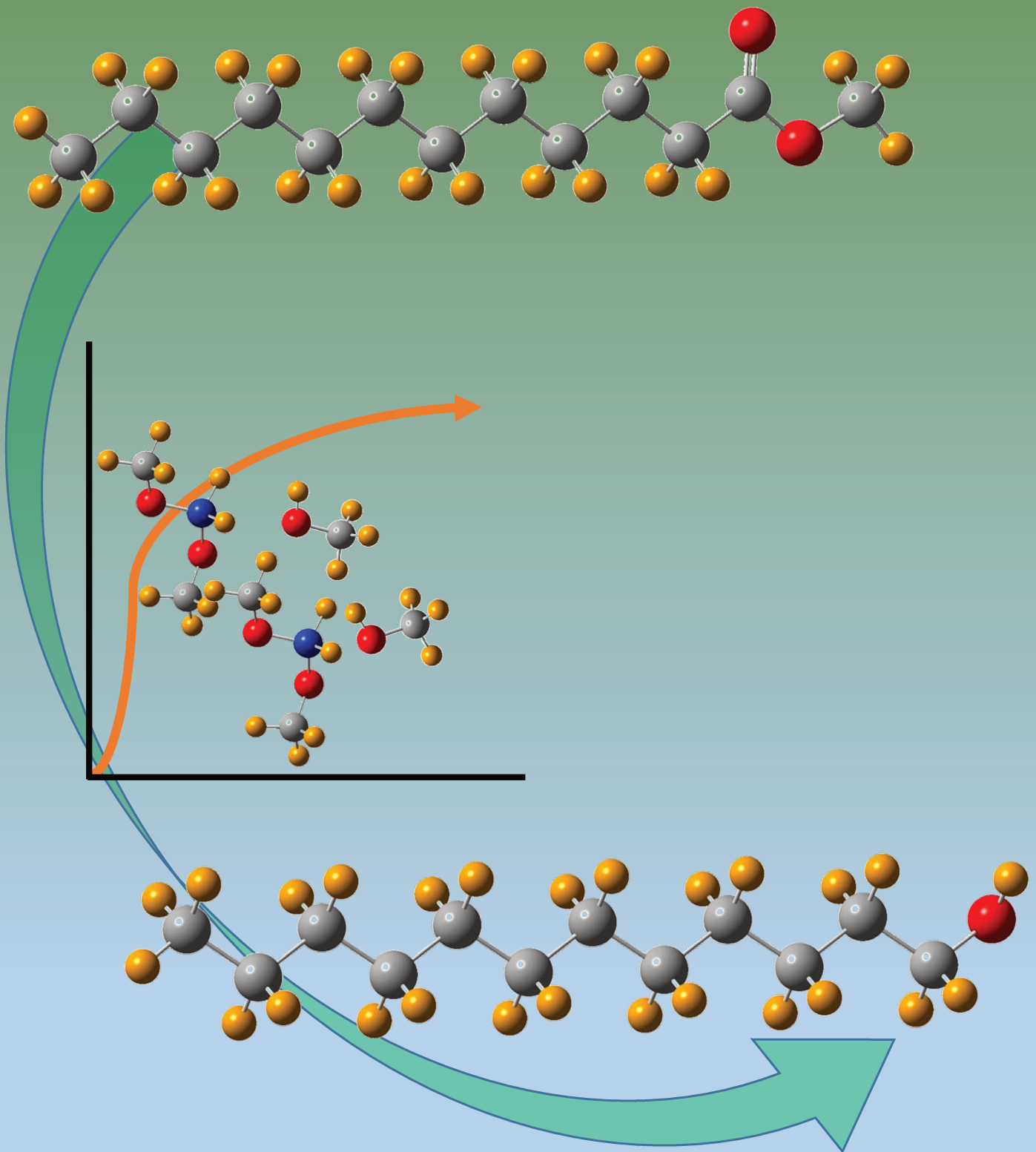


Obtención de alcoholes grasos naturales vía reacciones de reducción sin el suministro de hidrógeno





UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del grado académico de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA

En el campo de Química y Catálisis Heterogénea

Título de Tesis:

***“Obtención de alcoholes grasos naturales vía reacciones
de reducción sin el suministro de hidrógeno”***

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

Autor:

Ing. Alejandro Vallejo Orrego

Directora de Tesis: **Dra. Verónica K. Díez**

Co-Director de Tesis: **Dr. Cristián A. Ferretti**

Jurado evaluador:

Dr. Gustavo Pablo Romanelli

Dra. Virginia Vetere

Dra. Claudia G. Adam

Octubre de 2021

A mi madre Ligia por su cariño, su fortaleza, gran apoyo y sus buenos consejos

A la memoria de mi abuela Aurora, mi tía Olga y mi tío Hernán

AGRADECIMIENTOS

Primero, quiero agradecerle a la Dra. Verónica K. Díez y al Dr. Cristián A. Ferretti por guiarme durante el desarrollo de la Tesis, tenerme tanta paciencia y estar siempre dispuestos a ayudarme. Gracias a sus consejos fue posible llevar a cabo el desarrollo de la Tesis.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, y a la Universidad Nacional del Litoral por el apoyo económico recibido.

A mis compañeros doctorales y a los investigadores del GICIC, por los consejos y la ayuda brindada en los momentos que lo requerí.

Al Dr. Pablo Luggren por el apoyo brindado en el Lab 7.

Al personal administrativo y taller de INCAPE. Al vidriero por las reparaciones realizadas a los reactores.

Al Dr. José Contreras por su ayuda para iniciar este camino doctoral.

A mi madre Ligia y a toda mi familia por el apoyo y la buena energía enviada desde Colombia.

A mi Flor por estar presente y aguantarme durante esta etapa final del doctorado.

A los amigos que me ha regalado la vida y, a mis amigos de Argentina del fútbol y el asado de los viernes que me brindaron grandes momentos de alegría.

RESUMEN

En esta Tesis se estudió la obtención de alcoholes grasos (FOL) naturales por reducción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) mediante reacciones no catalíticas y catalíticas, empleando condiciones suaves de reacción y sin el suministro de H₂.

En especial, se investigó la obtención de los alcoholes grasos láurico, mirístico y oleico a partir de la reducción vía transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida de laurato de metilo, miristato de metilo y oleato de metilo, respectivamente. En las experiencias realizadas se empleó NaBH₄ como donador de H⁻ y metanol como donante de H. La puesta en marcha de la reacción de reducción de FAME se realizó empleando laurato de metilo como reactivo de partida.

Se desarrollaron y prepararon sólidos reductores. El sólido NaBH₄/Al₂O₃-I fue obtenido por el método de impregnación empleando una pequeña cantidad de agua, mientras que NaBH₄/Al₂O₃-MS se sintetizó a partir del método mecanoquímico. Sólo este último sólido evidenció la presencia de NaBH₄ en la caracterización realizada por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Al ser empleados comparativamente en la reducción de laurato de metilo, NaBH₄/Al₂O₃-MS permitió alcanzar rendimientos al alcohol láurico superiores al 90 % con selectividades del 100 % en condiciones suaves de reacción.

Se estudió el rol que tienen el NaBH₄ y el metanol en la reducción de laurato de metilo y, se evidenció que es necesario un exceso de ambos para favorecer la sinergia entre los dos co-reactivos. Este estudio permitió postular por primera vez un mecanismo completo para la reducción de FAME con el que se comprendió lo que sucede a nivel macroscópico. Además, en este estudio se encontró que las especies generadas por interacción del NaBH₄ con metanol constituían las especies que realmente reducen el FAME. Estas especies son alcoxiborohidruros o metoxiborohidruros.

Se investigó el efecto del reemplazo del alcohol de cadena carbonada corta en la reducción de laurato de metilo y, se encontró que estos favorecían la reacción de transesterificación en lugar de la reducción del éster, lo que conllevó a una disminución drástica de la selectividad y el rendimiento al alcohol láurico. También se estudió la síntesis de FOL variando la estructura del FAME de partida empleado. En estas reacciones se encontró que la selectividad a los alcoholes grasos fue del 100 %. Además, se lograron altos rendimientos a los alcoholes grasos saturados (alcohol láurico

y alcohol mirístico). Mientras que, durante la reducción de oleato de metilo, se encontró que el largo de la cadena alquílica (C18) y la complejidad de la misma, introducían un impedimento estérico con el que se lograba un rendimiento al alcohol insaturado (alcohol oleico) inferior al 35 % con una selectividad del 100 %, encontrándose que la reducción del enlace C=O y la preservación del enlace C=C del oleato de metilo fue llevada a cabo. Por otra parte, fue posible optimizar la síntesis de alcohol oleico con rendimientos superiores al 90 % al emplear una temperatura de 333 K y un exceso de NaBH₄ mayor al empleado en la síntesis de alcohol láurico.

Se estudió el efecto de emplear otros hidruros metálicos en la reducción de laurato de metilo. Se empleó LiAlH₄ como agente reductor y se encontró que éste tiene una reactividad excesivamente alta frente a los ésteres. Sin embargo, debido a su costo de adquisición y la complejidad en su manipulación, no es posible realizar más estudios de reducción de ésteres que pudieran ser escalados a un nivel industrial.

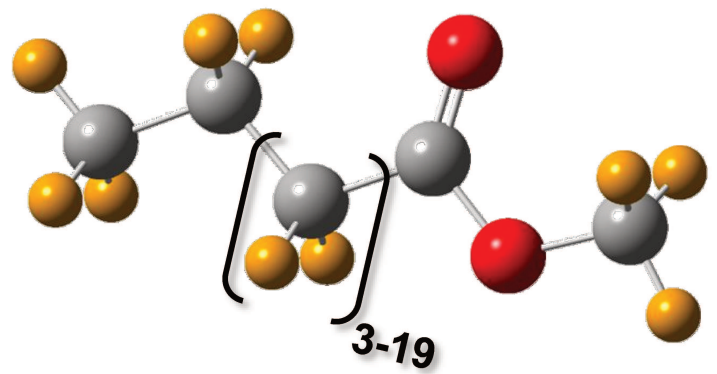
Con el objeto de investigar el efecto de la presencia de un catalizador durante la reducción de FAME a FOL se desarrollaron, prepararon y caracterizaron catalizadores sólidos basados en diferentes cationes metálicos soportados sobre alúmina. Durante las experiencias catalíticas llevadas a cabo empleando estos materiales catalíticos, se encontró que al emplear sólidos conteniendo cationes con altos potenciales iónicos (q/r), como 6.9SnAl y 7.7FeAl, fue posible incrementar las velocidades iniciales de conversión de laurato de metilo y oleato de metilo, empleando condiciones de reacción previamente optimizadas. En estas reacciones, se postuló el q/r como un parámetro de análisis comparativo entre diferentes cationes metálicos, para analizar la promoción de la polarización del enlace C=O del éster y del anión [BH₄]⁻. Además, se encontró que, a medida que crecía el número de sitios ácidos (n_a) y el q/r de los metales Mⁿ⁺, aumentaba la velocidad inicial de conversión del FAME, sugiriendo de esta forma que los cationes con mayor valor de q/r efectivamente promueven la polarización de los enlaces.

En base a los resultados obtenidos y al mecanismo de reacción postulado, se realizó un estudio de modelado molecular. Para llevarlo a cabo se utilizó la teoría del funcional de densidad (DFT). Inicialmente, fueron optimizadas todas las especies químicas involucradas en el mecanismo propuesto. Se llevó a cabo un análisis comparativo sobre las estructuras del anión borohidruro y las especies alcoxiborohidruro en estado aniónico y neutro. Además, empleando la teoría de los orbitales moleculares de frontera (FMO) se encontró que las especies aniónicas, en particular la especie alcoxiborohidruro disustituida, eran las que mayor reactividad presentaban frente a los

ésteres. Luego, se investigaron en forma teórica las distintas etapas del mecanismo de reacción propuesto previamente en base a evidencias experimentales. Para reducir el volumen de los cálculos durante el estudio teórico del mecanismo de reacción se empleó el acetato de metilo como molécula modelo. El estudio del mecanismo de reacción a nivel microscópico ayudó a comprender como interaccionaban las diferentes especies involucradas en la reacción. Esto permitió plantear todo un camino de reacción que consistió en una serie de subetapas en las que se encontraron dos compuestos intermediarios (aldehído y anión etóxido) para llegar al producto de la reducción del acetato de metilo, el etanol. Cada subetapa y parte de los cálculos consistió en representar las especies químicas con las geometrías optimizadas de reactivos, estados de transición, estado intermediario (si lo hubiese) y productos.

Concluyendo, durante esta Tesis se propuso desarrollar un proceso tecnológicamente innovador para sintetizar alcoholes grasos naturales, empleando FAME derivados de aceites de segunda generación como materia prima y condiciones suaves de reacción (bajas temperaturas y presión atmosféricas). La reacción involucrada es una reducción donde no es requerido el suministro de H_2 desde el exterior. Tanto los co-reactivos empleados como agentes reductores y como los materiales catalíticos utilizados fueron sólidos, que fácilmente pueden ser separados del medio de reacción al final de la misma, haciendo al proceso amigable desde el punto de vista ambiental, ya que podría pensarse en la posibilidad de su regeneración y reuso, disminuyendo los problemas de disposición final de materiales de desecho que generaría la reacción.

CONTENIDO



Capítulo I: Introducción y objetivos

I.1. Introducción	I-3
I.2. Alcoholes grasos: Propiedades y aplicaciones	I-3
I.3. Materias primas empleadas en la producción de alcoholes grasos	I-7
I.4. Actualidad del mercado de alcoholes grasos	I-15
I.5. Objetivos de la Tesis	I-18
I.6. Referencias	I-19

Capítulo II: Antecedentes bibliográficos

II.1. Introducción	II-3
II.2. Síntesis de alcoholes grasos vía hidrogenación de FAME	II-3
II.2.1. Empleo de catálisis homogénea suministrando H ₂ gaseoso	II-3
II.2.2. Empleo de catálisis heterogénea suministrando H ₂ gaseoso	II-4
II.2.3. Empleo de catálisis heterogénea generando H ₂ <i>in situ</i>	II-11
II.3. Síntesis de alcoholes grasos a través de procesos biotecnológicos y catálisis enzimática.....	II-13
II.4. Síntesis de alcoholes grasos vía transferencia de hidrógeno y de hidruro empleando hidruros metálicos y sin el suministro de H ₂ gaseoso	II-14
II.4.1. Reacciones no catalíticas	II-15
II.4.2. Reacciones catalíticas: Empleo de catálisis homogénea	II-17
II.4.3. Reacciones catalíticas: Empleo de catálisis heterogénea.....	II-22
II.5. Conclusiones	II-22
II.6. Referencias.....	II-24

Capítulo III: Métodos de preparación y caracterización de reactivos y catalizadores

III.1. Reactivos, catalizadores y gases empleados.....	III-5
III.1.1. Gases	III-5
III.1.2. Solventes	III-5
III.1.3. Reactivos empleados en reacción.....	III-5
III.1.4. Precursores metálicos	III-5
III.1.5. Soporte.....	III-6

III.1.6. Estándares cromatográficos.....	III-6
III.2. Preparación de NaBH ₄ soportado.....	III-6
III.2.1. Preparación de NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ por el método de impregnación.....	III-6
III.2.2. Preparación de NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ mediante un procedimiento mecanoquímico....	III-7
.....	III-7
III.3. Preparación de los catalizadores.....	III-8
III.3.1. Método de impregnación a humedad incipiente (IHI)	III-8
III.3.1.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad	
incipiente.....	III-10
III.3.2. Tratamientos térmicos de los catalizadores.....	III-10
III.3.2.1. Descripción del equipo de tratamientos térmicos de los catalizadores ...	
.....	III-11
III.3.2.2. Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y	
catalizadores	III-13
III.4. Caracterización de materiales catalíticos y reactivos sólidos.....	III-14
III.4.1. Análisis de la composición química de los materiales catalíticos.....	III-14
III.4.1.1. Fundamentos de la técnica de espectroscopía de emisión atómica de	
plasma acoplado por inducción (ICP-AES).....	III-14
III.4.1.1.1. Descripción experimental del método.....	III-15
III.4.2. Descripción del método BET para determinar las propiedades texturales de	
los catalizadores sólidos	III-15
III.4.2.1. Fundamentos del método BET.....	III-16
III.4.2.2. Descripción experimental del método.....	III-17
III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD) ...	
.....	III-18
III.4.3.1. Fundamentos de la técnica de difracción de rayos X.....	III-18
III.4.3.2. Descripción experimental del método e identificación de especies	
cristalinas	III-19
III.4.3.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X	
(XRD) de los reactivos sólidos y los catalizadores	III-21
III.4.3.3.1. Descripción experimental del método.....	III-21
III.4.4. Desorción a temperatura programada (TPD)	III-21
III.4.4.1. Desorción a temperatura programada (TPD) de CO ₂ : Determinación	
del número de sitios básicos superficiales	III-22

III.4.4.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO ₂	III-22
III.4.4.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	III-22
III.4.4.2. Desorción a temperatura programada (TPD) de NH ₃ : Determinación del número de sitios ácidos superficiales.....	III-26
III.4.4.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH ₃	III-26
III.4.4.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	III-27
III.4.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	III-30
III.4.5.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de los reactivos sólidos.....	III-31
III.4.5.1.1. Descripción experimental del método.....	III-31
III.5. Referencias	III-32

Capítulo IV: Puesta en marcha de la reacción de reducción de FAME

IV.1. Introducción	IV-3
IV.2. Puesta en marcha del equipo de reacción para reducción de FAME sin el suministro de H ₂	IV-3
IV.2.1. Descripción del equipo de reacción	IV-3
IV.2.2. Descripción del procedimiento experimental.....	IV-5
IV.2.3. Problemas encontrados y soluciones desarrolladas.....	IV-7
IV.3. Desarrollo de la metodología analítica.....	IV-8
IV.3.1. Proceso de preparación de las muestras extraídas de la mezcla reaccionante	IV-9
IV.3.2. Condiciones cromatográficas	IV-9
IV.3.3. Cuantificación cromatográfica.....	IV-11
IV.4. Determinación de la conversión, selectividad y rendimiento en los ensayos catalíticos y no catalíticos.....	IV-12
IV.5. Optimización de condiciones experimentales en la puesta en marcha de la reacción	IV-14
IV.5.1. Efecto de la relación molar FAME/NaBH ₄	IV-15
IV.5.2. Efecto de la temperatura de reacción	IV-16
IV.5.3. Efecto del caudal de gas inerte (N ₂) empleado	IV-17
IV.6. Evaluación de la reproducibilidad de los ensayos no catalíticos	IV-18

IV.7. Conclusiones	IV-19
IV.8. Referencias	IV-20

Capítulo V: Síntesis de alcoholes grasos vía reducción de FAME.

Reacciones no catalíticas empleando hidruros metálicos y alcoholes sin el suministro de H₂

V.1. Resultados obtenidos durante la conversión de FAME a FOL en experiencias de reducción no catalíticas	V-5
V.2. Reacciones de reducción de FAME empleando NaBH ₄ como hidruro metálico .	V-5
V.2.1. Estudio del efecto de la incorporación del co-reactivo NaBH ₄ a un soporte	V-5
V.2.1.1. Caracterización del reactivo sólido NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ preparado por el método de impregnación y por el procedimiento mecanoquímico empleando las técnicas de XRD y FTIR.....	V-8
V.2.2. Efecto de la relación molar metanol/NaBH ₄ durante la reducción de laurato de metilo	V-11
V.2.3. Efecto de la velocidad de agregado del metanol durante la reducción de laurato de metilo con NaBH ₄	V-12
V.2.3.1. Mecanismo de reacción para la reducción de FAME a FOL empleando hidruros metálicos y metanol sin el suministro de H ₂ gaseoso.....	V-14
V.2.4. Análisis experimental de las especies reductoras formadas por interacción del metanol con NaBH ₄	V-17
V.2.4.1. Análisis de las muestras obtenidas durante los ensayos de metanólisis de NaBH ₄	V-18
V.2.4.2. Análisis de las muestras obtenidas durante los ensayos de reducción de laurato de metilo	V-20
V.2.4.3. Relación entre la conversión de laurato de metilo y los resultados obtenidos en el análisis FTIR	V-24
V.2.5. Efecto de la estructura del alcohol de cadena carbonada corta empleado durante la reducción laurato de metilo con NaBH ₄	V-26
V.2.6. Efecto de la estructura del FAME empleado durante la reducción con NaBH ₄ y metanol	V-29

V.2.7. Optimización de la reducción de oleato de metilo empleando metanol y NaBH ₄	V-31
V.3. Reacciones de reducción de laurato de metilo empleando LiAlH ₄ como hidruro metálico	V-33
V.3.1. Efecto de la relación metanol/LiAlH ₄ en la reducción de laurato de metilo	V-34
V.3.2. Efecto de la temperatura de reacción y de la relación molar FAME/hidruro metálico durante la reducción de laurato de metilo empleando LiAlH ₄	V-35
V.4. Conclusiones.....	V-37
V.5. Referencias	V-39

Capítulo VI: Síntesis de alcoholes grasos vía reducciones catalíticas sin el suministro de H₂ empleando hidruros metálicos y alcoholes a presión atmosférica

VI.1. Introducción	VI-3
VI.2. Selección de los cationes metálicos a emplear en catálisis heterogénea.....	VI-3
VI.3. Preparación de catalizadores sólidos xMAl (M=cación metálico).....	VI-4
VI.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sólidos bifuncionales xMAl.....	VI-5
VI.4.1. Caracterización textural y estructural de los catalizadores	VI-5
VI.4.2. Propiedades ácido-básicas de los catalizadores xMAl	VI-7
VI.4.2.1. Determinación de propiedades básicas superficiales por TPD de CO ₂ ..	VI-8
VI.4.2.2. Determinación de las propiedades ácidas superficiales por TPD de NH ₃	VI-9
VI.5. Resultados obtenidos durante la conversión de FAME a FOL en experiencias de reducción catalíticas	VI-11
VI.5.1. Efecto del catión metálico empleado sobre la reducción de distintos FAME..	VI-13
VI.5.2. Efecto de otras variables experimentales sobre el rendimiento a FOL y la actividad catalítica	VI-21
VI.6. Conclusiones	VI-26
VI.7. Referencias	VI-27

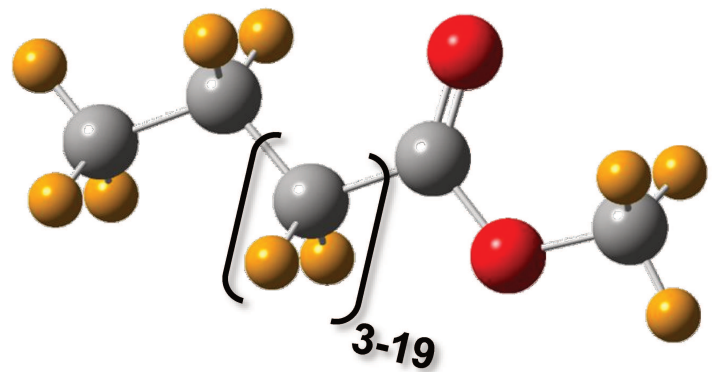
Capítulo VII: Modelado molecular de las reacciones involucradas en la síntesis de alcoholes grasos

VII.1. Introducción	VII-3
VII.2. Modelado molecular de las especies reductoras generadas a partir de borohidruro de sodio y metanol que intervienen en la reducción de ML	VII-4
VII.2.1. Cálculos teóricos	VII-6
VII.2.2. Evaluación de las estructuras de las especies alcoxiborohidruro	VII-6
VII.2.3. Análisis de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las especies alcoxiborohidruro	VII-10
VII.2.4. Evaluación de las frecuencias vibracionales teóricas de las especies alcoxiborohidruro	VII-13
VII.2.5. Análisis de la reactividad de las especies alcoxiborohidruro frente a ésteres metílicos	VII-20
VII.3. Evaluación teórica de las etapas de reacción involucradas en la síntesis de alcoholes grasos	VII-22
VII.3.1. Cálculos teóricos	VII-24
VII.3.2. Análisis teórico de las etapas de reacción durante la metanólisis de NaBH ₄	VII-24
VII.3.3. Análisis teórico de las etapas de reacción durante la formación del alcohol graso (FOL)	VII-27
VII.4. Conclusiones	VII-32
VII.5. Referencias	VII-33

Capítulo VIII: Conclusiones finales y tareas futuras

VIII.1. Conclusiones finales	VIII-3
VIII.2. Tareas futuras	VIII-10

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



Capítulo I: Introducción y objetivos

I.1. Introducción	I-3
I.2. Alcoholes grasos: Propiedades y aplicaciones	I-3
I.3. Materias primas empleadas en la producción de alcoholes grasos	I-7
I.4. Actualidad del mercado de alcoholes grasos	I-15
I.5. Objetivos de la Tesis	I-18
I.6. Referencias	I-19

Índice de Tablas

Tabla I.1. Alcoholes grasos con nombre IUPAC, común y fórmula desarrollada.	I-4
Tabla I.2. Principales ácidos grasos.....	I-8
Tabla I.3. Principales ésteres metílicos de ácidos grasos.	I-10
Tabla I.4. Producción de aceites y grasas a nivel mundial.	I-14
Tabla I.5. Principales productores de aceites y grasas	I-15
Tabla I.6. Importaciones de alcoholes grasos industriales realizadas por Argentina ...	I-17

Índice de Figuras

Figura I.1. Estructura química de un alcohol graso.	I-3
Figura I.2. Estructura química de un triglicérido.....	I-7
Figura I.3. Estructura química de un ácido graso.	I-8
Figura I.4. Estructura química de un éster metílico de ácido graso (FAME).....	I-9
Figura I.5. Principales países exportadores de biodiesel en 2020.	I-12
Figura I.6. Zonas productoras de soja y biodiesel en Argentina.	I-13
Figura I.7. Aceite de soja en el mundo. A) Producción y B) Exportación..	I-16

Índice de Esquemas

Esquema I.1. Hidrólisis de aceites y grasas.	I-9
Esquema I.2. Obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos por esterificación y transesterificación.	I-11

I.1. Introducción

Los alcoholes grasos (FOL) son compuestos químicos producidos a partir de la transformación de materias primas derivadas de recursos no renovables y renovables, como el petróleo y aceites vegetales o grasas animales, respectivamente. En este capítulo se realizará una descripción de los FOL, mencionando sus propiedades, usos y procesos industriales para su obtención. Se describirán las materias primas empleadas para la producción de FOL sintéticos y naturales, haciendo especial énfasis en las características de las materias primas provenientes de fuentes renovables. Se dará un panorama general y actual sobre el mercado mundial de los FOL. Finalmente, se presentarán los objetivos planteados y desarrollados en la Tesis para lograr la obtención de los alcoholes grasos.

I.2. Alcoholes grasos: Propiedades y aplicaciones

Los alcoholes grasos (FOL) son compuestos alifáticos con longitudes de cadena entre 6 y 22 átomos de carbono, unidos a un grupo oxidrilo en el carbono terminal, con un peso molecular relativamente alto. La Figura I.1 muestra la fórmula general de un alcohol graso. Son predominantemente lineales, monohídricos y pueden ser saturados o con una o más insaturaciones (enlace doble carbono-carbono). Los alcoholes con una longitud de cadena carbonada por encima de C22 se conocen como alcoholes cerosos [1]. Su nombre genérico es derivado del nombre del hidrocarburo parental, sustituyendo el sufijo -o por el -ol en la cadena más larga de átomos de carbono [2]. En la Tabla I.1 se muestran los principales FOL de C6 a C22.

Los FOL de C6 a C12 son líquidos incoloros, mientras que de C13 hacia arriba son materiales blandos, teniendo el tetradecanol C14 y los alcoholes superiores una consistencia cerosa. Los alcoholes saturados cristalizan en una red casi ortorrómbica y todos tienen una densidad específica menor que la del agua. Los miembros inferiores de la serie tienen olores característicos y los superiores son inodoros, excepto por las impurezas que puedan estar presentes como compuestos carbonílicos e hidrocarburos.



Figura I.1. Estructura química de un alcohol graso.

Las propiedades físicas de los FOL se ven afectadas principalmente por el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada. El punto de fusión y ebullición de los FOL aumenta a medida que crece el número de átomos de carbono de la

cadena. El grupo oxidrilo polarizable influye en la solubilidad de los FOL, pero ésta disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena alifática; por ejemplo el hexanol y octanol poseen cierta solubilidad en agua, pero el decanol y los FOL superiores pueden considerarse inmiscibles en agua. Sin embargo, el octadecanol y los FOL superiores presentan una ligera higroscopicidad por lo que pueden absorber agua durante el almacenamiento. Los FOL son solubles en solventes orgánicos comunes como el éter de petróleo, alcoholes de cadena carbonada corta y dietil éter [1].

Las propiedades estructurales de los FOL dependen del proceso de síntesis y las materias primas utilizadas, determinando también el tipo de industria en el que van a ser utilizados como materia prima [3], cumpliendo un rol significativo debido a la gran cantidad de reacciones en las que puede involucrarse el grupo oxidrilo y empleándose junto a las aminas grasas como oleoquímicos base para la fabricación de otros derivados [4]. Los FOL por su carácter anfífilico, que resulta de la combinación de una cadena

Tabla I.1. Alcoholes grasos con nombre IUPAC, común y fórmula desarrollada.

Nombre IUPAC	Nombre común	Abreviatura	Fórmula
n-hexanol	Alcohol caproico	C6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COH}$
n-octanol	Alcohol caprílico	C8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COH}$
n-decanol	Alcohol capríco	C10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COH}$
n-dodecanol	Alcohol láurico	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COH}$
n-tetradecanol	Alcohol mirístico	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COH}$
n-hexadecanol	Alcohol palmítico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COH}$
n-octadecanol	Alcohol esteárico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COH}$
cis-9-octadecenol	Alcohol oleico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COH}$
cis-,cis-9,12-octadecenol	Alcohol linoleico	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COH}$
cis-,cis-,cis-9,12,15-octadecenol	Alcohol linolenico	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COH}$
n-eicosanol	Alcohol araquídico	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COH}$
n-docosanol	Alcohol behénico	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COH}$

carbonada lipofílica no polar con un grupo oxidrilo polar (Figura I.1) exhiben actividad superficial y de interfase, por lo que son usados en emulsiones y microemulsiones [5].

La mayor producción de FOL, entre un 70 y 75 %, es destinada a la fabricación de surfactantes [1], principalmente los no iónicos tales como sulfatos y éter sulfatos de alcoholes grasos. Los compuestos de carácter biodegradable poseen buenas propiedades espumantes, por lo que son utilizados como base de surfactantes en la industria de champúes, líquidos lavaplatos, limpiadores y detergentes de lavado, en donde desplazaron en los últimos años a los FOL sintéticos [4].

También se producen a partir de FOL naturales otros surfactantes no iónicos, como éteres de poliglicol, etoxilatos y alquilpoliglucósidos. Además, los FOL pueden ser fraccionados y separados en la fracción C8-C10, conocida como alcoholes del rango plastificante, y la fracción C12-C18 denominada alcoholes del rango detergente.

Al preparar los FOL con azúcares siguiendo varios procedimientos, se obtienen los alquilpoliglucósidos, los cuales tienen buena compatibilidad con la piel. Sin embargo, los altos costos de su producción son un factor limitante para su aplicación [1].

Otras aplicaciones interesantes de los FOL y menos conocidas son:

- En la industria de plástico y polímeros como lubricantes en el procesamiento de polímeros, auxiliares de polimerización, agentes antiestáticos y como materia prima para aplicaciones técnicas de ceras y cremas [1,6].
- En la industria de materiales de construcción y petrolera, como lubricantes de base acuosa de componentes mecánicos, antiadherentes de encofrados de hormigón y fluidos de perforación petrolera de base acuosa.
- En la industria del papel los FOL del rango plastificante son usados como aditivos de supresión de espuma, tintas para cintas de impresión y lacas.
- En el tratamiento de aguas y preservación de la misma, se utiliza como bacteriostático y retardantes de la evaporación del agua [6].

A nivel industrial, los FOL son clasificados en sintéticos o naturales, es decir, que los mismos son producidos por vía petroquímica u oleoquímica, respectivamente. La producción de los FOL sintéticos se lleva a cabo por procesos reconocidos como son el Ziegler, Oxo y la hidrogenación de ácidos grasos provenientes de la oxidación de parafinas livianas [1,7].

Por otra parte, los FOL naturales son obtenidos por medio de la hidrogenación catalítica de ácidos grasos libres, ésteres metílicos de ácidos grasos libres (FAME) o

ésteres cerosos a elevadas temperaturas y altas presiones de H₂ gaseoso. Las tecnologías empleadas industrialmente han sido desarrolladas por las compañías Davy Process Technology y Lurgi [6].

La tecnología de Davy Process Technology emplea FAME como materia prima, hidrogenándolo en fase gaseosa y reutilizando el metanol producido, recuperado y reciclado en el proceso, para la esterificación de los ácidos grasos [6]. La tecnología ofrecida por Lurgi para la obtención de FOL es utilizada por varias industrias y posee tres rutas oleoquímicas diferenciadas básicamente en el material de partida, siendo estos: ácidos grasos, FAME o ésteres cerosos [3]. Una ventaja importante es que a partir del empleo de recursos renovables como materias primas, se pueden obtener FOL insaturados, mientras que por vía petroquímica no es posible lograrlo [1].

Respecto a la síntesis de FOL naturales y otros oleoquímicos a través de reacciones de hidrogenación, hay diversos factores que influyen en la elección de la materia prima. En este caso, los FAME son empleados con mayor frecuencia debido a sus múltiples ventajas, tales como [4]:

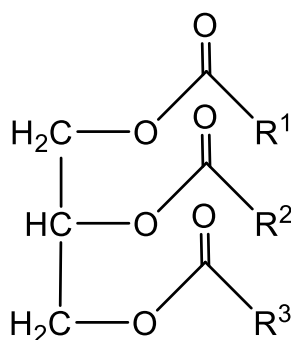
- En la producción de FAME hay un menor consumo energético porque se requieren menores temperaturas y presiones de trabajo que en la operación de separación de aceites y grasas para obtener ácidos grasos.
- Hay menores costos en el equipamiento, esto se debe a que los FAME no son corrosivos y son producidos en condiciones de temperatura y presión más moderadas, por lo que pueden ser procesados en reactores de acero al carbono, en cambio los ácidos grasos son corrosivos y requieren reactores de acero inoxidable con alta resistencia. Al ser menos corrosivos y ser más estables químicamente, los FAME son fáciles de transportar.
- Obtención de glicerina (subproducto) más concentrada en la transesterificación de aceites y grasas, ésta es una reacción en ausencia de agua donde se obtienen altos rendimientos de glicerina concentrada, mientras que en el proceso de separación de aceites y grasas por hidrólisis, se obtiene glicerina con más del 80 % de agua, por lo que su purificación consume más energía.
- Los FAME son más fáciles de destilar y fraccionar que los ácidos grasos debido a que tienen un punto de ebullición menor y tienen una estabilidad térmica más alta que sus correspondientes ácidos.

