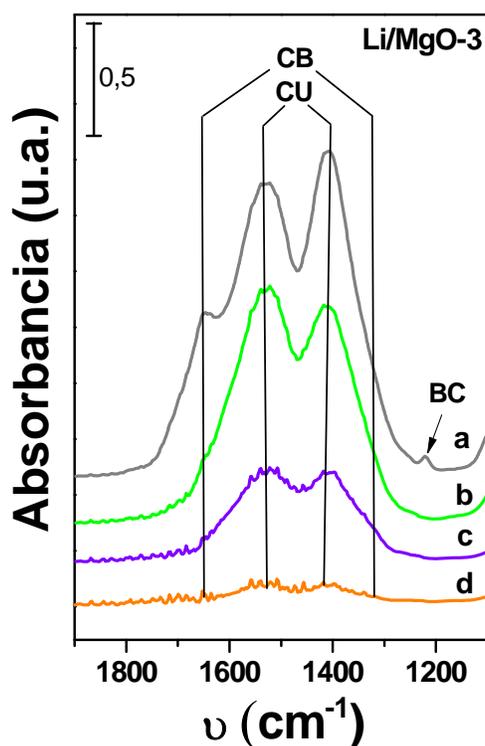
#### VII.4.3. Determinación de las propiedades básicas

Como se dijo anteriormente, el hecho de que la carga de Li esté muy por debajo del cubrimiento de monocapa, sugiere una alta dispersión de las especies Li<sub>2</sub>O en la superficie de los óxidos Li/MgO-x, con el consiguiente efecto sobre las propiedades básicas resultantes. Las técnicas empleadas para evaluar las propiedades básicas de los catalizadores MgO y Li/MgO-x fueron: IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido y desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub>.

##### VII.4.3.1. Caracterización por IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido

Se realizaron experiencias de IR de CO<sub>2</sub> preadsorbido sobre las muestras de MgO y Li/MgO-x, para evaluar la naturaleza y distribución de fuerzas de los sitios básicos superficiales. En la Figura VII.28 se muestran a modo de ejemplo, los espectros IR obtenidos sobre la muestra

de Li/MgO-3, después de la adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y subsecuente evacuación a 298, 373, 473 y 573 K.



**Figura VII.28:** Espectros IR de CO<sub>2</sub> sobre Li/MgO-3. CO<sub>2</sub> adsorbido a temperatura ambiente y desorbido a temperaturas de evacuación crecientes: 298 (a), 373 (b), 473 (c) y 573 K (d). [CB=carbonato bidentado, CU=carbonato unidentado, BC=bicarbonato].

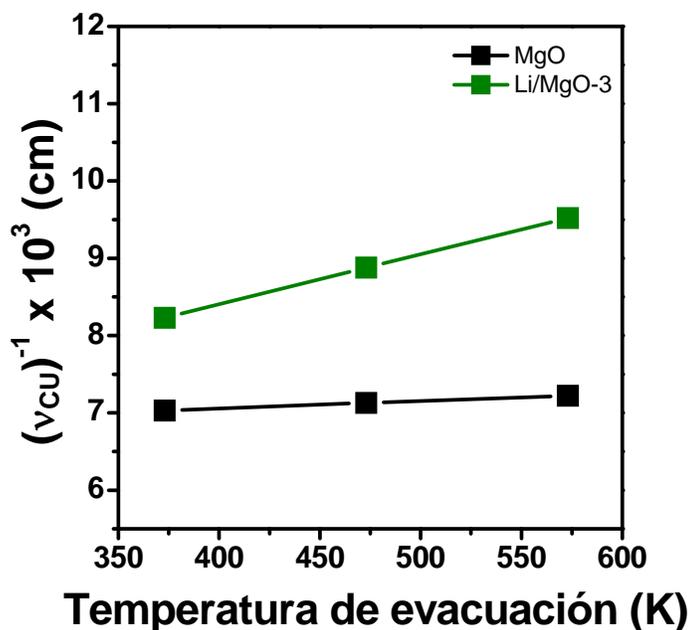
Se identificaron las mismas tres especies superficiales de CO<sub>2</sub> adsorbidos que en las muestras de MgO calcinadas a diferentes temperaturas, es decir, bicarbonato, carbonato bidentado y carbonato unidentado. En el caso de las muestras Li-MgO-x, la especie carbonato bidentado involucrará pares de sitios M<sup>n+</sup>-O<sup>2-</sup> siendo M<sup>n+</sup> el catión metálico Mg<sup>2+</sup> o Li<sup>+</sup> [36]. Las bandas de absorción características de estas especies fueron presentadas previamente.

Al igual que en los otros materiales investigados en esta tesis, los grupos OH<sup>-</sup> son los sitios

básicos más débiles, debido a que las bandas asignadas a las especies bicarbonato desaparecieron después de evacuar las muestras a 373 K, mientras que las especies carbonatos unidentado y bidentado permanecieron adsorbidos aún después de evacuar las muestras a 573 K, indicando que los iones  $O^{2-}$  de bajo índice de coordinación y los oxígenos en los pares de sitios  $M^{n+}-O^{2-}$ , respectivamente son sitios más fuertes. A su vez, comparando los espectros luego de evacuar el  $CO_2$  a temperaturas crecientes, se aprecia que la especie carbonato bidentado disminuyó en mayor proporción que el carbonato unidentado, revelando que en los óxidos promovidos con Li el  $O^{2-}$  de los pares  $M^{n+}-O^{2-}$  es un centro básico de menor fuerza comparado con los iones  $O^{2-}$  de bajo índice de coordinación.

Al comparar los espectros del MgO (Figura VII.11, MgO-773) con los obtenidos para la muestra Li/MgO-3 (Figura VII.28), se aprecia que las especies carbonato bidentado prevalecen en la superficie del MgO luego de la evacuación a 573K, mientras que en la muestra Li/MgO-3, predominan las especies carbonato unidentado, sugiriendo la presencia de una mayor cantidad de iones  $O^{2-}$  básicos fuertes en la superficie.

Para comparar la fuerza de los sitios básicos  $O^{2-}$  de las muestras MgO y Li/MgO-3, se determinó, a partir de los correspondientes espectros IR, el parámetro  $\Delta\nu_{CU}$  según la Ecuación VII.1 del inciso VII.2.1.3 del presente capítulo. Como se dijo previamente, la inversa de  $\Delta\nu_{CU}$ ,  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  es una medida de la fuerza básica del sitio  $O^{2-}$  coordinativamente insaturado. En la Figura VII.29 se representa los valores de  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  en función de la temperatura de evacuación empleada, donde se aprecia que  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$  crece en ambos casos, a medida que aumenta la temperatura de evacuación de  $CO_2$ . Sin embargo, la muestra promovida con Li exhibe valores de  $(\Delta\nu_{CU})^{-1}$ , 20-30 % superiores a los del MgO. Esto indicaría que la promoción con Li produce un aumento de la fuerza de los sitios básicos fuertes  $O^{2-}$  de bajo índice de coordinación.

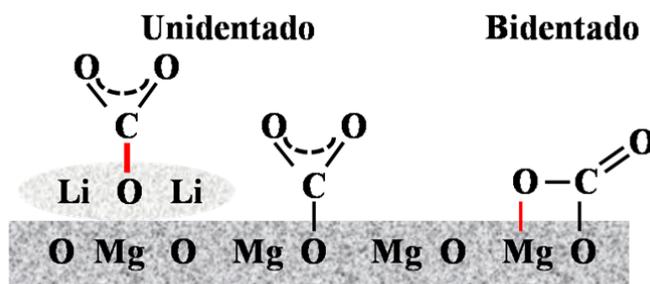


**Figura VII.29:** Fuerza de los sitios superficiales  $O^{2-}$  coordinativamente insaturados  $(\Delta\nu_{Cu})^{-1}$  en función de la temperatura de evacuación de  $CO_2$  sobre MgO y Li/MgO-3.

El origen de la mayor fuerza básica superficial de las muestras de Li/MgO-x puede ser explicada en base a las propiedades electrodonantes de los aniones oxígenos combinados. Cuando cationes metálicos y aniones oxígeno se combinan formando un óxido, la carga negativa migra desde el catión metálico hacia los aniones oxígeno por el principio de eculización de la electronegatividad [41]. De este modo, la carga parcial negativa del oxígeno ( $-q_o$ ) puede tomarse como medida de la basicidad de un óxido: cuanto mayor es la carga negativa parcial del anión oxígeno combinado, mayor es la basicidad del óxido. La  $-q_o$  del  $Li_2O$ , es 0,8, mientras que la del MgO es 0,5; por lo tanto, la promoción superficial con  $Li_2O$ , un óxido más básico, incrementaría la basicidad del MgO [36].

En el caso de las experiencias de IR de  $CO_2$ , los cationes  $Mg^{2+}$  y  $Li^+$  superficiales participarían como pares  $M^{n+}-O^{2-}$  en la formación de especies carbonato bidentado. Sin

embargo, los pequeños dominios de  $\text{Li}_2\text{O}$ , un óxido de mayor  $-q_0$  comparado con el del  $\text{MgO}$ , en presencia de  $\text{CO}_2$  reforzarían la fuerza del enlace  $\text{C}_{\text{CO}_2} - \text{O}_{\text{Li/MgO}}$  de las especies carbonato unidentado y debilitarían el enlace  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{M}_{\text{Li/MgO}}$  de las especies carbonato bidentado (Figura VII.30), favoreciendo el modo de adsorción de  $\text{CO}_2$  que origina la especie unidentada, sin participación de los cationes metálicos [42]. Esto explica la mayor contribución de la especie carbonato unidentado en el óxido  $\text{Li/MgO-3}$  comparado con  $\text{MgO}$  y permite concluir que la promoción con  $\text{Li}$  incrementa la basicidad del  $\text{MgO}$ , con formación de especies  $\text{O}^{2-}$  fuertemente básicas.



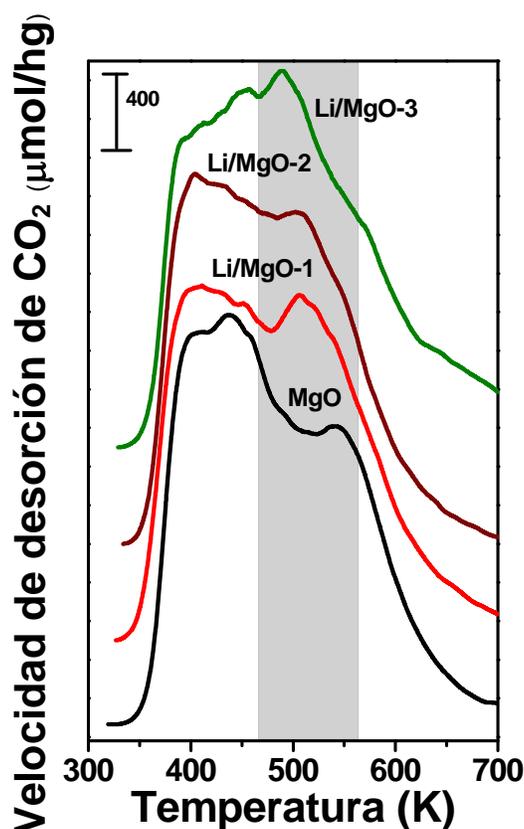
**Figura VII.30:** Especies carbonato unidentado y bidentado en  $\text{MgO}$  impregnado con bajas cargas de  $\text{Li}$ .

#### VII.4.3.2. Caracterización por desorción de $\text{CO}_2$ a temperatura programada

En la Figura VII.31 se presentan los perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada obtenidos para las muestras de  $\text{MgO}$  y  $\text{Li-MgO-x}$ .