En la literatura se encuentran investigaciones referentes a la producción de FOL naturales, estos pueden ser obtenidos a partir de reacciones de hidrogenación empleando H_2 gaseoso y, de reacciones de reducción utilizando hidruros metálicos bajo condiciones suaves de reacción. En particular, Brown y col. [8] lograron obtener alcohol estearílico a partir de estearato de metilo, usando borohidruro de sodio ($NaBH_4$) como agente reductor a temperatura ambiente. La reducción de esteres metílicos, etílicos y otros compuestos orgánicos, con este y otros hidruros metálicos ha sido investigada ampliamente en la literatura [8–11].

En el Capítulo II (ítem II.2.2) se detallarán los procesos industriales y los trabajos más relevantes de la literatura para la producción de FOL sintéticos o naturales, así como también la producción de los mismos a partir de hidruros metálicos. Las materias primas utilizadas para la síntesis de FOL sintéticos y naturales son descritas a continuación.

I.3. Materias primas empleadas en la producción de alcoholes grasos

Las materias primas utilizadas en la producción de FOL sintéticos son el etileno, olefinas y parafinas de peso molecular intermedio. Estas provienen del refinamiento del petróleo crudo mediante diversas etapas y reacciones, como el craqueo, que dan lugar a la obtención de combustibles y compuestos de interés para la industria petroquímica. Este recurso es no renovable y principalmente está compuesto por parafinas, isoparafinas, nafténicos (parafinas cíclicas) y aromáticos, como las resinas y los asfáltenos [1,12,13].

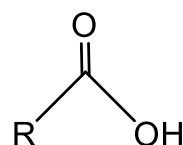


R: cadena hidrocarbonada entre 5 y 21 átomos de carbono

Figura I.2. Estructura química de un triglicérido.

Por otra parte, los ácidos grasos y ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) utilizados principalmente como materia prima para la síntesis de FOL naturales provienen de los lípidos (aceites y grasas animales y/o vegetales). Desde un punto de vista químico los aceites y grasas son ésteres de ácidos grasos del glicerol. Los glicéridos más comunes son los triglicéridos (Figura I.2), en los que los tres grupos OH del glicerol han sido esterificados por los ácidos grasos. Las proporciones de los diversos ácidos

grasos varían de un aceite o grasa a otra, cada uno de ellos tiene su composición característica, que no difieren mucho entre sí [14,15]. Los ácidos grasos insaturados se encuentran principalmente en fuentes vegetales, mientras que en los animales hay por lo menos un 50 % de ácidos grasos saturados [16].



R: cadena hidrocarbonada entre 5 y 21 átomos de carbono

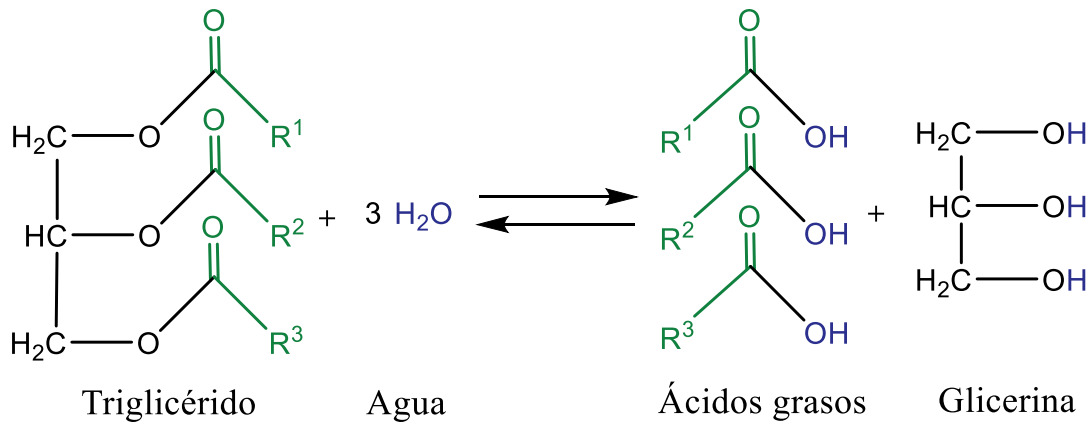
Figura I.3. Estructura química de un ácido graso.

Estructuralmente los ácidos grasos (Figura I.3) son ácidos carboxílicos no ramificados de cadena hidrocarbonada larga. La mayoría contienen números pares de átomos de carbono como resultado de la biosíntesis de las grasas, y son construidos a partir de unidades de ácido acético, el cual tiene dos carbonos. Los ácidos grasos también son llamados por su nombre común, entre los más comunes se encuentran el ácido láurico, palmítico, oleico y esteárico (Tabla I.2) [17].

Los ácidos grasos son obtenidos principalmente por medio de la hidrólisis o separación de aceites y grasas en sistemas continuos en contracorriente. La separación de aceites es esencialmente una reacción reversible homogénea (Esquema I.1) que

Tabla I.2. Principales ácidos grasos [14,15].

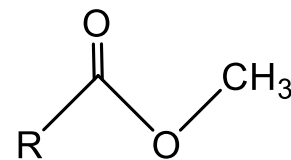
Nombre IUPAC	Nombre común	Abreviatura	Fórmula
Ácido n-dodecanoico	Ácido laurico	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Ácido n-tetradecanoico	Ácido mirístico	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido n-hexadecanoico	Ácido palmítico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido n-octadecanoico	Ácido esteárico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido cis-9-octadecenoico	Ácido oleico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido cis-,cis-9,12-octadecenoico	Ácido linoleico	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 cis-,cis-,cis-9,12,15-octadecenoico	Ácido linolenico	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 n-icosanoico	Ácido araquídico	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Ácido n-docosanoato	Ácido behénico	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$



Esquema I.1. Hidrólisis de aceites y grasas.

sucede en varias etapas, donde los radicales de los ácidos grasos son desplazados del triglicérido uno a la vez, pasando del triglicérido al diglicérido y al monoglicérido. Inicialmente la reacción es lenta y posteriormente la velocidad va aumentando debido a la mayor solubilidad del agua en los ácidos grasos libres. En la última etapa, la velocidad de reacción decrece por el equilibrio alcanzado entre los ácidos grasos libres y la glicerina, la cual es extraída continuamente de la reacción hasta finalizar el proceso. Incrementando la presión y temperatura del proceso, la velocidad de reacción aumenta por la mayor solubilidad del agua en la fase oleosa. Además, es posible aumentarla utilizando catálisis homogénea ácida o básica. También se puede realizar un pretratamiento utilizando enzimas lipolíticas provenientes de *Candida Rugosa* y *Aspergillus niger* en reacciones con largos periodos de duración y altos rendimientos. A pesar de esto último, el proceso es costoso e inviable comercialmente [4].

Otra de las materias primas son los ésteres metílicos derivados de ácidos grasos (FAME, Figura I.4), en los cuáles el grupo oxidrilo (-OH) se sustituye por un grupo metóxido (OCH₃) [14]. La Tabla I.3 presenta los FAME más comunes obtenidos a partir de triglicéridos de origen animal y vegetal, con su nomenclatura, fórmula química y punto de fusión. Estos pueden ser producidos por esterificación o transesterificación. En la esterificación (Esquema I.2.A) un ácido graso libre reacciona con un alcohol de cadena corta como el metanol en presencia de un grupo carbonilo haciéndolo más electrofílico y lo activa



R: cadena hidrocarbonada entre 5 y 21 átomos de carbono

Figura I.4. Estructura química de un éster metílico de ácido graso (FAME).

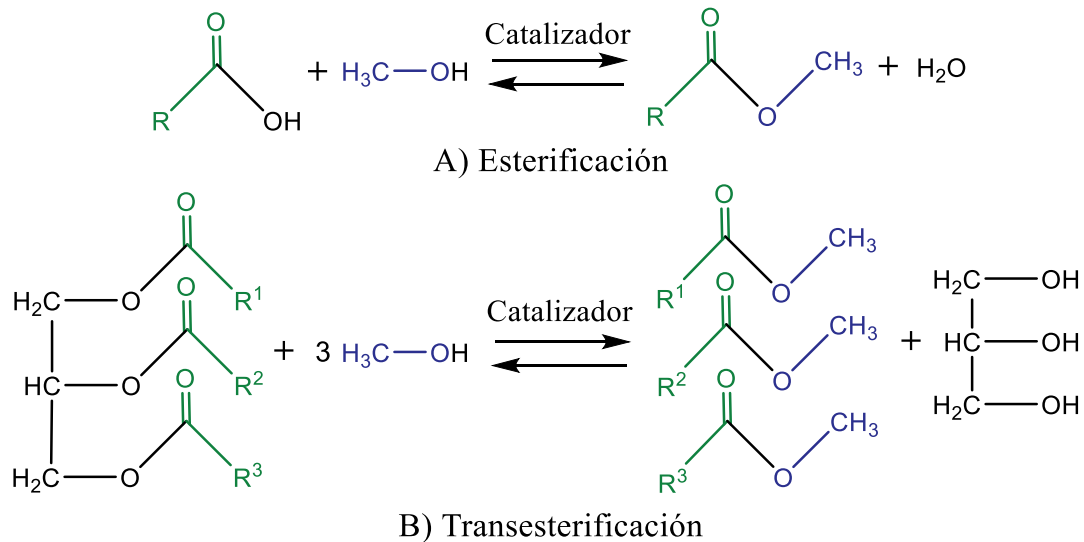
Tabla I.3. Principales ésteres metílicos de ácidos grasos. Adaptado de [41].

Nombre IUPAC	Nombre común	Abreviatura	Fórmula	P.F. (K)
Decanoato de metilo	Caprato de metilo	C10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$	259.5
Dodecanoato de metilo	Laurato de metilo	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$	278.0
Mirístato de metilo	Miristato de metilo	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$	292.0
Palmitato de metilo	Palmitato de metilo	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$	303.0
Octadecanoato de metilo	Estearato de metilo	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$	312.1
Octadecenoato de metilo	Oleato de metilo	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	253.0
Octadecadienoato de metilo	Linoleato de metilo	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	238.0
Octadecatrienoato de metilo	Linolenato de metilo	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	227.5

P.F.: Punto de Fusión.

hacia el ataque nucleofílico por parte del alcohol, liberando agua en el proceso, la cual es continuamente removida para obtener altos rendimientos [4,14].

En la ruta de obtención de los FAME por transesterificación, los triglicéridos del aceite vegetal o grasa animal también reaccionan con un alcohol como el metanol en presencia de un catalizador básico o ácido, formando una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina (Esquema I.2.B). En catálisis básica, se adiciona un reactivo fuertemente nucleofílico (OH^-), eliminando un protón del alcohol y haciéndolo más nucleofílico para atacar al carbonilo. Mientras que en catálisis ácida, el mecanismo sigue el camino de la esterificación. La transesterificación es un proceso con una secuencia de reacciones reversibles similares a la hidrólisis de aceites y grasas. La principal ventaja de la catálisis alcalina es el hecho de que se dan dos productos principales FAME y glicerina, formando dos fases que permiten una buena separación y alcanzando altos rendimientos. Mientras que la catálisis ácida que puede ser más económica, conduce a productos de reacción no deseados y bajos rendimientos. En catálisis homogénea pueden ser utilizados hidróxidos de sodio o potasio, y ácido sulfúrico o clorhídrico, pero como no pueden ser reusados y los productos obtenidos



R: cadena hidrocarbonada entre 5 y 21 átomos de carbono

Esquema I.2. Obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos por esterificación y transesterificación.

requieren varios lavados, su uso incrementa los costos de producción. Es así, como la catálisis heterogénea en la obtención de FAME aparece con ventajas como la separación del catalizador por filtración, facilidad en el reuso y operaciones en continuo [16,18].

Las propiedades físicas como la solubilidad y el punto de fusión de los FAME se ven afectadas por la longitud de la cadena y el número de insaturaciones. La solubilidad de los FAME en agua es escasa cuando la cadena carbonada es apolar, y si esta cadena acíclica es larga con pocas insaturaciones la solubilidad en agua disminuye. El punto de fusión aumenta a medida que crece el número de átomos de carbono de la cadena carbonada, pero disminuye con el aumento de dobles enlaces [16].

Debido a las propiedades que tienen los FAME como la baja viscosidad, muy baja volatilidad, tolerancia a altas temperaturas, alto punto de inflamabilidad, menor densidad que el agua (0.86-0.89 g/mL) y por su carácter biodegradable, son aptos para ser usados como combustibles y lubricantes, además, son altamente utilizados en la industria de solventes para la fabricación de pinturas y cubiertas. Al igual que los FOL, los FAME son empleados en la industria cosmética, de lubricantes y de detergentes [4,19,20].

Respecto a los combustibles, los FAME constituyen el biodiesel, este puede ser usado directamente como combustible, pero normalmente es utilizado en mezcla con el diesel convencional por su compatibilidad [21,22]. Un FAME es considerado biodiesel cuando el aceite del que proviene cumple algunas propiedades como tener una cadena

hidrocarbonada larga sin ramificaciones, contenido moderado de ácidos grasos saturados, monoinsaturado y sin poli-insaturaciones, y la posición del doble enlace debe estar preferiblemente al final de la cadena del ácido graso, lejos del grupo metilo [4].

El biodiesel en Argentina es producido a partir del FAME derivado del aceite de soja, el cual tiene un consumo muy bajo a nivel nacional, cumpliendo con ser un biocombustible de segunda generación en Argentina, ya que al no ser utilizado en la alimentación, no compite con la producción de alimentos. Del poroto de soja se extrae un 12 a 18 % de aceite que se utiliza para producir biodiesel, el resto se procesa como harina o expeller de soja (residuo de la extracción del aceite mediante el proceso de prensado) utilizados en alimentos para humanos o animales [23]. Podría usarse como materia prima el aceite de maíz, girasol y oliva, pero estos son de primera generación debido a que en Argentina son utilizados como alimentos. Otra opción, serían los aceites usados en frituras de la industria de alimentos, sin embargo, la logística en la recolección y los costos implicados encarecen el proceso, por tanto, los procesos industriales y las investigaciones parten de materias primas más puras.

De las 7.9 millones de toneladas de aceite de soja producidas en la temporada 2018/2019, el 6.3 % fue para consumo interno, 60.8 % se exportó y 27.8 % se utilizó en la producción de biodiesel, de este último, el 45.5 % fue exportado y el 54.5% fue consumido en el mercado local [24]. Argentina es el quinto productor de biodiesel en el mundo [25] y en el año 2019 ocupó la sexta posición entre los países exportadores (Figura I.5) [26]. Además, en Argentina hay 36 plantas productoras de biodiesel con una capacidad instalada de 4.4 millones ton/año. Hasta mayo del 2021, Argentina ha producido 591.862 toneladas de biodiesel, de las cuales exportó un 69 % [27,28]. De

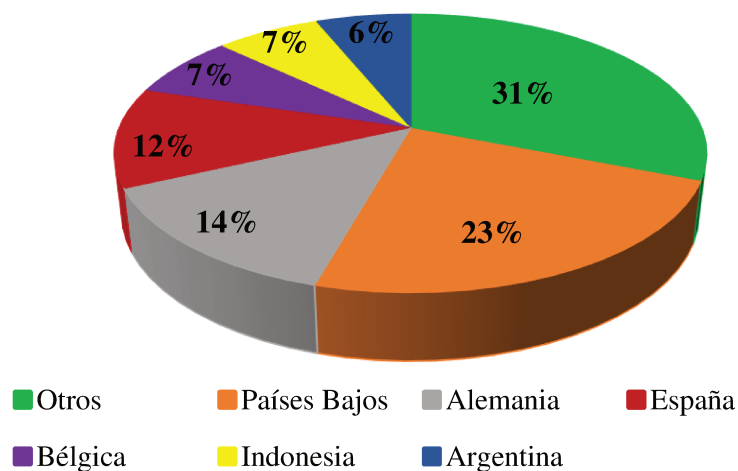


Figura I.5. Principales países exportadores de biodiesel en 2020.

acuerdo a un informe elaborado por Estados Unidos, Argentina tiene una capacidad para producir 5.400.000 millones de litros de biodiesel, mientras que Europa tiene una capacidad 4 veces mayor, llegando a 20 millones de ton/año. De las plantas instaladas, sólo 12 plantas tienen una capacidad instalada mayor a 100.000 ton/año y 11 de estas están ubicadas en la provincia de Santa Fe (Figura I.6). De las seis provincias productoras de biodiesel, Santa Fe tiene un rol muy relevante en esta industria ya que posee 21 plantas que en el año 2020 registraron un 77 % de la producción nacional [27,28]. La ley nacional 26093 sobre el “Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles”, promulgada en 2006, estableció un corte teórico de gasoil con biodiesel del 5 %, con modificaciones posteriores que incluyeron el aumento del corte de gasoil, pasando a 7 % en agosto de 2010, 8 %, en enero de 2014 y 10 % en febrero de 2014 [29].

Con este panorama, y teniendo en cuenta que Argentina tiene una alta producción de biodiesel (FAME), podría pensarse en una producción integrada de biodiesel y FOL naturales, en una misma planta de obtención de aceites como fuente renovable de

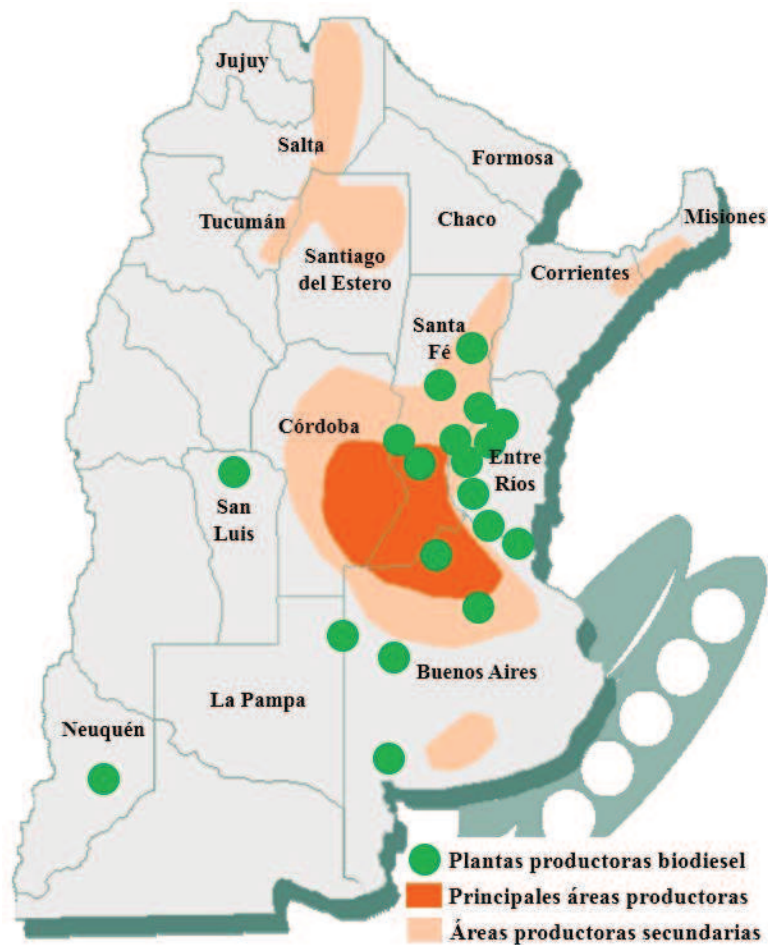


Figura I.6. Zonas productoras de soja y biodiesel en Argentina. Adaptado de [28,42].

materia prima [30,31].

Los aceites y grasas son extraídos mediante procesos como prensado en frío y extracción con solventes en el caso de aceites de materiales vegetales, en cambio, las grasas animales son obtenidas por calentamiento [17]. Los aceites vegetales y grasas animales extraídas están formados por triglicéridos (90-95 %) y por compuestos minoritarios (10-5 %) como ácidos grasos libres, fosfolípidos (lecitina y cefalina), esteroides, agua, odorantes e impurezas [32]. Son llamados grasas cuando se encuentran en estado sólido y aceites cuando se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente [33]. Estos son los constituyentes principales en las células almacenadoras de plantas y animales. En los vegetales, los aceites y grasas están localizados en las semillas y pulpa de algunos frutos, también se encuentran en otras partes de la planta como lo son las raíces, ramas, troncos y hojas, de acuerdo a la variedad de la misma [32,34]. Por otro lado, los animales poseen una capa subcutánea de células grasas que sirven como fuente de energía y aislamiento [35], además, tienen depósitos de grasa que se encuentran en la cavidad abdominal, hígado, tejido conjuntivo intermuscular, en huesos de las patas del ganado y la piel [32,34].

La producción de aceites y grasas ha aumentado considerablemente en las últimas décadas debido a la gran demanda de los mismos para el consumo humano por aumento de la población y, por la producción de biodiesel y oleoquímicos utilizados en diferentes industrias. Por su origen renovable, el biodiesel y los oleoquímicos tienen como fin reducir la dependencia del petróleo como fuente de energía y de calor, y de sus derivados, disminuyendo el impacto en la huella de carbono. En la Tabla I.4 se muestra

Tabla I.4. Producción de aceites y grasas a nivel mundial, millones de toneladas [36].

Producto	2017/2018	2018/2019	2019/2020	2020/2021 ^a
Aceite de palma	70.54	74.17	73.05	73.31
Aceite de soja	55.17	56.02	58.36	60.46
Aceite de canola	27.92	27.71	28.00	29.06
Grasa de cerdo	23.08	23.27	21.02	20.91 ^b
Aceite de girasol	18.52	19.49	21.43	19.19
Grasa vacuna	12.20	12.49	12.67	12.68 ^b
Aceite de maní	5.88	5.88	6.24	6.46
Aceite de algodón	5.10	4.97	5.15	4.82
Aceite de coco	3.67	3.76	3.60	3.54
Aceite de oliva	3.29	3.17	3.12	2.92

^aJunio de 2021, ^bAbril de 2021

Tabla I.5. Principales productores de aceites y grasas, millones de toneladas [36].

País	2017/2018	2018/2019	2019/2020	2020/2021
Indonesia	45.08	47.21	48.32	49.44
China	27.77	26.43	27.64	28.83
Malasia	22.02	23.24	21.53	20.21
Unión Europea	17.97	17.84	17.46	17.87
Estados Unidos	12.11	12.20	12.63	12.96
Brasil	9.60	9.50	10.25	10.29
Argentina	8.79	9.62	9.03	9.57
Otros	55.01	57.70	60.57	58.89

la producción mundial de aceites y grasas desde la temporada 2017/2018 hasta la actualidad, y en la Tabla I.5 se muestran los principales países productores de aceites y grasas en el mismo período [36].

Argentina es un gran productor de aceites vegetales, esto lo convierte en una potencia en la producción de derivados del mismo, siendo el séptimo productor de aceites vegetales en el mundo con una cifra de 9.57 millones de toneladas, el tercer exportador con 6.97 millones de toneladas y el decimotercero en consumo de aceites vegetales [36]. Estos son especialmente ricos en ácido oleico que posee 18 átomos de carbono y una insaturación en el carbono 9 (Tabla I.2 [16,37–39]).

El país produce y exporta aceite de soja y girasol principalmente, convirtiéndose en el cuarto país productor de aceite de soja (Figura I.7.A) y el primero en exportación (Figura I.7.B). En la temporada 2020/2021 exportó 48.9 % del aceite de girasol producido [36], siendo el cuarto productor de este aceite, cuarto exportador de aceite de girasol crudo y decimo exportador mundial de aceite de girasol refinado [26,36].

I.4. Actualidad del mercado de alcoholes grasos

Los FOL naturales son uno de los principales oleoquímicos que presenta una tasa de crecimiento continuo debido a que sirven como materia prima para la fabricación de otros oleoquímicos como los tensoactivos. Este crecimiento obedece a un aumento de la prosperidad económica y mejoramiento de la calidad de vida, donde cada vez se prefiere utilizar productos que tengan componentes biodegradables, derivados de fuentes renovables. Aunque la producción industrial está dividida entre los FOL naturales y sintéticos, la proporción de naturales va en aumento debido a la demanda de productos más amigables con el medio ambiente, aclarando que esta relación varía dependiendo de

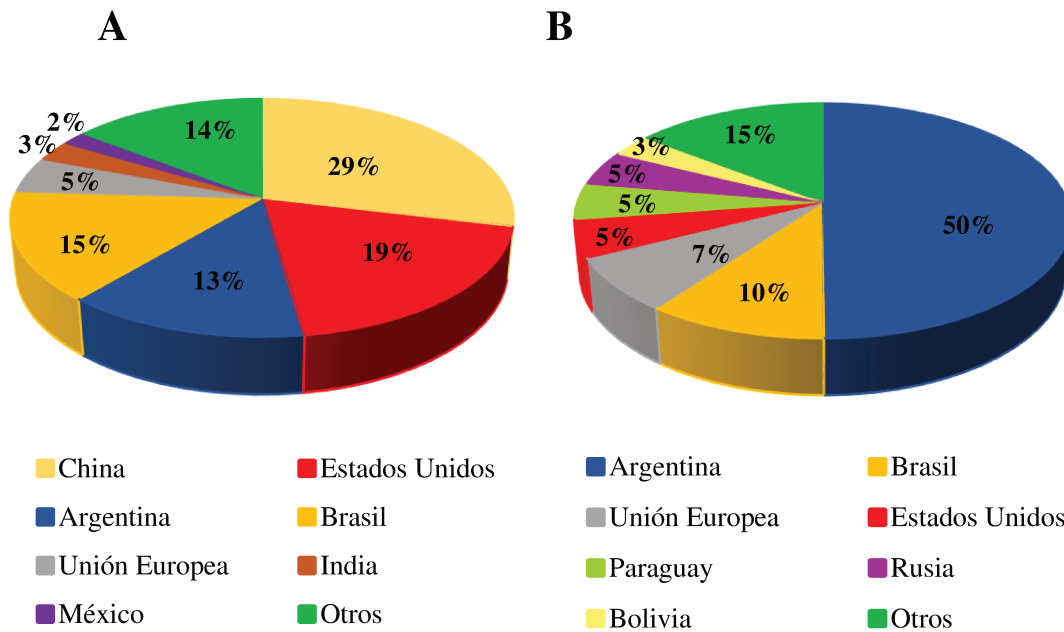


Figura I.7. Aceite de soja en el mundo. A) Producción y B) Exportación. Adaptado de [36].

la región, donde cada gobierno establece las regulaciones contra el uso de productos químicos en diversas industrias como la de detergentes.

Se prevé que el mercado global de FOL tenga un crecimiento anual cercano a 6.7 % para alcanzar USD 10078.8 millones a fines del 2023. El segmento de la industria dedicado a la fabricación de detergentes y limpiadores tuvo la mayor participación en el mercado con USD 2217.9 millones en 2017 y se espera que llegue a los USD 3152.3 millones a finales de 2023. Este crecimiento es atribuido a la creciente demanda de productos de limpieza en países con una creciente industrialización en Asia-Pacífico, Medio Oriente y África. El segmento de la industria cosmética y cuidado personal representó la segunda posición en el mercado con un crecimiento de 7.3 %.

En un análisis por regiones, China fue el mercado líder con una participación del 30.9 % en 2017, debido al crecimiento de las industrias de tensoactivos, cosméticos y cuidado personal. En América Latina el mercado de alcoholes grasos se valoró en USD 549.8 millones en 2017, esperando que tenga un crecimiento de 6.53 %. Brasil dominó el mercado regional [40].

Después de una exhaustiva búsqueda bibliográfica no fue posible encontrar un código arancelario para el alcohol mirístico y oleico, pero, sí hay información disponible sobre alcoholes grasos industriales, alcohol láurico, cetílico y esteárico. Para el año 2020, no se encontraron datos sobre exportaciones argentinas de alcoholes grasos

Tabla I.6. Importaciones de alcoholes grasos industriales realizadas por Argentina expresadas en toneladas [26].

Exportadores	2016	2017	2018	2019	2020
Mundo	3996	4338	4169	4334	5027
Brasil	1668	1879	1793	2281	2049
India	1370	1587	1201	1113	1510
Tailandia	289	388	488	477	498
Indonesia	72	96	205	205	346
Estados Unidos	3	17	14	18	218
Malasia	448	252	312	167	196
Alemania	106	100	79	68	125
Francia	5	19	18	2	4
Japón	0	0	-	-	-
China	11	-	37	0	-
Italia	24	-	7	2	3
México	-	-	8	-	-
Holanda	-	-	-	-	1
España	0	-	-	-	-
Reino Unido	-	-	7	0	-

industriales en general, especialmente alcohol láurico y mezclas de alcoholes grasos industriales primarios alifáticos. Por otro lado, en la Tabla I.6 se muestra que en el año 2020 Argentina importó 5027 toneladas de alcoholes grasos industriales, de las cuales, un 40.8 % proviene de Brasil [26].

En el 2020 Argentina importó 19676 toneladas de jabón, productos y preparaciones orgánicas tensoactivas para la fabricación de jabones de tocador, medicinales, entre otros; también importó 113276 toneladas de agentes de superficie orgánicos (excepto jabones) tales como agentes aniónicos, catiónicos, entre otros, y preparaciones tensoactivas, utilizados en la industria de lavado y de limpieza.

La información presentada en párrafos anteriores permite deducir que Argentina no es un gran productor de alcoholes grasos y tampoco exportador de estos. Esto lo convierte en un país netamente importador de FOL y de productos detergentes, como jabones y tensoactivos, lo que genera una gran oportunidad para la síntesis de alcoholes grasos derivados de recursos renovables.

I.5. Objetivos de la Tesis

El objetivo general planteado en la Tesis es obtener alcoholes grasos (FOL) en condiciones suaves de reacción, mediante reacciones no catalíticas y catalíticas a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) derivados de fuentes renovables, ofreciendo una alternativa diferente al proceso industrial para la síntesis de los mismos.

Los objetivos específicos desarrollados en la Tesis son:

- Producir FOL por medio de la reacción de reducción por transferencia de hidruro e hidrógeno en fase líquida, sin el suministro de hidrógeno gaseoso. Se emplearán condiciones suaves de reacción a presiones atmosféricas y temperaturas inferiores a 373 K.
- Estudiar el comportamiento de diferentes estructuras de FAME y la influencia de distintos alcoholes de cadena carbonada corta como donantes de hidrógeno en la reacción en estudio. Asimismo, se diseñará un sólido reductor que involucre a los hidruros metálicos (hidruros soportados) que permita la recuperación de las especies reductoras involucradas en la reacción.
- Determinar las condiciones óptimas de reacción para obtener el mayor rendimiento a alcoholes grasos, diseñando una metodología analítica que permita seguir la conversión de los reactivos y la aparición de productos en función del tiempo.
- Desarrollar formulaciones de catalizadores sólidos que permitan obtener altos rendimientos a los alcoholes grasos. Con los catalizadores empleados se busca adquirir el conocimiento de la química superficial de los mismos e identificar las propiedades ácido-básicas que promueven selectivamente la reacción y favorecen la velocidad inicial de conversión de FAME.
- Realizar experimentos empleando la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), que permitan identificar las especies involucradas en la reducción por transferencia de hidruro e hidrógeno. Estos resultados experimentales serán comparados con un exhaustivo estudio teórico que involucra el modelado molecular de las especies y de las etapas involucradas en la obtención de los alcoholes grasos. El modelado molecular será llevado a cabo mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT).
- Proponer un mecanismo de reacción completo que permita dilucidar a nivel macroscópico cómo es transformado el FAME a FOL. Este mecanismo propuesto

estará basado en los resultados experimentales y, será contrastado con el estudio teórico-experimental de las especies y etapas implicadas en la reacción.

I.6. Referencias

- [1] K. Noweck, W. Grafahrend, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, (2012), pp. 117–141.
- [2] L.G. Wade, *Química Orgánica Vol 1*, 7ma ed., Pearson Education, Inc., (2010).
- [3] K. Noweck, *Work. Fats Oils as Renew. Feed. Chem. Ind.* (2011) 1–9.
- [4] F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2005).
- [5] J. Chupa, S. Misner, A. Sachdev, P. Wisniewski, G.A. Smith, R. Heffner, *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, (2017).
- [6] I. Paba, G. María, *Estudio de Tecnologías Para La Producción de Alcoholes Grasos a Partir de Aceite de Palmiste*, Universidad Industrial de Santander, (2009).
- [7] J. Shah, E. Arslan, J. Cirucci, J. O'Brien, D. Moss, *J. Surfactants Deterg.* 19 (2016) 1333–1351.
- [8] H.C. Brown, E.J. Mead, B.C.S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6209–6213.
- [9] K. Soai, H. Oyamada, A. Ookawa, *Synth. Commun.* 12 (1982) 463–467.
- [10] H.C. Brown, S. Narasimhan, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3891–3898.
- [11] H.C. Brown, P.M. Weissman, N.M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1458–1463.
- [12] J.H. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser, *PETROLEUM REFINING Technology and Economics*, 5th ed., CRC Press, New York, (2001).
- [13] A.S. Szklo, V.C. Uller, M.H.P. Bonfá, *FUNDAMENTOS DO REFINO DE PETRÓLEO. Tecnologia e Economia*, 3ra ed., Interciencia, Rio de Janeiro, (2012).
- [14] L. Wade, *Química Orgánica Vol 2*, 7ma ed., Pearson Education, Inc., (2010).
- [15] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *QUÍMICA ORGÁNICA*, 5ta ed., Addison Wesley Longman, (1998).
- [16] F. Ma, M.A. Hanna, *Biosource Technol.* 70 (1999) 1–15.
- [17] A. Thomas, B. Mathaus, H.-J. Fiebig, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, (2015), pp. 1–83.
- [18] M. Mittelbach, in: *Encycl. Sustain. Sci. Technol.*, (2013), pp. 27–44.