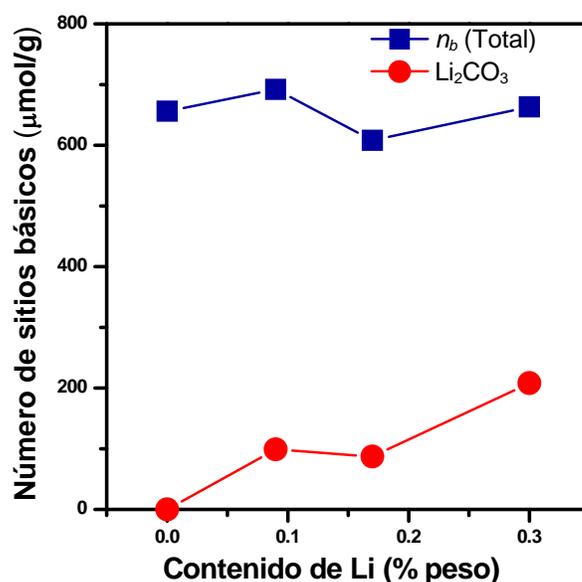
Los complejos perfiles de TPD obtenidos para las muestras de  $\text{MgO}$  promovidas con  $\text{Li}$ , sugieren que las superficies de estos óxidos no son uniformes y que contienen diversas especies formadas por adsorción de  $\text{CO}_2$ . La alta complejidad de estos perfiles no permitió su deconvolución. Sin embargo, teniendo en cuenta los estudios de IR, se asumió que dichos

perfiles están compuestos por al menos las tres especies superficiales de adsorción de  $\text{CO}_2$  discutidos previamente, de modo que a bajas temperaturas de desorción se liberarían las especies bicarbonato formadas sobre sitios básicos débiles ( $\text{OH}^-$ ), a temperaturas de desorción intermedias, las especies carbonato bidentado formadas sobre sitios de fuerza básica media ( $\text{O}^{2-}$  en pares  $\text{M}^{\text{n}+}\text{-O}^{2-}$ ), y a altas temperatura de desorción, las especies carbonato unidentado formadas sobre sitios básicos fuertes ( $\text{O}^{2-}$ ). Otra particularidad de estos perfiles es que a temperaturas cercanas a los 650 K, presentan un cuarto pico de desorción que correspondería a la descomposición de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  volumétrico (tridimensional), altamente estable térmicamente, cuya intensidad aumenta a mayor contenido de Li. Esta especie se forma posiblemente y debido a la alta reactividad del  $\text{Li}_2\text{O}$ , al exponer los catalizadores  $\text{Li/MgO-x}$  al flujo de  $\text{CO}_2$  previo al TPD y se descompone térmicamente a temperaturas elevadas.



**Figura VII.31:** Perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  de los catalizadores  $\text{MgO}$  y  $\text{Li/MgO-x}$ .

El número de sitios básicos totales ( $n_b$ ), obtenido por integración de los perfiles de TPD de  $\text{CO}_2$ , se correlacionó con el contenido real de Li presente en las muestras. Como se aprecia en la Figura VII.32, esta técnica de cuantificación no detecta variación de  $n_b$  por promoción del MgO con cargas de Li  $\leq 0,3$  % en peso. Sin embargo, del análisis previo realizado de los espectros de IR de  $\text{CO}_2$  y de los perfiles de TPD de  $\text{CO}_2$ , se evidencia un efecto promotor del Li sobre la fuerza promedio de los óxidos resultantes. A pesar de no ser factible la deconvolución de los perfiles de TPD, en términos generales, se observa que a mayor contenido de Li aumenta la contribución del pico de desorción de  $\text{CO}_2$  de alta temperatura (500-550 K), respecto de los de baja y media, en concordancia con los estudios previos de IR que mostraban la formación preferencial de carbonato unidentado. Además, sí pudo cuantificarse la contribución del pico atribuido al  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , midiendo el área bajo la curva del pico de desorción a 650 K, Figura VII.32. Como puede apreciarse, la formación de esta especie se ve favorecida a mayores cargas



**Figura VII.32:** Efecto del contenido de Li sobre el número de sitios básicos totales ( $n_b$ ) y sobre la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

de Li. La formación creciente de especies volumétricas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es una indicación adicional del aumento de la fuerza básica promedio por efecto de la promoción con Li.

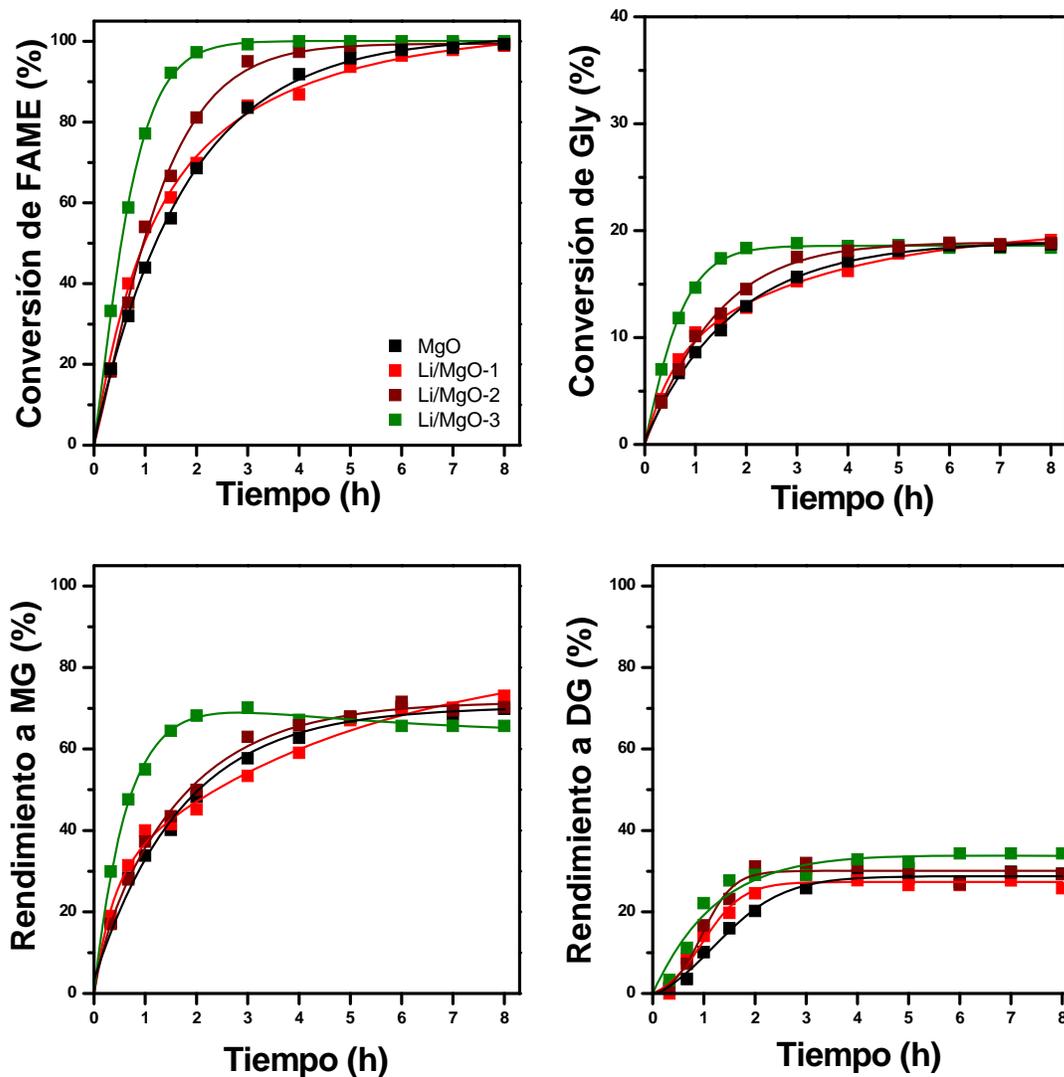
#### VII.4.4. Evaluación de la actividad catalítica

La evaluación catalítica de los catalizadores MgO y Li/MgO-x, en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo se realizó a 493 K, con una relación molar Gly/FAME = 4,5 y una relación  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME} = 30$  g/mol.

Como se observa en la Figura VII.33, las máximas conversiones de FAME y Gly obtenidas fueron del 99 % y 18 %, respectivamente. La muestra con mayor contenido de Li, alcanzó la máxima conversión de los reactivos a las 3 horas de reacción, logrando un rendimiento máximo a MG del orden del 70 % a dicho tiempo. Luego dicho rendimiento a MG disminuyó a expensas de la formación de DG. Contrariamente, los óxidos con menor contenido de Li no presentaron durante las 8 h del ensayo catalítico, un máximo en la curva de rendimiento a MG, alcanzando al final del experimento valores de entre 69-73 %.

Se correlacionó la velocidad de formación inicial de MG ( $r_{MG}^0$ ), con el contenido real de Li presente en las muestras. Como puede observarse en la Figura VII.34, existe un gradual aumento de la actividad catalítica a mayores contenidos de Li, que llega a duplicar el valor del MgO para el catalizador de mayor carga, Li/MgO-3 (0,30 % peso de Li). Este incremento de la actividad se atribuye al mayor contenido de sitios básicos fuertes en las muestras promovidas con Li.

Se investigó además si la promoción con Li afecta la selectividad de la reacción. A bajas cargas de Li (< 0,3 % en peso) el efecto sobre la selectividad es despreciable, obteniéndose valores similares a los del MgO. Sin embargo, comparando el MgO con el catalizador de mayor carga de Li, Li/MgO-3 y al graficar la selectividad a glicéridos en función de la conversión de FAME, Figura VII.35, se observa a conversiones debajo del 70 %, una ligera mayor selectividad a MG para el catalizador promovido.



**Figura VII.33:** Conversión de FAME y Gly, y rendimientos a glicéridos obtenidos en los ensayos catalíticos con los catalizadores MgO y Li/MgO-x. [493 K; Gly/FAME=4,5;  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME}=30$  g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 RPM.]

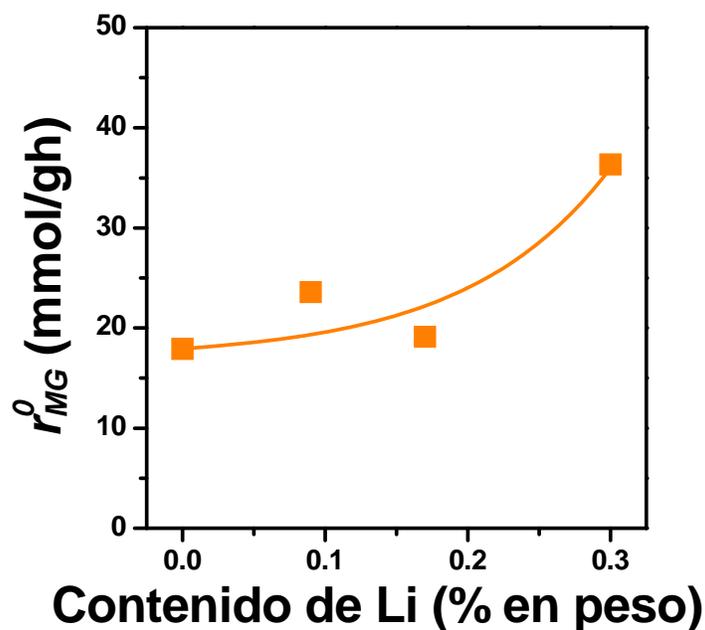


Figura VII.34: Efecto del contenido de Li sobre la velocidad inicial de MG.

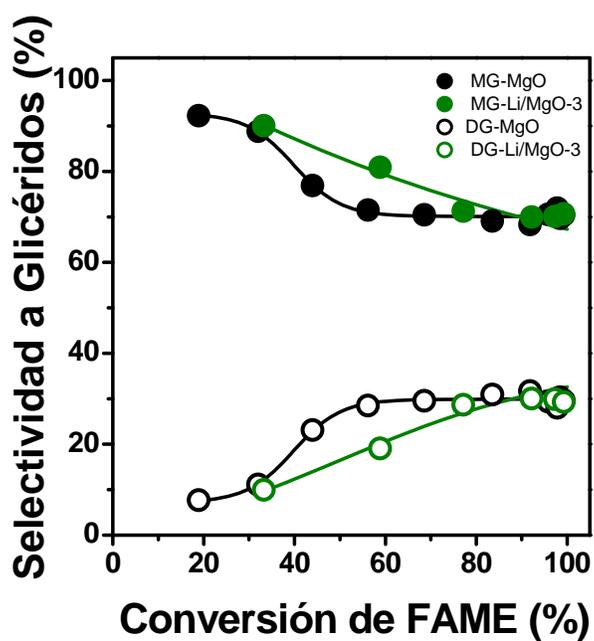


Figura VII.35: Evaluación de la selectividad a glicéridos para las muestras MgO y Li/MgO-3.

En conclusión, bajo las condiciones de reacción ensayadas, la promoción con bajas cargas de Li ( $< 0,3$  % en peso) aumenta ligeramente la velocidad de reacción inicial, sin modificar la selectividad a MG. A cargas de Li del orden del 0,3 % en peso, el efecto sobre la actividad es más notorio, duplicando la actividad del MgO aunque el efecto sobre la selectividad no es relevante. El aumento en la actividad sería atribuido al mayor número de especies fuertemente básicas creadas por la promoción superficial del Li.

### VII.5. Estudios de desactivación y reutilización del catalizador

La implementación industrial de los procesos por catálisis heterogénea requiere que los catalizadores sólidos, además de alcanzar una elevada actividad y selectividad hacia los productos requeridos, sean estables. La implementación en procesos discontinuos, requiere también, que los catalizadores puedan ser utilizados durante varios ciclos de operación, sin que sufran desactivación, ni durante la reacción ni en la manipulación durante los procesos de descarga.

Usualmente, los fenómenos de desactivación del catalizador son difíciles de detectar y cuantificar cuando se trabaja en reactores discontinuos. El principal problema radica en efectuar mediciones que representen el estado real del catalizador al final de la experiencia, debido a que los reactivos no consumidos y los productos de la reacción, generalmente se adsorben sobre la superficie del catalizador durante el proceso de enfriamiento y descarga del reactor desde la temperatura de reacción hasta temperatura ambiente.

La reacción de glicerólisis de oleato de metilo implica la formación de compuestos de elevado peso molecular, los cuales junto con los reactivos, pueden adsorberse fuertemente sobre la superficie del catalizador. Estos compuestos podrían desactivar el catalizador por formación de depósitos que bloqueen los poros del catalizador y/o los sitios activos involucrados en la reacción, dificultando la adsorción de los reactivos y disminuyendo la actividad global del catalizador.

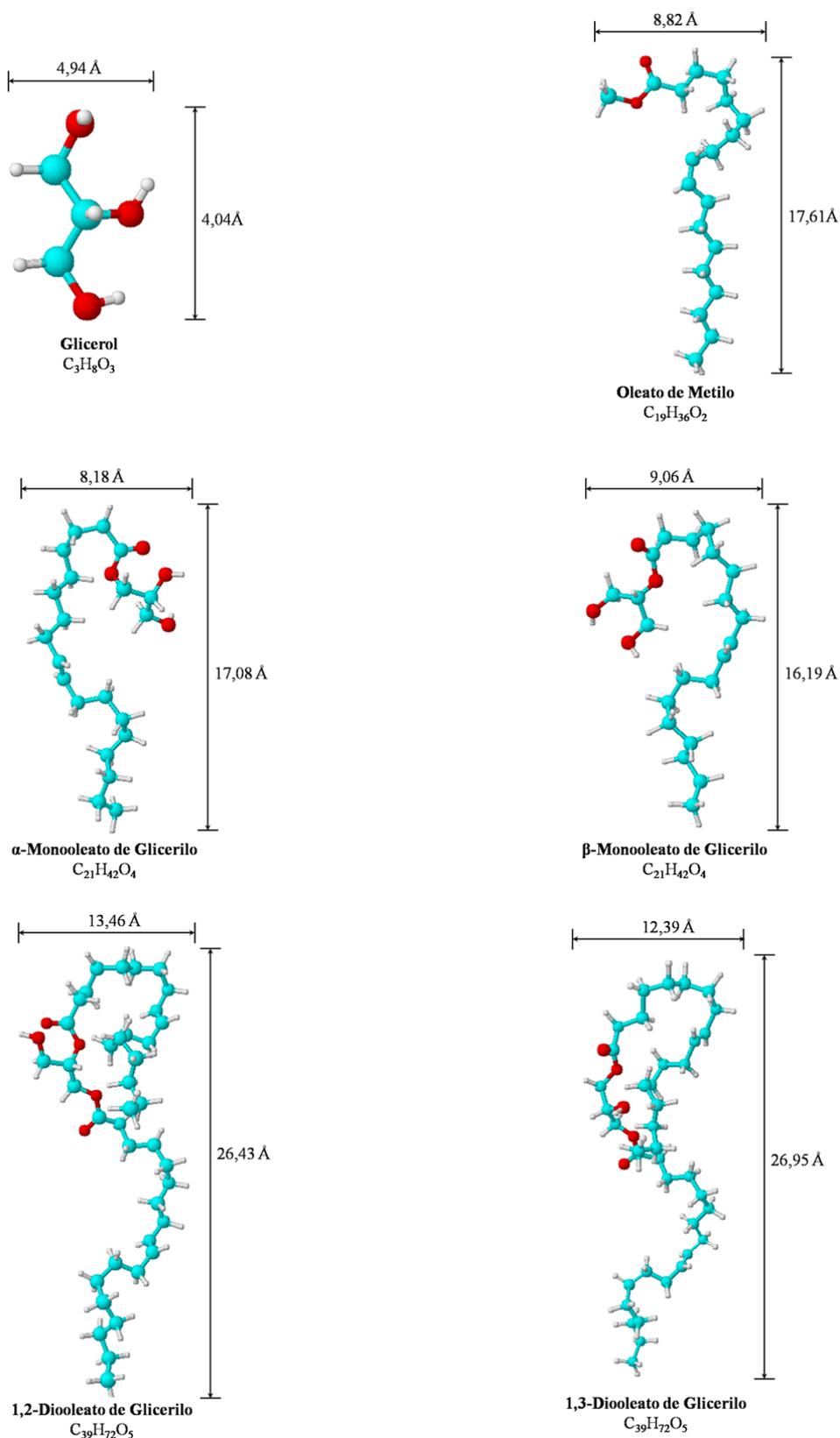
Considerando que el MgO resultó ser un muy buen catalizador para promover la glicerólisis de oleato de metilo, se estudió la desactivación “in situ” de este material y su reutilización. Además, se realizaron cálculos teóricos tendientes a evaluar el posible bloqueo de los poros del catalizador por las moléculas de reactivos y productos de la reacción.

### VII.5.1. Estimación del tamaño de las moléculas de reactivos y productos

Se propuso realizar un estudio teórico, basado en el tamaño de los poros del MgO y en las dimensiones de las moléculas de reactivos y productos de la reacción en estudio, para analizar si es posible la desactivación del catalizador por bloqueo de poros.

Como se evaluó en el análisis de las propiedades texturales de los catalizadores de MgO estabilizados a diferentes temperaturas (inciso VII.2.1.1. del presente capítulo), el diámetro de los poros de MgO que mayoritariamente contribuyen a la estructura porosa de este material es de alrededor de 50 Å.

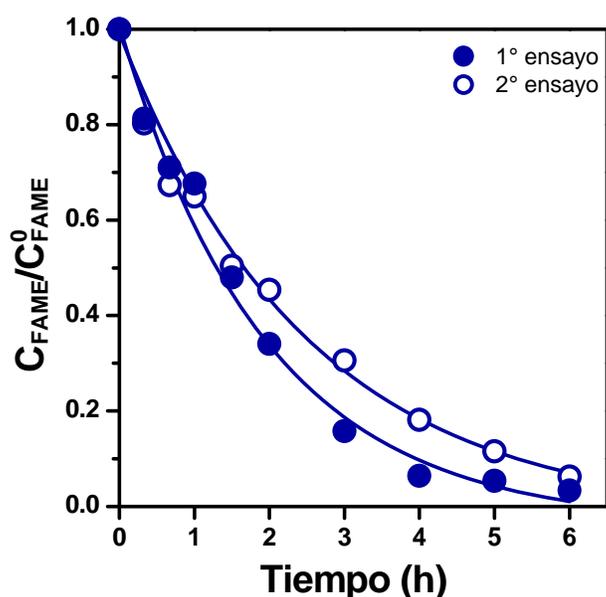
Se calculó entonces el tamaño de las moléculas involucradas empleando el software ACD/ChemSketch [43], efectuándose el modelado molecular de las estructuras de los compuestos y su optimización conformacional. Luego, a dichas estructuras optimizadas, se las modeló como un cilindro y se determinó para cada molécula, la altura (h) y el diámetro máximo (d). Las estructuras conformacionales optimizadas de las moléculas y sus dimensiones se presentan en la Figura VII.36. Como puede apreciarse en la Figura VII.36, las dimensiones de las moléculas estudiadas se encuentran entre los 4-27 Å. De estos cálculos surge que la desactivación del catalizador por oclusión de poros es posible, causada por la presencia simultánea de todas las especies dentro de los poros y la adsorción o desorción de las mismas desde sitios vecinos.



**Figura VII.36:** Estructuras conformacionales optimizadas y dimensiones de las moléculas de los reactivos y de los productos implicados en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo.

## VII.5.2. Estudios de desactivación “in situ”

A efectos de investigar la posible existencia de procesos de desactivación y a fin de eliminar el problema asociado a la adsorción fuerte de reactivos no consumidos y productos al disminuir la temperatura del reactor durante el proceso de descarga del mismo, el cual no permite conocer el estado real del catalizador al final del ensayo catalítico, se realizaron ensayos de desactivación “in situ”. Estos consisten en llevar a cabo dos ensayos consecutivos a 493 K, con una relación  $W_{cat.}/n_{FAME}^0$  de 30 g/mol y en exceso de glicerol, usando para ello una relación molar Gly/FAME = 4,5. Los ensayos se realizaron del siguiente modo: al finalizar un ensayo típico de 6 horas y lográndose aproximadamente el 100 % de conversión de FAME, se agregó una cantidad adicional de FAME de tal manera que los moles totales de FAME en el reactor fueran equivalentes a los moles totales de FAME al comienzo del primer ensayo ( $n_{FAME}^0$ ) y se continuó el segundo ensayo por otras 6 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VII.37.



**Figura VII.37:** Ensayos catalíticos de desactivación in situ de MgO [493 K;

Gly/FAME =4,5;  $W_{cat}/n_{FAME}^0=30$  g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 RPM.]