- [19] D.J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, A. Westfechtel, in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem., (2012), pp. 73–116.
- [20] U. Biermann, U. Bornscheuer, M.A.R. Meier, J.O. Metzger, H.J. Schäfer, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 3854–3871.
- [21] ASTM D6751 - 19. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, (2019).
- [22] T.L. Alleman, R.L. McCormick, E.D. Christensen, G. Fioroni, K. Moriarty, J. Yanowitz, *Biodiesel Handling and Use Guide*, 5th ed., US Department of Energy, (2010).
- [23] P. Luggren, *Valorización Catalítica de Carbohidratos: Obtención de Combustibles Líquidos Basados En Cetonas y Alcoholes*, Universidad Nacional Del Litoral, (2015).
- [24] www.agrositio.com.ar, (2021).
- [25] OECD/FAO, *OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030*, OECD Publishing, Rome, (2021).
- [26] www.trademap.org, (2021).
- [27] datos.minem.gob.ar, (2021).
- [28] www.visionsustentable.com, (2021).
- [29] *Informes de Cadenas de Valor. Oleaginosas: Soja*, (2019).
- [30] L. Simasatitkul, A. Arpornwichanop, R. Gani, *Comput. Chem. Eng.* 57 (2013) 48–62.
- [31] M.H. Cheng, B.S. Dien, V. Singh, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 18 (2019) 1–10.
- [32] C.A. Ferretti, *Valorización Catalítica De Glicerol: Síntesis De Monoglicéridos*, Universidad Nacional Del Litoral, (2010).
- [33] C.C. Cabezas-Zábala, B.C. Hernández-Torres, M. Vargas-Zárate, *Rev. Fac. Med.* 64 (2016) 761–768.
- [34] M. Bockisch, *Fats and Oils Handbook*, AOCS PRESS, Hamburg, (1998).
- [35] P.Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 4th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, Nj, (2003).
- [36] USDA, *Oilseeds: World Markets and Trade*, (2021).
- [37] J. Kim, D.N. Kim, S.H. Lee, S.H. Yoo, S. Lee, *Food Chem.* 118 (2010) 398–402.
- [38] J. Orsavova, L. Misurcova, J. Vavra Ambrozova, R. Vicha, J. Mlcek, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 12871–12890.
- [39] D. Boskou, G. Blekas, M. Tsimidou, in: *Olive Oil*, AOCS Press, (2006), pp. 41–

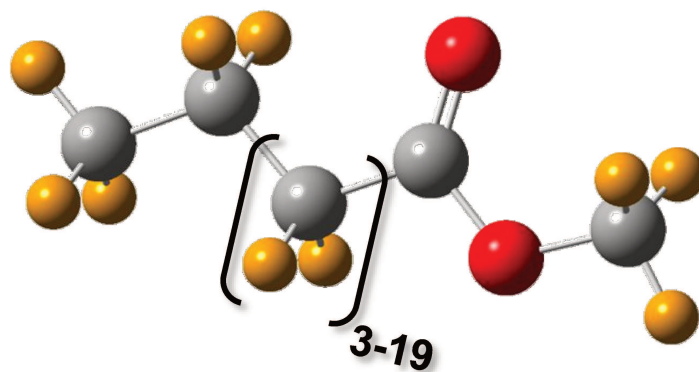
72.

[40] www.marketwatch.com, (2021).

[41] N. Meiri, P. Berman, L.A. Colnago, T.B. Moraes, C. Linder, Z. Wiesman, *Biotechnol. Biofuels* 8 (2015) 1–12.

[42] www.intagro.com, (2020).

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS



Capítulo II: Antecedentes bibliográficos

II.1. Introducción	II-3
II.2. Síntesis de alcoholes grasos vía hidrogenación de FAME	II-3
II.2.1. Empleo de catálisis homogénea suministrando H ₂ gaseoso	II-3
II.2.2. Empleo de catálisis heterogénea suministrando H ₂ gaseoso	II-4
II.2.3. Empleo de catálisis heterogénea generando H ₂ <i>in situ</i>	II-11
II.3. Síntesis de alcoholes grasos a través de procesos biotecnológicos y catálisis enzimática.....	II-13
II.4. Síntesis de alcoholes grasos vía transferencia de hidrógeno y de hidruro empleando hidruros metálicos y sin el suministro de H ₂ gaseoso	II-14
II.4.1. Reacciones no catalíticas	II-15
II.4.2. Reacciones catalíticas: Empleo de catálisis homogénea	II-17
II.4.3. Reacciones catalíticas: Empleo de catálisis heterogénea.....	II-22
II.5. Conclusiones	II-22
II.6. Referencias.....	II-24

Índice de Tablas

Tabla II.1. Tecnologías desarrolladas por diferentes compañías a nivel mundial en la obtención de alcohol graso a partir de derivados de recursos renovables.	II-8
Tabla II.2. Condiciones y resultados de hidrogenaciones por catálisis heterogénea extraídos de la literatura.	II-10
Tabla II.3. Condiciones de reacción con hidruros metálicos. Reacciones no catalíticas extraídas de la literatura.....	II-16
Tabla II.4. Condiciones de reacción con hidruros metálicos. Reacciones catalíticas homogéneas extraídas de la literatura.....	II-20

Índice de Figuras

Figura II.1. Proceso Oxo para la obtención de alcoholes grasos.....	II-6
Figura II.2. Rutas de la tecnología desarrollada por Lurgi.....	II-7
Figura II.3. Producción hidrógeno <i>in situ</i> para la reducción de ésteres metílicos.....	II-13

Índice de Esquemas

Esquema II.1. Ejemplo de hidrogenación de ésteres por catálisis heterogénea.	II-4
Esquema II.2. Proceso Alfol para la obtención de alcoholes grasos.	II-5

Esquema II.3. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de compuestos carbonílicos en presencia de un hidruro metálico y un alcohol de cadena corta.....	II-14
Esquema II.4. Reacción de benzoato de metilo con NaBH ₄ en etanol.....	II-17
Esquema II.5. Influencia del catión metálico en la reducción de ésteres.	II-18
Esquema II.6. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de ésteres aromáticos.....	II-19

II.1. Introducción

Para el desarrollo de este capítulo se analizaron los trabajos más relevantes relacionados con la síntesis de alcoholes grasos (FOL) a partir de ácidos grasos o ésteres metálicos de ácidos grasos (FAME). Se describirán reacciones y condiciones operativas para la obtención de FOL por vía petroquímica y oleoquímica, mediante hidrogenaciones por catálisis homogénea y heterogénea. Además, se analizarán las condiciones de reacción y mecanismos involucrados en la síntesis de FOL empleando hidruros metálicos, y se mostrarán las conclusiones más relevantes del presente capítulo.

II.2. Síntesis de alcoholes grasos vía hidrogenación de FAME

Los ésteres metálicos de ácidos grasos (FAME) son reducidos con dificultad a alcoholes grasos (FOL), y para lograrlo en la industria se requieren condiciones severas, empleando elevadas temperaturas y altas presiones de hidrógeno gaseoso. Se obtienen como productos finales alcoholes grasos, ácidos, éteres o hidrocarburos de acuerdo a las condiciones de operación y el catalizador empleado [1,2].

La hidrogenación de FAME es un proceso reportado ampliamente en la literatura. A continuación, se detallarán los aspectos más relevantes del mismo.

II.2.1. Empleo de catálisis homogénea suministrando H₂ gaseoso

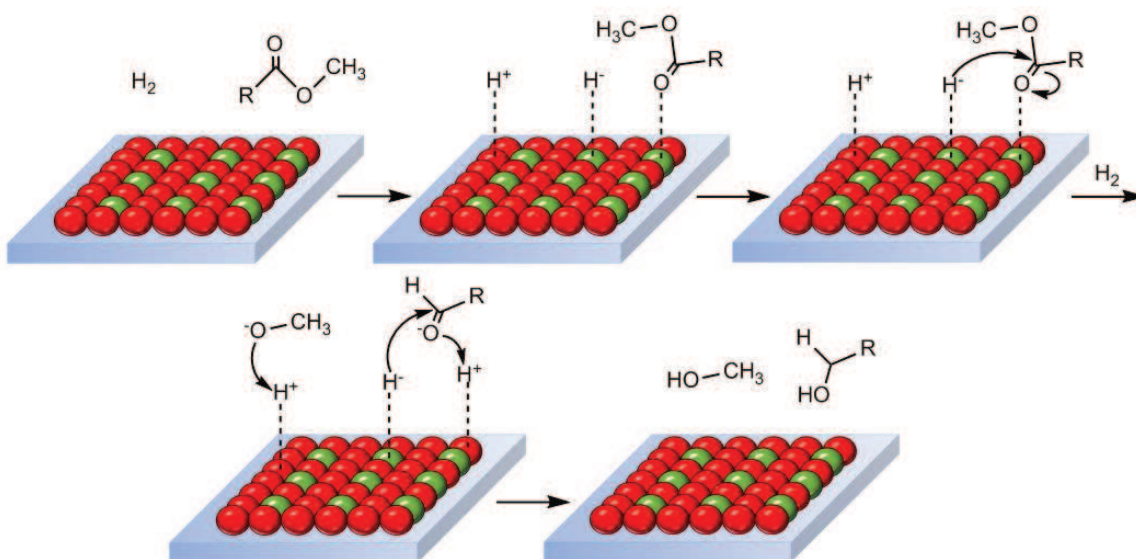
En la hidrogenación empleando catálisis homogénea se utilizan complejos metálicos como catalizadores, conformados principalmente por metales nobles. En las reacciones, el metal se une al sustrato y al H₂ para dar un intermediario sustrato-metal-H₂, seguido por la transferencia de átomos de hidrógeno desde el metal al sustrato. La selectividad y actividad de estos catalizadores se ajusta modificando los ligandos del complejo catalítico [2]. Los complejos de Ru son los más empleados en catálisis homogénea, de hecho, es posible obtener FOL naturales mediante la hidrogenación de FAME en condiciones de reacción con temperaturas relativamente bajas (373-393 K), y presiones altas (50 bar de H₂). Estas reacciones son llevadas a cabo en fase líquida utilizando aditivos básicos como metóxido de sodio (NaOCH₃) para activar el complejo de Ru y lograr la reducción del FAME. De esta forma, se obtienen rendimientos a alcohol láurico de hasta 90 % a las 16 h de reacción durante la hidrogenación de laurato de metilo empleando 50 bar de H₂, a 373 K y utilizando metanol como solvente [3].

En general, la hidrogenación de ésteres metálicos por catálisis homogénea presenta una alta selectividad al FOL bajo ciertas condiciones operativas. A pesar de esto, el proceso está muy lejos de desarrollarse a escala industrial y es inviable comercialmente debido a las desventajas que presenta, tales como, la separación del catalizador de los productos líquidos del medio de reacción, los altos costos y la capacidad para producir cantidades masivas de catalizador, su uso en grandes proporciones y la disposición final de los desperdicios tóxicos [4].

II.2.2. Empleo de catálisis heterogénea suministrando H_2 gaseoso

Por lo mencionado anteriormente, en procesos industriales que involucran hidrogenaciones se emplea catálisis heterogénea. Ésta consiste en la coordinación de las moléculas reactivas a través de los sitios activos de la superficie de una matriz sólida, en la cual se lleva a cabo la reacción. Ajustando el número de coordinación de los átomos en la superficie del material sólido, es posible mejorar la reactividad y selectividad de los catalizadores empleados en catálisis heterogénea. El catalizador sólido presenta en su superficie terrazas, esquinas, puentes y vacancias con sitios que tienen diferentes números de coordinación [2,5].

El mecanismo de hidrogenación, Esquema II.1, consiste en la adsorción de hidrógeno gaseoso y un sustrato en la superficie de un catalizador metálico, facilitando el contacto y la reacción entre ambos. En la superficie, los sitios metálicos rompen homolíticamente el H_2 , y luego, uno de los hidrógenos en forma de hidruro ataca el carbono del grupo



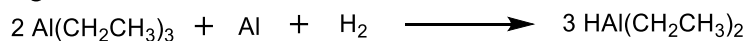
Esquema II.1. Ejemplo de hidrogenación de ésteres por catálisis heterogénea. Adaptado de referencia [18].

carbonilo formando un hemiacetal inestable que se convierte rápidamente en un aldehído, liberando un grupo alcóxido (metóxido). Finalmente, el aldehído reacciona rápidamente con otro átomo de hidrógeno para formar el producto final de reacción y metanol [6–8].

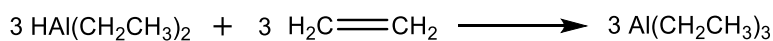
En la actualidad existen varias tecnologías para la obtención de FOL sintéticos y naturales a escala industrial. En primer lugar, en la producción de FOL sintéticos, el hidrógeno gaseoso es empleado en etapas iniciales o finales según el proceso y la materia prima utilizada. De esta forma, se conocen procesos en la industria petroquímica como son el Ziegler, Oxo y la hidrogenación de ácidos grasos producidos por oxidación de hidrocarburos parafínicos [9,10].

El proceso Ziegler, tiene dos rutas en las que se obtienen FOL estructuralmente idénticos a los FOL naturales: Alfol y Epal [9,10]. En la ruta denominada Alfol se hidrogena el catalizador trietilaluminio, para luego producir la alquilación del etileno. Este proceso tiene una serie de etapas que son hidrogenación, etilación, polimerización, oxidación e hidrólisis de etileno sobre un polvo de aluminio en presencia de un hidrocarburo como solvente (Esquema II.2). En la ruta denominada Epal que sigue un proceso similar al Alfol pero con más etapas que incluyen polimerización, transalquilación y fraccionamiento de olefinas, se obtiene una mayor proporción de

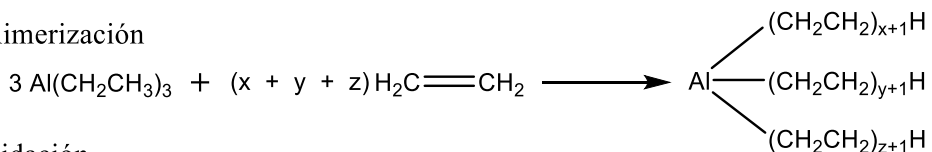
Hidrogenación



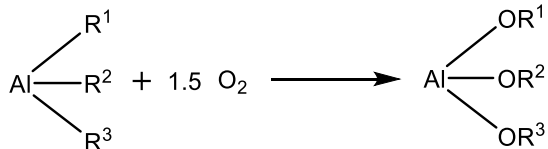
Etilación



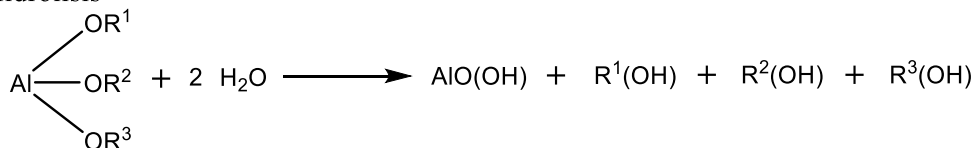
Polimerización



Oxidación



Hidrólisis



Esquema II.2. Proceso Alfol para la obtención de alcoholes grasos. Adaptado de referencia [9].

FOL con 12 a 18 átomos de carbono. Al ser un proceso de múltiples etapas, la producción de FOL es costosa y de difícil control [9,10].

En el proceso Oxo, se emplea gas de síntesis para la hidroformilación de olefinas de cadena larga. En la Figura II.1 se detalla este proceso que involucra la hidroformilación catalítica, recuperación del catalizador, hidrogenación catalítica de los aldehídos intermediarios y la destilación de alcohol de olefinas y gas de síntesis. Mientras que la cantidad de catalizador requerida para el proceso es mínima, en la etapa de hidroformilación se produce una isomerización de los subproductos formados que luego son eliminados en la etapa de destilación [9,10].

En el proceso de hidrogenación de ácidos grasos, los hidrocarburos parafínicos son oxidados a 373 K para obtener ácidos grasos. Luego, los ácidos grasos son esterificados usando metanol o butanol para producir los respectivos ésteres, que posteriormente son hidrogenados. Al finalizar la reacción se obtiene una mezcla conformada por los FOL y los subproductos de reacción: aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y otros compuestos. Estos subproductos son difíciles de remover durante las etapas del proceso y en la destilación, por lo tanto, los FOL sintetizados no poseen un alto grado de pureza y esto los limita para posteriores usos [9]. Entre las compañías que producen alcoholes grasos por vía petroquímica se encuentran Sasol, Union Carbide, Exxon y Shell [9–11].

Con respecto a la síntesis industrial de FOL naturales, la misma se da vía hidrogenación catalítica de ácidos grasos, FAME o ésteres cerosos por diferentes rutas. Ésta es llevada a cabo a altas temperaturas y elevadas presiones de H_2 , utilizando diversas tecnologías según la materia prima empleada [12].

Una de las tecnologías, desarrollada por la empresa Lurgi, es utilizada en diversas industrias oleoquímicas [13]. Sigue tres rutas de síntesis que se diferencian básicamente en el material a hidrogenar, como se ilustra en la Figura II.2. En la primera ruta, la

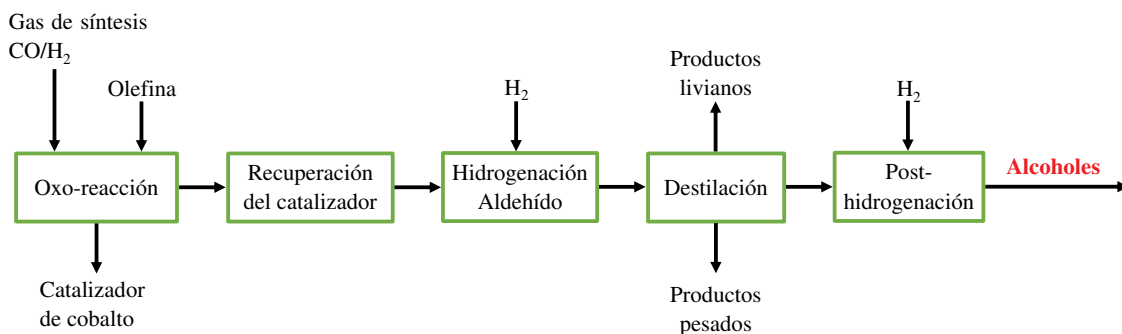


Figura II.1. Proceso Oxo para la obtención de alcoholes grasos. Adaptado de referencia [9].

materia prima involucra ácidos grasos, se emplea un catalizador Cu-Cr y la reacción es llevada a cabo en un reactor de lecho suspendido a 300 bar y 553 K. En esta ruta el ácido no es hidrogenado directamente. El proceso consiste en una primera etapa, en la que se forma casi instantáneamente un éster a partir del ácido graso y un alcohol graso producido con el catalizador reciclado. Luego, en una segunda etapa de reacción más lenta, el éster es hidrogenado para formar el alcohol graso [9,14,15].

En la segunda ruta, los FAME provenientes de la transesterificación de aceites y grasas, son hidrogenados en un reactor de lecho fijo. En esta reacción se emplean temperaturas de 483 K, presiones de H₂ de 250 bar y un catalizador sólido basado en Cu-Cr. Como resultado de este, se obtienen FOL con longitud de cadena igual a la de los FAME de partida y, como subproductos, metanol y agua.

En la última ruta, que utiliza ésteres cerosos como materia prima, el ácido graso es calentado y es llevado con el alcohol graso reciclado para producir el éster ceroso por esterificación a presión atmosférica. Luego, a diferencia de la primera ruta, el éster ceroso es hidrogenado en un reactor de lecho fijo utilizando condiciones similares a la hidrogenación de ésteres metílicos. Este proceso es poco empleado ya que tiene rendimientos a FOL inferiores al 40 % [9,14,15].

Otra de las tecnologías, desarrollada por la empresa Davy Process Technology, incluye la ruta que parte del FAME de la Figura II.2, pero trabajando en fase gaseosa en un reactor de lecho fijo y usando un catalizador de Cu-Zn. Inicialmente se obtiene el

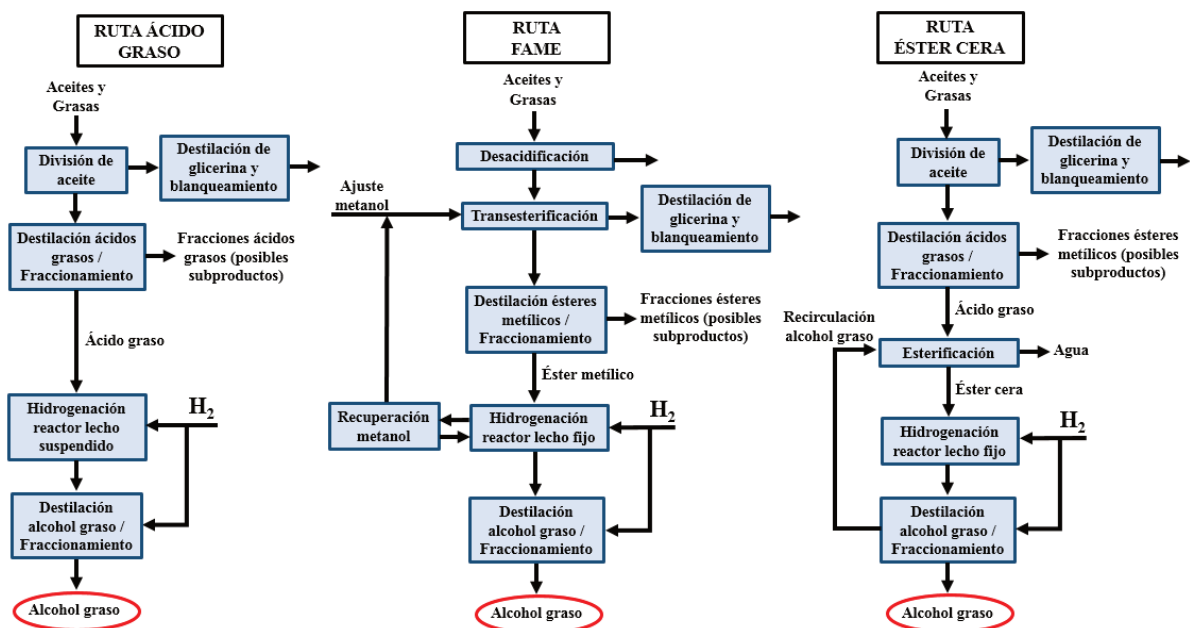


Figura II.2. Rutas de la tecnología desarrollada por Lurgi. Adaptado de referencia [13].

FAME por esterificación de ácidos grasos con metanol. Luego, el FAME es hidrogenado a 493 K y presiones de H₂ moderadas (\approx 40 bar). El metanol empleado en el proceso es recuperado, reciclado y reutilizado en la etapa de esterificación [14,15].

En la Tabla II.1 se resumen las tecnologías descriptas previamente, las industrias que las emplean y las condiciones de operación utilizadas. Los procesos en general involucran elevadas temperaturas (473-558 K), altas presiones de hidrógeno (superiores a 40 bar), relaciones molares H₂/éster entre 50/1 y 600/1 y el empleo de catalizadores sólidos basados en Cu-Cr o Cu-Zn [9,11,14,16].

Como puede apreciarse, muchos de los procesos emplean catalizadores basados en cromo. El extenso uso del Cr en la industria oleoquímica se explica por su efecto donador de electrones hacia el Cu, ya que el Cu por sí solo es inactivo. El Cr aumenta la dispersión, ayuda a adsorber hidrógeno y previene la sinterización de los sitios activos. El Cu es ampliamente usado porque permite una alta selectividad a la hidrogenación de C=O. Como los compuestos con Cr son altamente tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente, las actuales investigaciones se han encaminado en estudiar catalizadores que tengan características similares, que sean más eficientes y generen menos contaminación [4,16,17].

Los procesos industriales mencionados en la Tabla II.1 exhiben una serie de

Tabla II.1. Tecnologías desarrolladas por diferentes compañías a nivel mundial en la obtención de alcohol graso a partir de derivados de recursos renovables. Adaptado de referencias [9,11,14,16].

Compañía	Sistema catalítico	Materia prima	Temperatura (K)	Presión (bar)	H ₂ /Éster	Catalizador
P&G	Lecho suspendido	FAME	523	300	50/1	Cu-Cr
Kao	Lecho suspendido	FA	548	250	200/1	Cu-Fe-Al
Kao	Lecho suspendido	FA	558	245	100/1	Cu-Cr
Davy	Lecho fijo	FAME	493	40	600/1	Cu-Zn
Cogins (Henkel)	Lecho fijo	FAME	501	250	100/1	Cu-Cr
Cogins (Henkel)	Lecho fijo	FAME	473	250	100/1	Cu-Cr-Mn-Ba
Lurgi	Lecho suspendido	FA	553	300	50/1	Cu-Cr
Lurgi	Lecho fijo	FAME	483	250	100/1	Cu-Cr
Lurgi	Lecho fijo	WAME	523	250	100/1	Cu-Cr

FAME: ésteres metílicos de ácidos grasos, FA: ácidos grasos, WAME: ésteres cerosos.

desventajas que son motivo de diferentes investigaciones, entre ellas se pueden mencionar:

- El empleo de catalizadores basados en cromo, los que son altamente contaminantes, tóxicos y que no son amigables con el medioambiente [16,18].
- Grandes relaciones molares $H_2/\text{éster}$, lo que conlleva a utilizar elevadas temperaturas y altas presiones de H_2 gaseoso, incrementando los costos de operación.
- Los ácidos grasos usados como material de partida corroen los equipos, provocando la disminución de su vida útil e incrementando los costos de las inversiones por nuevo equipamiento. Además, en la destilación y fraccionamiento, los ácidos grasos presentan un alto punto de ebullición y una estabilidad térmica inferior a la de los FAME [19,20].

Teniendo en cuenta lo anterior, y en la búsqueda del desarrollo de procesos eficientes que permitan obtener altos rendimientos a FOL usando catalizadores libres de Cr, se han encontrado en la literatura trabajos que emplean catalizadores basados en metales nobles, como Ru, Re, Pt, entre otros, y catalizadores basados en Cu, en reacciones bajo condiciones severas de trabajo, empleando temperaturas y presiones superiores a 493 K y 44 bar, respectivamente [18,21]. En estos trabajos, principalmente se ha empleado como materia prima ácidos grasos o FAME, predominando el uso de ácido oleico u oleato de metilo como sustratos a hidrogenar para obtener el alcohol oleico (alcohol insaturado) como producto principal. Estos sustratos están ampliamente presentes en la naturaleza y poseen un doble enlace $C=C$ en el C9.

Los alcoholes insaturados son producidos únicamente a partir de fuentes renovables y el alcohol oleico es el alcohol insaturado más importante en la naturaleza. Respecto a su homólogo saturado (alcohol estearílico), el alcohol oleico puede reaccionar a través de su grupo hidroxilo (OH) u olefínico ($C=C$), posee menor punto de ebullición, mayor solubilidad en agua y es líquido a temperatura ambiente. Además, el alcohol oleico es utilizado principalmente en la industria de detergentes, especialmente en la producción de detergentes líquidos de alta resistencia, en la industria de cosméticos, productos farmacéuticos, agentes antiespumantes, entre otras [9,22,23]. Por lo anterior, las investigaciones se enfocan principalmente en la obtención del alcohol oleico, buscando aumentar la actividad y selectividad preferiblemente hacia la hidrogenación del enlace $C=O$ del grupo carbonilo, debido a que el enlace $C=C$ tiene una energía de activación menor que el enlace $C=O$ y es más sensible a la hidrogenación [8]. En la Tabla II.2 se

Tabla II.2. Condiciones y resultados de hidrogenaciones por catálisis heterogénea extraídos de la literatura.

Catalizador	Temp. (K)	P. (bar)	Tiempo (h)	Sustrato	X_{Sustrato} (%)	Producto	Y_{FOL} (%)	Ref.
1.0Ru2.0SnB/ γ -Al ₂ O ₃	543	44	7	MO	80.0	OA	61.8	[8]
2.2Ru5.5Sn0.2B/Al ₂ O ₃	543	80	10	MO	70.0	OA	40.0	[30]
5.0Ru11.7Sn/Al ₂ O ₃	553	100	6	MO	98.0	SA	96.0	[25]
5.0Ru11.7Sn/Al ₂ O ₃	553	100	6	ML	99.0	LA	95.0	[25]
1.0Ru2.0GeB/Al ₂ O ₃	563	50	2	MO	78.6	OA	19.5	[29]
3.0Ru7.0Sn/SiO ₂	513	40	4	LAc	99.2	LA	98.5	[33]
3.4Co6.4Sn/ZnO	543	80	>20	MO	90.0	OA	38.7	[36]
3.2Co5.5Sn/ZnO	543	80	21	MO	80.0	OA	44.0	[23]
1.0Pd1.8Cu/diatomita	543	55	7	ML	94.6	LA	76.1	[34]
4.0Pt/TiO ₂	403	20	12	SAc	82.0	SA	76.3	[35]

MO: oleato de metilo, OA: alcohol oleico, SAc: ácido esteárico, SA: alcohol estearílico, LAc: ácido láurico, ML: laurato de metilo y LA: alcohol láurico.

muestran los rendimientos obtenidos a alcoholes grasos en diferentes trabajos de la literatura y las condiciones de operación empleadas. En general, se emplean temperaturas entre 513 y 563 K, presiones de H₂ entre 40 y 100 bar, y catalizadores bimetalicos o trimetalicos.

En principio, se ha usado generalmente Ru como fase activa para hidrogenar el oleato de metilo, empleándolo en catalizadores bimetalicos Ru-M (M = Sn, Ge, Zn, Co, Cu y B), donde por ejemplo, el Sn se emplea como promotor para favorecer la alta dispersión de Ru metálico, con diferentes relaciones atómicas y soportados sobre TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂ [8,24–28]; y el Ge se emplea para bloquear parcialmente los sitios hidrogenolíticos del Ru para favorecer la selectividad al alcohol oleico [29]. Por otra parte, se han empleado catalizadores trimetalicos Ru-Sn-B, donde el boro se encuentra en forma de borato y boruro de rutenio. El rol del boro es aumentar la densidad electrónica alrededor del Ru y favorecer la activación específica del hidrógeno en forma de hidruro, con el fin de mejorar la actividad del catalizador y la selectividad al alcohol oleico [8,30–32].

También se ha utilizado el Ru y otros metales nobles en catalizadores bimetalicos para hidrogenar ácido láurico, específicamente usando RuSn/SiO₂ y PdCu/diatomita. Empleando estos catalizadores se obtuvieron rendimientos al alcohol láurico de 97.7 y 72.0 %, respectivamente [33,34]. Por otro lado, con el catalizador monometálico Pt/TiO₂ fue posible obtener un rendimiento al alcohol estearílico del 76.3 % a partir de la hidrogenación del ácido esteárico en condiciones suaves de reacción, 20 bar y 403 K,

mientras que al usar los catalizadores bimetálicos PtRe/TiO₂ se favorecía la selectividad hacia alcanos [35].

El empleo de catalizadores basados en metales nobles implica un elevado costo de producción, lo que ha limitado su implementación a escala industrial. Por este motivo, han surgido otras investigaciones que emplean catalizadores con metales no nobles. En tal sentido, se ha encontrado que el empleo de un catalizador bimetálico de CoSn/ZnO en la hidrogenación de oleato de metilo a 543 K y 80 bar permite obtener rendimientos al alcohol oleico de 38.7 y 44.0 % cuando se utilizan catalizadores con relaciones molares Sn/Co de 1.0 y 1.7, respectivamente [23,36]. Además, utilizando óxidos ternarios de CuZnAl con altas cargas de Cu es posible obtener rendimientos del 86.3 % a alcoholes grasos a partir de la hidrogenación de una mezcla de ésteres metílicos provenientes del aceite de palma empleando condiciones severas de reacción (513 K y 100 bar) [17].

El empleo de hidrógeno implica que el mismo debe ser transportado y almacenado para utilizarse en la reacción de hidrogenación, aumentando el riesgo de posibles accidentes en la industria, volviendo los procesos más peligrosos y costosos en el caso de utilizar catalizadores que involucran metales nobles.

II.2.3. Empleo de catálisis heterogénea generando H₂ *in situ*

Lo visto hasta ahora, incluye procesos que involucran elevadas temperaturas y altas presiones de H₂. Debido al riesgo de explosión por combustión que existe al utilizar H₂, algunas investigaciones han buscado sustituir el suministro externo de H₂ por la generación de H₂ *in situ*, es decir, producir H₂ en el reactor de la reacción principal (conversión de FAME a FOL) y valerse de él para hidrogenar. En la literatura hay escasa información al respecto, por lo tanto se describe a continuación algunos de los procesos en los cuales se produce hidrógeno *in situ*, empleando un sistema de reducción de H₂O, sistema metanol-agua y fluidos en condiciones supercríticas, para la síntesis de FOL.

En la reacción propuesta por Sagata y col. [37], se logró la reducción catalítica del laurato de metilo utilizando un catalizador Ru-Sn-Mo/C con Fe metálico en el sistema Fe/H₂O para producir H₂ *in situ*, en el cual, las partículas de Fe tuvieron un procedimiento extenso que involucraba alta presión y un tratamiento térmico a 543 K durante 24 h. La reacción es llevada a cabo en un reactor tipo autoclave (permite trabajar a alta presión) que contiene FAME, catalizador, partículas de Fe, agua y

tetradecano como solvente. Como resultado de esta reacción, se logró un 90 % de conversión de laurato de metilo y un 61 % de rendimiento al alcohol láurico. En esta reacción se obtuvieron cuatro subproductos, estos fueron laurato de laurilo, ácido láurico, dodecano y undecano con rendimientos de 17, 5, 4 y 3 %, respectivamente. Además, se produjo una presión máxima de H₂ generado *in situ* de 6 bar tanto en reacción como en ensayos en ausencia de catalizador y sustrato. Aunque este sistema es novedoso, este proceso presenta desventajas, tales como, problemas operacionales, extensos tiempos de pretratamientos de los reactivos, rendimientos relativamente bajos y la necesidad de usar altas cargas de rutenio. Todo esto lleva a una disminución de la eficiencia económica del proceso.

Otra de las alternativas para la generación de H₂ *in situ*, es el uso del sistema metanol-agua. Con este sistema, Zhang y col. [38], empleando un catalizador Cu/Al₂O₃ en reacciones de 3 h a 603 K, lograron reducir ácido láurico a alcohol láurico con una conversión de 98.9 % y un rendimiento de 99.2 %, respectivamente. Además, reportaron el laurato de metilo como único subproducto de la reacción. Por otro lado, empleando similares condiciones de reacción y utilizando un catalizador CuCo/C, Gou y col. [39], también lograron reducir ácido láurico a alcohol láurico con una conversión de 77 % y un rendimiento de 63 %, respectivamente. En este sistema, los autores reportaron la presencia de laurato de metilo, dodecano y undecano como subproductos de reacción. Siguiendo con la línea del sistema metanol-agua, en reacciones de 5 h a 563 K y empleando un catalizador de Co soportado sobre hidroxiapatita, Yao y col. [40], lograron una conversión del estearato de metilo de 94.8 % y un rendimiento al octadecanol de 64.2 %, alcanzando presiones de 165 bar. Además del octadecanol, los autores obtuvieron ácido estearílico, octadecano y heptadecano. Cabe destacar, que si bien en los dos primeros trabajos del sistema metanol-agua no hay datos sobre la presión generada, es evidente que al trabajar con tan altas temperaturas (603 K), posiblemente lograron presiones superiores a los 165 bar reportados por Yao y col. [40]. Al trabajar en condiciones severas con temperaturas superiores a 560 K y aumentos elevados de presión, se encarecen los procesos y es inviable su escalamiento a nivel industrial.