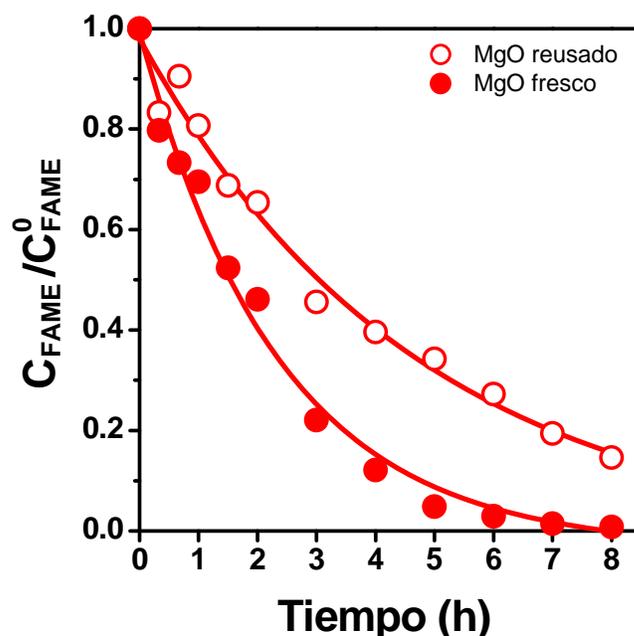
Como puede observarse, la velocidad de decrecimiento de la concentración de oleato de metilo ( $C_{FAME}$ ) con el tiempo de reacción expresado como  $C_{FAME}/C_{FAME}^0$  (fracción no convertida de FAME), fue ligeramente inferior en el segundo ensayo, de modo que luego de 6 horas de reacción, la conversión de oleato de metilo ( $X_{FAME}$ ) fue del 98 % en el primer ensayo y del 93% en el segundo ensayo. Por lo tanto, entre un ensayo y otro, el catalizador perdió sólo un 5 % de actividad en las condiciones ensayadas.

### VII.5.3. Estudios de reutilización del catalizador

En la implementación industrial de un catalizador sólido se requiere que el mismo pueda ser reutilizable, tanto por razones económicas como a efectos de minimizar el impacto ambiental que supone desechar estos materiales.

Con el objeto de evaluar la reutilización del MgO, luego de ser utilizado en un ensayo catalítico típico de 8 hs bajo las condiciones establecidas en el inciso VIII.5.2, y logrado aproximadamente el 100 % de conversión de FAME, el catalizador fue recuperado, sometido a un proceso de lavado y estabilización. Para ello se procedió del siguiente modo: al final de la reacción, la mezcla reaccionante y el sólido catalítico en suspensión se trataron con 30 ml de alcohol isopropílico. Luego, la suspensión se centrifugó por 15 minutos a 2000 RPM, para separar el catalizador.

El catalizador de MgO recuperado se lavó después dos veces con 10 ml de metanol, se secó en estufa a 353 K y se trató térmicamente hasta la temperatura de reacción (493 K) en corriente de  $N_2$  ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) durante 10 h. La elección de estas condiciones de tratamiento se funda en que tanto la baja temperatura como la atmósfera elegida son relativamente fáciles de reproducir en condiciones industriales. Finalmente, el catalizador “reactivado” se reusó en un segundo ensayo catalítico bajo las condiciones de reacción previamente establecidas. Los resultados catalíticos obtenidos se presentan en la Figura VII.38 y en la Tabla VII.8.



**Figura VII.38:** Ensayos catalíticos: reutilización de MgO [493 K; Gly/FAME =4,5;  $W_{cat}/n^{\circ}_{FAME}$ =30 g/mol; 177-250  $\mu$ m; 700 RPM.]

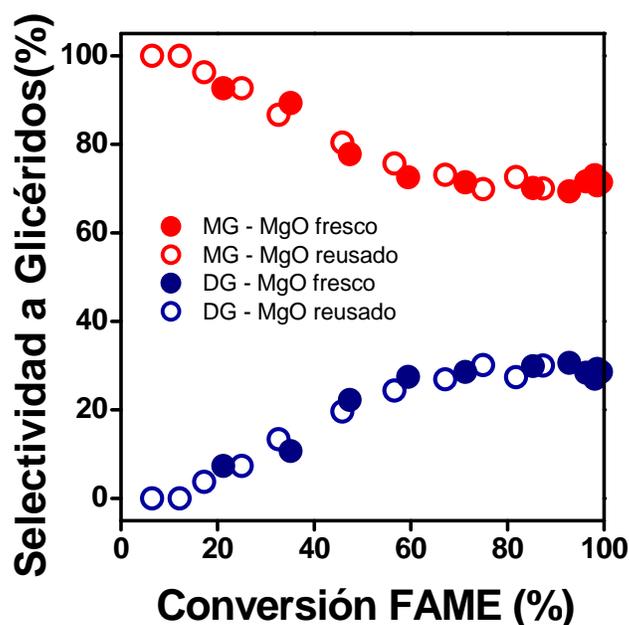
**Tabla VII.8:** Resultados catalíticos: reutilización de MgO.

Catalizador	Conversión % <sup>a</sup>		Rendimiento (%) <sup>a</sup>		$r_{MG}^0$ (mmol/g.h)
	FAME	Gly	MG	DG	
MgO fresco	99	18	71	28	20,38
MgO reusado	87	16	61	26	6,83

<sup>a</sup>A las 8 h.

La velocidad de decrecimiento de  $C_{FAME}/C_{FAME}^0$  con el tiempo durante el ensayo con catalizador reactivado fue más lenta en comparación con el catalizador fresco, indicando que existe una menor actividad catalítica del MgO reactivado durante su reuso. Si bien la velocidad inicial de formación de MG ( $r_{MG}^0$ ) cayó en un 67 %, la conversión final de FAME cayó a 87 %, representando solo un 12 % de pérdida de actividad.

Al representar la selectividad a glicéridos en función de la conversión de FAME (Figura VII.39), no se observan variaciones entre el catalizador fresco y el reusado. Como se discutió en puntos anteriores, la reacción ocurre sobre sitios básicos fuertes ( $O^{2-}$  coordinativamente insaturados). Estos resultados estarían indicando, que si bien el catalizador reusado tiene menor actividad, es decir, el número de los sitios básicos fuertes es menor en relación al MgO fresco, esta disminución ha afectado tanto a la reacción principal como a la consecutiva, sin modificar la selectividad de la reacción. En otras palabras, los resultados indican que ambos productos (MG y DG) se forman sobre el mismo tipo de sitios básicos fuertes.

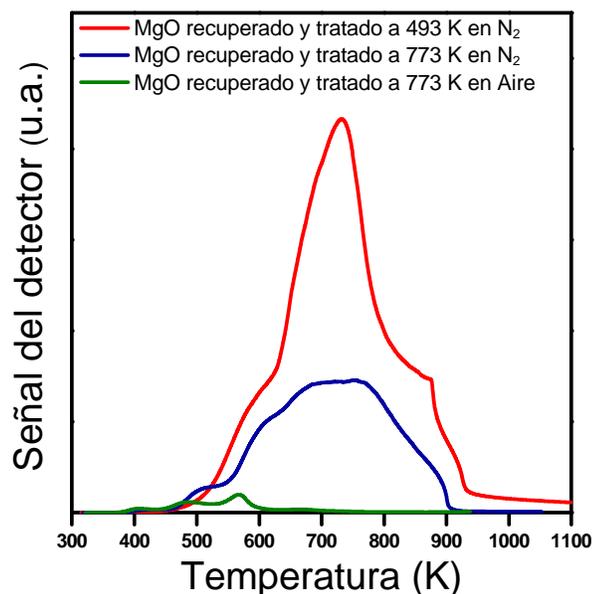


**Figura VII.39:** Selectividad a glicéridos en función de la conversión de FAME para MgO fresco y reusado.

Contrariamente a los ensayos consecutivos (Figura VII.37) en los que la desactivación era despreciable, evidentemente en los ensayos con el catalizador reactivado (Figura VII.38), durante la descarga del reactor después del primer ensayo catalítico, se produjo la adsorción

fuerte de reactivos y productos, los cuales no pudieron ser eliminados en su totalidad por lavado del sólido y calentamiento en flujo de  $N_2$  a 493 K. De este modo, el procedimiento de reactivación empleado para la reutilización de MgO no logró recuperar totalmente la actividad del catalizador fresco, requiriéndose posiblemente temperaturas más altas para recuperar el 100 % de la actividad inicial del catalizador.

Para evaluar otras condiciones de reactivación, dos muestras de catalizador recuperado y lavado previamente con metanol, se calentaron respectivamente en flujo de  $N_2$  hasta 773 K y en flujo de aire hasta 773 K, durante 10 hs. Posteriormente, los dos óxidos de MgO reactivados de esta manera y el obtenido previamente por reactivación en flujo de  $N_2$  a 493 K, se analizaron por oxidación a temperatura programada (TPO), a efectos de estudiar la calidad del depósito carbonoso remanente después de los citados tratamientos. Los ensayos de TPO se realizaron en el equipo de desorción a temperatura programada de  $CO_2$  descrito en el capítulo III, desde temperatura ambiente hasta 1073 K a 10 K/min, en flujo de una mezcla 2 % Volumen de  $O_2$  en  $N_2$  a un caudal de  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ , utilizando 50 mg de muestra. Los resultados se presentan en la Figura VII.40. Como puede apreciarse, la línea roja corresponde a la oxidación del material antes de ser reusado en el ensayo catalítico de las Figuras VII.38 y VII.39 que mostraba disminución de la actividad pero no de la selectividad. También se observa en la Figura VII.40, que el calentamiento en  $N_2$  hasta 773 K (línea azul) no elimina totalmente el depósito carbonoso, mientras que el calentamiento en flujo de aire a 773 K (línea verde) resultó ser el procedimiento de reactivación que mayor eliminación de especies adsorbidas produjo. Sin embargo, es necesario evaluar en etapas posteriores la actividad catalítica de MgO reactivado bajo estas condiciones y verificar si dicho procedimiento logra recuperar totalmente la actividad en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo.



**Figura VII.40:** TPO de MgO recuperado después del ensayo catalítico y reactivado mediante tratamiento en diferentes atmósferas y temperaturas.

## VII.6. Conclusiones

Se identificaron tres sitios básicos presentes en los catalizadores de MgO: grupos OH débilmente básicos, O<sup>2-</sup> en pares Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> de mediana fuerza básica y aniones O<sup>2-</sup> fuertemente básicos. Se demostró que la proporción en que se encuentran estas especies puede ser controlada mediante la temperatura de estabilización del material.

Además, se comprobó que la reacción de glicerólisis de oleato de metilo requiere de sitios básicos fuertes que son los sitios activos de la reacción.

Cuando se ensayó catalíticamente un óxido mixto Mg<sub>9</sub>AlO<sub>x</sub>, éste resultó ser menos activo que el MgO en la reacción en estudio, debido a su menor número de sitios básicos y a la menor proporción de sitios básicos fuertes. Sin embargo, la selectividad a monoglicéridos fue

levemente superior como resultado de la mayor hidrofiliidad de la superficie en la que conviven en íntimo contacto el MgO mayoritario y una pequeña cantidad de cationes  $Al^{3+}$ , evitando la readsorción de MG inicialmente formado y su conversión consecutiva a DG.

La incorporación de 0,3 % de Li al MgO incrementa el número de sitios básicos fuertes, duplicando la actividad del MgO en la glicerólisis de oleato de metilo y aumentando ligeramente la selectividad. Cargas inferiores al 0,3 % de Li muestran un efecto promotor menos significativo.

Los ensayos de desactivación de MgO “in situ” mostraron que este óxido puede convertir dos cargas de reactivo consecutivas sin descargar el catalizador, con solo un 5 % de pérdida de actividad entre la primera y la segunda carga.

En cambio si se detiene la reacción y se descarga el catalizador para reactivarlo a 493 K en  $N_2$  antes de reusarlo, la pérdida de actividad durante el segundo ensayo es del 12%. Por lo tanto, este tratamiento de reactivación en  $N_2$  no recupera totalmente la actividad del MgO siendo probablemente necesario el empleo de atmósfera oxidante y mayores temperaturas.