Como una alternativa para la producción de FOL, se presenta el proceso de síntesis bajo condiciones de fluidos supercríticos (FSC). Los FSC son aquellos compuestos que por encima de los valores de presión y temperatura críticos exhiben propiedades intermedias entre gases y líquidos. Estos compuestos a temperatura ambiente pueden ser

gases o líquidos. Los FSC poseen una considerable resistencia a los solventes, y propiedades de transporte favorables, lo que les confiere viscosidades más bajas y coeficientes de difusión más altos que en solventes líquidos. Además, utilizando solventes supercríticos, donde la solubilidad del FAME y FOL es alta, dejar caer la presión por debajo del dominio subcrítico permite separar el producto fácilmente y reciclar el reactivo [41,42].

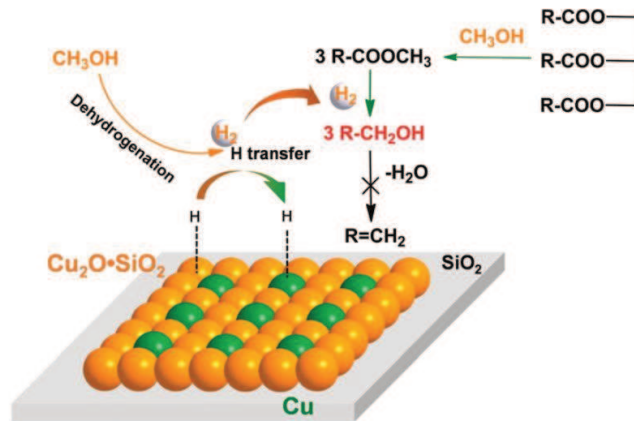


Figura II.3. Producción hidrógeno *in situ* para la reducción de ésteres metílicos. Tomado de referencia [43].

Bajo las características de los FSC, Wu y col. [43] propusieron una ruta de síntesis usando metanol en condiciones supercríticas y encontraron que empleando el catalizador Cu/SiO₂ fue posible generar una presión de 153 bar por el H₂ producido *in situ*. En este sistema, con el metanol en fase líquida y vapor, el catalizador deshidrogena el metanol en fase gas para producir H₂ *in situ*, necesario en la reducción one-pot de laurato de metilo en el mismo reactor (Figura II.3). De esta forma, se obtuvo una conversión del 85 % y una selectividad del 100 % al alcohol láurico en 4 h de reacción a 513 K, usando un catalizador 50Cu/SiO₂ [43,44]. Sin embargo, las principales desventajas de este proceso son los altos costos y los peligros asociados a las elevadas temperaturas y presiones de hidrógeno alcanzadas para llevar a cabo la síntesis propuesta.

II.3. Síntesis de alcoholes grasos a través de procesos biotecnológicos y catálisis enzimática

Uno de los procesos planteados para la obtención de alcoholes grasos, es el uso de microorganismos por ser un proceso más amigable con el medio ambiente en comparación a los procesos químicos. Se utilizan microorganismos que son fuente de enzimas heterólogas reductasas acil-CoA grasas, capaces de reducir diferentes moléculas de acil-CoA a sus correspondientes alcoholes primarios. Ejemplos exitosos en ingeniería metabólica han reportado la obtención de alcoholes grasos C12 a C18 en

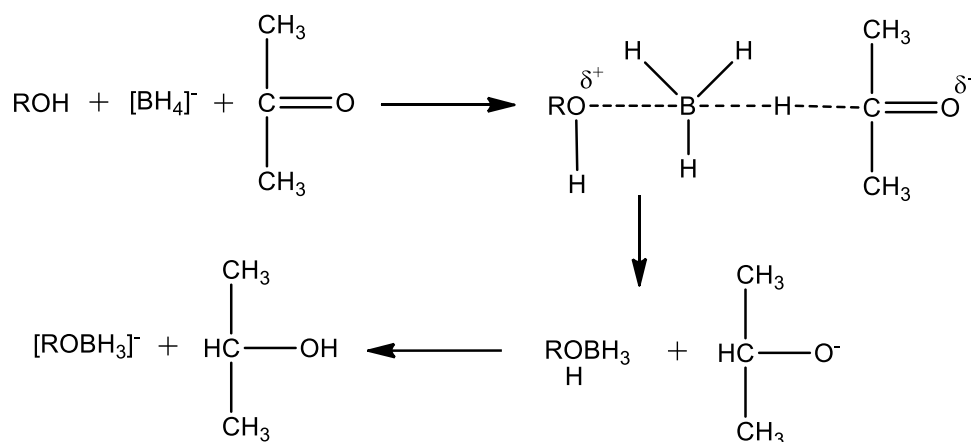
diferentes proporciones de acuerdo a las condiciones de operación empleadas, a partir de *Saccharomyces cerevisiae* y *Escherichia coli* con 1.2 y 1.9 g/L, respectivamente.

También se han desarrollado estrategias de ingeniería metabólica para el bloqueo de caminos competitivos en la producción de alcoholes grasos, el aumento del suministro de co-factores y precursores, y la modulación de expresiones genéticas que permitirán desarrollar nuevas y eficientes fábricas de bacterias, hongos y levaduras. En estos desarrollos, las enzimas comercialmente disponibles son costosas y los procesos enzimáticos son realizados a bajas temperaturas, utilizan altas cantidades de agua y requieren etapas de purificación más complejas, convirtiéndose en tecnologías altamente costosas. Por lo tanto, todavía se requiere una mejor optimización metabólica para incrementar el rendimiento y la productividad para poder desarrollar verdaderos procesos industriales, que funcionen como una alternativa a los procesos industriales actuales [45].

II.4. Síntesis de alcoholes grasos vía transferencia de hidrógeno y de hidruro empleando hidruros metálicos y sin el suministro de H₂ gaseoso

Los hidruros metálicos han sido estudiados como co-reactivos principalmente en la reducción de compuestos orgánicos como aldehídos, cetonas, aminas y ésteres, utilizando alcoholes de cadena corta entre C1 y C4 [46,47]. Los hidruros metálicos simples y complejos exhiben diferentes reactividades frente a la reducción de ésteres. De esta manera, el LiAlH₄ exhibe una alta reactividad en presencia de ésteres, mientras que el NaBH₄ es un agente reductor débil incapaz de reducir ésteres por sí solo [48].

En el Esquema II.3 se muestra un ejemplo de reducción de un compuesto carbonílico



Esquema II.3. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de compuestos carbonílicos en presencia de un hidruro metálico y un alcohol de cadena corta. Adaptado de referencia [47].

(una cetona) en presencia del anión borohidruro $[\text{BH}_4]^-$ y un alcohol (ROH) que facilita la transferencia de hidruros. Según este mecanismo, el oxígeno del alcohol dona sus electrones al $[\text{BH}_4]^-$ para facilitar la transferencia del ion hidruro al grupo carbonilo, aumentando la velocidad de reacción. De esta forma, se obtiene como producto principal 2-propanol y un subproducto que es el anión borohidruro monosustituido $(\text{ROBH}_3)^-$ [47].

II.4.1. Reacciones no catalíticas

En las reacciones no catalíticas de transferencia de hidruro y de hidrógeno en fase líquida descritas en la literatura se han estudiado diferentes efectos en la obtención de alcoholes alifáticos y aromáticos, a partir de ésteres alifáticos o aromáticos en presencia o no de otros grupos funcionales. Además, se han empleado diferentes hidruros metálicos como el NaBH_4 , $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$, LiBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ y LiAlH_4 , y alcoholes de cadena corta como el metanol y etanol. Los mismos son presentados en la Tabla II.3.

En las investigaciones realizadas por Brown y col. [49], usando nonanoato de metilo (Entrada 1, Tabla II.3), se encontró que al trabajar con un exceso de NaBH_4 con relación molar $\text{NaBH}_4/\text{éster} = 10$, en un sistema bajo reflujo y usando metanol como solvente, es posible obtener una conversión del 43 % con selectividad del 100 % al alcohol nonanoico en 2 h de reacción. También, se ha encontrado que al trabajar con un exceso molar del anión borohidruro $[\text{BH}_4]^-$, empleando $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ con una relación molar $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2/\text{FAME} = 4$, es posible reducir el miristato de metilo a alcohol mirístico con rendimientos del 85 % y un 100 % de selectividad en 5 h de reacción (Entrada 2, Tabla II.3), utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente [50]. Debido al gran exceso de agente reductor (NaBH_4) utilizado en estas reacciones, Soai y col. [48] encontraron que no es posible reducir satisfactoriamente el estearato de metilo. De hecho, observaron que es necesario adicionar lentamente el metanol para lograr un rendimiento del 79 % al alcohol estearílico en 2 h de reacción, en un sistema bajo reflujo y usando *tert*-butanol como solvente (Entrada 3, Tabla II.3).

Por otra parte, los autores Rajeswara y col. [51] aplicaron el método mencionado anteriormente en la reducción de diferentes FAME, empleando la mezcla metanol-*tert*-butanol, adicionando el metanol lentamente para favorecer la interacción con el NaBH_4 , y usando una relación molar $\text{NaBH}_4/\text{FAME} = 2.5$, en un sistema bajo reflujo en 2 h de reacción. En estas experiencias con selectividades del 100 %, encontraron que es posible obtener rendimientos de 82.9 y 71.8 % al alcohol láurico y alcohol oleico,

Tabla II.3. Condiciones de reacción con hidruros metálicos. Reacciones no catalíticas extraídas de la literatura.

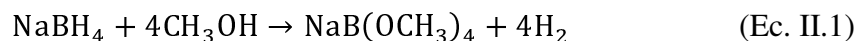
Entrada	Sustrato ^a	R. molar hid/Éster	Solvente	Tiempo (h)	Temp. (K)	Producto	Y _{Producto} (%)	Ref.
1	MN	10.0 ^b	MeOH	2.0	reflujo	NA	43.0	[49]
2	MM	4.0 ^c	THF	5.0	reflujo	MA	85.0	[50]
3	MS	2.5 ^b	MeOH- <i>t</i> -butOH	2.0	reflujo	SA	79.0	[48]
4	ML	2.5 ^b	MeOH- <i>t</i> -butOH	2.0	reflujo	LA	82.9	[51]
5	MO	2.5 ^b	MeOH- <i>t</i> -butOH	2.0	reflujo	OA	71.8	[51]
6	MB	2.5 ^b	MeOH-THF	2.0	reflujo	BA	97.0	[53]
7	MB	1.0 ^b	EtOH-AC	4.5	T.A.	BA	29.0	[54]

MN: nonanoato de metilo, NA: alcohol nonanoico, MM: miristato de metilo, MA: alcohol mirístico, MS: estearato de metilo, SA: alcohol estearílico, ML: laurato de metilo, LA: alcohol láurico, MO: oleato de metilo, OA: alcohol oleico, MB: benzoato de metilo, BA: alcohol bencílico, MeOH: metanol, THF: tetrahidrofurano, *t*-butOH: *terc*-butanol, EtOH: etanol, AC: acetona. ^aConversiones no especificadas (Entrada 1: 43 % y Entrada 7: 100 %), ^bNaBH₄, ^cZn(BH₄)₂, T.A.: temperatura ambiente.

respectivamente (Entradas 4 y 5, Tabla II.3). Además, los autores señalaron que al reemplazar el solvente *terc*-butanol por otros alcoholes como etanol 95 %, etanol absoluto, 2-propanol, etilenglicol y una mezcla de metanol con agua o metanol con etanol absoluto, la conversión de FAME disminuía drásticamente hasta llegar a cero, sugiriendo que en solventes alcohólicos se forman especies alcoxiborohidruros [BH_n(OR)_{4-n} con n=1, 2, 3 y 4], las cuáles son más activas que el NaBH₄ por sí solo. Estas especies también fueron postuladas por Santaniello y col. [52] gracias a los hallazgos obtenidos en sus trabajos.

Además, Soai y col. [53] estudiaron la influencia de utilizar diferentes alcoholes de cadena corta como metanol y *terc*-butanol, empleándolos como solventes o en mezclas metanol-solvente [*terc*-butanol, tetrahidrofurano (THF), 2-propanol, dietil éter y benceno). En estas reacciones emplearon una relación molar NaBH₄/éster = 2.5, condiciones bajo reflujo y temperatura ambiente. En los sistemas reaccionantes que emplearon metanol-solvente [*terc*-butanol o tetrahidrofurano (THF)] se encontró que la adición lenta de un solvente prótico como el metanol favorece la interacción del NaBH₄ con el mismo, lo que permite la reducción satisfactoria del éster. Por el contrario, trabajando solamente con metanol, los hidruros provistos por el NaBH₄ son consumidos

rápida por la reacción entre metanol y NaBH_4 (Ecuación II.1), impidiendo la formación de las especies alcoxiborohidruros. En efecto, en estas investigaciones se reportan rendimientos del 97 % al alcohol bencílico a partir de benzoato de metilo, usando la mezcla metanol-THF bajo reflujo (Entrada 6, Tabla II.3).

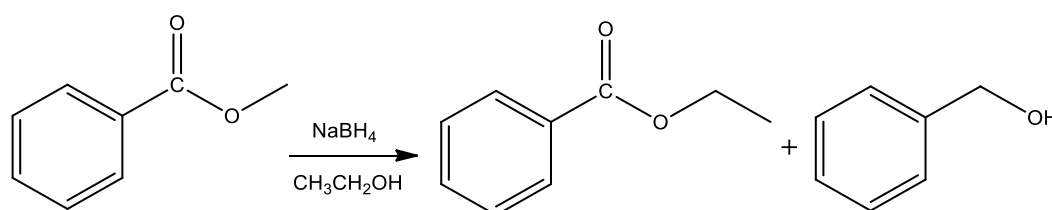


Otros autores, Sereda y col. [54], reemplazaron el metanol por etanol en la reducción de benzoato de metilo. En estas experiencias se empleó un sistema reaccionante con relación molar $\text{NaBH}_4/\text{éster} = 1.0$, etanol y acetona como solventes. Esto permitió obtener rendimientos de 57 % y 29 % al benzoato de etilo y alcohol bencílico, respectivamente (Entrada 7, Tabla II.3). El bajo rendimiento al alcohol fue explicado por la competencia que se da entre las reacciones de reducción y transesterificación. En esta última reacción, el grupo metóxido $(\text{OCH}_3)^-$ del éster es sustituido por el grupo etóxido $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)^-$ del etanol (Esquema II.4).

En definitiva, el sistema NaBH_4 -metanol con un ligero exceso de NaBH_4 , agregando lentamente el metanol y utilizando *tert*-butanol o THF como solvente, permite convertir ésteres metálicos alifáticos y aromáticos a sus alcoholes respectivos, con altos rendimientos en condiciones suaves de reacción. Los resultados encontrados en la literatura permiten ser mejorados catalíticamente, favoreciendo los rendimientos finales a FOL.

II.4.2. Reacciones catalíticas: Empleo de catálisis homogénea

Brown y col. [55] investigaron el efecto de diferentes cationes y solventes sobre la reactividad de borohidruros metálicos [LiBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ y NaBH_4] en la reducción de ésteres etílicos alifáticos y aromáticos, usando diferentes solventes. De esta manera, los autores postularon que existen dos efectos del catión metálico que influyen en la capacidad reductora del borohidruro metálico (Esquema II.5). En primer lugar, cuanto más pequeño es el catión mayor efecto polarizante tiene sobre el anión borohidruro,

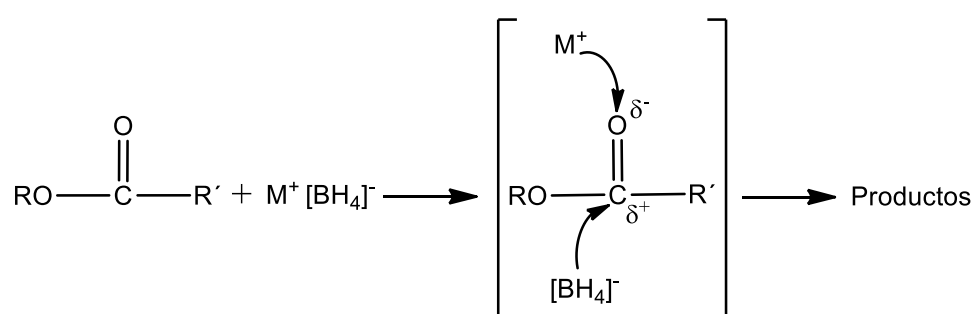


Esquema II.4. Reacción de benzoato de metilo con NaBH_4 en etanol. Adaptado de referencia [54].

convirtiéndolo en una mejor fuente de hidruros. En segundo lugar, este catión también puede activar al grupo éster, coordinando el oxígeno del grupo carbonilo y aumentando la deficiencia de electrones del carbono carbonílico. Esto hace que el mismo sea más receptivo a la transferencia del hidruro por parte del borohidruro.

De hecho, Brown y col. [55] evidenciaron el efecto del catión empleado durante la reducción de hexanoato de etilo a 298 K, empleando una relación molar $[\text{BH}_4]^-/\text{éster} = 1.0$. Se demostró que la reducción era más rápida cuando estaba presente el catión Li^+ en comparación con los cationes Ca^{2+} y Na^+ . Los autores sugieren que esto se debe al débil poder de coordinación del éter en comparación con los otros solventes (tetrahidrofurano, THF; 2-metoxietil éter). Con el Li^+ menos fuertemente solvatado en el éter, éste está en una posición más efectiva para ejercer su influencia en la polarización del anión borohidruro o activando el grupo carbonílico del éster. En ese sentido, las propiedades reductoras del anión borohidruro pueden incrementarse variando el tipo de solvente, catión metálico, con el uso de catalizadores y la presencia de grupos sustituyentes activos.

Por lo anterior, buscando incrementar la actividad de los borohidruros en la conversión de diferentes ésteres, algunos autores han investigado el uso de sales metálicas para tal fin. Es así, como Xu y col. [56] estudiaron la reducción de 4-nitrobenzoato de metilo catalizada por sales metálicas (LiCl , CaCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , BiCl_3 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Durante las experiencias se empleó una relación molar $\text{NaBH}_4/\text{éster} = 2.0$, temperaturas entre 293 y 303 K, y etanol como solvente. El mayor rendimiento al alcohol 4-nitrobencílico obtenido fue de 90 % usando como catalizador $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Entrada 1, Tabla II.4). Los autores explicaron este resultado basados en el mecanismo que propusieron en el Esquema II.6 empleando la reacción de Luche. En la misma se plantea que el Ce^{3+} actúa como un ácido de Lewis, capturando los electrones del alcohol y haciendo su hidrógeno más

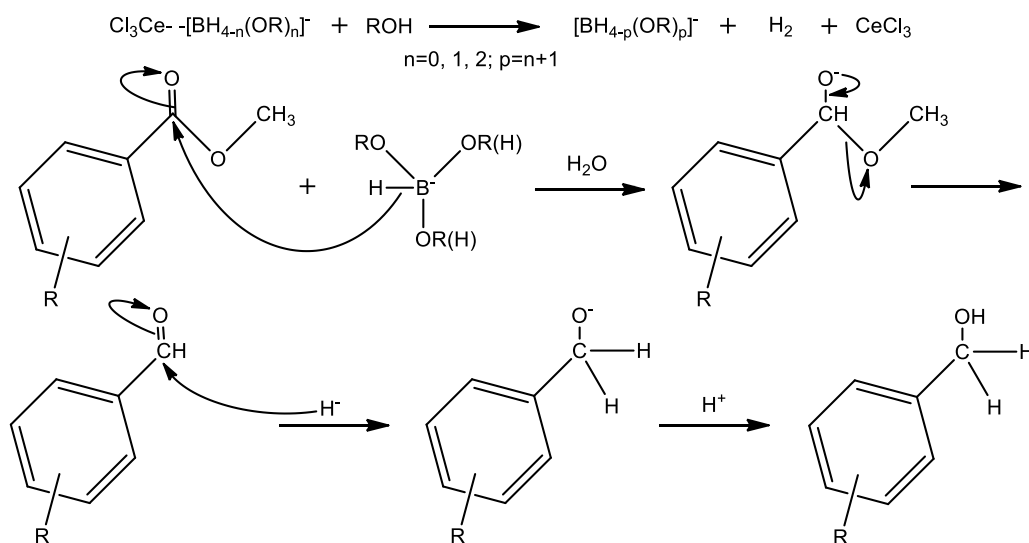


Esquema II.5. Influencia del catión metálico en la reducción de ésteres. Adaptado de referencia [55].

ácido para favorecer la descomposición de $[\text{BH}_4]^-$ en el solvente hidroxilo y formar los alcoxiborohidruros, los cuales son mejores agentes reductores de los ésteres que las especies $[\text{BH}_4]^-$ [56,57]. Además, la naturaleza del catión fue un factor clave para la quimioselectividad ya que al utilizar sales con Cu^{2+} , Bi^{3+} o Ni^{2+} , el rendimiento resultó más bajo debido a la reducción competitiva entre el grupo éster y el grupo nitro. En consecuencia, los autores obtuvieron un 91 % de rendimiento al alcohol láurico bajo las condiciones de reacción anteriormente mencionadas a partir del laurato de metilo (Entrada 2, Tabla II.4).

Mack y col. [58], reportaron la primera reducción de ésteres libre de solvente, usando cloruro de litio como catalizador y empleando un molino de bolas a alta velocidad en atmósfera abierta. La reducción del benzoato de metilo (Entrada 3, Tabla II.4) con 67 % de rendimiento al alcohol bencílico, fue posible debido a la reacción del NaBH_4 y LiCl para la generación *in situ* de LiBH_4 , el cual sí es capaz de reducir ésteres. Este método es más efectivo en términos económicos y de manipulación debido a que el LiBH_4 es un hidruro costoso, difícil de preparar y es conocido por ser poco estable frente a la humedad del ambiente.

Por otro lado, Brown y col. [59] utilizaron LiBH_4 en la reducción selectiva de ésteres aromáticos y alifáticos. A través de estas experiencias, encontraron que al adicionar cantidades catalíticas de un ácido de Lewis, como el B-metoxi-9-boraciclononano (B-MeO-9-BBN), la velocidad de reducción de ésteres aumenta considerablemente. Esto se explica en términos de la habilidad del catalizador para activar el grupo carbonilo para



Esquema II.6. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de ésteres aromáticos. Adaptado de referencia [56].

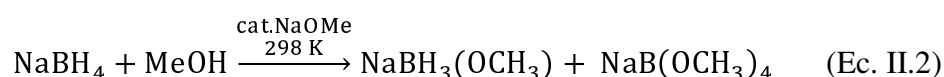
Tabla II.4. Condiciones de reacción con hidruros metálicos. Reacciones catalíticas homogéneas extraídas de la literatura.

Entrada	Sustrato ^a	Catalizador	Hidruro/éster (molar)	Hidruro/catalizador (molar)	Solvente	Tiempo (h)	Temperatura (K)	$Y_{Producto}^g$ (%)	Ref.
1	4-MNB	CeCl ₃ .7H ₂ O	2.0 ^b	200	Etanol	24.0	293-303	90.0	[56]
2	ML	CeCl ₃ .7H ₂ O	2.0 ^b	200	Etanol	24.0	293-303	91.0	[56]
3	MB	LiCl	1.0 ^b	0.2	S.S.	17.0	T.A.	67.0	[58]
4	MS	B-MeO-9-BBN	0.55 ^c	0.5	Éter	0.5	reflujo	97.0	[59]
5	EOc	NaOCH ₃	2.0 ^b	40	Metanol	3.0	298	60.0	[60]
6	MH ^d	Comp. Ru	0.8 ^e	0.0016 ^f	Etanol-Tolueno	16.0	353	90.0	[61]

^a4-MNB: 4-nitrobenzoato de metilo, ML: laurato de metilo, MB: benzoato de metilo, MS: estearato de metilo, EOc: octanoato de etilo, MH: hexanoato de metilo. ^cConversiones no especificadas (Entrada 3: 90 %), ^bNaBH₄, ^dLiBH₄, ^eetanol como fuente de hidrógeno (sin hidruros metálicos), complejo de dihidruro de Ru formado *in situ* y *terc*-butóxido de K, ^fmmol de éster, ^gmmol de catalizador, N.E.: no especificado, S.S.: sin solvente. ^g $Y_{Producto}$: rendimiento al respectivo alcohol.

el ataque nucleofílico del $[\text{BH}_4]^-$, por coordinación previa o simultánea con el oxígeno del grupo carbonilo del éster. En efecto, los autores lograron reducir el estearato de metilo con un rendimiento del 97 % al alcohol estearílico en 0.5 h de reacción, trabajando a reflujo, usando éter como solvente y relaciones molares $\text{LiBH}_4/\text{éster} = 0.55$ y $\text{LiBH}_4/\text{catalizador} = 5.5$ (Entrada 4, Tabla II.4).

Debido a que las especies alcoxiborohidruros $[\text{BH}_n(\text{OCH}_3)_{4-n}]$ se forman rápidamente cuando el NaBH_4 entra en contacto con el metanol, Prasanth y col. [60] encontraron que al adicionar cantidades catalíticas de NaOCH_3 , se estabilizaba la formación de las especies NaBH_4 y $\text{NaBH}_3(\text{OCH}_3)$ en una solución metanólica (Ecuación II.2), y esto favorecía la reducción de los ésteres estudiados para formar los respectivos alcoholes. En efecto, los autores encontraron a través de estudios de estabilidad de la solución metanólica a diferentes temperaturas por resonancia magnética nuclear de boro (B NMR), que la especie $\text{NaBH}_3(\text{OCH}_3)$ era la que realmente se comportaba como agente reductor ya que el NaBH_4 no reduce ésteres como el octanoato de etilo (Entrada 5, Tabla II.4).



Por otro lado, Dubey y col. [61] estudiaron inicialmente la metátesis de ésteres aromáticos y alifáticos en presencia de diferentes complejos de dihidruros de Ru formados *in situ*, usando tolueno como solvente, *tert*-butóxido de potasio, y diferentes alcoholes como fuentes de hidrógeno. Bajo estas condiciones, los autores encontraron que no es posible obtener productos de metátesis en la reacción de hexanoato de metilo (sustrato) con etanol como fuente de hidrógeno. Por el contrario, lograron reducir el hexanoato de metilo a hexanol con un 90 % de rendimiento (Entrada 6, Tabla II.4).

En conclusión, en la reducción de ésteres metálicos alifáticos y aromáticos en fase líquida se emplean sales metálicas y complejos metálicos como catalizadores (catálisis homogénea), que favorecen la estabilización o formación *in situ* de especies reductoras. Además, se ha encontrado que los cationes metálicos de los catalizadores cumplen un rol significativo en la síntesis de alcoholes, coordinando el oxígeno del $\text{C}=\text{O}$ del grupo éster, favoreciendo el ataque nucleofílico del agente reductor.

II.4.3. Reacciones catalíticas: Empleo de catálisis heterogénea

Hay muy poca literatura que haga referencia a la reducción de ésteres vía transferencia de hidruro e hidrógeno en fase líquida en condiciones suaves empleando catálisis heterogénea.

El trabajo de referencia en este tema fue realizado por Fernandes y col. [62], quienes reportaron por primera vez el empleo de un complejo oxo altamente oxidado (MoO_2Cl_2) como catalizador y silanos como fuente de hidruros, en reducciones orgánicas en el sistema silano/ MoO_2Cl_2 . En esta reacción se emplearon diferentes silanos tales como polimetilhidrosilano (PMHS), trietilsilano (Et_3SiH), dimetilfenil silano (DMPSH) y fenil silano (PhSiH_3). Los autores encontraron que el 4-trifluorometil benzoato de metilo se convertía en un 100 % al alcohol 4-trifluorometil bencílico, empleando PhSiH_3 , bajo reflujo, con tolueno y benceno como solventes.

Para comprender el mecanismo de reacción, los autores estudiaron la reducción de 4-trifluorometil benzoato de metilo con fenil silano- d_3 bajo las condiciones anteriormente mencionadas, y confirmaron la incorporación de dos átomos de deuterio al carbono carbonílico, mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno ($^1\text{H NMR}$). Lo anterior, le permitió a los autores sugerir que el MoO_2Cl_2 cataliza la reacción por acción del silano produciendo especies hidruro (Mo-H) que favorecen la reducción del éster. Además, los autores señalaron que la reacción procedía muy probablemente vía catálisis heterogénea debido a la insolubilidad del MoO_2Cl_2 en benceno y tolueno.

El sistema reaccionante resultó altamente selectivo en la reducción de varios ésteres aromáticos con diferentes grupos funcionales y ésteres alifáticos. De hecho, empleando el decanoato de metilo como reactivo obtuvieron un rendimiento del 80 % a decanol, en una reacción llevada a cabo con una relación molar $\text{PhSiH}_3/\text{éster} = 2.0$, MoO_2Cl_2 5 mol%, con reflujo, en atmósfera de nitrógeno y usando tolueno como solvente.

II.5. Conclusiones

Existen varias rutas en la síntesis de alcoholes grasos a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos. La primera ruta consiste en utilizar hidrógeno gaseoso para reducir los ésteres metílicos vía catálisis homogénea o catálisis heterogénea. El empleo de catálisis homogénea, a pesar de propiciar una buena selectividad a FOL, presenta desventajas tales como, la difícil separación del catalizador del medio de reacción y los altos costos de producción de los catalizadores. Por otro lado, el empleo de catálisis heterogénea, requiere altas relaciones molares $\text{H}_2/\text{éster}$, lo que conlleva a utilizar elevadas

temperaturas y altas presiones de H_2 gaseoso. Estas condiciones, producen un incremento de los costos de operación y aumentan el riesgo de posibles accidentes por el transporte, almacenamiento y manipulación del hidrógeno. Además, en varios procesos industriales se utilizan catalizadores basados en cromo, el cuál es tóxico y nocivo para el medio ambiente. Las investigaciones aplicadas en solucionar parte de estas desventajas, utilizan principalmente catalizadores basados en metales nobles, volviendo los procesos más costosos.

La segunda ruta en la síntesis de FOL se presenta como una alternativa que involucra la generación de H_2 *in situ* mediante procesos de reducción de H_2O , sistema metanol-agua y de usar metanol como fluido supercrítico. Ésta busca solucionar las desventajas inherentes al uso de H_2 gaseoso mencionadas anteriormente. Sin embargo, son pocos las investigaciones relacionadas con la generación de H_2 *in situ* para utilizarlo en la hidrogenación de compuestos orgánicos como los FAME, en procesos one-pot.

También resulta factible obtener FOL mediante procedimientos biotecnológicos, sin embargo, las enzimas comercialmente disponibles son costosas y los procesos emplean grandes cantidades de agua y requieren etapas de purificación más complejas, haciendo que estos sean altamente costosos. Debido a esto, los procesos están lejos de desarrollarse a escala industrial de tal forma que puedan reemplazar los procesos actuales basados en reacciones de hidrogenación.

Por otra parte, se plantea el empleo de hidruros metálicos como co-reactivos en la reducción de FOL sin el suministro de H_2 gaseoso, obteniéndose buenos resultados de acuerdo a las condiciones operativas y las relaciones hidruros/éster empleadas. Tanto la conversión de ésteres metálicos como el rendimiento a los respectivos alcoholes, son mejorados a través del empleo de sales metálicas y complejos metálicos como catalizadores en catálisis homogénea, que favorecen la estabilización o formación *in situ* de especies reductoras. En estas reacciones, el catión metálico del catalizador tiene un rol importante en la coordinación del $C=O$ del éster, favoreciendo el ataque nucleofílico del agente reductor.

Finalmente, hay muy escasa información disponible donde se integren las condiciones utilizadas con hidruros metálicos y catalizadores sólidos (catálisis heterogénea) que favorezcan el rendimiento a FOL, trabajando a presiones atmosféricas y temperaturas inferiores a 373 K. Además, no existen trabajos en la literatura abierta que evalúen la cinética y el comportamiento de las diferentes variables que pueden afectar la reducción de FAME. Esto marca un punto de partida para el desarrollo de la

Tesis y permite proponer rutas alternativas para la síntesis de FOL a partir de la reducción de FAME, los cuales son una materia prima disponible, fácil de obtener y purificar, que tiene mayores ventajas frente al uso de ácidos grasos en las síntesis de FOL.