## VII.7. Referencias

- 
- [1] A. Zecchia, M. Lofthouse, F. Stone, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 71 (1975) 1476.
  - [2] S. Coluccia, A. Tench, Proc. 7<sup>th</sup> Intern.Cong. Catal., Tokyo (1980) 1154
  - [3] S. Coluccia, A. Deane, A. Tench, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 74 (1978) 2913.
  - [4] A. Moodie, C. Warble, J. Cryst. Growth 10 (1971) 26.
  - [5] S. Coluccia, A. Tench, R. Segall, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 75 (1979) 1769.
  - [6] R. Gordon, W. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 654.
  - [7] E. Knözinger, K. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, Surf. Sci. 290 (1993) 388.
  - [8] J. Di Cosimo, V. Díez, C. Apesteguía, Appl. Catal. 137 (1996) 149.
  - [9] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, Catal. Today 63 (2000) 53.

- [10] M. Mel'gunov, V. Fenolonov, E. Mel'gunova, A. Bedilo, K. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2427.
- [11] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New solid acids and bases*, Kodansha, Elsevier, Tokyo (1989) 29.
- [12] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, XVI Congreso Argentino de Catálisis (2005).
- [13] T. Kanno, M. Kobayashi, *Acid Base Catalysis II*, H. Hattori, M. Misono, Y. Ono Eds., Tokyo, Elsevier (1994), 207.
- [14] R. Philipp, K. Fijimoto, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9035.
- [15] A. Davydov, M. Shepat'ko, A. Budneva, *Kinet. And Catal.* 35 (1994) 272.
- [16] Y. Fukuda, k. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1616.
- [17] A. McKenzie, C. Fishel, R. Davis, *J. Catal.* 138 (1992) 547.
- [18] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [19] V. Constantino, T. Pinnavaia, *J. Inorg. Chem.* 34 (1995) 34.
- [20] D. Tichit, M. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, B. Bartalina, E. Garrone, *J. Catal.* 151 (1995) 1995.
- [21] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, *J. Catal.* 215 (2003) 220.
- [22] J. Di Cosimo, V. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [23] J. Di Cosimo, C. Apesteguía, M. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.* 190 (2000) 261.
- [24] J. Di Cosimo, G. Torres, C. Apesteguía, *J. Catal.* 208 (2002) 114.
- [25] J. Shen, J. Kobe, Y. Chen, J. Dumesic, *Langmuir* 10 (1994) 3902.
- [26] A. Davydov, M. L. Shepot'ko, A. Budneva, *Kinetic and Catal.* 35 (1994) 272.
- [27] C. Binet, M. Daturi, J. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
- [28] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7(1982) 89.
- [29] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5253.
- [30] J. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 181.

- 
- [31] J. Lunsford, *Catal. Today* 6 (1990) 235.
- [32] Y. Amenomiya, V. Birss, M. Goledzinowsky, J. Galuska, A. Sanger, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 32 (1990) 163.
- [33] M. Xu, M. Ginés, A. Hilmen, B. Stephens, E. Iglesia, *J. Catal.* 171 (1997) 130.
- [34] J. Di Cosimo, V. Díez, C. Apesteguía, *Appl. Catal.* 137 (1996) 149.
- [35] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, *Catal. Today* 63 (2000) 53.
- [36] V. Díez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, *J. Catal.* 240 (2006) 235.
- [37] H. Hattori, *Proceedings of the Third International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Poitiers (1993)* L19.
- [38] H. Kurokawa, T. Kato, T. Kuwaba, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *J. Catal.* 126 (1990) 208.
- [39] S. Malinowski, *Catalysis by Acids and Bases*, B. Imelik, et al Eds., Elsevier, Amsterdam (1985) 57.
- [40] E. Morales J. Lunsford, *J. Cat.* 118 (1989) 255.
- [41] R. Sanderson, *Chemical bonds and bond energy*, 2<sup>o</sup> Ed Academic Press, New York, (1976) 126.
- [42] T. Kanno, M. Kobayashi, *Acid–Base Catalysts*, vol. II, H. Hattori, M. Misono, Y. Ono (Eds.), Kodansha/Elsevier, Tokyo (1994) 207.
- [43] Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs): <http://www.acdlabs.net>

## Capítulo VIII

---

# Conclusiones finales y tareas futuras



**CAPÍTULO VIII: Conclusiones finales y tareas futuras**

VIII.1. Conclusiones finales..... 2

VIII.2. Tareas futuras ..... 7

**CAPÍTULO VIII: Conclusiones finales y tareas futuras****VIII.1. Conclusiones finales**

1. En base al análisis bibliográfico se estableció, que la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) con glicerol (glicerólisis) utilizando catalizadores sólidos básicos, es la ruta tecnológicamente preferencial para obtener monoglicéridos debido a que:
  - Utiliza materias primas derivadas de la industria oleoquímica, glicerol y FAME, ampliamente disponibles, de bajo costo, fáciles de obtener y purificar por procesos sencillos.
  - Permite la obtención de monoglicéridos de composición definida, debido a que se parte de ésteres metílicos de ácidos grasos puros.
  - No produce productos indeseables, tales como los obtenidos por los procesos de esterificación de ácidos grasos por catálisis ácida (acroleína y/o acetol), y de transesterificación de triglicéridos por catálisis básicas a altas temperaturas (poligliceroles).
  - Es un proceso ambientalmente amigable ya que evita el uso de bases líquidas, y sus inconvenientes asociados (mayor número de etapas productivas, bajo rendimiento de producción, contaminación, etc.)
  - Posibilita la reutilización del catalizador.
2. Se logró sintetizar exitosamente por esta vía el monooleato de glicerilo. En todos los casos ensayados el isómero  $\alpha$  fue obtenido en mayor proporción. Los rendimientos del proceso por catálisis heterogénea empleado fueron superiores a los del proceso comercial vigente.

3. Se desarrolló un método analítico específico para cuantificar en forma simultánea glicerol, oleato de metilo, monooleato de glicerilo (isómeros  $\alpha$ - y  $\beta$ ), dioleato de glicerilo (isómeros 1,2- y 1,3-) y trioleato de glicerilo por cromatografía gaseosa. Este método permite evaluar la evolución de los productos de la reacción durante la glicerólisis del oleato de metilo. Además de ser un método rápido, eficiente y preciso, brinda información cualitativa y cuantitativa completa del sistema en estudio, lo que posibilita el monitoreo de la composición de la reacción en función del tiempo, para un amplio rango de concentraciones de reactivos y productos. A su vez, el método de análisis es aplicable tanto para el caso de la glicerólisis promovida por bases sólidas (catálisis heterogénea) como por bases líquidas (catálisis homogénea), teniendo en cuenta que estas últimas requieren el uso de metanol como solvente.
  
4. Para la reacción de glicerólisis por catálisis heterogénea, se investigaron las características de los procesos de solubilidad entre fases y de transferencia de masa entre fases e intrapartícula involucrados. El reactor discontinuo consta de cuatro fases: una fase líquida superior rica en FAME, donde ocurre la reacción; una fase líquida inferior de glicerol; una fase gas de metanol altamente volátil y que es eliminada continuamente del sistema de reacción por una corriente de gas inerte y la fase sólida correspondiente al catalizador. Debido a la complejidad del sistema reaccionante, se establecieron las condiciones experimentales para que la reacción de glicerólisis de oleato de metilo pueda llevarse a cabo en ausencia de limitaciones difusionales (control cinético). Para ello se investigó el efecto de la velocidad de agitación y el tamaño de partícula sobre la cinética global de la reacción, y se concluyó que trabajando a velocidades de agitación elevadas (500-700 RPM) y tamaños de partículas de catalizador de hasta 250  $\mu\text{m}$ , la reacción se lleva a cabo bajo control cinético.

5. Se optimizaron las variables operativas de la reacción por catálisis heterogénea de modo mejorar el rendimiento a monoglicéridos en comparación con la reacción homogénea. Para ello se estudió el efecto de la carga del catalizador, la relación Gly/FAME y la temperatura de reacción empleando MgO como catalizador. Los resultados mostraron que:
- En condiciones de catálisis heterogénea, se logran mayores rendimientos a monoglicéridos con cargas de catalizador inferiores a las empleadas en condiciones homogéneas.
  - Deben emplearse relaciones molares Gly/FAME mayores que 1 para obtener selectivamente monoglicéridos, mientras que si se opera con relación estequiométrica de reactivos (Gly/FAME =1), los caminos de reacción se orientan hacia la formación de diglicéridos. A su vez, los rendimientos a monoglicéridos no varían significativamente operando en condiciones de exceso de glicerol (relaciones Gly/FAME de entre 2-6), sugiriendo que la reacción es de orden cero con respecto al glicerol en la cinética global de la reacción.
  - Un aumento de la temperatura de reacción favorece la formación de monoglicéridos debido a un efecto combinado sobre la conversión de FAME y la selectividad a monoglicéridos, dando como resultado altos rendimientos al producto deseado, sin degradación de los reactivos y/o reacciones laterales. A temperaturas entre 493-523 K se pueden obtener rendimientos a monoglicéridos del 73-77 %, valores muy superiores a los de los procesos realizados por catálisis homogénea (40-60 %).
6. Se investigó el efecto de las propiedades ácido-básicas del sólido sobre la actividad en la síntesis de monoglicéridos, empleando para ello óxidos simples  $M_nO_x$  con diferente electronegatividad. Estos estudios mostraron que existe una correlación entre velocidad

inicial de formación de monoglicéridos y el número de sitios básicos superficiales del catalizador, lo que sugiere que la reacción es promovida por sitios básicos y por lo tanto, catalizadores con reconocidas propiedades básicas tales como MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en menor medida CeO<sub>2</sub>, resultaron ser los más eficientes. Bajo las condiciones ensayadas, el MgO fue el catalizador más activo.

7. Se postuló un mecanismo de síntesis de monoglicéridos basado en la bibliografía, que requiere de pares de sitios ácido-básicos en el óxido M<sub>n</sub>O<sub>x</sub> para activar los reactivos. En este mecanismo el glicerol se adsorbería disociativamente sobre un par ácido-base (M-O) del sólido, de manera que el sitio básico (O<sup>2-</sup>) abstraería un protón de uno de los grupos alcohólicos del glicerol, formando el alcóxido correspondiente. El oleato de metilo por otro lado, se activaría sobre un sitio ácido M<sup>n+</sup>, con polarización del enlace C<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup> de la molécula, lo cual permitiría el ataque nucleofílico del alcóxido adyacente sobre el C<sup>δ+</sup> del grupo carbonilo del FAME. Finalmente, previa ruptura del enlace C-O del intermediario formado, se liberaría el monoglicérido.

8. Se identificó la naturaleza química de la especie superficial responsable de la actividad catalítica del MgO. Para ello se estudió la variación de la composición de especies básicas superficiales del MgO, así como también su estabilidad y reactividad, utilizando muestras estabilizadas a 623, 673, 773 y 873 K y empleando como molécula sonda al CO<sub>2</sub>. Se demostró que la estabilización del MgO a temperaturas crecientes incrementa la deshidroxilación superficial y disminuye la proporción de defectos superficiales (aniones O<sup>2-</sup><sub>LC</sub> y cationes Mg<sup>2+</sup><sub>LC</sub> de bajo índice de coordinación).

La interacción del CO<sub>2</sub> con la superficie de estos óxidos origina tres especies de adsorción características: bicarbonato, carbonato bidentado y carbonato unidentado, las cuales se forman sobre sitios débilmente básicos (OH<sup>-</sup>), sitios de mediana fuerza (O<sup>2-</sup> en pares

$\text{Mg}^{2+}$ - $\text{O}^{2-}$  ubicados en terrazas) y sitios fuertes (aniones  $\text{O}^{2-}$  de bajo índice de coordinación ubicados en esquinas y bordes), respectivamente. El número de sitios fuertes varió considerablemente con el incremento de la temperatura de estabilización de las muestras, presentando un valor máximo para la muestra de MgO estabilizada a 673 K, mientras que los sitios débiles y de mediana fuerza no presentaron variaciones apreciables.

Por otro lado, cuando estos óxidos se ensayaron catalíticamente, se correlacionó la velocidad inicial de formación de monoglicéridos con el número de sitios básicos fuertes, indicando que la síntesis de monoglicéridos sobre MgO es preferentemente promovida por sitios básicos fuertes tales como aniones oxígeno coordinativamente insaturados ( $\text{O}^{2-}$ ).

9. Se investigó el efecto de la composición del catalizador incorporando al MgO otros cationes metálicos tales como  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , mediante un procedimiento que garantice íntimo contacto entre los cationes en el óxido mixto final. Los resultados mostraron que el  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$  no es activo para la glicerólisis de oleato de metilo, mientras que  $\text{Mg}_9\text{AlO}_x$  produce un efecto promotor de la selectividad hacia monoglicéridos. El íntimo contacto entre el MgO mayoritario y las pocas cantidades de cationes  $\text{Al}^{3+}$ , origina una superficie más hidrofílica que la del MgO, donde el Gly es fuertemente adsorbido, y evita la readsorción de monoglicéridos inicialmente formados y su posterior conversión a diglicéridos.
10. Se estudió el efecto de la sustitución de un catión divalente ( $\text{Mg}^{2+}$ ) por uno monovalente más pequeño ( $\text{Li}^+$ ) en la red del MgO, desde el punto de vista estructural y sobre el número y distribución de fuerza de los sitios básicos del MgO. Para ello, se prepararon y caracterizaron muestras de MgO con diferente contenido de Li (0,09-0,30 % peso). Se demostró que el promotor Li, se encuentra localizado mayoritariamente sobre la superficie formando posiblemente dominios amorfos de  $\text{Li}_2\text{O}$ . A su vez, a mayores contenidos de Li, la

contribución de especies fuertemente básicas aumenta, con el consiguiente incremento de la fuerza básica promedio.

Cuando se ensayaron catalíticamente estas muestras, se encontró que la promoción con cargas de Li del orden del 0,3 % en peso, duplica la actividad del MgO aunque el efecto sobre la selectividad no es relevante. El aumento en la actividad se atribuyó al mayor número de especies fuertemente básicas creadas por la promoción superficial del Li.

11. Se realizaron estudios de desactivación “in situ” que indicaron que el MgO no sufre una desactivación importante ya que puede convertir dos cargas consecutivas de reactivo bajo condiciones estándares de reacción, con una pérdida de actividad de sólo el 5 %.

Además, se llevaron a cabo estudios de reutilización del MgO en los que el sólido descargado de la reacción fue sometido a distintos tratamientos térmicos. Los resultados mostraron que con un tratamiento de reactivación en N<sub>2</sub> a 493 K se puede reutilizar el MgO con una pérdida de actividad del 12 % y que se requieren tratamientos más severos para recuperar totalmente la actividad del primer ciclo.

### VIII.2. Tareas futuras

El trabajo en el tema de tesis presenta aún numerosos desafíos. En una segunda etapa de investigación se podrían llevar a cabo los siguientes estudios:

- a) Realizar ensayos catalíticos con ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) de diferente grado de saturación y longitud de cadena, es decir, el tamaño de la molécula de reactivo y su hidrofiliidad, de manera de evaluar cómo influyen dichas propiedades al interactuar con la superficie sólida y en el consecuente rendimiento a monoglicéridos.
- b) Preparar, caracterizar y ensayar catalíticamente, catalizadores básicos estructurados mesoporosos, con no más de 20 Å de diámetro de poro, que es el tamaño aproximado del

producto deseado. De esta manera se podría evaluar si existe selectividad de forma, ya que los monoglicéridos son productos primarios de la reacción y los productos consecutivos (di y triglicéridos) son mucho más voluminosos.

- c) Estudiar por medio de software de modelado molecular, los procesos involucrados en la reacción de glicerólisis de oleato de metilo utilizando MgO como catalizador modelo, evaluando los modos de adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador, así como también las etapas elementales subsecuentes de los distintos caminos de reacción.
- d) Realizar un estudio cinético que permita corroborar el mecanismo propuesto y postular un modelo cinético para la reacción, en base a los resultados catalíticos, de caracterización y de modelado molecular.
- e) Profundizar los estudios tendientes a individualizar y cuantificar el fenómeno de desactivación del catalizador.

**Anexo**

---

## **Estudio termodinámico de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo**



**Anexo: Estudio termodinámico de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo**

A.1. Estimación de las propiedades termodinámicas de los compuestos .....	3
A.2. Determinación de las constantes de equilibrio .....	6
A.3. Estudio termodinámico de la reacción de formación de monooleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo .....	8
A.4. Estudio termodinámico de la reacción de formación de dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo .....	12
A.5. Conclusiones .....	16
A.6. Referencias .....	17

**Índice de Tablas**

Tabla A.1: Valores de $\Delta H_f^0$ y $\Delta G_f^0$ para los compuestos de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo y reacciones consecutivas. ....	6
Tabla A.2: Valores de $\Delta H_R^0$ y $\Delta G_R^0$ y de las $K_T$ obtenidos para la reacción de la glicerólisis de oleato de metilo y reacciones consecutivas.....	7

**Índice de Figuras**

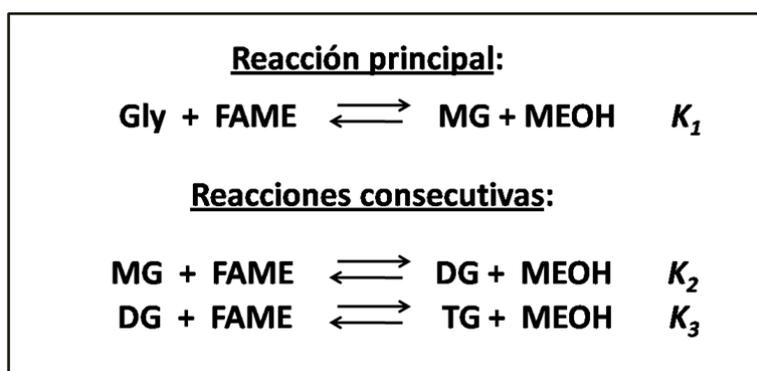
Figura A.1: Reacción de glicerólisis de oleato de metilo y reacciones sucesivas.....	3
Figura A.2: Conversión de FAME en función de la temperatura de reacción a diferentes relaciones molares Gly/FAME, para la reacción de obtención de monooleato de glicerilo. ....	10
Figura A.3: Variación de la conversión de FAME en función de la relación molar Gly/FAME a 493 K, para la reacción de obtención de monooleato de glicerilo. ....	11
Figura A.4: Reacción de formación de dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo.....	12

Figura A.5: Conversión de FAME en función de la temperatura de reacción a diferentes relaciones molares Gly/FAME, para la reacción de obtención de dioleato de glicerilo. .... 15

Figura A.6: Variación de la conversión de FAME en función de la relación molar Gly/FAME a 493 K, para la reacción de obtención de dioleato de glicerilo. .... 16

**Anexo: Estudio termodinámico de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo.**

En este anexo se presenta el estudio termodinámico de la reacción de transesterificación del oleato de metilo (FAME) con glicerol (Gly) (glicerólisis) para producir monooleato de glicerilo (MG) y metanol (MeOH), como así también las reacciones consecutivas, es decir las correspondientes a la formación de dioleato de glicerilo (DG) y trioleato de glicerilo (TG). Un esquema de las reacciones en estudio se muestra en la Figura A.1:



**Figura A.1:** Reacción de glicerólisis de oleato de metilo y reacciones sucesivas.

Con el objeto de evaluar las constantes de equilibrio de dichas reacciones en el rango de temperatura de los ensayos catalíticos de la sección VI.1.2 del capítulo VI, se determinaron inicialmente las entalpías de reacción y las energías libres de todos los compuestos. Luego se determinó la conversión de oleato de metilo en el equilibrio, en función de la temperatura de reacción y de la relación molar Gly/FAME, para la formación de monooleato de glicerilo y dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo.

**A.1. Estimación de las propiedades termodinámicas de los compuestos**

Para poder determinar las constantes de equilibrios de la reacción a las temperaturas estudiadas, inicialmente se obtuvieron las entalpías de formación ( $\Delta H_f^0$ ) y las energías libres

( $\Delta G_f^0$ ) estándares de todos los compuestos implicados en las reacciones. Dichas propiedades termodinámicas fueron obtenidas a partir de datos bibliográficos y en aquellos casos en que no se disponían de dichos parámetros, los mismos fueron calculados por métodos teóricos. De los diversos métodos existentes de estimación de propiedades termodinámicas desarrollados, se empleó el método de Domalski & Hearing basados en el modelo de Benson [1]. El mismo es empleado para estimar propiedades termodinámicas de compuestos en fase líquida y/o sólida, y se basa en la contribución de cada uno de los enlaces existentes en una molécula y su interacción con los átomos vecinos. En estos cálculos no se tuvo en cuenta el aporte energético de las conformaciones internas y externas de las moléculas, debido a que el mismo es considerado despreciable [2].

Las entalpías de formación estándares de los compuestos se calcularon por medio de la Ecuación A.1:

$$\Delta H_{f_j}^0 = \sum_i N_i \cdot h_i \quad (\text{Ec. A.1})$$

donde:

$\Delta H_{f_j}^0$ : entalpía de formación estándar del compuesto  $j$  (298 K, 1 atm).

$N_i$ : número de enlaces  $i$  en la molécula del compuesto  $j$ .

$h_i$ : contribución del enlace  $i$ .

Las energías libres de formación estándares de los compuestos se estimaron por medio de la Ecuación A.2:

$$\Delta G_{f_j}^0 = \Delta H_{f_j}^0 - [T_k \cdot (S_j^m - S_j^e)] \quad (\text{Ec. A.2})$$

donde:

$\Delta G_f^0$ : energía libre de formación estándar del compuesto  $j$  (298 K, 1 atm).

$T_k$ : temperatura (298 K)

$S_j^m$ : entropía molecular del compuesto  $j$ .

$S_j^e$ : entropía elemental del compuesto  $j$ .

La entropía molecular del compuesto  $j$  ( $S_j^m$ ) fue calculada por medio de la Ecuación A.3:

$$S_j^m = \sum_i N_i \cdot s_i \quad (\text{Ec. A.3})$$

donde:

$N_i$ : número de enlaces  $i$  en la molécula

$s_i$ : contribución del enlace  $i$ .

A su vez, la entropía elemental de compuesto  $j$  ( $S_j^e$ ) se determinó con la Ecuación A.4:

$$S_j^e = \sum_k N_k \cdot s_k^e \quad (\text{Ec. A.4})$$

donde:

$N_k$ : número de elementos  $k$  en la molécula.

$s_k^e$ : contribución del elemento  $k$ .

Los valores  $\Delta H_f^0$  y  $\Delta G_f^0$  de todos los compuestos fueron estimados por éste método, excepto los correspondientes al metanol, el cual se obtuvo de la referencia [3]. Los valores de  $h_i$  y  $s_i$  fueron extraídos de la referencia [1], mientras que los valores de  $s_k^e$  se obtuvieron de la referencia [2]. Los valores de  $\Delta H_f^0$  y  $\Delta G_f^0$  de todos los compuestos se presentan en la Tabla A.1.