II.6. Referencias

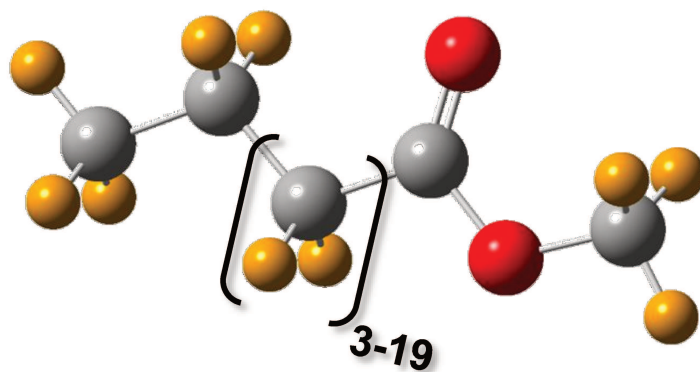
- [1] P.N. Rylander, *Hydrogenation Methods*, Academic Press, London, (1985).
- [2] D. Sanfilippo, P.N. Rylander, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, (2012), pp. 394–427.
- [3] W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, *Org. Process Res. Dev.* 16 (2012) 166–171.
- [4] D.S. Thakur, A. Kundu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 93 (2016) 1575–1593.
- [5] O. Deutschmann, H. Knozinger, K. Kochloefl, T. Turek, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, (2012), pp. 458–481.
- [6] M.B. Smith, J. March, *MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY. REACTIONS, MECHANISMS AND STRUCTURE*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2006).
- [7] M. Hudlický, *REDUCTIONS IN ORGANIC CHEMISTRY*, 1st ed., Ellis Horwood Limited, Chichester, (1984).
- [8] V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, C.S. Narasimhan, *J. Catal.* 121 (1990) 174–182.
- [9] K. Noweck, W. Grafahrend, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, (2012), pp. 117–141.
- [10] J. Shah, E. Arslan, J. Cirucci, J. O'Brien, D. Moss, *J. Surfactants Deterg.* 19 (2016) 1333–1351.
- [11] W. Rupilius, S. Ahmad, (2005).
- [12] L. Wade, *Química Orgánica Vol 2*, 7ma ed., Pearson Education, Inc., (2010).
- [13] K. Noweck, *Work. Fats Oils as Renew. Feed. Chem. Ind.* (2011) 1–9.
- [14] I. Paba, G. María, *Estudio de Tecnologías Para La Producción de Alcoholes Grasos a Partir de Aceite de Palmiste*, Universidad Industrial de Santander, (2009).
- [15] P. Imhof, J.C. van der Waal, *Catalytic Process Development for Renewable Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, (2013).
- [16] M.A. Sánchez, G.C. Torres, V.A. Mazzieri, C.L. Pieck, *J. Chem. Technol.*

- Biotechnol. 92 (2017) 27–42.
- [17] P. Yuan, Z. Liu, W. Zhang, H. Sun, S. Liu, Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. 31 (2010) 769–775.
- [18] J. Pritchard, G.A. Filonenko, R. Van Putten, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 3808–3833.
- [19] N.O.V. Sonntag, J. Am. Oil Chem. Soc. 59 (1982) 795A-802A.
- [20] F. Shahidi, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2005).
- [21] J. Ladebeck, T. Regula, Stud. Surf. Sci. Catal. 121 (1999) 215–220.
- [22] J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, G.D. Frey, Ullmann's Encycl. Ind. Chem. (2013).
- [23] K. De Oliveira Vigier, Y. Pouilloux, J. Barrault, Catal. Today 195 (2012) 71–75.
- [24] Y. Pouilloux, J. Catal. 176 (1998) 215–224.
- [25] K. Tahara, H. Tsujia, H. Kimura, T. Okazaki, Y. Itoi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, Catal. Today 28 (1996) 267–272.
- [26] S.A. da S. Corradini, G.G. Lenzi, M.K. Lenzi, C.M.F. Soares, O.A.A. Santos, J. Non. Cryst. Solids 354 (2008) 4865–4870.
- [27] V.M. Deshpande, W.R. Patterson, C.S. Narasimhan, J. Catal. 121 (1990) 165–173.
- [28] T. Miyake, T. Makino, S. ichi Taniguchi, H. Watanuki, T. Niki, S. Shimizu, Y. Kojima, M. Sano, Appl. Catal. A Gen. 364 (2009) 108–112.
- [29] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M. Oportus, P. Reyes, C.L. Pieck, Catal. Today 213 (2013) 81–86.
- [30] Y. Pouilloux, A. Piccirilli, J. Barrault, J. Mol. Catal. A Chem. 108 (1996) 161–166.
- [31] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.R. Sad, C.L. Pieck, React. Kinet. Mech. Catal. 107 (2012) 127–139.
- [32] M.A. Sánchez, Y. Pouilloux, V.A. Mazzieri, C.L. Pieck, Appl. Catal. A Gen. 467 (2013) 552–558.
- [33] Z. Luo, Q. Bing, J. Kong, J.Y. Liu, C. Zhao, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 1322–1332.
- [34] C. Huang, H. Zhang, Y. Zhao, S. Chen, Z. Liu, J. Colloid Interface Sci. 386 (2012) 60–65.
- [35] H.G. Manyar, C. Paun, R. Pilus, D.W. Rooney, J.M. Thompson, C. Hardacre,

- Chem. Commun. 46 (2010) 6279–6281.
- [36] K. De Oliveira, Y. Pouilloux, J. Barrault, *J. Catal.* 204 (2001) 230–237.
- [37] K. Sagata, M. Hirose, Y. Hirano, Y. Kita, *Appl. Catal. A Gen.* 523 (2016) 85–91.
- [38] Z. Zhang, F. Zhou, K. Chen, J. Fu, X. Lu, P. Ouyang, *Energy and Fuels* 31 (2017) 12624–12632.
- [39] X. Gou, F. Okejiri, Z. Zhang, M. Liu, J. Liu, H. Chen, K. Chen, X. Lu, P. Ouyang, J. Fu, *Fuel Process. Technol.* 205 (2020) 106426.
- [40] S. Yao, T. Zhang, X. Tang, D. Li, W. Zhang, D. Lin, R. Li, H. Yan, Y. Liu, X. Feng, X. Chen, X. Zhou, C. Yang, *Energy & Fuels* 35 (2021) 9970–9982.
- [41] D.S. Brands, E.K. Poels, A.C. Dimian, A. Bliet, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002) 85–91.
- [42] R.H. Perry, D.W. Green, J. O'Hara, *PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK*, 7th ed., McGraw-Hill, (1997).
- [43] L. Wu, L. Li, B. Li, C. Zhao, *Chem. Commun.* 53 (2017) 6152–6155.
- [44] Z. Chen, W. Liuzhen, K. Wei, CN105061140A, (2018).
- [45] S. Fillet, J.L. Adrio, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 32 (2016).
- [46] H.C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* 35 (1979) 567–607.
- [47] H.C. Brown, E.J. Mead, B.C.S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6209–6213.
- [48] K. Soai, H. Oyamada, A. Ookawa, *Synth. Commun.* 12 (1982) 463–467.
- [49] M.S. Brown, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 3261–3263.
- [50] S. Narasimhan, R. Balakumar, *Aldrichimica Acta* 31 (1998) 19–26.
- [51] Y. Rajeswara Rao, A.J. Pantulu, G. Lakshminarayana, *Fat Sci. Technol* 10 (1987) 398–400.
- [52] E. Santaniello, P. Ferraboschi, P. Sozzani, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4584–4585.
- [53] K. Soai, H. Oyamada, M. Takase, A. Ookawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1948–1953.
- [54] G. Sereda, S. Pothula, J. Dreessen, *Synth. Commun.* 40 (2010) 1312–1321.
- [55] H.C. Brown, S. Narasimhan, Y.M. Choi, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4702–4708.
- [56] Y. Xu, Y. Wei, *Synth. Commun.* 40 (2010) 3423–3429.
- [57] A.L. Gemal, J.L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5454–5459.
- [58] J. Mack, D. Fulmer, S. Stofel, N. Santos, *Green Chem.* 9 (2007) 1041–1043.
- [59] H.C. Brown, S. Narasimhan, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3891–3898.
- [60] C.P. Prasanth, E. Joseph, A. Abhijith, D.S. Nair, I. Ibnusaud, J. Raskatov, B. Singaram, *J. Org. Chem.* 83 (2018) 1431–1440.

- [61] A. Dubey, E. Khaskin, *ACS Catal.* 6 (2016) 3998–4002.
- [62] A.C. Fernandes, C.C. Romão, *J. Mol. Catal. A Chem.* 253 (2006) 96–98.

CAPÍTULO III: MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS Y CATALIZADORES



Capítulo III: Métodos de preparación y caracterización de reactivos y catalizadores

III.1. Reactivos, catalizadores y gases empleados.....	III-5
III.1.1. Gases	III-5
III.1.2. Solventes	III-5
III.1.3. Reactivos empleados en reacción.....	III-5
III.1.4. Precursores metálicos	III-5
III.1.5. Soporte.....	III-6
III.1.6. Estándares cromatográficos.....	III-6
III.2. Preparación de NaBH ₄ soportado.....	III-6
III.2.1. Preparación de NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ por el método de impregnación.....	III-6
III.2.2. Preparación de NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ mediante un procedimiento mecanoquímico....	III-7
.....	III-7
III.3. Preparación de los catalizadores.....	III-8
III.3.1. Método de impregnación a humedad incipiente (IHI)	III-8
III.3.1.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente.....	III-10
III.3.2. Tratamientos térmicos de los catalizadores.....	III-10
III.3.2.1. Descripción del equipo de tratamientos térmicos de los catalizadores ...	III-11
.....	III-11
III.3.2.2. Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y catalizadores	III-13
III.4. Caracterización de materiales catalíticos y reactivos sólidos.....	III-14
III.4.1. Análisis de la composición química de los materiales catalíticos.....	III-14
III.4.1.1. Fundamentos de la técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).....	III-14
III.4.1.1.1. Descripción experimental del método.....	III-15
III.4.2. Descripción del método BET para determinar las propiedades texturales de los catalizadores sólidos	III-15
III.4.2.1. Fundamentos del método BET.....	III-16
III.4.2.2. Descripción experimental del método.....	III-17
III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD) ...	III-18
.....	III-18
III.4.3.1. Fundamentos de la técnica de difracción de rayos X.....	III-18

III.4.3.2. Descripción experimental del método e identificación de especies cristalinas	III-19
III.4.3.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD) de los reactivos sólidos y los catalizadores	III-21
III.4.3.3.1. Descripción experimental del método.....	III-21
III.4.4. Desorción a temperatura programada (TPD)	III-21
III.4.4.1. Desorción a temperatura programada (TPD) de CO ₂ : Determinación del número de sitios básicos superficiales	III-22
III.4.4.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO ₂	III-22
III.4.4.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	III-22
III.4.4.2. Desorción a temperatura programada (TPD) de NH ₃ : Determinación del número de sitios ácidos superficiales.....	III-26
III.4.4.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH ₃	III-26
III.4.4.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	III-27
III.4.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	III-30
III.4.5.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de los reactivos sólidos.....	III-31
III.4.5.1.1. Descripción experimental del método.....	III-31
III.5. Referencias	III-32

Índice de Tablas

Tabla III.1. Cálculos realizados para preparar los catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente.	III-10
Tabla III.2. Tratamiento térmico de los precursores y catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente.	III-13
Tabla III.3. Asignación de los fragmentos registrados durante los análisis de TPD de NH ₃	III-27

Índice de Figuras

Figura III.1. Dispositivo empleado en la preparación de catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente.	III-10
Figura III.2. Equipo de tratamiento térmico utilizado para realizar las descomposiciones térmicas de precursores, calcinaciones y activaciones de los catalizadores.....	III-12

Figura III.3. Fenómeno de difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.	III-19
Figura III.4. Equipo utilizado durante los análisis de TPD de CO ₂	III-23
Figura III.5. Curva de calibrado de TPD de CO ₂	III-25
Figura III.6. Equipo utilizado durante los análisis de TPD de NH ₃	III-26
Figura III.7. Celda de IR utilizada en los ensayos de FTIR.	III-31

III.1. Reactivos, catalizadores y gases empleados

Los reactivos utilizados en los ensayos fueron los siguientes:

III.1.1. Gases

- Aire, suministrado por compresor mecánico.
- Hidrógeno, H₂, pureza 4.5, marca INDURA.
- Nitrógeno, N₂, pureza 4.5, marca INDURA.
- Helio, He, pureza 5.0, marca INDURA.
- Mezcla CO₂/N₂, concentración de CO₂ (3.00 ± 0.1) % volumen, marca INDURA.
- Mezcla NH₃/He, concentración de NH₃ (1.11 ± 0.1) % volumen, marca INDURA.

III.1.2. Solventes

- Agua desionizada producida en un equipo purificador OSMOION-APEMA.
- Tetrahidrofurano, THF pro-análisis, pureza > 99 %, marca Cicarelli.
- Metanol pro-análisis, pureza 99.8 %, marca Cicarelli.
- Etanol pro-análisis, pureza > 99 %, marca Merck.
- 2-propanol pro-análisis, pureza 99 %, marca Sintorgan.
- Tolueno pro-análisis, pureza 99.9 %, marca Anedra.

III.1.3. Reactivos empleados en reacción

- Laurato de metilo, pureza > 98 %, marca Sigma Aldrich.
- Miristato de metilo, pureza > 98 %, marca Sigma Aldrich.
- Oleato de metilo, pureza 99 %, marca Sigma Aldrich.
- Borohidruro de sodio, NaBH₄, pureza > 98 %, marca Biopack.
- Hidruro de litio y aluminio, LiAlH₄, solución 2.3 M en 2-metil-tetrahidrofurano, marca Sigma Aldrich.

III.1.4. Precursores metálicos

- Nitrato de cobre trihidratado, Cu(NO₃)₂·3H₂O, marca Anedra.
- Nitrato de ceria hexahidratado, Ce(NO₃)₃·6H₂O, marca Fluka.
- Nitrato de cobalto hexahidratado, Co(NO₃)₂·6H₂O, marca Merck.
- Nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO₃)₂·6H₂O, marca Anedra.
- Tetracloruro de estaño pentahidratado, SnCl₄·5H₂O, marca Sigma Aldrich.

- Hidróxido de sodio Pro-análisis (A.C.S.), NaOH, pureza: mínimo 97.0 %, marca Cicarelli.
- Nitrato de hierro nonahidratado RA (A.C.S.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pureza: 99.0 %, marca Anedra.

III.1.5. Soporte

- Óxido de aluminio, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CK 300, comercial, 99 % ($S_g = 230.0 \text{ m}^2/\text{g}$), marca Cyanamid Ketjen.

III.1.6. Estándares cromatográficos

- n-hexadecano, pureza > 99.0 %, marca Sigma Aldrich.
- Alcohol láurico, pureza 98 %, marca Sigma Aldrich.
- Alcohol mirístico, pureza > 99 %, marca Sigma Aldrich.
- Alcohol oleico, pureza > 99 %, marca Sigma Aldrich.

III.2. Preparación de NaBH_4 soportado

Los reactivos inorgánicos como los hidruros metálicos han sido soportados sobre diferentes matrices inertes para aumentar su estabilidad frente al aire y a sustratos orgánicos. La efectividad de soportar el agente reductor lleva a un incremento de la superficie del reactivo, mientras que los poros del soporte favorecen el contacto entre reactivos y sustratos [1,2]. Por otro lado, la incorporación de NaBH_4 en una matriz inerte, busca recuperar este sólido y el producto de su transformación al final de la reacción. Para ello, se siguieron dos metodologías que buscaron incorporar un 50 % del agente reductor en el soporte de acuerdo con la siguiente ecuación:

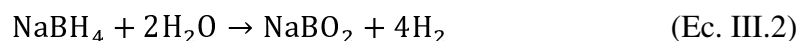
$$\% \text{NaBH}_4 = \frac{W_{\text{NaBH}_4}}{W_{\text{NaBH}_4} + W_s} \cdot 100 \% \quad (\text{Ec. III.1})$$

donde:

W_s , masa del soporte previamente calcinado.

III.2.1. Preparación de $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ por el método de impregnación

Siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [1,3], se mezcló el NaBH_4 con 1.4 mL de agua desionizada, que fue agregada gota a gota con ayuda de una pipeta con el fin de impedir una rápida hidrólisis del NaBH_4 (Ecuación III.2).



Para preparar la suspensión, se mezclaron masas iguales de NaBH_4 y agua desionizada, asumiendo la densidad del agua de 1 g/mL. Luego, se pesó una cantidad de soporte previamente calcinado que permitiera obtener el porcentaje de NaBH_4 en el sólido final (Ecuación III.1), y se mezclaron íntimamente en un mortero con ayuda de un pilón hasta obtener un sólido homogéneo.

Posteriormente, el sólido obtenido se secó en estufa a 353 K hasta peso constante. El reactivo sólido preparado empleando esta metodología se llamó $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$, donde I hace referencia a la impregnación del agente reductor con agua.

Finalmente, el sólido seco fue evaluado en reacción para verificar la capacidad de impregnación del método descrito.

III.2.2. Preparación de $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante un procedimiento mecanoquímico

La preparación de $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ por el método mecanoquímico se realizó siguiendo metodologías descritas en la literatura [4–6]. Para ello, el soporte fue previamente calcinado y posteriormente se mezcló con el NaBH_4 según el siguiente procedimiento:

- Se pesaron cantidades de NaBH_4 y del soporte de manera de lograr un determinado porcentaje en peso del hidruro sobre la Al_2O_3 (Ecuación III.1), y se reservaron en un desecador antes de ser mezclados en el mortero.
- Antes de iniciar la reacción, se mezclaron íntimamente en el mortero usando un pilón, los dos sólidos durante 3 min bajo campana.
- La mezcla homogénea fue agregada en forma cuantitativa al reactor para llevar a cabo la experiencia.

Los sólidos preparados mediante esta metodología se llamaron $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MS}$, donde MS hace referencia a la mezcla en estado sólido de reactivo y soporte.

El rápido mezclado del NaBH_4 con el soporte y su adición al medio de reacción, busca impedir la eliminación de H_2 desde el NaBH_4 como consecuencia de la fricción generada por el mezclado en el mortero. En efecto, al realizar este procedimiento con hidruros metálicos en algunos casos es posible generar hidrógeno de acuerdo a las condiciones empleadas, el equipamiento utilizado y la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno [5,7,8]. De todos modos, este resulta ser un método rápido, eficiente y de bajo costo que permite incorporar el agente reductor al soporte.

III.3. Preparación de los catalizadores

El diseño y preparación de un catalizador abarca aspectos importantes tales como simplicidad y reproducibilidad en el método de preparación, homogeneidad, estabilidad y bajo costo. Los catalizadores sólidos empleados en esta Tesis fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente (IHI).

El soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue tratado térmicamente a 773 K durante 5 h, empleando para ello una velocidad de calentamiento de 10 K/min y un flujo de aire de 50 mL/min. Posteriormente, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue promovida con sales e hidróxidos conteniendo cationes cobre, níquel, cobalto, cerio, sodio, hierro y estaño, de modo que el contenido de metal promotor fuera aproximadamente de 8 % en peso.

III.3.1. Método de impregnación a humedad incipiente (IHI)

El método de impregnación a humedad incipiente se emplea para preparar catalizadores en los cuales se necesita que la fase activa se encuentre altamente dispersa sobre la superficie del soporte. El método consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante que contiene la fase activa, equivalente al volumen de poros del soporte [9]. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un corto 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 procedimiento permite modificar la superficie de un catalizador con diferentes promotores de manera que se varíen sus propiedades catalíticas finales tales como propiedades metálicas, básicas o ácidas. El volumen de la solución impregnante debe contener la concentración requerida del agente precursor. La elección de la solución impregnante depende de diferentes factores, tales como:

- Si la solubilidad del compuesto precursor (ácidos, bases o sales) es baja, posiblemente se requieran sucesivas impregnaciones para depositar la cantidad deseada de fase activa.
- La solución del precursor debe permanecer estable, es decir, que la misma no precipite o sufra transformaciones durante el proceso.
- Evitar compuestos como las sales de sulfatos, que contengan venenos para el catalizador. Además, los aniones que acompañan los metales a depositar tales como Cl^- , NO_3^- , entre otros, deben ser eliminados por lavado o calcinación.

- Las condiciones utilizadas pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el precursor dependen del soporte utilizado y las condiciones del medio (temperatura, pH, entre otros).

Antes de realizar la impregnación en la preparación de cada catalizador, se determina el volumen necesario de solución impregnante a emplear. La cantidad de solución impregnante debe ser la mínima que logre mojar completamente el sólido a impregnar cubriendo totalmente los poros del soporte. Esta se determina empleando el concepto de volumen de mojado de cada soporte (V_M ; en mL/g). Para conocer V_M , el procedimiento consiste en pesar una masa conocida del soporte previamente tratado térmicamente, y adicionar gota a gota agua sobre este, mezclándolos íntimamente, hasta que el sólido adquiere una consistencia de pasta, esto indicaría que los poros del soporte han sido llenados con el solvente. El volumen de solución impregnante a emplear es:

$$V = W \cdot V_M \quad (\text{Ec. III.3})$$

donde:

V , volumen de solución impregnante a emplear (mL);

W , masa de soporte a impregnar con la solución impregnante (g) y

V_M , el volumen de mojado (mL/g), es decir, el volumen (mL) de solvente necesario para mojar completamente 1.0 g de soporte.

En base a la carga nominal del elemento a impregnar (x) expresada en % en peso, se determina la masa de precursor (W_P ; en g) mediante las ecuaciones:

$$W_i = W \cdot x \quad (\text{Ec. III.4})$$

$$W_P = W_i \cdot \frac{1}{PM_i} \cdot \frac{mol_P}{mol_i} \cdot PM_P \quad (\text{Ec. III.5})$$

donde:

W_i , masa del elemento i (catión metálico) que se impregna en el soporte (g);

PM_i , peso molecular del elemento i (metal) que se impregna en el soporte (g/mol);

PM_P , peso molecular de la sal o hidróxido precursor (g/mol) y

$\frac{mol_P}{mol_i}$, relación estequiométrica entre el precursor y el elemento i (metal).

Finalmente, se prepara el volumen necesario de la solución precursora de concentración C (g/mL) o M (mol/L) según las ecuaciones:

$$C = \frac{W_P}{V} \quad (\text{Ec. III.6})$$

$$M = \frac{W_P}{V} \cdot \frac{1}{PM_P} \quad (\text{Ec. III.7})$$

III.3.1.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente

Por este método se prepararon catalizadores monometálicos $xMAI$, donde M es el metal soportado y x representa el contenido nominal de metal expresado en % en peso. El nombre del soporte se muestra abreviado para facilitar su lectura (Tabla III.1).

Se prepararon catalizadores monometálicos con una carga nominal de 8.0 % en peso de Cu, Ni, Co, Ce, Na, Fe y Sn soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, realizando impregnaciones con soluciones de los precursores de los metales según el procedimiento que se describe a continuación (Figura III.1):

1. Se colocó la masa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exactamente pesada y previamente tratada a 773 K en un mortero.
2. Se agregó desde una bureta gota a gota el volumen necesario de solución impregnante equivalente al volumen de poro de la masa de soporte, homogenizando el sólido húmedo con el pilón y la espátula.
3. Finalmente, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada se secó en estufa a 353 K durante toda la noche para su posterior calcinación.

En la Tabla III.1 se muestran los resultados de los cálculos realizados para preparar los catalizadores $xMAI$ por la técnica de impregnación a humedad incipiente.

III.3.2. Tratamientos térmicos de los catalizadores

En la preparación de catalizadores el principal objetivo del tratamiento térmico es descomponer el precursor, previamente secado transformándolo en el catalizador final

Tabla III.1. Cálculos realizados para preparar los catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente.

Catalizador	W_P (g)	C (g/mL)	M (mol/L)
8.0CuAl	1.8526	0.4345	1.7985
8.0CeAl	1.4882	0.3541	0.8156
8.0CoAl	2.3711	0.5643	1.9392
8.0NiAl	2.3790	0.5662	1.9471
8.0SnAl	1.2232	0.2911	0.8304
8.0NaAl	0.8360	0.0994	4.9714
8.0FeAl	3.4739	0.4134	2.0465

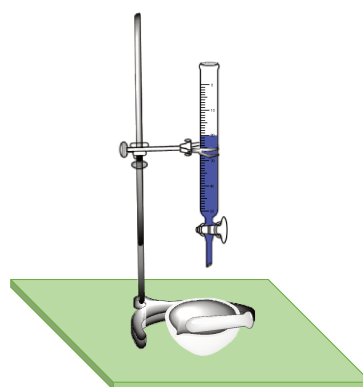


Figura III.1. Dispositivo empleado en la preparación de catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente.

(catalizador másico o soportado) de manera tal que el mismo posea las características texturales y estructurales deseadas. Aunque no hay una definición universalmente aceptada para las diferentes etapas de los tratamientos térmicos [10], podría decirse que estos provocan la transformación del sólido en dos etapas consecutivas: calcinación y estabilización.

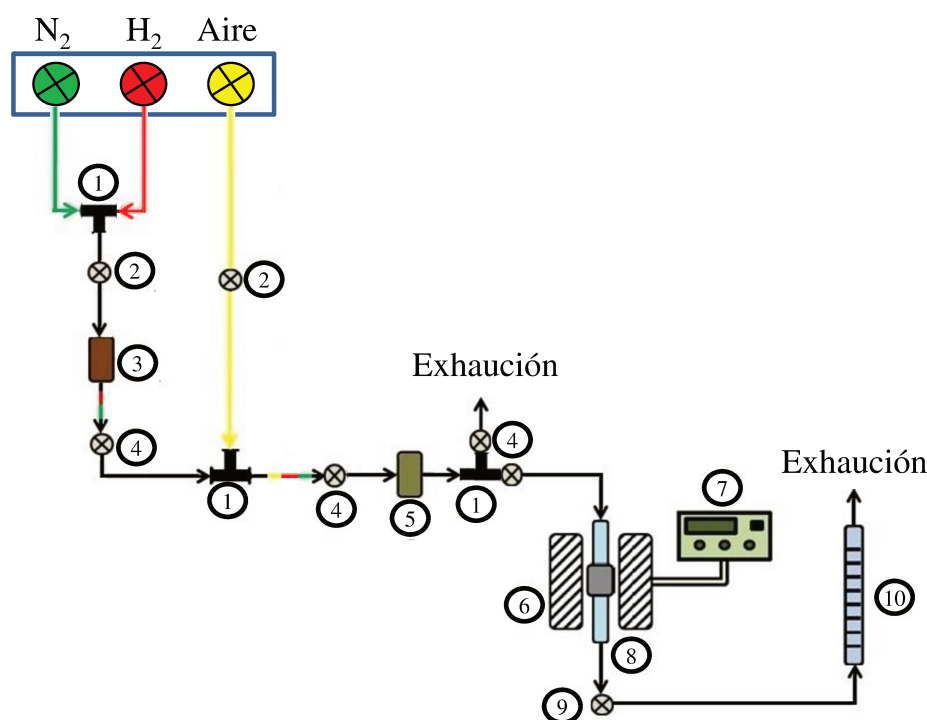
Durante la etapa de calcinación, efectuada en atmósfera oxidante, generalmente aire, se produce la descomposición del precursor a la vez que se va formando una especie oxidada, la reacción del óxido formado con el soporte y la sinterización de las especies oxidadas formadas, afectando la dispersión y distribución del metal, y la capacidad de reducción del metal en función de la estabilidad de las especies sólidas entre el óxido y el soporte. En este proceso, a temperaturas y velocidades de calentamiento relativamente bajas, se empiezan a producir cambios estructurales por eliminación de sustancias volátiles tales como H_2O , CO_2 , NO_x o moléculas complejas solvatadas en forma de gases, evitando transformaciones perjudiciales tales como el colapso de la estructura porosa. Estos cambios estructurales son afectados 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) [11].

La estabilización es un proceso posterior a la calcinación, realizado en atmósferas oxidantes o inertes, y transcurre manteniendo la temperatura final de la calcinación por un período de tiempo dado. Tiene como fin estabilizar la estructura y textura del catalizador [9]. El tiempo, la temperatura y la atmósfera de tratamiento son las variables más importantes a tener en cuenta, por lo que se deja el sistema a una temperatura elevada durante un cierto tiempo de manera que el mismo evolucione hacia el equilibrio.

III.3.2.1. Descripción del equipo de tratamientos térmicos de los catalizadores

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

El aire y nitrógeno se emplean para tratamientos de calcinación y estabilización de los precursores, mientras que el hidrógeno es utilizado para procesos de reducción. La línea de aire está provista de un cartucho de vidrio que contiene zeolita (5), la cual permite eliminar posibles trazas de agua que pueda contener el aire, nitrógeno o hidrógeno. Por otro lado, las líneas de nitrógeno e hidrógeno están provistas de un



Partes del equipo:

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1. Uniones metálicas tipo T. | 6. Horno eléctrico. |
| 2. Llaves aguja (regulación de caudal). | 7. Controladores de temperatura. |
| 3. Cartucho de MnO (Deoxo). | 8. Reactores de vidrio y/o cuarzo. |
| 4. Llaves de corte. | 9. Llave de vidrio de 2 vías. |
| 5. Cartuchos de zeolita. | 10. Caudalímetro de burbuja. |

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

cartucho de vidrio adicional conteniendo MnO (3), lo que permite eliminar trazas de oxígeno que podrían estar presentes en el nitrógeno e hidrógeno. Para un correcto funcionamiento, los cartuchos de zeolita y MnO son regenerados periódicamente.

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.3.2.2. Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y catalizadores

El soporte, precursores catalíticos y catalizadores preparados por las técnicas anteriormente mencionadas, fueron tratados térmicamente en el equipo que se describió en el ítem III.3.2.1.

El material sólido a ser descompuesto y/o estabilizado térmicamente es colocado dentro del reactor (8), el cual es ubicado dentro del horno (6). Posteriormente, se hace circular el gas (N_2 , He, Ar o aire) con un caudal aproximado de 50 mL/min, y se da inicio desde el programador de temperatura a las rampas de calentamiento con velocidades entre 5-10 K/min. Al llegar a la temperatura final de la rampa de calentamiento, la misma se mantiene durante un periodo de tiempo determinado. Finalmente, se deja enfriar el sólido con pasaje de gas hasta que se alcance la temperatura ambiente para retirar el catalizador final.

En la Tabla III.2 se detallan las condiciones operativas (temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, caudal volumétrico de gas y velocidad de calentamiento) y la atmósfera bajo las cuales se llevó a cabo el tratamiento térmico de los distintos precursores y/o catalizadores.

Tabla III.2. Tratamiento térmico de los precursores y catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente.

Catalizador ^a	Gas y caudal empleado en el tratamiento	Condiciones de descomposición y calcinación
8.0CuAl	Aire (50 mL/min)	T_{amb} (5 K/min) – 673 K (5 h)
8.0CeAl	Aire (50 mL/min)	T_{amb} (5 K/min) – 673 K (5 h)
8.0CoAl	Aire (50 mL/min)	T_{amb} (5 K/min) – 673 K (5 h)
8.0NiAl	Aire (50 mL/min)	T_{amb} (5 K/min) – 673 K (5 h)
8.0SnAl	Aire (50 mL/min)	T_{amb} (5 K/min) – 573 K (4 h)
8.0NaAl	Aire (50 mL/min)	T_{amb} (10 K/min) – 773 K (5 h)
8.0FeAl	Aire (50 mL/min)	T_{amb} (10 K/min) – 673 K (5 h)

^aen el nombre del catalizador aparece el contenido nominal de metal.

III.4. Caracterización de materiales catalíticos y reactivos sólidos

Los catalizadores preparados bajo las metodologías anteriormente mencionadas fueron caracterizados en sus propiedades químicas, texturales y estructurales empleando diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica y espectroscópicas. Las técnicas utilizadas fueron las siguientes:

1. Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) para determinar el contenido de metal en los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente.
2. Absorción de N_2 a 77 K empleando el método BET (Ecuación de isoterma de absorción de Brunauer, Emmett y Teller), para determinar las propiedades texturales (superficie específica, distribución de tamaño de poro y volumen de poro).
3. Difracción de rayos X (XRD) para el análisis estructural.
4. Desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2) para la determinación de las propiedades básicas.
5. Desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD de NH_3) para la determinación de las propiedades ácidas.
6. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para analizar los reactivos sólidos soportados y sin soportar buscando identificar las especies superficiales presentes en los mismos.

III.4.1. Análisis de la composición química de los materiales catalíticos

Los contenidos metálicos de Cu, Co, Ni, Sn, Na, Fe y Ce de los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial, fueron determinados por espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES), empleando un espectrómetro ICP-OPTIMA 2100.DV Perkin-Elmer.

III.4.1.1. Fundamentos de la técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

La técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría atómica. Las fuentes de plasma generan espectros ricos en líneas de emisión características, los espectros de línea son específicos de cada elemento (proporcional a la concentración del mismo en la muestra). La adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio

de un sistema dispersivo permiten verificar la presencia del elemento a analizar y determinar su concentración. Esto se consigue luego de atomizar la muestra (romper su estructura molecular), y excitar los átomos hasta ionizarlos, lo que se logra a elevadas temperaturas (6000 a 8000 K) [12].

Operacionalmente, la muestra es inyectada en un plasma de argón generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ , y luego tanto el plasma como los iones de la muestra pasan a un policromador que separa las líneas espectrales de los diferentes elementos. La fuente de plasma de acoplamiento por inducción proporciona datos analíticos cuantitativos mucho mejores que otras fuentes de emisión. La calidad de dichos resultados radica en su gran estabilidad, bajo ruido, poca radiación de fondo y la ausencia de interferencias al trabajar en condiciones experimentales apropiadas. Además, tiene ventajas como alta precisión, bajos límites de detección (partes por billón) y versatilidad, ya que todos los elementos e isótopos son cuantificables, sin embargo, para la determinación de boro, fósforo, nitrógeno, azufre y carbono se necesita un espectrómetro de vacío, porque las líneas de emisión de estos elementos se encuentran por debajo de longitudes de onda inferiores a 180 nm, zona donde los componentes atmosféricos absorben radiación [12].

III.4.1.1.1. Descripción experimental del método

En todos los casos, se pesó una determinada cantidad de muestra (0.1 g), se agregaron 20 mL de H_2SO_4 (49 %v/v), luego se colocó sobre una plancha calefactora a 723 K durante 2 h bajo reflujo para evitar la evaporación del agua, a fin de asegurar la completa disociación de los cationes metálicos en la muestra. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó. Luego se colocó una alícuota en el nebulizador del ICP y se midió la cantidad de átomos del catión M por volumen de muestra. De esta manera, se logró determinar la cantidad porcentual en peso del catión M en la muestra sólida inicial.

III.4.2. Descripción del método BET para determinar las propiedades texturales de los catalizadores sólidos

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.4.2.1. 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 N₂) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K) [13].

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:

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

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_0 , presión de saturación del N₂ a 77 K y

C , constante.

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

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

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 ideales y

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 (N₂) comprendido entre 0.05 y 0.35. Representando $P/[V (P_0 - P)]$ frente a P/P_0 y teniendo en cuenta la Ecuación III.8, se obtiene una recta cuya pendiente es $[(C - 1)/(V_M C)]$ y la ordenada al origen es $[1/(V_M C)]$. Si se define a la pendiente como α y a la ordenada al origen como β , se tiene:

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

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

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:

$$S_g = \frac{10^{-20} V_M N_0 \sigma}{v W} = \frac{4.35 V_M}{W} \quad (\text{Ec. III.13})$$

donde:

S_g , superficie específica (m^2/g);

V_M , volumen de gas requerido para formar una monocapa (mL);

v , volumen molar (22400 mL/mol);

N_0 , número de Avogadro ($6.03 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol);

W , masa de muestra (g) y

σ , área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (16.2 \AA a 77 K).

III.4.2.2. Descripción experimental del método

Las mediciones de superficie específica (S_g) y distribución de tamaño de poro por fisisorción de nitrógeno a 77 K se realizaron en un sortómetro Autosorb Quantachrome 1-C. Las muestras fueron desgasadas previamente a 523 K en vacío durante 2 h con el fin de remover el CO_2 y la humedad adsorbida por los mismos.

Con el objeto de 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, 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). En las mediciones no se utilizó corrección por temperatura automática y el tiempo de evacuación empleado fue de 30 min. 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 mencionadas previamente, se determinó la superficie específica. A su vez, en los casos que resultó posible, se utilizó el método de BJH [14] 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.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permitió caracterizar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sólidos empleados en esta Tesis.

III.4.3.1. Fundamentos de la técnica de difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una poderosa herramienta utilizada para la determinación de la estructura cristalina de materiales. Con esta técnica es posible determinar todas las fases cristalinas presentes en una muestra de manera directa. La técnica de difracción de rayos X se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , 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 θ .