**Tabla A.1:** Valores de  $\Delta H_f^0$  y  $\Delta G_f^0$  para los compuestos de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo y reacciones consecutivas.

Compuesto	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)
Glicerol	-673,70	-471,41
Oleato de Metilo	-738,73	-168,57
Metanol	-238,83	-164,88
Monooleato de glicerilo	-1173,32	-472,81
Di-oleato de glicerilo	-1672,94	-474,22
Tri-oleato de glicerilo	-2172,56	-475,62

### A.2. Determinación de las constantes de equilibrio

A partir de los valores de las entalpías de reacción estándares ( $\Delta H_f^0$ ) y las energías libres ( $\Delta G_f^0$ ) estándares de los diferentes compuestos se determinaron las constantes de equilibrio a 298, 473, 483, 493 y 523 K. Teniendo en cuenta la Ecuación A.4, es posible calcular la constante de equilibrio ( $K_{T^0}$ ) a  $T^0 = 298$  K:

$$\ln K_{T^0} = \frac{-\Delta G_R^0}{R \cdot T^0} \quad (\text{Ec. A.5})$$

donde:

$\Delta G_R^0$ : variación de la energía libre de reacción a 298 K.

R: constante universal de los gases.

$T^0 = 298$  K.

A su vez,  $\Delta G_R^0$  se calculó a través de la Ecuación A.6:

$$\Delta G_R^0 = \sum_j \nu_j \cdot \Delta G_{f_j}^0 \quad (\text{Ec. A.6})$$

donde  $\nu_j$  es el coeficiente estequiométrico del compuesto j en la reacción en estudio.

Finalmente, las constantes de equilibrio ( $K_T$ ) a 473, 483, 493 y 523 K fueron determinadas por medio de la Ecuación A.7:

$$\ln K_T = \ln K_{T^0} - \frac{\Delta H_R^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (\text{Ec. A.7})$$

donde  $\Delta H_R^0$  es la entalpía de reacción a 298 K, siendo  $\Delta H_R^0$  calculada por la Ecuación A.8:

$$\Delta H_R^0 = \sum_j \nu_j \cdot \Delta H_f^0 \quad (\text{Ec. A.8})$$

donde  $\nu_j$  es el coeficiente estequiométrico del compuesto en la reacción analizada.

Los valores obtenidos de  $\Delta H_R^0$ ,  $\Delta G_R^0$ , y de las  $K_T$  a las diferentes temperaturas, para la reacción de la transesterificación de oleato de metilo con glicerol y reacciones sucesivas, se presenta en la Tabla A.2.

**Tabla A.2:** Valores de  $\Delta H_R^0$  y  $\Delta G_R^0$  y de las  $K_T$  obtenidos para la reacción de la glicerólisis de oleato de metilo y reacciones consecutivas.

Parámetro	Formación de MG	Formación de DG	Formación de TG
$\Delta H_R^0$ (kJ/mol)	0,28	0,28	0,28
$\Delta G_R^0$ (kJ/mol)	2,28	2,29	2,29
$K$ (298 K)	0,397	0,398	0,397
$K$ (473 K)	0,414	0,415	0,414
$K$ (483 K)	0,414	0,416	0,414
$K$ (493 K)	0,415	0,417	0,415
$K$ (523 K)	0,417	0,418	0,417

Como puede observarse, las tres reacciones en estudio presentan valores de  $\Delta H_R^0$  y  $\Delta G_R^0$  cercanos a cero, indicando tanto la termoneutralidad de las reacciones como que el cambio de entropía es despreciable, debido a que los enlaces que se rompen y se forman durante dichos procesos son similares. A su vez, por ejemplo para la formación de MG, los valores de las constantes de equilibrio varían entre 0,397-0,417 para el rango de temperaturas estudiadas, es decir, prácticamente permanecen invariables con la temperatura. Esto condice con lo postulado

por Koskikallio [4] quien informó que las reacciones de transesterificación, son reacciones de equilibrio donde las  $K$  no varían significativamente con la temperatura, y donde los  $\Delta H_R^0$  y  $\Delta G_R^0$  son muy cercanos a cero.

### A.3. Estudio termodinámico de la reacción de formación de monooleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo

Se desea conocer la conversión de oleato de metilo en el equilibrio para la reacción de formación de monooleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo (reacción principal), en función de la temperatura y de la relación molar inicial Glicerol/FAME. Aquí se asume que la reacción ocurre en una única fase, que es la fase FAME.

Efectuando un balance de masa por especie química se obtiene:

$$n_{FAME} = n_{FAME}^0 - X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0 \quad (\text{Ec. A.9})$$

$$n_{Gly} = n_{Gly}^0 - X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0 \quad (\text{Ec. A.10})$$

$$n_{MG} = X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0 \quad (\text{Ec. A.11})$$

$$n_{MeOH} = X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0 \quad (\text{Ec. A.12})$$

Teniendo en cuenta que la relación de reactivos es:  $R = n_{Gly}^0 / n_{FAME}^0$ , es posible concluir:

$$n_T = n_{FAME}^0 + n_{Gly}^0 = n_{FAME}^0 + R \cdot n_{FAME}^0 = n_{FAME}^0 (1 + R) \quad (\text{Ec. A.13})$$

Las fracciones molares ( $y$ ) para Gly, FAME, MG y DG se definen como:

$$y_{FAME} = \frac{n_{FAME}}{n_T} = \frac{n_{FAME}^0 (1 - X_{FAME})}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{(1 - X_{FAME})}{(1 + R)} \quad (\text{Ec. A.14})$$

$$y_{Gly} = \frac{n_{Gly}}{n_T} = \frac{n_{Gly}^0 - X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{R \cdot n_{FAME}^0 - X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{(R - X_{FAME})}{(1 + R)} \quad (\text{Ec. A.15})$$

$$y_{MG} = \frac{n_{MG}}{n_T} = \frac{X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{X_{FAME}}{(1 + R)} \quad (\text{Ec. A.16})$$

$$y_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{n_T} = \frac{X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{X_{FAME}}{(1 + R)} \quad (\text{Ec. A.17})$$

La constante de equilibrio ( $K_1$ ) para la reacción en estudio se puede expresar como:

$$K_1 = \frac{a_{MG} \cdot a_{MeOH}}{a_{FAME} \cdot a_{Gly}} = K_y \cdot \frac{y_{MG} \cdot y_{MeOH}}{y_{FAME} \cdot y_{Gly}} \quad (\text{Ec. A.18})$$

Considerando que  $K_y = 1$  y reemplazando las expresiones de fracciones molares según las ecuaciones anteriormente planteadas, se obtiene la expresión presentada en la Ecuación A.19:

$$K_1 = \frac{\left[ \frac{X_{FAME}}{(1 + R)} \right]^2}{\left[ \frac{(1 - X_{FAME})}{(1 + R)} \right] \cdot \left[ \frac{(R - X_{FAME})}{(1 + R)} \right]} \quad (\text{Ec. A.19})$$

Teniendo en cuenta que la única incógnita de la Ecuación A.19 es  $X_{FAME}$ , despejando dicho término se obtiene la siguiente expresión polinómica cuadrática:

$$a \cdot (X_{FAME})^2 + b \cdot (X_{MG}) + c = 0 \quad (\text{Ec. A.20})$$

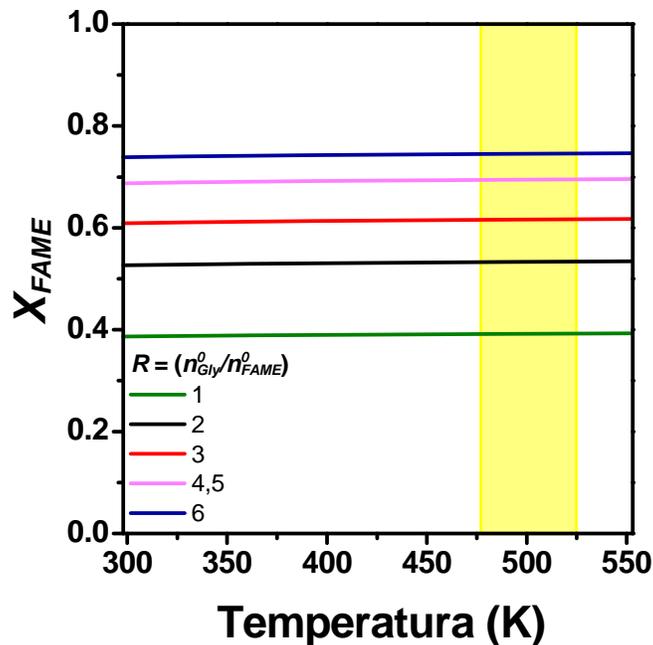
donde:

$$a = (K_1 - 1) \tag{Ec. A.21}$$

$$b = -(K_1 + R \cdot K_1) \tag{Ec. A.22}$$

$$c = K_1 \cdot R \tag{Ec. A.23}$$

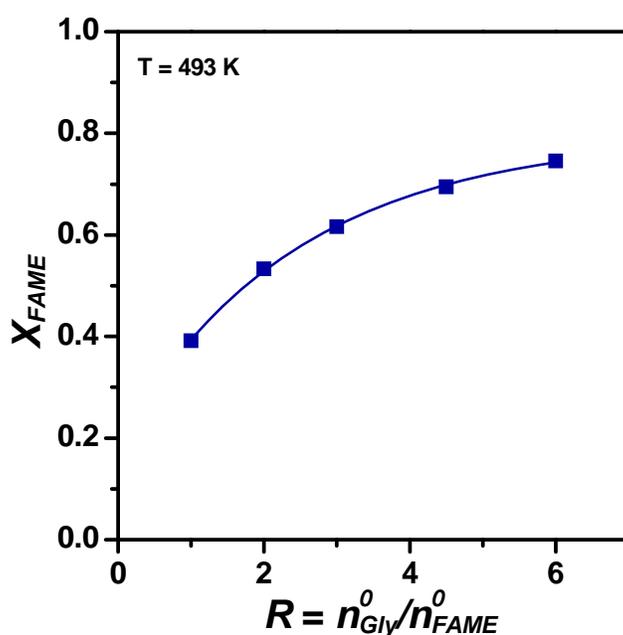
La resolución de esta ecuación arroja dos resultados para  $X_{FAME}$ , teniendo solo un sentido físico. Se calcularon los valores de  $X_{FAME}$  a partir de la Ecuación A.20, para relaciones molares Gly/FAME ( $R = n_{Gly}^0/n_{FAME}^0$ ) de 1, 2, 3, 4,5, y 6, y un rango de temperaturas de 298 – 553 K. Los valores de las  $K_I$  fueron obtenidas utilizando la Ecuación A.6, a partir de la  $K_{I(298)}$ . Luego se construyeron las curvas de conversión de FAME ( $X_{FAME}$ ) en función de la temperatura de reacción, las cuales son presentadas en la Figura A.2.



**Figura A.2:** Conversión de FAME en función de la temperatura de reacción a diferentes relaciones molares Gly/FAME, para la reacción de obtención de monooleato de glicerilo.

Como puede observarse, la conversión de FAME en el equilibrio no presenta variación con la temperatura para una misma relación Gly/FAME, sobre todo en el rango de temperaturas de trabajo de 473-523 K (indicado con amarillo en la Figura A.2). A su vez, a medida que crece la relación molar Gly/FAME aumenta  $X_{FAME}$ , desde un valor de 0,39 para una relación molar de 1, hasta 0,74 para una relación molar de 6.

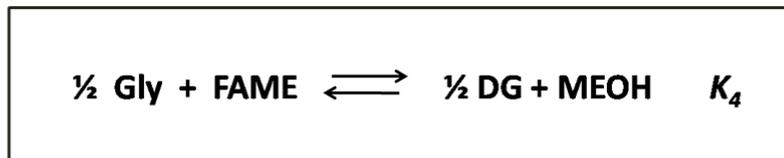
En la Figura A.3 se presenta la variación de  $X_{FAME}$  en función de la relación molar Gly/FAME, a la temperatura típica de reacción de esta tesis (493 K). Se observa que la conversión de FAME aumenta al crecer la relación molar Gly/FAME, siendo el valor más bajo de conversión el correspondiente a la relación estequiométrica ( $R = 1$ ). A su vez, a relaciones molares Gly/FAME  $\geq 4,5$  la  $X_{FAME}$  no presenta variaciones considerables en sus valores (0.70-0.74), indicando que grandes excesos en la concentración de glicerol respecto de la concentración estequiométrica, no aumentan significativamente la conversión de FAME en el equilibrio.



**Figura A.3:** Variación de la conversión de FAME en función de la relación molar Gly/FAME a 493 K, para la reacción de obtención de monooleato de glicerilo.

#### A.4. Estudio termodinámico de la reacción de formación de dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo

Se desea conocer la conversión de oleato de metilo en el equilibrio para la reacción de formación de dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo (Figura A.4), en función de la temperatura y de la relación molar inicial Glicerol/FAME. Al igual que en el estudio termodinámico de la reacción de formación de monoglicéridos, se asume que la reacción ocurre en una única fase, que es la fase FAME.



**Figura A.4:** Reacción de formación de dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo.

Efectuando un balance de masa por especie química se obtiene:

$$n_{\text{FAME}} = n_{\text{FAME}}^0 - X_{\text{FAME}} \cdot n_{\text{FAME}}^0 \quad (\text{Ec. A.24})$$

$$n_{\text{Gly}} = n_{\text{Gly}}^0 - \frac{1}{2} \cdot X_{\text{FAME}} \cdot n_{\text{FAME}}^0 \quad (\text{Ec. A.25})$$

$$n_{\text{DG}} = \frac{1}{2} \cdot X_{\text{FAME}} \cdot n_{\text{FAME}}^0 \quad (\text{Ec. A.26})$$

$$n_{\text{MeOH}} = X_{\text{FAME}} \cdot n_{\text{FAME}}^0 \quad (\text{Ec. A.27})$$

Teniendo en cuenta que la relación de reactivos es:  $R = n_{\text{Gly}}^0 / n_{\text{FAME}}^0$ , es posible concluir:

$$n_T = n_{FAME}^0 + n_{Gly}^0 = n_{FAME}^0 + R \cdot n_{FAME}^0 = n_{FAME}^0 (1 + R) \quad (\text{Ec. A.28})$$

Para los compuestos Gly, FAME, DG y DG, las fracciones molares ( $y$ ) se definen como:

$$y_{FAME} = \frac{n_{FAME}}{n_T} = \frac{n_{FAME}^0 (1 - X_{FAME})}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{(1 - X_{FAME})}{(1 + R)} \quad (\text{Ec. A.29})$$

$$\begin{aligned} y_{Gly} &= \frac{n_{Gly}}{n_T} = \frac{n_{Gly}^0 - 1/2 \cdot X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{R \cdot n_{FAME}^0 - 1/2 \cdot X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} \\ &= \frac{(R - 1/2 \cdot X_{FAME})}{(1 + R)} \end{aligned} \quad (\text{Ec. A.30})$$

$$y_{DG} = \frac{n_{DG}}{n_T} = \frac{1/2 \cdot X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{X_{FAME}}{2 \cdot (1 + R)} \quad (\text{Ec. A.31})$$

$$y_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{n_T} = \frac{X_{FAME} \cdot n_{FAME}^0}{n_{FAME}^0 (1 + R)} = \frac{X_{FAME}}{(1 + R)} \quad (\text{Ec. A.32})$$

La constante de equilibrio ( $K_4$ ) para la reacción en estudio se puede expresar como:

$$K_4 = \frac{(a_{DG})^{1/2} \cdot a_{MeOH}}{a_{FAME} \cdot (a_{Gly})^{1/2}} = K_y \cdot \frac{(y_{DG})^{1/2} \cdot y_{MeOH}}{y_{FAME} \cdot (y_{Gly})^{1/2}} \quad (\text{Ec. A.33})$$

Considerando que  $K_y = 1$  y reemplazando las expresiones de fracciones molares según las ecuaciones anteriormente planteadas, se obtiene la expresión de la Ecuación A.33:

$$K_4 = \frac{\left[ \frac{X_{FAME}}{2 \cdot (1 + R)} \right]^{1/2} \cdot \left[ \frac{X_{FAME}}{(1 + R)} \right]}{\left[ \frac{(1 - X_{FAME})}{(1 + R)} \right] \cdot \left[ \frac{(R - 1/2 \cdot X_{FAME})}{(1 + R)} \right]^{1/2}} \quad (\text{Ec. A.34})$$

Teniendo en cuenta que la única incógnita de la Ecuación A.34 es  $X_{FAME}$ , despejando dicho término se obtiene la siguiente expresión polinómica cúbica:

$$a \cdot (X_{FAME})^3 + b \cdot (X_{FAME})^2 + c \cdot (X_{MG}) + d = 0 \quad (\text{Ec. A.35})$$

donde:

$$a = [-1 + K_4^2] \quad (\text{Ec. A.36})$$

$$b = [2 \cdot K_4^2 \cdot (1 + R)] \quad (\text{Ec. A.37})$$

$$c = [-K_4^2 \cdot (1 + 4 \cdot R)] \quad (\text{Ec. A.38})$$

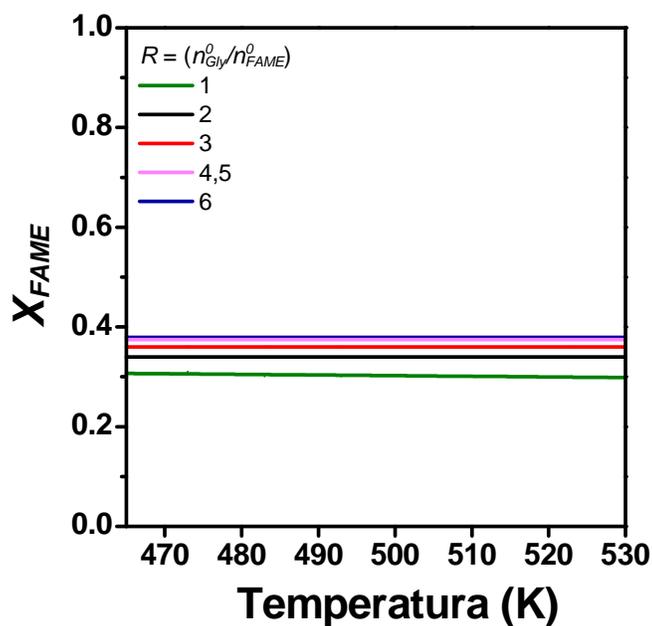
$$d = [2 \cdot R \cdot K_4^2] \quad (\text{Ec. A.39})$$

A su vez:

$$K_4 = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad (\text{Ec. A.40})$$

La resolución de esta ecuación arroja tres resultados para  $X_{FAME}$ , teniendo solo uno sentido físico. Se calcularon los valores de  $X_{FAME}$  a partir de la Ecuación A.35, para relaciones molares Gly/FAME ( $R = n_{Gly}^0/n_{FAME}^0$ ) de 1, 2, 3, 4,5, y 6, y un rango de temperaturas de 465 – 530 K,

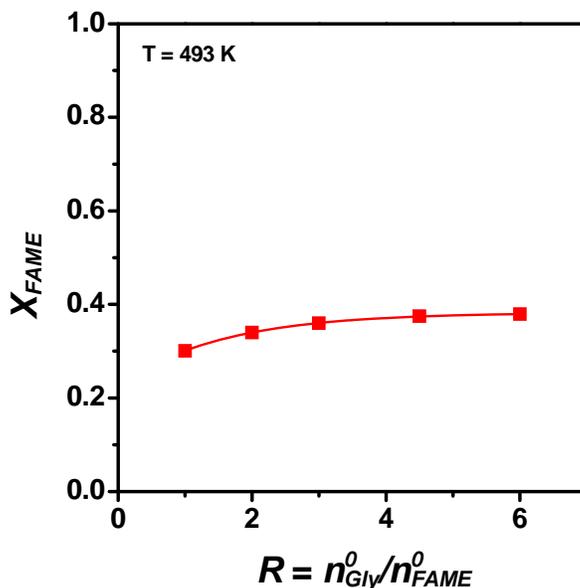
similar al empleado en los ensayos catalíticos. Los valores de  $K_4$  a las temperaturas evaluadas fueron obtenidos a partir de la Ecuación A.6, empleándose la  $K_4$  a 298 K. Luego se construyeron las curvas de conversión de FAME ( $X_{FAME}$ ) en función de la temperatura de reacción, las cuales son presentadas en la Figura A.5.



**Figura A.5:** Conversión de FAME en función de la temperatura de reacción a diferentes relaciones molares Gly/FAME, para la reacción de obtención de dioleato de glicerilo.

Como puede apreciarse, la termodinámica establece que la conversión de FAME en el equilibrio no presenta variación con la temperatura, para una misma relación Gly/FAME. A su vez, no se observa una dependencia apreciable de la conversión con la relación molar de reactivos Gly/FAME.

La variación de  $X_{FAME}$  en función de la relación molar Gly/FAME para la reacción de obtención de dioleato de glicerilo, a 493 K se presenta en la Figura A.6. Como puede observarse, la curva es prácticamente plana, indicando una dependencia menor de la relación de reactivos que la reacción de formación de monoglicéridos (Figura A.3). Los valores de  $X_{FAME}$  estimados, varían entre 0,30-0,38 para el rango de relaciones molares Gly/FAME evaluados.



**Figura A.6:** Variación de la conversión de FAME en función de la relación molar Gly/FAME a 493 K, para la reacción de obtención de dioleato de glicerilo.

### A.5. Conclusiones

Se realizó el estudio termodinámico de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo a partir de glicerol y oleato de metilo, como así también de la reacción de formación de dioleato de glicerilo a partir de los mismos reactivos.

Los valores obtenidos de  $\Delta H_R^0$  y  $\Delta G_R^0$  para estas reacciones, indican que las mismas son termoneutras y que el cambio de entropía es despreciable.

El estudio termodinámico de la reacción de obtención de monoglicéridos a partir de glicerol y oleato de metilo, indica que la formación de monooleato de glicerilo, puede alcanzar

conversiones de FAME en el equilibrio de 0,39-0,74 para relaciones molares Gly/FAME de 1-6. A su vez, se observa un crecimiento apreciable de las conversiones de FAME con el aumento de la relación molar Gly/FAME.

Aunque la formación de dioleato de glicerilo a partir de glicerol y oleato de metilo también está favorecida termodinámicamente, las conversiones de FAME en el equilibrio son menores que las predichas para la formación de monooleato de glicerilo (0,30-0,38). Además, un aumento en la relación molar Gly/FAME no produce un efecto significativo en el crecimiento de la conversión de FAME para esta última reacción.

#### A.6.Referencias

- 
- [1] E. Domalski, E. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data. 22 (1993) 805.
- [2] B. Poling, J. Prausnitz, J. O'Connell, The properties of gases and liquids, 5 Ed. McGraw-Hill (2001).
- [3] R. Perry, D. Green, Manual del Ingeniero Químico, 6 Ed, McGraw-Hill, Mexico (1992).
- [4] J. Koskikallio, The Chemistry of carboxylic acids and esters, Ed. Saul Patai, London (1969).