La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Por otro lado, la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del mismo y de la longitud de onda del haz. Mientras que la intensidad de los haces difractados por dicho cristal depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por lo cual, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [15]. Esto permite determinar todas las fases cristalinas presentes en la muestra de una manera directa comparando el difractograma de rayos X de la misma con los patrones de XRD pertenecientes a muestras bien conocidas. Es por esta razón, que la difracción de rayos X es una herramienta valiosa para la determinación de la estructura cristalina de materiales y precursores catalíticos, pudiéndose aplicar también en la caracterización de metales y aleaciones [16].

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:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta \quad (\text{Ec. III.14})$$

donde:

θ , ángulo de difracción (grados);

d_{hkl} , distancia entre los planos cristalinos (Å);

λ , longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (Å) y

n , orden de reflexión (número entero).

En la Figura III.3 se esquematiza el fenómeno de difracción basado en la descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo separados por Δd . Esta separación geométrica origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.

III.4.3.2. Descripción experimental del método e identificación de especies cristalinas

Los ensayos por difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. Las muestras fueron pulverizadas, luego se colocaron en un portamuestras de vidrio y se compactaron adecuadamente obteniéndose una capa homogénea del sólido. 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 metodología llevada a cabo en los ensayos consistió en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos ($5\text{-}10^\circ$) hasta valores altos ($70\text{-}80^\circ$). La radiación

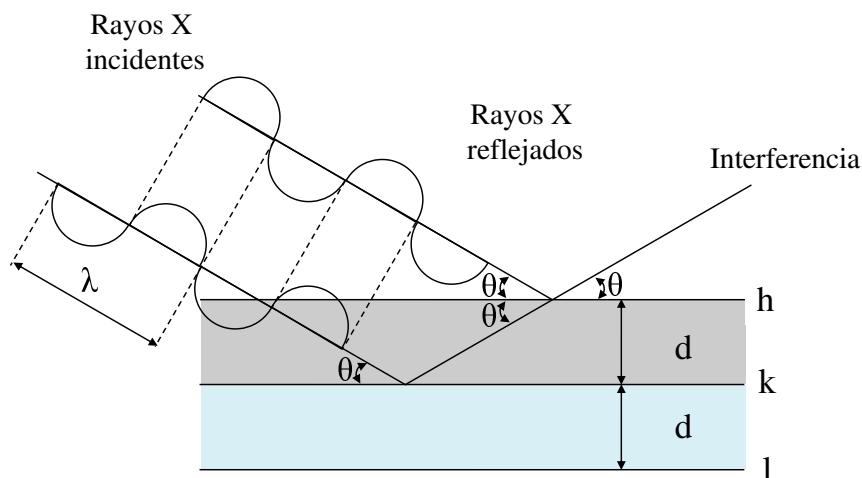


Figura III.3. Fenómeno de difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.

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.

Para la correcta interpretación de los difractogramas e identificación de las especies cristalinas presentes en las diferentes muestras se empleó el método de Fink [17], 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 2θ .
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 y n_l , en lugar de h , k y 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 JCPDS-ICDD 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.4.3.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD) de los reactivos sólidos y los catalizadores

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permitió caracterizar las fases cristalinas presentes en el NaBH_4 puro, los sólidos $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores empleados en esta Tesis.

III.4.3.3.1. Descripción experimental del método

Los reactivos sólidos preparados por impregnación (ítem III.2.1) y por mezcla mecánica (ítem III.2.2) fueron secados en estufa a 353 K durante 24 h y almacenados en desecador, previo al ensayo. Las muestras fueron pulverizadas, luego se colocaron en un portamuestras de vidrio y se compactaron adecuadamente obteniéndose una capa homogénea de material. La metodología y el procedimiento experimental llevados a cabo en los ensayos fueron descritos en el ítem III.4.3.2.

Para la identificación de las especies cristalinas del hidruro metálico y los catalizadores utilizados, las muestras fueron comparadas con la medición del hidruro metálico puro y con las tarjetas JCPDS-ICDD correspondientes.

III.4.4. Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción a temperatura programada (TPD) 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 quimisorbido por calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada [18]. En esta etapa se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo, un detector de ionización de llama (FID) o un espectrómetro de masas (MS).

Dependiendo de las características superficiales de los sitios donde se da la quimisorción, los cuales son diferentes, la interacción con el adsorbato no es igual en cada uno de ellos. De esta manera, para determinar el número de sitios básicos (n_b , $\mu\text{mol/g}$) y ácidos (n_a , $\mu\text{mol/g}$), así como la distribución de fuerzas (baja, media y alta) de dichos sitios en los catalizadores estudiados, se emplearon como moléculas sonda CO_2 y NH_3 en las técnicas de desorción a temperatura programada.

III.4.4.1. Desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂: Determinación del número de sitios básicos superficiales

Esta técnica es utilizada para determinar el número de sitios básicos totales (n_b) presentes en la superficie de los catalizadores, la cuantificación de los sitios de distinta naturaleza y la distribución de fuerza de dichos sitios básicos. La misma consiste en adsorber sobre la superficie del sólido CO₂ a temperatura ambiente y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, registrando la cantidad de gas desorbido.

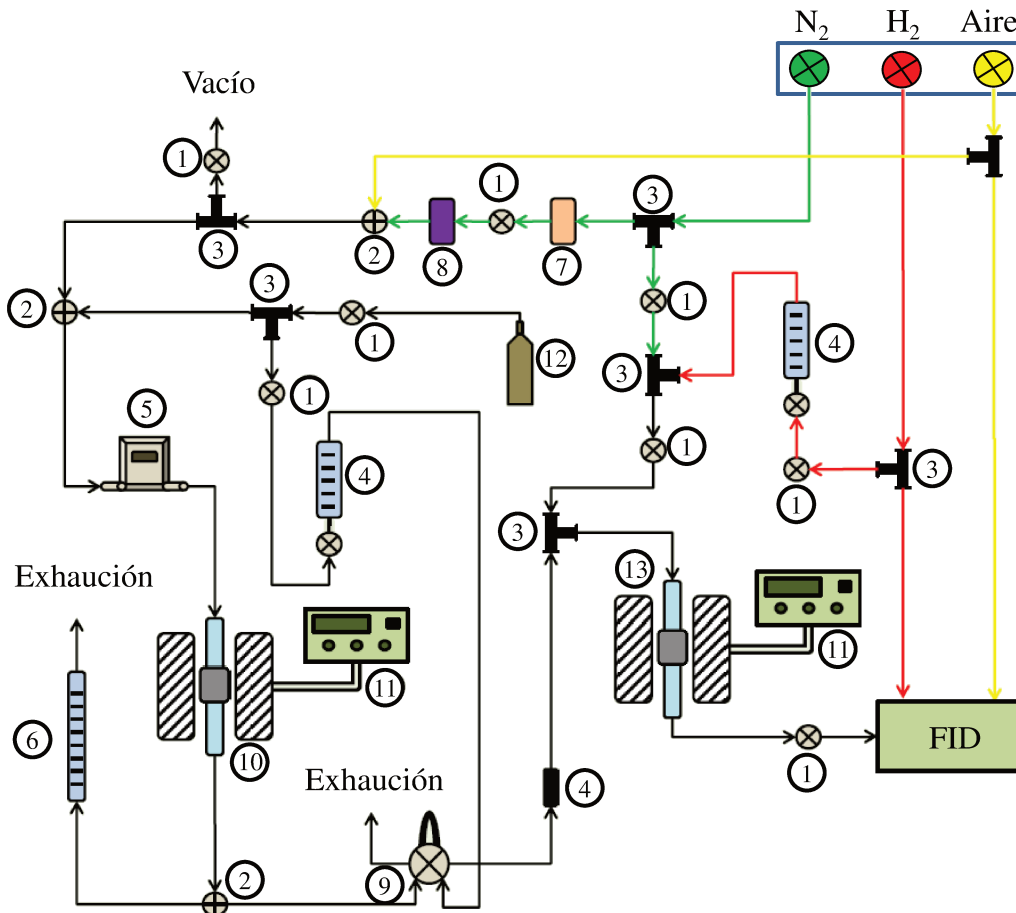
En este procedimiento se realiza una titulación de los sitios básicos presentes sobre la superficie del catalizador utilizando CO₂ como agente titulante. Se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, donde cada molécula de CO₂ reacciona con un único sitio básico de la superficie. Por consiguiente, el número de moles de CO₂ irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador es una medida del número de moles de sitios básicos.

III.4.4.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO₂

Los ensayos de TPD de CO₂ se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.4. El equipo consta de un reactor de flujo pasante de cuarzo (10) sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico que posee de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (11), que registra la temperatura del sistema. El reactor se conecta a una válvula de tres vías (2), la que permite la admisión de N₂ o de la mezcla 3.0 % CO₂/N₂ según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías (2) a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al metanador (13) mientras se realiza el ensayo de TPD. El metanador (13) consiste en un reactor de flujo cargado con catalizador Ni-Kielsenghur, al cual se hace ingresar la corriente de salida del reactor de TPD y una corriente de H₂. El CO₂ desorbido de la muestra reacciona con H₂, transformándose en metano, el cual es detectado por el detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 310C. Dicha señal es recogida por un sistema de adquisición de datos.

III.4.4.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO₂

El procedimiento utilizado para realizar los ensayos de TPD de CO₂ consta de las siguientes etapas:



Partes del equipo:

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Llaves de corte. | 8. Cartucho de MnO. |
| 2. Válvula de tres vías. | 9. Válvula de muestreo. |
| 3. Uniones metálicas tipo T. | 10. Reactor. |
| 4. Rotámetros. | 11. Controladores de temperatura. |
| 5. Controlador de flujo másico. | 12. Tubo de mezcla gaseosa 3.0 % CO ₂ /N ₂ . |
| 6. Caudalímetro de burbuja. | 13. Metanador. |
| 7. Cartuchos de zeolita. | |

Figura III.4. Equipo utilizado durante los análisis de TPD de CO₂.

1. Pretratamiento de la muestra:

Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en flujo de nitrógeno, con el fin de eliminar impurezas adsorbidas sobre su superficie (H₂O y CO₂). El pretratamiento consistió en calentar la muestra (30-50 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió en flujo de N₂ hasta temperatura ambiente.

2. Adsorción de CO₂ y barrido:

Luego del tratamiento térmico, se procedió a realizar la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente. Esto se llevó a cabo, alimentando al reactor una mezcla de 3.0 % CO₂/N₂, con un caudal de 38 mL/min durante 5 min, logrando la saturación de la superficie del catalizador. Una vez saturada la muestra con CO₂, se eliminó el CO₂ que se encontraba en fase gas y el fisisorbido mediante la circulación de nitrógeno (50 mL/min) por el reactor hasta lograr una señal estable en el FID.

3. Desorción de CO₂ a temperatura programada:

Luego de la eliminación del CO₂ excedente o débilmente adsorbido, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min en flujo de nitrógeno (50 mL/min). El CO₂ desorbido durante la experiencia fue convertido en metano por reacción del mismo con H₂ en el reactor metanador y fue detectado en el FID. De esta forma, se registró la evolución de la temperatura y la señal del FID en función del tiempo. Las condiciones del metanador y el detector FID fueron las siguientes:

- Temperatura en el reactor metanador: 673 K.
- Caudal de hidrógeno en el reactor metanador: 50 mL/min.
- Caudal de aire en el detector FID: 250 mL/min.
- Caudal de hidrógeno en el detector FID: 25 mL/min.
- Temperatura del detector: 658 K.
- Sensibilidad del detector: media.

4. Determinación del factor de calibración:

El factor de calibración se determinó realizando experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) sobre distintas masas de una muestra de carbón (Carbón activado purificado de carozo de durazno, marca Carbonac GA-160, $S_g = 900 \text{ m}^2/\text{g}$). De esta manera, un número de moles conocido de carbón fue oxidado a CO₂ en el reactor (10, en la Figura III.4) y convertido en metano en el reactor metanador (13), el cual fue analizado en el detector FID.

De dichas experiencias se obtuvieron para cada masa de carbón oxidado, una señal de metano. Luego, por integración de dichas señales se hallaron las correspondientes áreas bajo el perfil de oxidación. Utilizando los datos de las áreas bajo la curva y teniendo en cuenta el número de moles de carbón utilizado en cada experiencia, se construyó la curva de calibrado (Figura III.5). La

pendiente de la recta que ajusta los puntos experimentales es el factor de proporcionalidad entre el área del pico obtenido en el TPO y los correspondientes moles de carbón oxidado. De esta manera, el factor de calibración (f_{CO_2}) expresado en ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$) se obtiene como la inversa de la pendiente de dicha recta.

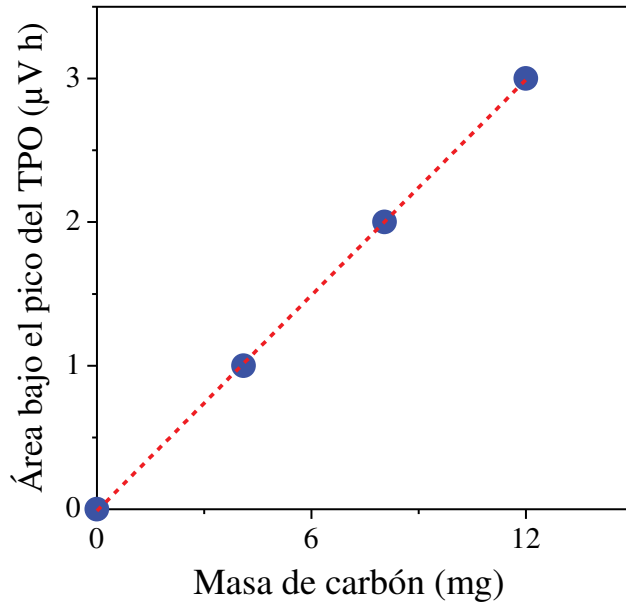


Figura III.5. Curva de calibrado de TPD de CO₂.

5. Determinación de la densidad de sitios básicos:

A partir de los datos obtenidos experimentalmente de señal del FID (μV) vs. tiempo (h), se construyeron los perfiles de TPD de CO₂.

La velocidad de desorción de CO₂ (r_{CO_2}) se calculó empleando la Ecuación III.15:

$$r_{CO_2} (\mu\text{mol/h g}) = \frac{S f_{CO_2} 60}{W} \quad (\text{Ec. III.15})$$

donde:

r_{CO_2} , velocidad de desorción de CO₂ ($\mu\text{mol/h g}$);

S , señal obtenida del detector FID durante el TPD de CO₂ (μV);

f_{CO_2} , factor de calibración ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$) y

W , la masa del catalizador (g).

Por medio de la integración de dicho perfil se obtuvo el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó la densidad de sitios básicos (n_b) por medio de la Ecuación III.16:

$$n_b (\mu\text{mol/g}) = \frac{A f_{CO_2}}{W} \quad (\text{Ec. III.16})$$

donde:

n_b , densidad de sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$);

A , área bajo la curva del perfil de TPD de CO₂ ($\mu\text{V h}$);

f_{CO_2} , factor de calibración ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$) y

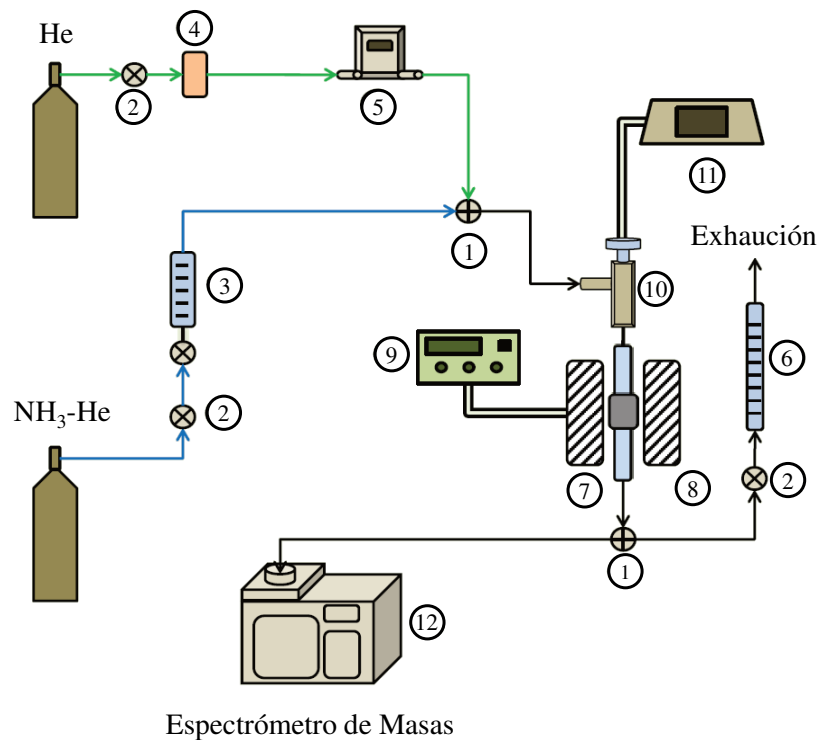
W , masa del catalizador (g).

III.4.4.2. Desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 : Determinación del número de sitios ácidos superficiales

Esta técnica fue utilizada para determinar la cantidad de sitios ácidos totales (n_a) presentes en la superficie de los catalizadores, la cuantificación de los sitios de distinta naturaleza y la distribución de fuerza de dichos sitios ácidos. La misma consiste en adsorber sobre la superficie del sólido NH_3 a una temperatura de 373 K y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, registrando la cantidad de gas desorbido en un espectrómetro de masas (Baltzers Omnistar).

III.4.4.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH_3

Los ensayos de TPD de NH_3 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.6. El equipo consta de un reactor de flujo pasante de cuarzo (7) sobre el cual se carga



Partes del equipo:

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1. Llaves de tres vías. | 8. Horno eléctrico. |
| 2. Llaves de corte. | 9. Controlador de temperatura. |
| 3. Rotámetros. | 10. Conector metálico con orificio para termocupla. |
| 4. Cartuchos de Zeolita. | 11. Medidor de temperatura. |
| 5. Controlador de flujo másico. | 12. Espectrómetro de masas. |
| 6. Caudalímetro de burbuja. | |
| 7. Reactor de cuarzo. | |

Figura III.6. Equipo utilizado durante los análisis de TPD de NH_3 .

el catalizador a ensayar. El reactor (7) es calefaccionado por un horno eléctrico (8) con una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (9). El reactor se conecta a una llave de tres vías (1) que permite la admisión de He o de la mezcla 1.11 % NH₃/He según corresponda. La salida del reactor

se conecta a través de otra llave de tres vías (1), a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas (12) que actúa de detector cuando se realiza el TPD de NH₃.

Durante los ensayos de TPD se registró la evolución de las señales de los fragmentos identificados mediante la relación masa/carga (m/z), siendo las asignaciones de las mismas las presentadas en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Asignación de los fragmentos registrados durante los análisis de TPD de NH₃.

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

III.4.4.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH₃

El procedimiento utilizado para realizar los ensayos de TPD de NH₃ consta de las siguientes etapas:

1. Pretratamiento de la muestra:

Las muestras de los catalizadores a analizar fueron previamente pretratadas térmicamente bajo atmósfera de He, a los fines de desorber por acción de la temperatura las impurezas que la misma pueda presentar en su superficie. Para tal fin, 0.15 g de la muestra se calentaron desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de la misma, a razón de 10 K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. El caudal de He utilizado fue de 60 mL/min. Finalizado el pretratamiento térmico, la muestra se enfrió a temperatura ambiente con circulación de He. Durante el enfriamiento de la muestra se realizó el seguimiento de los fragmentos identificados de relación masa/carga (m/z) de 4, 15, 16, 17, 18, 28 y 32.

2. Adsorción de NH₃ a temperatura ambiente y barrido:

Finalizada la etapa de pretratamiento térmico, se enfrió hasta 373 K y se procedió a realizar la adsorción de NH₃ a esa temperatura. La misma se llevó a cabo,

alimentando al reactor con una mezcla de 1.11 % NH₃-He, bajo un caudal de 60 mL/min durante 20 min. Durante la adsorción de NH₃ se registró la evolución temporal de la señal de fragmento de relación m/z = 16, observándose que la misma permaneció constante cuando se logró la saturación de la superficie del catalizador. Finalizada la saturación de la muestra con NH₃, se procedió a cortar la circulación de la mezcla 1.11 % NH₃/He y se hizo circular por el reactor He con un caudal de 60 mL/min a los fines de remover el NH₃ débilmente adsorbido o en exceso en la fase gas, hasta lograr que la señal del fragmento de relación m/z = 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.

3. Desorción de NH₃ a temperatura programada:

En esta etapa la muestra fue calentada desde 373 K hasta la temperatura de calcinación de la misma, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min y un caudal de helio de 60 mL/min. Durante la desorción de NH₃ se registró la evolución en el tiempo de la temperatura y las señales del fragmento de relación m/z = 16 junto a la de los demás fragmentos antes mencionados.

4. Determinación del factor de calibración:

El factor de calibración se determinó en base a las intensidades de la señal del fragmento de relación m/z = 16, empleando dos puntos experimentales: el primero cuando se alcanzó la saturación de la muestra y el segundo al finalizar el barrido del NH₃ débilmente adsorbido o en exceso presente en la fase gas.

Para realizar el cálculo del factor de calibración (f_C) se utilizó la Ecuación III.17:

$$f_C = \frac{C_{NH_3} F_T}{(S_{STD} - S_Z)} \quad (\text{Ec. III.17})$$

donde:

C_{NH_3} , concentración molar de NH₃ en la mezcla de NH₃/He: 0.0111 moles de NH₃/moles totales;

F_T , caudal molar total de mezcla 1.11 %v/v NH₃-He empleado en la desorción de NH₃ (moles/h);

S_{STD} , señal (Ampere) generada por la mezcla de 1.11 % NH₃/He y

S_Z , señal (Ampere) tomada como cero para la señal m/z = 16, antes de comenzar la desorción.

El valor de F_T se obtuvo empleando la ecuación de los gases ideales:

$$F_T \left[\frac{g \text{ mol}}{h} \right] = \frac{F_V P_T}{R T} \quad (\text{Ec. III.18})$$

donde:

F_V , caudal volumétrico total de la mezcla 1.11 % NH_3/He empleado en la desorción de NH_3 : 3.6 L/h;

P_T , presión total: 1 atm (101.3 kPa);

R , constante de los gases ideales: 0.082 L atm/mol K y

T , temperatura: 298.15 K.

5. Determinación de la densidad de sitios ácidos:

A partir de los valores de intensidad de la señal correspondiente al fragmento $m/z = 16$ en función del tiempo durante el ensayo de TPD de NH_3 , se construyeron perfiles de TPD de NH_3 .

La velocidad de desorción (r_{NH_3}) se calculó a partir de la Ecuación III.19:

$$r_{\text{NH}_3} (\mu\text{mol/h g}) = \frac{S f_{\text{NH}_3} 10^6}{W} \quad (\text{Ec. III.19})$$

donde:

r_{NH_3} , velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol/h g}$);

S , intensidad de la señal de fragmento de relación $m/z = 16$ (A);

f_{NH_3} , factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{A h}$);

W , masa del catalizador (g) y

10^6 , factor de conversión entre μmol y mol.

Por medio de la integración del perfil de TPD de NH_3 se obtuvo el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó la densidad de sitios ácidos (n_a) por medio de la Ecuación III.20:

$$n_a (\mu\text{mol/g}) = \frac{A f_{\text{NH}_3} 10^6}{W} \quad (\text{Ec. III.20})$$

donde:

n_a , densidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$);

A , área bajo la curva del perfil de TPD de NH_3 (A h);

f_{NH_3} , factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{A h}$);

W , masa del catalizador (g) y

10^6 , factor de conversión entre μmol y mol.

III.4.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético comprende radiación con número de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} ó longitudes de onda (λ) comprendidas entre 0.78 y 1000 μm , y está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. En ella se distinguen tres zonas: infrarrojo cercano ($\lambda = 0.78$ a 2.5 μm), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ a 50.0 μm) e infrarrojo lejano ($\lambda = 50.0$ a 1000 μm), siendo el infrarrojo medio entre $\lambda = 2.5$ y 15.0 μm la zona de mayor aplicación.

La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioleta y visible; por esa razón, la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos de dicha molécula. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene midiendo la intensidad de la radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energías vibracionales diferentes.

En moléculas sencillas, diatómicas o triatómicas es fácil definir el número y la naturaleza de dichas vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. En el caso de las moléculas poliatómicas, es difícil, si no imposible, hacer un análisis de esta clase. No sólo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones entre varios de estos centros, lo cual se debe tener en cuenta si se desea un análisis completo.

Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, de tensión o alargamiento y de deformación o deflexión. En una vibración de alargamiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, balanceo, aleteo y torsión [12].

Los análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de reactivos sólidos se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo marca Shimadzu, modelo IR Prestige - 21.

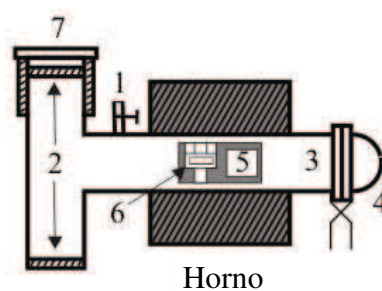
III.4.5.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de los reactivos sólidos

Por esta técnica se caracterizaron los grupos funcionales presentes en las muestras de NaBH_4 puro y los sólidos NaBH_4 /soporte empleados en esta Tesis. Además, se caracterizaron estos sólidos después de ser usados en reacción con el fin de determinar las especies presentes en el sólido.

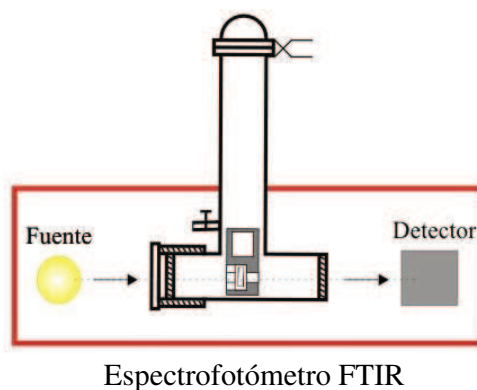
III.4.5.1.1. Descripción experimental del método

Previo a los ensayos, las muestras preparadas fueron secadas en estufa a 353 K durante 24 h y almacenadas en un desecador.

Las muestras secas de los reactivos sólidos preparados por impregnación y el procedimiento mecanoquímico sin usar y después de ser empleados en reacción, fueron



A. Posición de pretratamiento y adsorción-desorción de CO_2



B. Posición de medición en espectrofotómetro FTIR

Partes del equipo:

- | | |
|--|--|
| 1. Unión lateral con llave de corte. | 5. Porta pastilla de cuarzo desplazable. |
| 2. Ventanas de CaF_2 (34 mm de diámetro x 2 mm de espesor). | 6. Pastilla de catalizador (13 mm de diámetro, 20 mg). |
| 3. Cuerpo de la celda. | 7. Guía sostén de aluminio para colocar la celda en el espectrofotómetro FTIR. |
| 4. Tapa con o-ring. | |

Figura III.7. Celda de IR utilizada en los ensayos de FTIR.

finamente molidas y mezcladas con KBr seco en polvo para elaborar las pastillas. El empleo de KBr ayuda a mejorar el manejo del material, posibilitando una dispersión uniforme de la muestra a analizar [19]. Además, experimentalmente permitió obtener espectros más nítidos al reducir las irregularidades de las muestras sin diluir en KBr. El KBr no adsorbe radiación en el rango de número de onda utilizado (4000 a 400 cm^{-1}), lo que facilitó la lectura del espectro. El KBr se secó igual que las muestras a 353 K . La dilución de las muestras fue al 2% aproximadamente, mezclándose 6 mg de muestra y 300 mg de KBr en un mortero de ágata hasta obtener un sólido homogéneo.

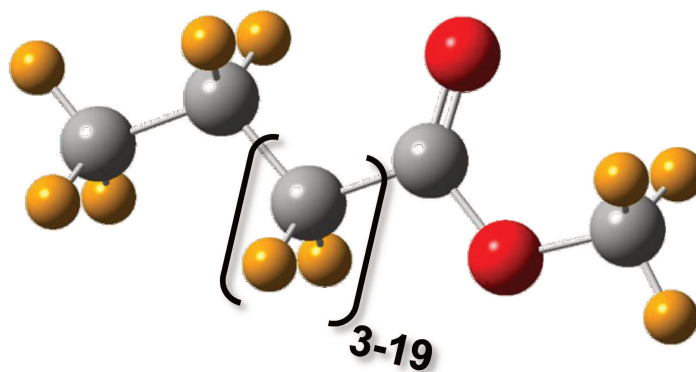
Las pastillas del NaBH_4 puro y los sólidos NaBH_4 /soporte diluidos se prepararon pesando exactamente entre 20 y 30 mg de muestra, por compresión en prensa con una presión de 5 ton/cm^2 . La misma se colocó dentro del porta muestras de cuarzo desplazable, el cual se introdujo finalmente en la celda de IR presentada en forma esquemática en la Figura III.7, y se ubicó en una posición adecuada para realizar la lectura del espectro. Para ello, la celda de IR se colocó dentro del espectrofotómetro donde se registró el espectro de IR en términos de absorbancia en el rango de número de ondas entre 4000 - 400 cm^{-1} , colectándose 40 barridos con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

III.5. Referencias

- [1] E. Santaniello, F. Ponti, A. Manzocchi, *Synthesis* (Stuttg). 12 (1978) 891–892.
- [2] P. Laszlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, ACADEMIC PRESS, INC., (1987).
- [3] G. Bram, E. D'Incan, A. Loupv, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 1066–1067.
- [4] J. Mao, D.H. Gregory, *Energies* 8 (2015) 430–453.
- [5] Y. Kojima, Y. Kawai, M. Matsumoto, T. Haga, *J. Alloys Compd.* 462 (2008) 275–278.
- [6] M. Resan, M.D. Hampton, J.K. Lomness, D.K. Slattery, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1417–1421.
- [7] R.A. Varin, C. Chiu, *J. Alloys Compd.* 397 (2005) 276–281.
- [8] S.C. Shark, T.R. Sippel, S.F. Son, S.D. Heister, T.L. Pourpoint, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Jt. Propuls. Conf. Exhib. (2011).
- [9] 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,

- Applied Heterogeneous Catalysis-Design Manufacture Use of Solid Catalysts, (1987).
- [10] N. Pernicone, F. Traina, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1169.
- [11] T.E. Holt, A.D. Logan, S. Chakraborti, A.K. Datye, *Appl. Catal.* 34 (1987) 199–213.
- [12] Douglas A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta ed., Cengage Learning, (2008).
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [14] J.H. Sinfelt, J.L. Carter, D.J.C. Yates, *J. Catal.* 24 (1972) 283–296.
- [15] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, 2da ed., CSIC, Madrid, (2002).
- [16] I.E. Wachs, *Characterization of Catalytic Materials*, Momentum Press, New York, (2010).
- [17] Powder Diffraction File, Search Manual: Fink Method, JCPDS, USA, (1978).
- [18] J. Anderson, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, New York, (1985).
- [19] P. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, Waltham, (2011).

CAPÍTULO IV: PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE FAME



Capítulo IV: Puesta en marcha de la reacción de reducción de FAME

IV.1. Introducción	IV-3
IV.2. Puesta en marcha del equipo de reacción para reducción de FAME sin el suministro de H ₂	IV-3
IV.2.1. Descripción del equipo de reacción	IV-3
IV.2.2. Descripción del procedimiento experimental.....	IV-5
IV.2.3. Problemas encontrados y soluciones desarrolladas.....	IV-7
IV.3. Desarrollo de la metodología analítica.....	IV-8
IV.3.1. Proceso de preparación de las muestras extraídas de la mezcla reaccionante	IV-9
IV.3.2. Condiciones cromatográficas	IV-9
IV.3.3. Cuantificación cromatográfica	IV-11
IV.4. Determinación de la conversión, selectividad y rendimiento en los ensayos catalíticos y no catalíticos.....	IV-12
IV.5. Optimización de condiciones experimentales en la puesta en marcha de la reacción	IV-14
IV.5.1. Efecto de la relación molar FAME/NaBH ₄	IV-15
IV.5.2. Efecto de la temperatura de reacción	IV-16
IV.5.3. Efecto del caudal de gas inerte (N ₂) empleado	IV-17
IV.6. Evaluación de la reproducibilidad de los ensayos no catalíticos	IV-18
IV.7. Conclusiones	IV-19
IV.8. Referencias	IV-20

Índice de Tablas

Tabla IV.1. Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al n-hexadecano	IV-12
--	-------

Índice de Figuras

Figura IV.1. Fotos del equipo empleado en las reducciones a presión atmosférica....	IV-4
Figura IV.2. Esquema del sistema empleado en las reducciones por transferencia de hidruro e hidrógeno en fase líquida	IV-5
Figura IV.3. Programa de temperatura del horno cromatográfico	IV-9
Figura IV.4. Cromatogramas típicos de los compuestos obtenidos en la reducción de los FAME, usando A) laurato de metilo, B) miristato de metilo y C) oleato de metilo. IV-10	IV-10

Figura IV.5. Efecto de la relación molar Laurato de metilo/ NaBH_4 IV-15

Figura IV.6. Efecto de la temperatura en la reducción de Laurato de metiloIV-17

Figura IV.7. Efecto del caudal volumétrico de atmósfera de N_2IV-18

Figura IV.8. Ensayos de reproducibilidad en la reducción de ML.....IV-19

Índice de Esquemas

Esquema IV.1. Reducción de Laurato de metilo con NaBH_4 a presión atmosférica..IV-15

IV.1. Introducción

En este capítulo se estudió la puesta en marcha de la reacción de reducción de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Este procedimiento fue realizado con laurato de metilo (ML) en reacciones no catalíticas, para sintetizar alcohol láurico (LA). Las condiciones y el equipamiento utilizado serán descritas en el desarrollo de este capítulo. Además, se puso en marcha la metodología analítica para cuantificar los reactivos y productos a ser obtenidos en reacción. Como etapa final de la puesta en marcha de la reacción, se estudió la relación molar ML/NaBH₄, temperatura de reacción y caudal de gas inerte (N₂).

Cabe destacar que, las condiciones de reacción utilizadas y el equipamiento de reacción utilizado en la puesta en marcha con ML, son aplicadas en toda la Tesis en reacciones no catalíticas y catalíticas, en los Capítulos V y VI, respectivamente.

IV.2. Puesta en marcha del equipo de reacción para reducción de FAME sin el suministro de H₂

La puesta en marcha de la reducción de FAME vía transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida, fue llevada a cabo en un reactor de vidrio. Los detalles del manejo del reactor y los equipos usados en reacción son detallados a continuación.

IV.2.1. Descripción del equipo de reacción

El sistema utilizado para realizar las reacciones en estudio se presenta en las fotografías de la Figura IV.1, mientras que en la Figura IV.2 se detalla un esquema de las partes que componen el sistema de reacción. El mismo consta de un reactor de vidrio con cinco entradas o bocas, una de ellas está ubicada en el eje central del reactor y está acoplada a un condensador para realizar la reacción con reflujo (1). El reactor posee además dos bocas laterales: una cuya extensión llega hasta el fondo del reactor (2), por donde entra N₂ (gas inerte) generando un flujo continuo del mismo hasta salir por la boca lateral conectada a exhaustión (3). Por otra de las bocas ingresa el metanol que es inyectado mediante una bomba de inyección (4), marca HARVARD. En la última boca, el reactor tiene acoplado un tapón que al removerse permite la toma de muestras, y la adición de reactivos, el solvente (THF) y el material sólido. Además, este tapón cuenta con una vaina de vidrio ajustable que se extiende hasta el medio de reacción, donde se

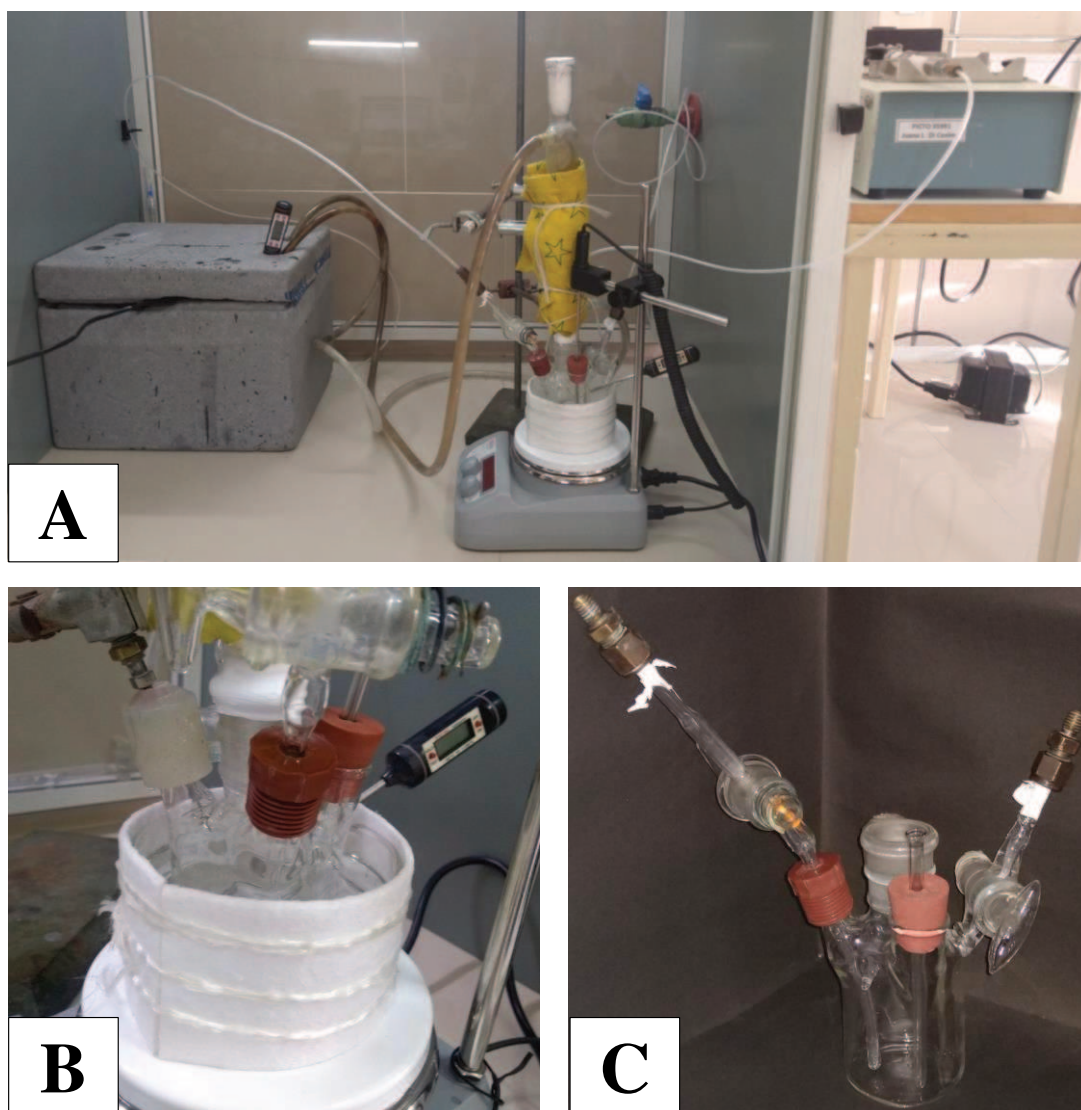
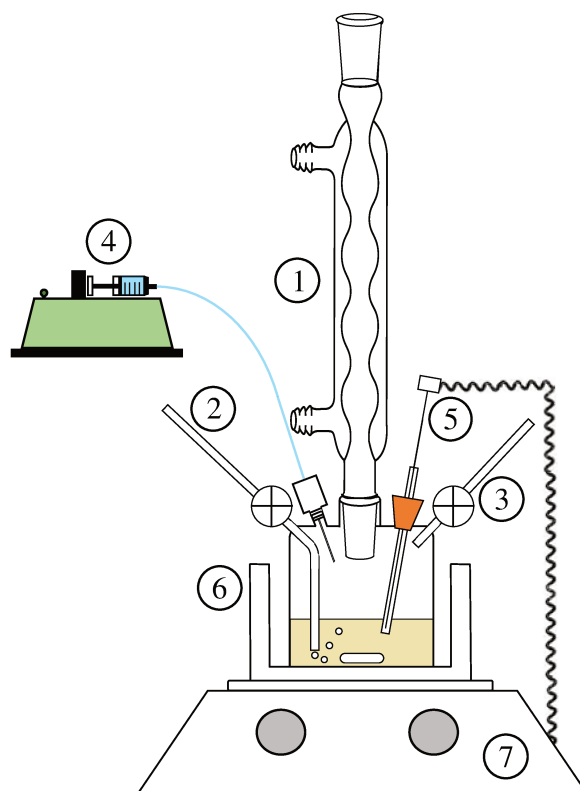


Figura IV.1. Fotos del equipo empleado en las reducciones a presión atmosférica. A) Equipo de reacción completo con inyección de metanol, calefacción y sistema de reflujo, B) Equipo de reacción en baño de glicerina y C) Equipo de reacción.

ubica una sonda (5) de control y medición de temperatura interna del sistema reaccionante. El material sólido utilizado en los ensayos comprende: el NaBH_4 como reactivo puro, el NaBH_4 soportado sobre alúmina y el catalizador, según el material a evaluar en las experiencias.

El reactor se encuentra sumergido en un baño de glicerina (6). El calentamiento y la agitación magnética se realizaron por medio de una placa calefactora con agitación magnética y sonda para el control de la temperatura, marca D-Lab [modelo MS-H280-PRO (7)]. Para la agitación se utilizó una buzo magnético PTFE de agitación.



Partes del equipo:

- | | |
|--|---|
| 1. Sistema de reflujo. | 5. Vaina con termocupla. Ingreso de reactivos, material sólido y toma de muestra. |
| 2. Entrada de N ₂ . | 6. Baño de glicerina. |
| 3. Salida de N ₂ e H ₂ . | 7. Placa de calentamiento y agitación. |
| 4. Bomba de inyección de metanol. | |

Figura IV.2. Esquema del sistema empleado en las reducciones por transferencia de hidruro e hidrógeno en fase líquida.

IV.2.2. Descripción del procedimiento experimental

Las experiencias de reducción de FAME para poner a punto las condiciones de reacción, fueron realizadas empleando NaBH₄, metanol y ML. A continuación, se detalla el procedimiento realizado en la puesta en marcha de la reacción de reducción de ML y las condiciones de reacción utilizadas. Tanto el procedimiento como las condiciones de reacción serán empleadas posteriormente en el Capítulo V en reacciones no catalíticas con NaBH₄ soportado sobre la alúmina, empleando ML, miristato de metilo (MM), oleato de metilo (MO) y alcoholes de cadena carbonada corta; así como también en el Capítulo VI en reacciones catalíticas de reducción de ML y MO, empleando NaBH₄ incorporado sobre varios catalizadores.

1. Procedimiento realizado en la puesta en marcha de la reacción de reducción de ML.

Como ya se mencionó anteriormente, el procedimiento que se describe a continuación será utilizado durante toda la Tesis. El sistema empleado en reacción es el descrito en la Figura IV.2. Para llevar a cabo una reacción en este dispositivo, primero se adiciona al cristalizador (6) una cantidad de glicerina para mantener la mezcla de reacción contenida en el reactor de vidrio con temperatura homogénea, y se hace circular agua en el sistema de reflujo (1). Después, se adicionan al reactor el solvente y el FAME, y se abren las llaves de vidrio (2 y 3) admitiendo en el reactor un gas inerte (N_2) para barrer el O_2 contenido en el sistema.

Finalmente, se inicia la agitación y el calentamiento hasta llegar a la temperatura de reacción deseada. Una vez que es alcanzada la temperatura de reacción, se toma una muestra de la mezcla reaccionante denominada *muestra $t=0$* , correspondiente al tiempo inicial de la reacción ($t=0$), que sirve como referencia para cuantificar la evolución de los distintos componentes de la mezcla de reacción (reactivos y productos) en función del tiempo.

Posteriormente, el sólido, $NaBH_4$ puro, es agregado al medio de reacción y se da inicio a la inyección del metanol. En las reacciones no catalíticas del Capítulo V, se emplearon los sólidos $NaBH_4$ y $NaBH_4/Al_2O_3$; mientras que el sólido empleado en el Capítulo VI es el $NaBH_4/xMAI$. Los sólidos $NaBH_4/Al_2O_3$ y $NaBH_4/xMAI$ fueron preparados bajo la metodología descrita en el Capítulo III (ítems III.2.2). En las experiencias en las que se utiliza Al_2O_3 , ésta es previamente tratada térmicamente a 773 K durante 5 h con una rampa de calentamiento de 10 K/min en flujo de aire (50 mL/min), mientras que los catalizadores fueron tratados térmicamente bajo la metodología descrita en el Capítulo III (III.3.2).

Durante el transcurso de la reacción, se toman 12 muestras (incluyendo la *muestra $t=0$*). El tiempo entre cada muestra se varió a lo largo de la experiencia con el fin de obtener la mayor cantidad de datos al comienzo de la reacción y obtener información importante de la cinética y el comportamiento del sistema reaccionante. El volumen de muestra tomado es de 0.2 mL, siendo éste considerado despreciable frente al volumen de mezcla reaccionante en el reactor (25 mL).

2. Condiciones de reacción de la reducción de ML:

En la puesta en marcha del sistema de reacción en estudio se emplearon las siguientes condiciones de reacción:

- ML: 1.8 mL (0.0073 mol).
- THF: 25.0 mL (0.3086 mol).

- Metanol: 5.0 mL (0.1236 mol).
- Temperatura: 320 K.
- Agitación: 700 rpm.
- Caudal de N₂: 30 mL/min.
- NaBH₄: 0.7 g (0.0186 mol).

En las reacciones no catalíticas del Capítulo V donde se empleó el sólido NaBH₄/Al₂O₃ y en las reacciones catalíticas del Capítulo VI donde se emplearon diferentes sólidos catalíticos, se utilizaron 0.7 g de NaBH₄. Además, en estos capítulos se emplearon 0.7 g de Al₂O₃ y catalizador, según correspondiera.

Para preparar el sólido NaBH₄/Al₂O₃ y NaBH₄/xMAI, el NaBH₄ se incorporó a la alúmina y el catalizador por proceso mecanoquímico (ítem III.2.2), respectivamente, durante tres minutos en un mortero y se continuó la reacción como se describe en el numeral 1 del ítem IV.2.2.

IV.2.3. Problemas encontrados y soluciones desarrolladas

Durante la puesta en marcha de la reacción en este equipo se presentaron varios inconvenientes técnicos que demandaron gran cantidad de tiempo y pericia para ser resueltos, y para llevar a cabo las reacciones. Entre estos podemos mencionar:

- Burbujeo de N₂ ineficiente en la mezcla de reacción: La boca (2) del reactor por donde entra el N₂ llegaba hasta cierta profundidad en el reactor y en ocasiones era difícil detectar el burbujeo de la mezcla reaccionante. Para corregir el problema, esta boca fue rediseñada y reconstruida con una tapa rosca que permitió graduar la profundidad a la que llega el acople, asegurando un constante y homogéneo burbujeo en la mezcla de reacción.
- Calentamiento lento del baño termostático: El calentamiento inicial del baño de glicerina para termostatar el reactor involucraba mucho tiempo (1 h para llegar a 320 K). Este problema se corrigió cambiando la placa de calentamiento por una placa con sonda de temperatura para mejor control del calentamiento, y además el reactor se colocó en un baño de glicerina más pequeño. El sistema pasó de demorar 1 hora a tardar menos de 15 minutos en calentar el medio.
- Toma de muestra y separación de la misma: Inicialmente se tomaban muestras de 0.5 mL con una pipeta y se adicionaba 0.5 mL de ES, luego se inyectaba esta mezcla, pero los resultados no eran reproducibles y había dificultades en la

cuantificación. Para resolver el problema, se colectaron muestras a diferentes tiempos de reacción de 0.2 mL; luego alícuotas de 150 μ L de estas muestras fueron tratadas con agua, tolueno y el estándar externo (n-hexadecano, ES), formando dos fases. Finalmente, las muestras procesadas fueron centrifugadas y la fase orgánica superior fue extraída exitosamente.

- Evaporación del solvente durante la reacción: Si bien no se evaporaba completamente el solvente, en las últimas horas de las primeras reacciones había dificultades para la toma de muestra debido a que en estas reacciones no se contaba con un enfriamiento adecuado del condensador provisto en el equipo de reacción. Este problema se corrigió pasando agua refrigerada por el condensador, conservando la temperatura de la misma en menos de 283 K, utilizando un baño de agua fría con hielo y gel refrigerante.
- Inyección ineficiente de metanol: En las primeras reacciones se utilizó una bomba de inyección con información sobre los caudales (mL/min) a emplear, sin embargo, los tiempos de inyección de metanol no eran acordes a la información suministrada. La solución a este problema fue calibrar las posiciones de los caudales y realizar una ecuación exponencial con los datos experimentales de la calibración. Con esta ecuación se logró obtener la posición y caudal de acuerdo al volumen y tiempo requerido de inyección. Otro problema con la inyección de metanol fueron las pérdidas de metanol. Este problema era generado por la inadecuada conexión entre la jeringa y el tubo flexible de poliamida. La solución a este problema fue acoplar una rosca de 1/8" a la jeringa y así conectar el tubo flexible mediante una tuerca del mismo calibre.

IV.3. Desarrollo de la metodología analítica

Para llevar a cabo el análisis en forma *offline* de las muestras de la mezcla reaccionante en todas las experiencias realizadas se utilizó un cromatógrafo Agilent 7890A equipado con un detector de ionización de llama (FID), un inyector y una columna capilar de sílica fundida de 100 % polietilén glicol (Supelco 2530U) de 30 m x 0.53 mm de DI y 1 μ m de espesor de película. La adquisición y procesamiento de datos fueron realizados con el software EZChrom SI Offline.

En la presente Tesis se evaluó la reacción de reducción de FAME no solo con laurato de metilo (ML), sino también con miristato de metilo (MM) y oleato de metilo (MO), los cuales darían como productos en los alcoholes láurico (LA), alcohol mirístico (MA) y

alcohol oleico (OA), respectivamente. Por tal motivo, en este apartado se determinaron también los factores de respuesta de estos ésteres metílicos y sus alcoholes. Para la detección de los compuestos en el cromatógrafo, se usaron los respectivos patrones y n-hexadecano como estándar externo (ES).

IV.3.1. Proceso de preparación de las muestras extraídas de la mezcla reaccionante

Una fracción de 150 μL de cada muestra extraída de la mezcla fue transferida a un tubo eppendorf, y se le adicionaron 150 μL de H_2O para enfriar la reacción en ese punto y precipitar el hidruro remanente en la muestra. Se observa la formación de dos fases. Después, se adicionaron 300 μL de tolueno, y 150 μL del ES. Las muestras se agitaron y se centrifugaron a 7000 rpm durante 5 minutos aproximadamente, con el fin de separar las fases (acuosa-orgánica). La fase orgánica superior es filtrada para eliminar la posible presencia de partículas sólidas (papel filtro con diámetro de poro 0.90 mm). Las muestras filtradas son analizadas por cromatografía gaseosa según las condiciones descritas en el ítem IV.3.2.

La solución del estándar externo n-hexadecano (ES) utilizado corresponde a una concentración final de aproximadamente 620 $\mu\text{mol/mL}$.

IV.3.2. Condiciones cromatográficas

Las condiciones empleadas en el cromatógrafo fueron las siguientes:

- Volumen de inyección de muestra: 1 μL .
- Temperatura del inyector: 523 K.
- Temperatura del detector: 553 K.
- Caudal de H_2 en el FID: 30 mL/min.
- Caudal de aire en el FID: 300 mL/min.

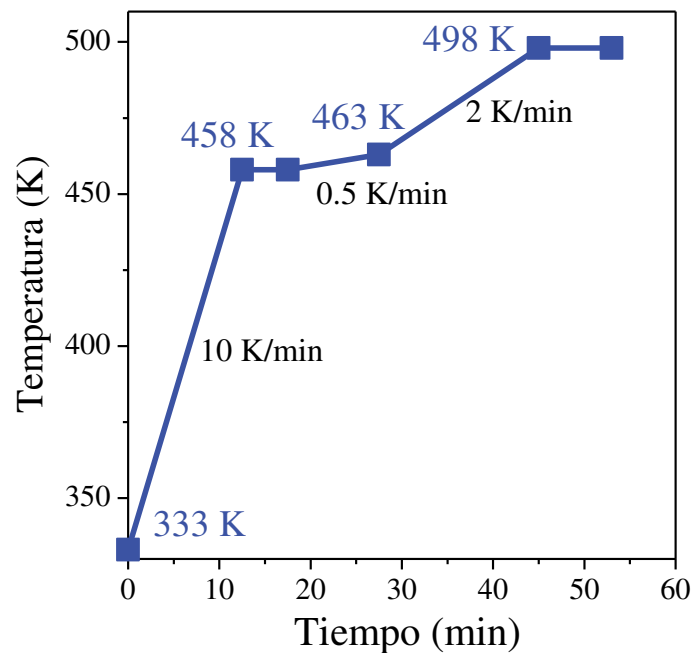


Figura IV.3. Programa de temperatura del horno cromatográfico.

- Caudal de gas de arrastre (N₂) en la columna: 5 mL/min.
- Relación Split: 12.6.
- P° entrada: 3.6381 PSI.
- El programa de temperatura empleado en el horno del cromatógrafo se presenta en la Figura IV.3 y su duración es de 53 min.

En la Figura IV.4 (A, B y C) se presentan los cromatogramas típicos obtenidos durante las reacciones llevadas a cabo con ML, MM y MO. En la Figura IV.4.A se observa una primera zona donde están las señales de los solventes, luego se observa en todas las figuras el pico del ES (n-hexadecano) y finalmente se observan dos señales que representan el FAME y su correspondiente alcohol graso (FOL).

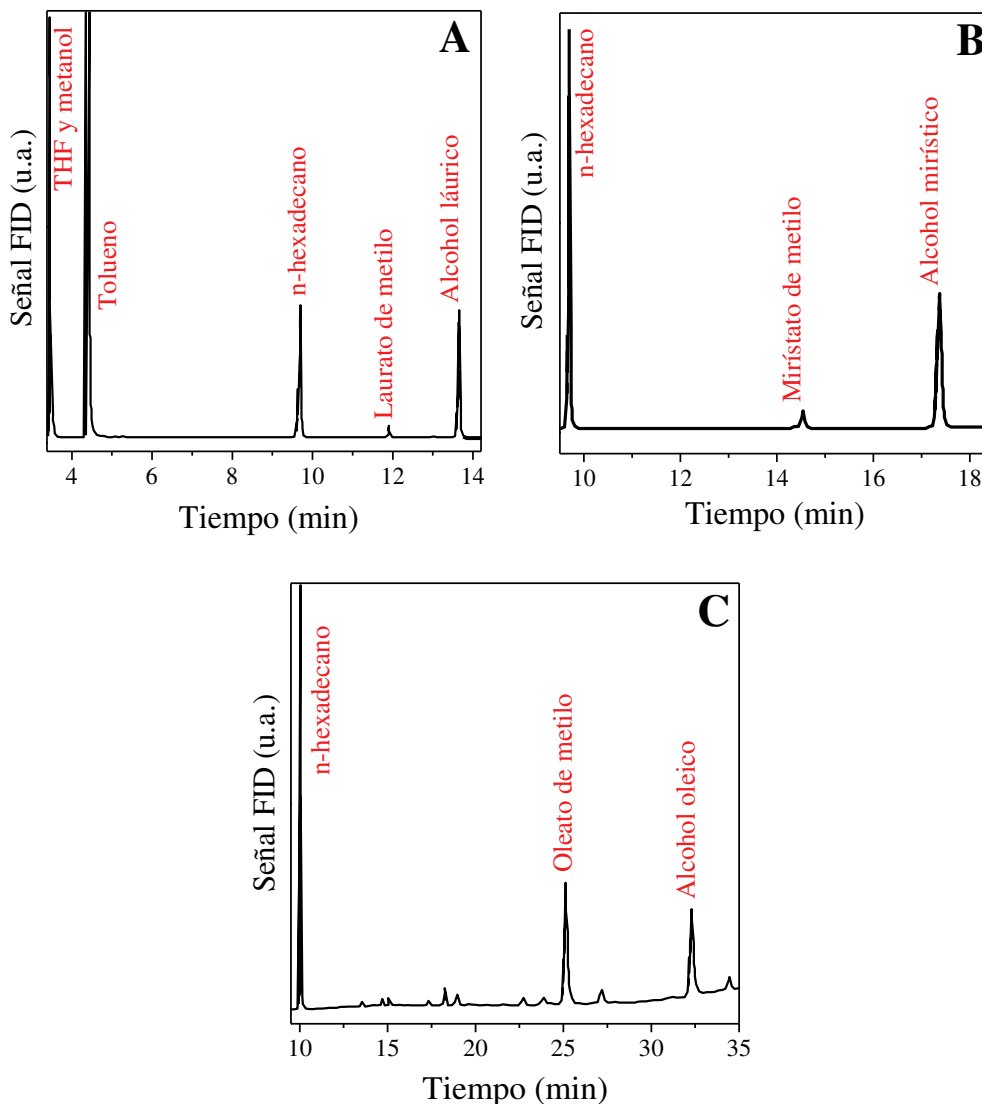


Figura IV.4. Cromatogramas típicos de los compuestos obtenidos en la reducción de los FAME, usando A) laurato de metilo, B) miristato de metilo y C) oleato de metilo.

IV.3.3. Cuantificación cromatográfica

Con el objetivo de cuantificar reactivo y producto durante los ensayos catalíticos y no catalíticos, se realizaron curvas de calibración a partir de los diferentes patrones. Estas se prepararon a partir de una solución madre donde se tomaron diferentes alícuotas o preparando punto por punto las diferentes concentraciones de la curva de calibrado. Estas soluciones fueron preparadas mediante pesada en una balanza analítica.

Para la determinación de los factores de respuesta se utilizó el método del estándar externo. En este método se prepara una serie de disoluciones que contienen el analito en concentraciones conocidas. Lo ideal es usar tres o más de las disoluciones en el proceso de calibración. La calibración se consigue al obtener una respuesta (área del pico) en función de la concentración conocida del analito. Una curva de calibración se prepara con una gráfica de los datos o ajustándoles una ecuación matemática aceptable, como la ecuación de la recta dada por la pendiente y la ordenada al origen que se usa en el método de los mínimos cuadrados lineales. El paso siguiente es la etapa de predicción, en la que se obtiene la señal de respuesta para la muestra y se usa para predecir la concentración desconocida del analito [1].

Para realizar las curvas de calibrado de reactivos (FAME) y productos principales (FOL) se prepararon soluciones estándar para el laurato de metilo (ML, 467.7 $\mu\text{mol/mL}$), alcohol láurico (LA, 539.0 $\mu\text{mol/mL}$) y miristato de metilo (MM, 413.3 $\mu\text{mol/mL}$), usando tolueno como solvente. Se tomaron alícuotas de cada solución para obtener 5 niveles de concentración diferentes. Para el alcohol mirístico (MA), oleato de metilo (MO) y alcohol oleico (OA) se realizaron los 5 niveles de concentración pesando cada punto de la curva directamente en una balanza analítica, luego fueron diluidas con 500 μL de tolueno. En el caso de ML y LA, 1000 μL de solución estándar de n-hexadecano (619.1 $\mu\text{mol/mL}$) fueron transferidos a cada tubo de vidrio, y para MM, MA, MO y OA, 500 μL de la misma fueron transferidos a cada tubo de vidrio. Finalmente, cada tubo fue agitado y sonificado por 2 minutos a 313 K antes de su inyección. Los resultados fueron expresados según la relación de cada compuesto con el estándar externo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{A_i}{A_{ES}}\right) = a + b \left(\frac{\mu\text{mol}_i}{\mu\text{mol}_{ES}}\right) \quad (\text{Ec. IV.1})$$

donde

A_i , área porcentual del pico cromatográfico del compuesto i ;

A_{ES} , área porcentual del pico cromatográfico del estándar externo;

μmol_i , moles del compuesto i ;

μmol_{ES} , moles del estándar externo;

a , ordenada al origen de la recta de regresión y

b , pendiente de la recta de regresión (Factor de Respuesta f_i°).

Se optimizaron los factores de respuesta de los compuestos de interés, y los mismos son las pendientes obtenidas de la regresión lineal de las curvas de calibrado. Los factores de respuesta de los compuestos cuantificados cromatográficamente son detallados en la Tabla IV.1. En los casos donde no se contaba con los patrones para obtener los factores de respuesta experimentales, su valor se estimó por similitud estructural y funcional entre las sustancias. Además, la identificación de estos compuestos fue realizada por espectroscopía de masas acoplada a un cromatógrafo gaseoso (GC-MS), marca Thermo Scientific.

IV.4. Determinación de la conversión, selectividad y rendimiento en los ensayos catalíticos y no catalíticos

A partir de las áreas de los picos cromatográficos correspondientes a reactivo y productos obtenidos durante la reacción, se calcularon las concentraciones expresadas en $\mu\text{mol/mL}$, de cada uno de los compuestos a distintos tiempos de reacción de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$C_i = A_r \cdot \frac{C_{ES}}{f_i^\circ} \quad (\text{Ec. IV.2})$$

donde:

C_i , concentración del compuesto i (reactivo o producto) en la muestra ($\mu\text{mol/mL}$);

Tabla IV.1. Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al n-hexadecano.

Nombre del compuesto	Denominación	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta f_i° - [(%Área _i *C _{ES})/ (%Área _{ES} *C _i)]
n-hexadecano	ES	9.7	N.A.
Laurato de metilo	ML	11.92	0.7200
Alcohol láurico	LA	13.63	0.7100
Miristato de metilo	MM	14.55	0.7486
Alcohol mirístico	MA	17.12	0.7844
Oleato de metilo	MO	25.12	0.6157
Alcohol oleico	OA	32.22	0.9132
Laurato de etilo	EL	12.32	0.7150
Laurato de isopropilo	IL	12.21	0.7150

A_r , área relativa del compuesto i al estándar externo ($\% \text{Área}_i / \% \text{Área}_{ES}$);

C_{ES} , concentración del estándar externo (ES) en la muestra ($\mu\text{mol/mL}$) y

f_i° , factor de respuesta relativo al ES del compuesto i ($\% \text{Área}_i \cdot C_{ES} / \% \text{Área}_{ES} \cdot C_i$).

Con las concentraciones (C_i) de FAME, calculadas empleando la Ecuación IV.2, se obtuvo la fracción molar (x_{iR}) de FAME. El subíndice R, hace referencia al reactivo FAME:

$$x_{iR} = \frac{C_i}{C_R^\circ} \quad (\text{Ec. IV.3})$$

donde:

C_R° , concentración inicial de reactivo FAME y

x_{iR} , fracción molar de FAME en un determinado tiempo dependiente de la concentración inicial de reactivo.

Con las mismas concentraciones (C_i) se calculó una segunda fracción molar (x_i) de cada compuesto, esta fracción molar difiere de la anterior ecuación porque se basa en la suma de concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo, como se muestra a continuación:

$$x_i = \frac{C_i}{\sum(C_{\text{Productos}} + C_{\text{Reactivo}})} \quad (\text{Ec. IV.4})$$

donde:

x_i , fracción molar de un compuesto en un determinado tiempo dependiente de la concentración de reactivo y productos.

La conversión [X_{FAME}^R (%)] de cada éster metílico de ácido graso (FAME) se calculó por medio de la Ecuación IV.5:

$$X_{FAME}^R (\%) = \frac{(1 - x_{iR})}{1} \cdot 100\% \quad (\text{Ec. IV.5})$$

donde:

X_{FAME}^R (%), conversión de FAME dependiente de la fracción molar inicial de FAME.

Se compararon la conversión calculada por reactivo X_{FAME}^R (%) y la conversión calculada por productos X_{FAME}^P (%), esta última está basada en la concentración de productos en función del tiempo ($C_{\text{Productos}}$) de la Ecuación IV.4, quedando de la siguiente forma:

$$X_{FAME}^P (\%) = \frac{C_{\text{Productos}}}{\sum(C_{\text{Productos}} + C_{\text{Reactivo}})} \cdot 100\% \quad (\text{Ec. IV.6})$$

Luego, se verifica el balance de átomos de carbono, es decir que la relación de conversión de FAME en base al reactivo y en base a los productos sea aproximadamente igual a uno como aparece a continuación:

$$\frac{X_{FAME}^R(\%)}{X_{FAME}^P(\%)} \approx 1 \quad (\text{Ec. IV.7})$$

Luego, se calculó la selectividad al alcohol graso [$S_{FOL}(\%)$] producido como se muestra a continuación:

$$S_{FOL}(\%) = \frac{C_{FOL}}{\sum C_{Productos}} \cdot 100\% \quad (\text{Ec. IV.8})$$

donde:

C_{FOL} , concentración de FOL en un determinado tiempo ($\mu\text{mol/mL}$) y

$\sum C_{Productos}$, concentración de productos en un determinado tiempo ($\mu\text{mol/mL}$).

Finalmente, se calculó el rendimiento hacia el alcohol graso [$Y_{FOL}(\%)$] respectivo de cada FAME.

$$Y_{FOL}(\%) = \frac{S_{FOL}}{100} \cdot X_{FAME}^R(\%) \quad (\text{Ec. IV.9})$$

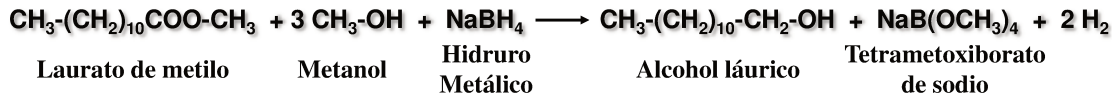
Las ecuaciones IV.8 y IV.9 también pueden ser aplicadas a otros productos de reacción en caso de ser detectados.

IV.5. Optimización de condiciones experimentales en la puesta en marcha de la reacción

Se evaluaron diferentes condiciones de reacción de reducción de ML con el objetivo de optimizarlas. Para ello, se realizaron distintos ensayos no catalíticos a presión atmosférica analizando el efecto de variar las relaciones molares de reactivos, el caudal de gas inerte y la temperatura de reacción. Las condiciones de reacción de partida fueron tomadas de la literatura [2,3].

Se utilizó ML como molécula de prueba para la puesta en marcha de la reacción. Las condiciones empleadas en este apartado también fueron empleadas en las reacciones no catalíticas de ML, MO y MM del Capítulo V y en las reacciones catalíticas de ML y MO del Capítulo VI.

Se eligió ML como molécula de prueba porque es la más sencilla de las tres que se estudiaron en la presente Tesis, ya que es el FAME de menor cadena carbonada y no posee insaturaciones, lo cual trae como gran ventaja la resolución de los análisis cromatográficos. Esto se debe a qué al utilizar una columna polar en el cromatógrafo



Esquema IV.1. Reducción de laurato de metilo con NaBH_4 a presión atmosférica.

gaseoso, el ML tiene un menor tiempo de retención que los otros FAME al igual que su producto de reacción el alcohol láurico (LA) frente a los otros FOL Tabla IV.1. Por otra parte, basándonos en la información encontrada en la literatura, se eligió tetrahidrofurano (THF) como solvente para todas las reacciones estudiadas [2,3].

Finalmente, la estequiometría de la reacción es presentada en el Esquema IV.1, donde actúan como reactivos el ML, metanol y NaBH_4 .

IV.5.1. Efecto de la relación molar FAME/ NaBH_4

Una de las variables que se optimizó fue la relación molar FAME/hidruro metálico. Para ello, se varió la relación molar ML/ NaBH_4 entre 0.4 y 1.0, teniendo en cuenta que, en el Esquema IV.1 se muestra que la relación estequiométrica entre el NaBH_4 y ML es 1:1. Las reacciones se llevaron a cabo a 320 K, usando NaBH_4 como agente reductor y una relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura IV.5 donde se muestra la evolución de la conversión de ML con el tiempo de reacción. La selectividad a alcohol láurico (LA) en todas las experiencias realizadas fue del 100 %.

Como puede apreciarse, el mejor rendimiento final al FOL se obtuvo trabajando con un exceso de NaBH_4 respecto de la relación estequiométrica 1:1 con ML, es decir, cuando se emplean relaciones molares ML/ NaBH_4 inferiores a 1.0.

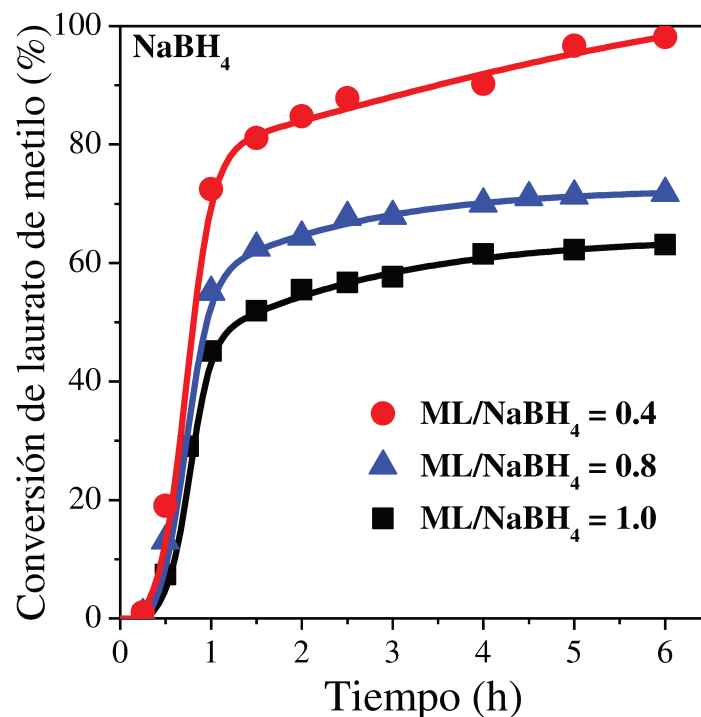
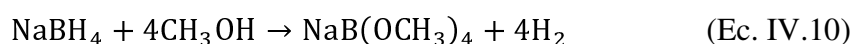


Figura IV.5. Efecto de la relación molar laurato de metilo/ NaBH_4 . Condiciones de reacción: $V_{\text{THF}} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{\text{NaBH}_4} = 0.7$ g y relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$.

En efecto, se encontró que a medida que aumenta la cantidad del agente reductor, mayor es el rendimiento a LA a las 6 h de reacción. De esta manera, se logró incrementar el rendimiento final a LA de 63.1 a 98.1 % al disminuir la relación molar ML/NaBH₄ un 60 % respecto a la relación estequiométrica. La necesidad de este exceso de NaBH₄ puede explicarse considerando que además de reducir al FAME, el NaBH₄ participa en otra reacción paralela a la reducción de ML, en la que el hidruro metálico es descompuesto parcialmente por el metanol. Esta reacción, que ha sido reportado previamente en la literatura [4,5], es representada en la Ecuación IV.10 y se conoce como metanólisis del NaBH₄.



En la literatura, se ha encontrado que la reacción de metanólisis emplea metanol como alternativa al uso de agua para la generación de hidrógeno, ya que los alcoholes de cadena carbonada corta son altamente reactivos en presencia de NaBH₄. La reacción global necesita cuatro moles de metanol para descomponer un mol de NaBH₄, es espontánea y tiene una capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno de 4.9 % en peso [4,5].

IV.5.2. Efecto de la temperatura de reacción

Se investigó el efecto de variar la temperatura de la reacción entre 298 y 333 K, utilizando NaBH₄ como agente reductor, con relación molar FAME/NaBH₄ = 0.4 y una relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0. En la Figura IV.6 se muestran los resultados obtenidos en estos ensayos. Como puede apreciarse, la conversión de ML y el rendimiento final a LA aumentan con la temperatura. De hecho, los rendimientos a LA alcanzados a las 6 h de reacción para 298, 308 y 320 K son de 71.6, 78.4 y 98.1 %, respectivamente. Sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción de 320 a 333 K, el rendimiento final a LA desciende a 81.9 %.

Al comparar los resultados entre las temperaturas más altas, 320 y 333 K, es sorprendente que un aumento de temperatura (13 K) no favorezca la reacción y, por el contrario, promueva el descenso en el rendimiento final a LA. Desde nuestro punto de vista, una explicación a este resultado es que parte del metanol que se incorpora lentamente a la mezcla de reacción, al ponerse en contacto con una superficie caliente (medio de reacción a 333 K), se evapora (punto de ebullición del metanol = 337.7 K). Debido a esto, no hay una cantidad suficiente metanol en la fase líquida para interaccionar con el agente reductor NaBH₄, como sí la hay en la reacción a 320 K. De esta forma, la disminución de la cantidad de metanol disponible en la fase líquida causa el descenso en

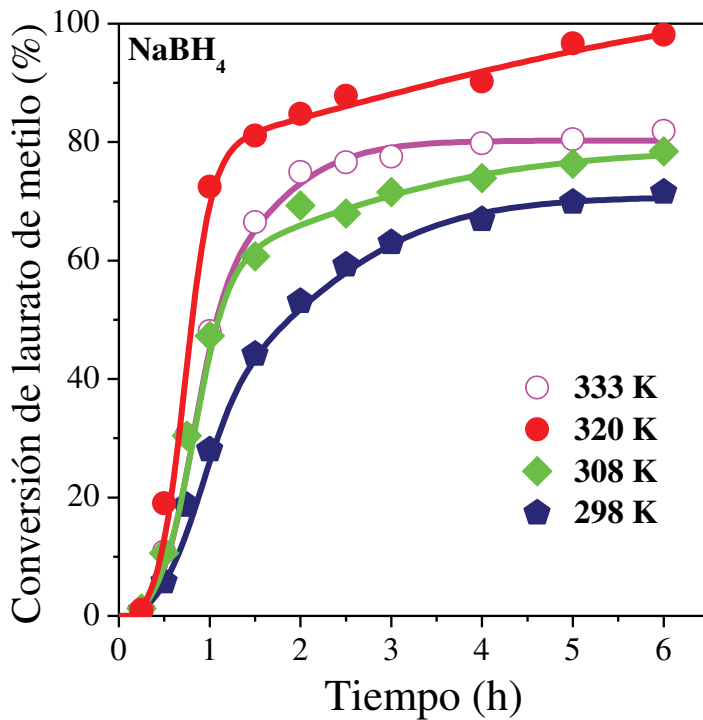


Figura IV.6. Efecto de la temperatura en la reducción de laurato de metilo. Condiciones de reacción: $V_{\text{THF}} = 25 \text{ mL}$, $W_{\text{NaBH}_4} = 0.7 \text{ g}$, relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$ y relación molar FAME/ $\text{NaBH}_4 = 0.4$.

continuar con las experiencias de reducción de FAME.

la conversión de FAME observada a 333 K. De la misma forma, Brown y col. [6] informaron previamente que los alcoholes no son útiles en las reducciones a temperaturas elevadas porque la descomposición de los reactivos se vuelve competitiva con la reducción.

El análisis del efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de ML y el rendimiento a LA permite concluir que la temperatura de 320 K es la más apropiada, por lo que la misma se adoptó para

IV.5.3. Efecto del caudal de gas inerte (N_2) empleado

Debido a que en la literatura no se encontró información respecto a la atmósfera involucrada en el medio de reacción, se seleccionó N_2 para desarrollar las experiencias por ser un gas inerte de bajo costo. El objeto de emplear N_2 como gas inerte en la reacción es desplazar el O_2 presente en el sistema de reacción que pudiera interferir en la reducción de FAME, y asegurar de esta manera un medio reaccionante con características reductoras favorables. Adicionalmente, para llevar a cabo estos experimentos se emplearon bajos caudales volumétricos de gas inerte de forma tal que el reactor de vidrio pudiera soportar la presión y el caudal de N_2 suministrado.

De esta manera, se empleó un caudal volumétrico de N_2 entre 28.6 y 76.2 mL/min, utilizando NaBH_4 como agente reductor con una relación molar FAME/ $\text{NaBH}_4 = 0.4$ y una relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura IV.7, en la que se muestra la conversión de ML en función del tiempo de reacción. En estas reacciones se lograron selectividades del 100 % a LA y no fueron observados

otros productos de reacción. Como puede verse, las curvas obtenidas para los caudales volumétricos estudiados son similares a lo largo de las 6 h de reacción. En efecto, se lograron rendimientos finales a LA del 93.5 y 98.1 %, utilizando caudales de N_2 de 76.2 y 28.6 mL/min, respectivamente. Estos resultados permiten concluir que, el caudal volumétrico de N_2 no influye en la conversión de ML ni en el rendimiento a LA, asegurando una atmósfera reductora en ausencia de oxígeno.

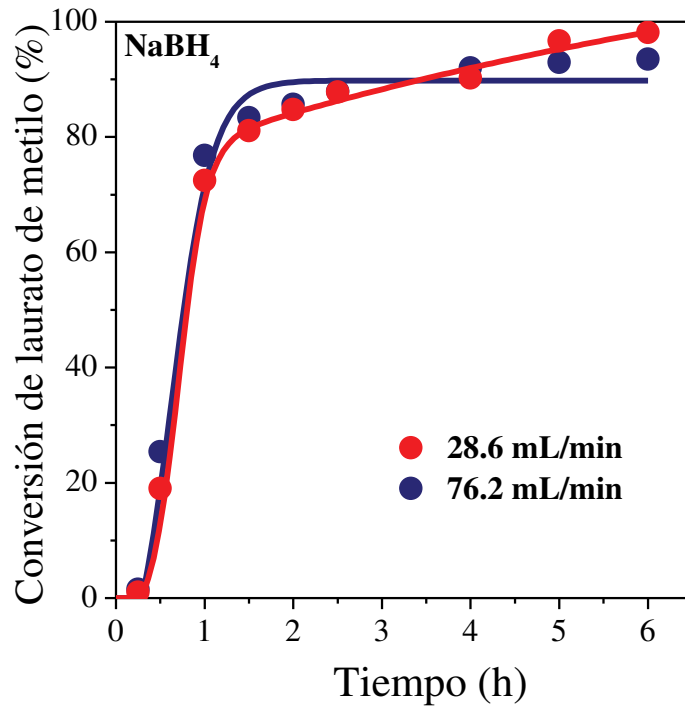


Figura IV.7. Efecto del caudal volumétrico de atmósfera de N_2 . Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$ y relación molar FAME/ $NaBH_4 = 0.4$.

Por lo anterior, del análisis realizado sobre el caudal volumétrico empleado en las reacciones se concluye que emplear un caudal de 28.6 mL/min es lo más adecuado. Este caudal se adoptó para continuar los estudios de reducción de FAME.

IV.6. Evaluación de la reproducibilidad de los ensayos no catalíticos

En la presente Tesis se buscó evaluar la reproducibilidad de los ensayos de reacción. La reproducibilidad es fundamental y sirve como referencia para probar la confiabilidad de los experimentos. Al evaluar la reproducibilidad de los ensayos se busca que los mismos no sufran variaciones al ser repetidos, lo cual asegura que la metodología sea realizada en forma eficiente.

La forma más simple de verificar la reproducibilidad, es realizar un determinado número de experimentos empleando el mismo equipamiento bajo las mismas condiciones de reacción. La evaluación crítica de los resultados obtenidos en las experiencias, sirve para probar y verificar la reproducibilidad de los mismos.

Para llevar a cabo este análisis, se realizaron tres experimentos que buscaban medir la reproducibilidad de las reacciones no catalíticas y del método analítico, usando el sólido

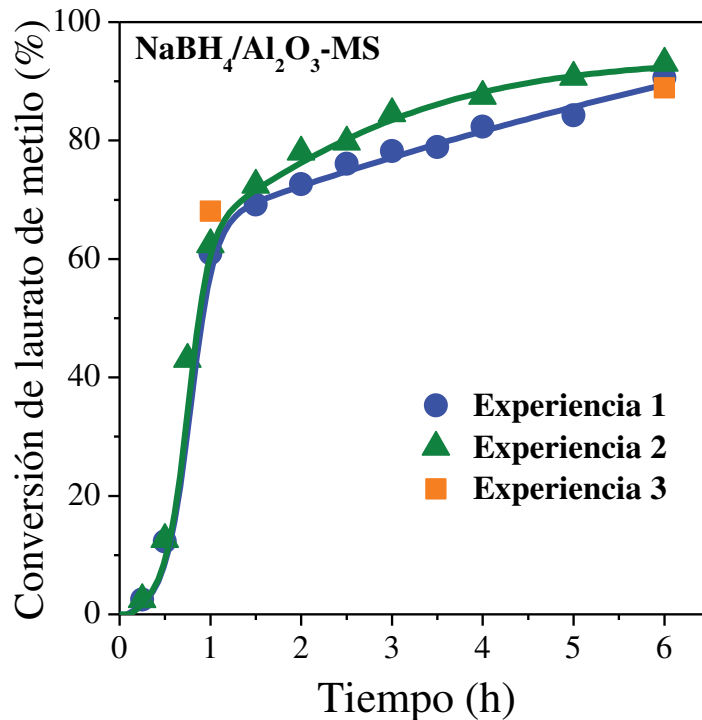


Figura IV.8. Ensayos de reproducibilidad en la reducción de ML. Condiciones de reacción: $V_{\text{THF}} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.7$ g, $W_{\text{NaBH}_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$ y relación molar FAME/ $\text{NaBH}_4 = 0.4$.

$\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MS}$ como agente reductor. Este sólido fue obtenido bajo la metodología del proceso mecanoquímico descrito en el Capítulo III (ítem III.2.2). Para llevar a cabo el análisis, se empleó una relación molar FAME/ $\text{NaBH}_4 = 0.4$, relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$ y una temperatura = 320 K. Los resultados de los ensayos de reproducibilidad son presentados en la Figura IV.8.

En todas las experiencias realizadas se evaluó la conversión de ML en función del tiempo de reacción. Para las dos primeras experiencias, Experiencia 1 y Experiencia 2, las muestras se tomaron durante el transcurso de la reacción, mientras que en la última reacción (Experiencia 3) se tomaron dos muestras, una en la primera hora de reacción y otra al finalizar la misma.

Como conclusión, puede decirse que la conversión de ML así como el rendimiento final a LA no variaron significativamente. En efecto, al realizar un sencillo análisis estadístico, se logró una conversión media de ML de 90.8 %, con una desviación estándar de 2.0 %. Este resultado estaría demostrando que se alcanza una reproducibilidad satisfactoria al realizar la reducción de ML.

IV.7. Conclusiones

En ensayos no catalíticos preliminares durante la reducción de ML, se encontró que es posible obtener alcohol láurico con un 100 % de selectividad y rendimientos superiores al 90 % a partir de ML, metanol y NaBH_4 soportado o sin soportar, bajo condiciones optimizadas. Se emplearon condiciones suaves de reacción sin el suministro de H_2 gaseoso que involucraban temperaturas de 320 K.

Se logró dilucidar el rol que cumple el NaBH_4 en la reducción de ML. De hecho, se encontró que al trabajar con relaciones molares de ML/ NaBH_4 bajas (0.4) en reacciones con NaBH_4 sin soportar y soportado sobre Al_2O_3 , respectivamente, se obtenían rendimientos al FOL superiores al 90 %.

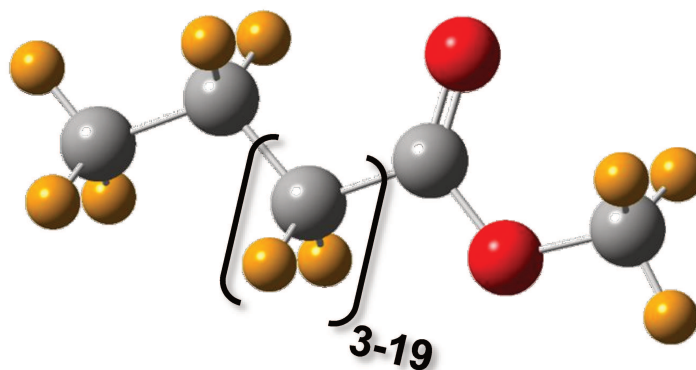
Los ensayos de reproducibilidad realizados, utilizando ML como molécula de prueba y $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ como agente reductor, permitieron concluir que tanto el método de incorporación de NaBH_4 sobre alúmina como la reacción de reducción de ML son reproducibles bajo las condiciones de reacción estudiadas.

En la puesta en marcha de la reacción de reducción de ML, como molécula de prueba, sin el suministro de H_2 empleando hidruros metálicos a presión atmosférica, se encontraron diferentes problemas que fueron solucionados satisfactoriamente y que permitieron realizar los experimentos con las diferentes variables de estudio.

IV.8. Referencias

- [1] Douglas A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principios de Análisis Instrumental, 6ta ed., Cengage Learning, (2008).
- [2] K. Soai, H. Oyamada, M. Takase, A. Ookawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (1984) 1948–1953.
- [3] Y. Rajeswara Rao, A.J. Pantulu, G. Lakshminarayana, Fat Sci. Technol 10 (1987) 398–400.
- [4] C.T.F. Lo, K. Karan, B.R. Davis, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 5478–5484.
- [5] V.R. Fernandes, A.M.F.R. Pinto, C.M. Rangel, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2009) 9862–9868.
- [6] H.C. Brown, S. Narasimhan, Y.M. Choi, J. Org. Chem. 47 (1982) 4702–4708.

**CAPÍTULO V:
SÍNTESIS DE ALCOHOLES GRASOS VÍA
REDUCCIÓN DE FAME. REACCIONES NO
CATALÍTICAS EMPLEANDO HIDRUROS
METÁLICOS Y ALCOHOLES SIN EL
SUMINISTRO DE H₂**



Capítulo V: Síntesis de alcoholes grasos vía reducción de FAME. Reacciones no catalíticas empleando hidruros metálicos y alcoholes sin el suministro de H₂

V.1. Resultados obtenidos durante la conversión de FAME a FOL en experiencias de reducción no catalíticas V-5

V.2. Reacciones de reducción de FAME empleando NaBH₄ como hidruro metálico . V-5

 V.2.1. Estudio del efecto de la incorporación del co-reactivo NaBH₄ a un soporte V-5

 V.2.1.1. Caracterización del reactivo sólido NaBH₄/Al₂O₃ preparado por el método de impregnación y por el procedimiento mecanoquímico empleando las técnicas de XRD y FTIR..... V-8

 V.2.2. Efecto de la relación molar metanol/NaBH₄ durante la reducción de laurato de metilo V-11

 V.2.3. Efecto de la velocidad de agregado del metanol durante la reducción de laurato de metilo con NaBH₄..... V-12

 V.2.3.1. Mecanismo de reacción para la reducción de FAME a FOL empleando hidruros metálicos y metanol sin el suministro de H₂ gaseoso..... V-14

 V.2.4. Análisis experimental de las especies reductoras formadas por interacción del metanol con NaBH₄..... V-17

 V.2.4.1. Análisis de las muestras obtenidas durante los ensayos de metanólisis de NaBH₄ V-18

 V.2.4.2. Análisis de las muestras obtenidas durante los ensayos de reducción de laurato de metilo V-20

 V.2.4.3. Relación entre la conversión de laurato de metilo y los resultados obtenidos en el análisis FTIR V-24

 V.2.5. Efecto de la estructura del alcohol de cadena carbonada corta empleado durante la reducción laurato de metilo con NaBH₄..... V-26

 V.2.6. Efecto de la estructura del FAME empleado durante la reducción con NaBH₄ y metanol V-29

 V.2.7. Optimización de la reducción de oleato de metilo empleando metanol y NaBH₄ V-31

V.3. Reacciones de reducción de laurato de metilo empleando LiAlH₄ como hidruro metálico V-33

V.3.1. Efecto de la relación metanol/LiAlH ₄ en la reducción de laurato de metilo	V-34
V.3.2. Efecto de la temperatura de reacción y de la relación molar FAME/hidruro metálico durante la reducción de laurato de metilo empleando LiAlH ₄	V-35
V.4. Conclusiones.....	V-37
V.5. Referencias	V-39

Índice de Tablas

Tabla V.1. Asignaciones experimentales de los modos vibraciones de los enlaces presentes en las especies reductoras	V-22
Tabla V.2. Resultados obtenidos durante la reducción de laurato de metilo con diferentes alcoholes de cadena carbonada corta	V-27
Tabla V.3. Resultados obtenidos durante la reducción de diferentes FAME empleando metanol como alcohol de cadena carbonada corta.	V-30

Índice de Figuras

Figura V.1. Síntesis de alcohol láurico usando metanol y NaBH ₄ , NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ -I y NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ -MS como agente reductor	V-7
Figura V.2. XRD de sólidos reductores NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ -I y NaBH ₄ /Al ₂ O ₃ -MS, antes y después de ser usados en la síntesis de alcohol láurico	V-8
Figura V.3. Espectros FTIR de sólidos reductores antes y después de ser usados en la síntesis de alcohol láurico.....	V-9
Figura V.4. Efecto de la relación molar metanol/NaBH ₄ . A) X _{ML} vs tiempo de reacción y B) Y _{LA} vs relación molar metanol/NaBH ₄	V-12
Figura V.5. Efecto de la velocidad de agregado de metanol en la reducción de laurato de metilo.....	V-13
Figura V.6. Espectros de FTIR de ensayos de metanólisis de NaBH ₄ con diferentes relaciones molares.	V-19
Figura V.7. Espectros de FTIR de muestras líquidas	V-21
Figura V.8. Espectros de FTIR de muestras sólidas obtenidos a diferentes tiempos de reacción.....	V-23
Figura V.9. Relaciones entre las integraciones de los espectros de FTIR y la conversión de ML	V-25

Figura V.10. Efecto del agregado del alcohol de cadena carbonada corta en la reducción de ML. A) Conversión de ML y B) Selectividad a productos.....	V-26
Figura V.11. Conversión de FAME durante la síntesis de diferentes alcoholes grasos	V-30
Figura V.12. Efecto de la temperatura en la reducción de oleato de metilo.....	V-31
Figura V.13. Efecto de la relación molar oleato de metilo/NaBH ₄	V-32
Figura V.14. Efecto de la relación molar metanol/LiAlH ₄	V-34
Figura V.15. Efecto de la temperatura en la reducción de ML, empleando LiAlH ₄ como agente reductor.	V-36
Figura V.16. Efecto de la relación molar laurato de metilo/LiAlH ₄	V-37

Índice de Esquemas

Esquema V.1. Mecanismo de reacción para la reducción de ML usando metanol como donante de H y NaBH ₄ como donante de hidruro.	V-16
Esquema V.2. Especies reductoras formadas de la interacción del NaBH ₄ con diferentes alcoholes con cadena carbonada corta.....	V-27

V.1. Resultados obtenidos durante la conversión de FAME a FOL en experiencias de reducción no catalíticas

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante las reacciones no catalíticas de reducción de laurato de metilo (ML), miristato de metilo (MM) y oleato de metilo (MO). Las reacciones fueron realizadas vía transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida, empleando borohidruro de sodio (NaBH₄) e hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄) como donantes de hidruros, con diferentes alcoholes de cadena carbonada corta como donantes de hidrógeno, y sin el suministro de hidrógeno exógeno.

V.2. Reacciones de reducción de FAME empleando NaBH₄ como hidruro metálico

Se realizaron diferentes experiencias no catalíticas en la reducción de ésteres metálicos de ácidos grasos (FAME) para sintetizar alcoholes grasos (FOL) utilizando laurato de metilo (ML) como FAME de partida. Se evaluó el efecto de distintas variables experimentales, tales como, la incorporación de NaBH₄ sobre un soporte, la relación molar entre el metanol y el NaBH₄, la velocidad de agregado de metanol y la estructura del alcohol de cadena carbonada corta empleado como donante de H. Además, se evaluó el efecto de la estructura del FAME empleado en la síntesis de los correspondientes FOL y particularmente se buscó optimizar la reducción de MO para sintetizar alcohol oleico (OA).

V.2.1. Estudio del efecto de la incorporación del co-reactivo NaBH₄ a un soporte

En las experiencias no catalíticas realizadas durante la puesta en marcha de la reacción de reducción de laurato de metilo (ML) en fase líquida descritas en el Capítulo IV (ítem IV.5), además de obtener una mezcla de reacción líquida enriquecida con alcohol láurico (LA), se obtuvo un residuo sólido compuesto principalmente por tetrametoxiborato de sodio (Na[B(OCH₃)₄]) y posibles restos de NaBH₄. En un intento por minimizar los desechos producidos durante la reducción del FAME y de esta manera disminuir el Factor E ($F.E. = Kg_{desechos}/Kg_{productos}$) [1], se realizaron dos procedimientos para soportar el NaBH₄ sobre Al₂O₃. De hecho, diferentes reactivos inorgánicos han sido adsorbidos sobre soportes inertes con el fin de mejorar su reactividad hacia moléculas orgánicas o para liberar hidrógeno [2,3]. En el caso de la presente Tesis, el hecho de soportar el agente reductor podría incrementar la superficie reactante y la presencia de los poros del soporte pueden limitar la movilidad de los

reactivos (NaBH₄, laurato de metilo y metanol), incrementando la interacción entre ellos.

Por otro lado, el hecho de soportar el reactivo que actúa como agente reductor tiene la ventaja de que al final de las experiencias, el mismo y los compuestos en los que se transforma pueden ser fácilmente separados del medio de reacción. Además, recuperar el NaBH₄ transformado de la mezcla de reacción tiene como objetivo promover su reciclado previa regeneración sobre la superficie del soporte. De hecho, varios autores describen en la literatura cómo el sólido resultante de la transformación del NaBH₄ durante la reacción se puede reconvertir nuevamente al hidruro metálico aplicando diferentes métodos de regeneración. Estos métodos involucran tratamientos térmicos en corrientes de agentes reductores a alta temperatura, el empleo de metales como agentes reductores, tratamientos con hidruros metálicos, entre otros [4–7].

Entre varias opciones, se eligió Al₂O₃ como soporte porque posee alta superficie específica ($S_g = 230 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que favorece la dispersión del NaBH₄, y propiedades ácidas de Lewis moderadas previamente determinadas que no interfieren con la reacción [8].

De esta forma, como se describió en el Capítulo III (ítem III.2), se soportó un 50 % en peso de NaBH₄ sobre γ -Al₂O₃ comercial empleando dos métodos de preparación diferentes. En primer lugar, se preparó una mezcla mecánica (MS) de los dos sólidos, NaBH₄ y Al₂O₃, en un mortero inmediatamente antes de ser utilizada en reacción, adaptando procedimientos previamente reportados [9–11]. El otro método de preparación, consiste en la impregnación (I) de alúmina con borohidruro de sodio utilizando una pequeña cantidad de agua de acuerdo a un procedimiento descrito en la literatura [3,12,13]. Ambos sólidos fueron secados en estufa a 323 K. Estos métodos permitieron obtener sólidos con propiedades reductoras, los cuales se designaron NaBH₄/Al₂O₃-MS y NaBH₄/Al₂O₃-I, respectivamente.

Los sólidos preparados fueron comparados en la síntesis de LA a 320 K empleando ML, metanol y THF como solvente. La cantidad de NaBH₄ en el medio reaccionante de estos experimentos fue de 0.7 g, y se mantuvo constante respecto a los experimentos llevados a cabo utilizando hidruro metálico sin soportar.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura V.1 que muestra la evolución de la conversión de ML en función del tiempo de reacción al emplear NaBH₄, NaBH₄/Al₂O₃-MS y NaBH₄/Al₂O₃-I. La selectividad al alcohol láurico resultó ser del

100 % en las tres experiencias realizadas de 6 h. Como puede apreciarse, al utilizar la mezcla mecánica $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS se obtiene un rendimiento final a LA del 90.6 %. Este valor resulta ligeramente inferior al obtenido cuando se utiliza $NaBH_4$ sin soportar ($Y_{LA} = 98.1 \%$). Teniendo en cuenta que la cantidad de $NaBH_4$ en ambos experimentos es la misma (0.7 g), esta ligera disminución en el rendimiento final de LA puede atribuirse a que al ser soportado el hidruro metálico pierde grados de libertad para interactuar con los otros reactivos, haciendo que el metanol y el FAME deban acomodarse ahora sobre una superficie antes de interactuar con el $NaBH_4$.

Por otro lado, al emplear $NaBH_4/Al_2O_3$ -I como sólido reductor, el FAME prácticamente no se reduce alcanzando un rendimiento final a LA de aproximadamente 4.5 %. Una posible explicación para este comportamiento será planteada a continuación (ítem V.2.1.1), al caracterizar comparativamente las muestras $NaBH_4/Al_2O_3$ -I y $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS.

En conclusión, el procedimiento para soportar el hidruro metálico sobre alúmina que involucra la metodología mecanoquímica y que da lugar a la muestra $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS, resulta ser el más apropiado para obtener $NaBH_4$ anclado en la alúmina ya que permitió reducir el FAME logrando sintetizar FOL con altos rendimiento final.

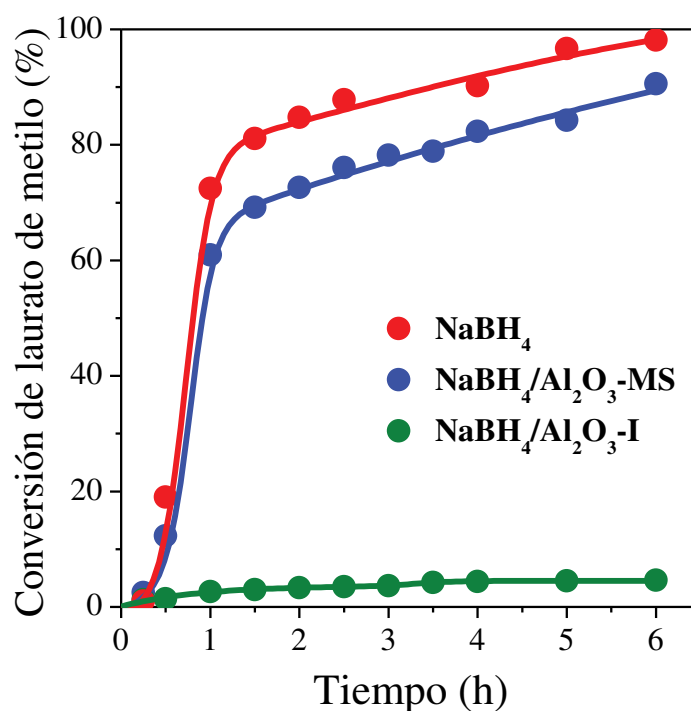


Figura V.1. Síntesis de alcohol láurico usando metanol y $NaBH_4$, $NaBH_4/Al_2O_3$ -I y $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS como agente reductor. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{Al_2O_3} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$ y relación molar ML/ $NaBH_4 = 0.4$.

V.2.1.1. Caracterización del reactivo sólido NaBH₄/Al₂O₃ preparado por el método de impregnación y por el procedimiento mecanoquímico empleando las técnicas de XRD y FTIR

Tratando de encontrar una explicación para el desempeño de los sólidos reductores NaBH₄/Al₂O₃-I y NaBH₄/Al₂O₃-MS durante la reducción de ML mostrado previamente, los mismos fueron caracterizados antes y después de ser usados en reacción empleando las técnicas de XRD y FTIR. Los resultados obtenidos se presentan en las Figura V.2 y V.3, respectivamente. Comparando los difractogramas de la Figura V.2 se observa que

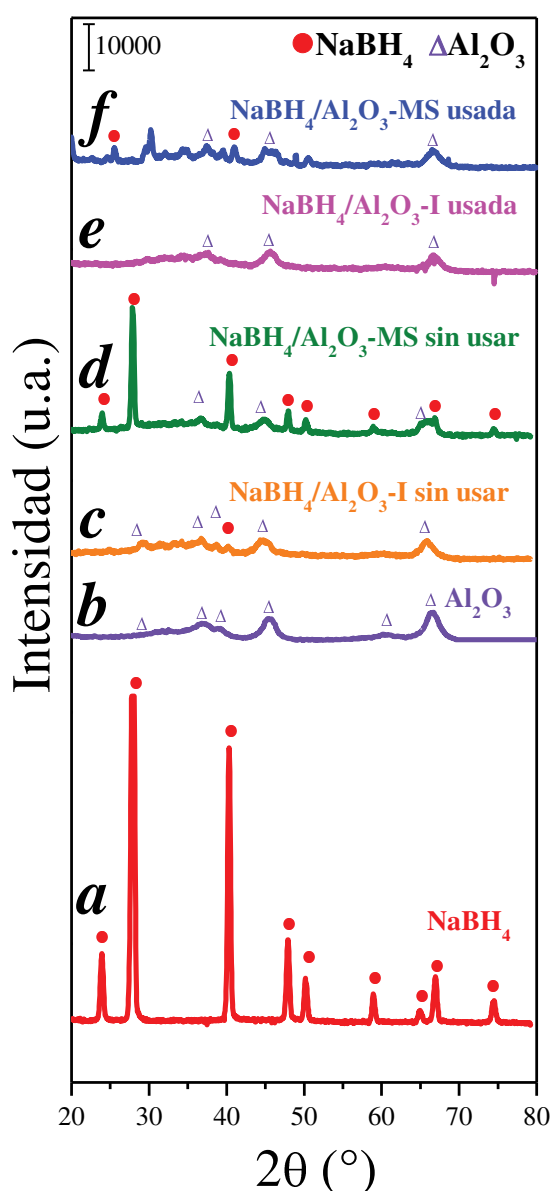


Figura V.2. XRD de sólidos reductores NaBH₄/Al₂O₃-I y NaBH₄/Al₂O₃-MS, antes y después de ser usados en la síntesis de alcohol láurico.

el procedimiento para obtener NaBH₄/Al₂O₃-MS permite que el hidruro metálico quede retenido sobre la Al₂O₃. De hecho, en el difractograma de NaBH₄/Al₂O₃-MS antes de ser usado en reacción (difractograma *d* en Figura V.2) se logran ver las mismas señales intensas y nítidas principalmente en el rango de 2θ entre 27 y 42° que corresponden a la fase cristalina del NaBH₄ puro, como surge de comparar los difractogramas *a* y *d*. Además, se observan algunas señales poco intensas y anchas en el rango 2θ entre 42 y 75° correspondientes a la amorficidad del NaBH₄, confirmando de esta forma, que el NaBH₄ se encuentra presente en la alúmina después de realizar la mezcla mecánica. Al analizar por XRD muestras que contienen NaBH₄ empleadas para el almacenamiento y generación de hidrógeno, Rohendi y col. [6], también encontraron el patrón de cristalinidad del NaBH₄.

Por el contrario, el empleo de agua, aunque sea en una mínima cantidad

durante la obtención de NaBH₄/Al₂O₃-I, provoca que la deposición del hidruro metálico sobre la alúmina no sea satisfactoria. En efecto, se puede observar que esta muestra antes de ser empleada en reacción no contiene NaBH₄ y sólo exhibe la fase amorfa del soporte (comparación de difractogramas *a*, *b* y *c* en la Figura V.2). La presencia de agua en la preparación NaBH₄/Al₂O₃-I provoca que la mayor parte del hidruro metálico se hidrolice generando H₂ gaseoso y borato de sodio (Ecuación III.2). De esta manera, sólo una muy pequeña cantidad de NaBH₄ queda retenida sobre la Al₂O₃ y por tanto, no puede ser detectada por XRD.

Estos resultados de XRD fueron confirmados empleando la técnica de FTIR por comparación de los espectros obtenidos para los sólidos reductores antes y después de ser usados en la reducción de ML. Los espectros FTIR obtenidos se presentan en la Figura V.3 donde el espectro del soporte puro γ -Al₂O₃ fue incluido como referencia.

El espectro FTIR de la muestra NaBH₄/Al₂O₃-MS antes de ser usada

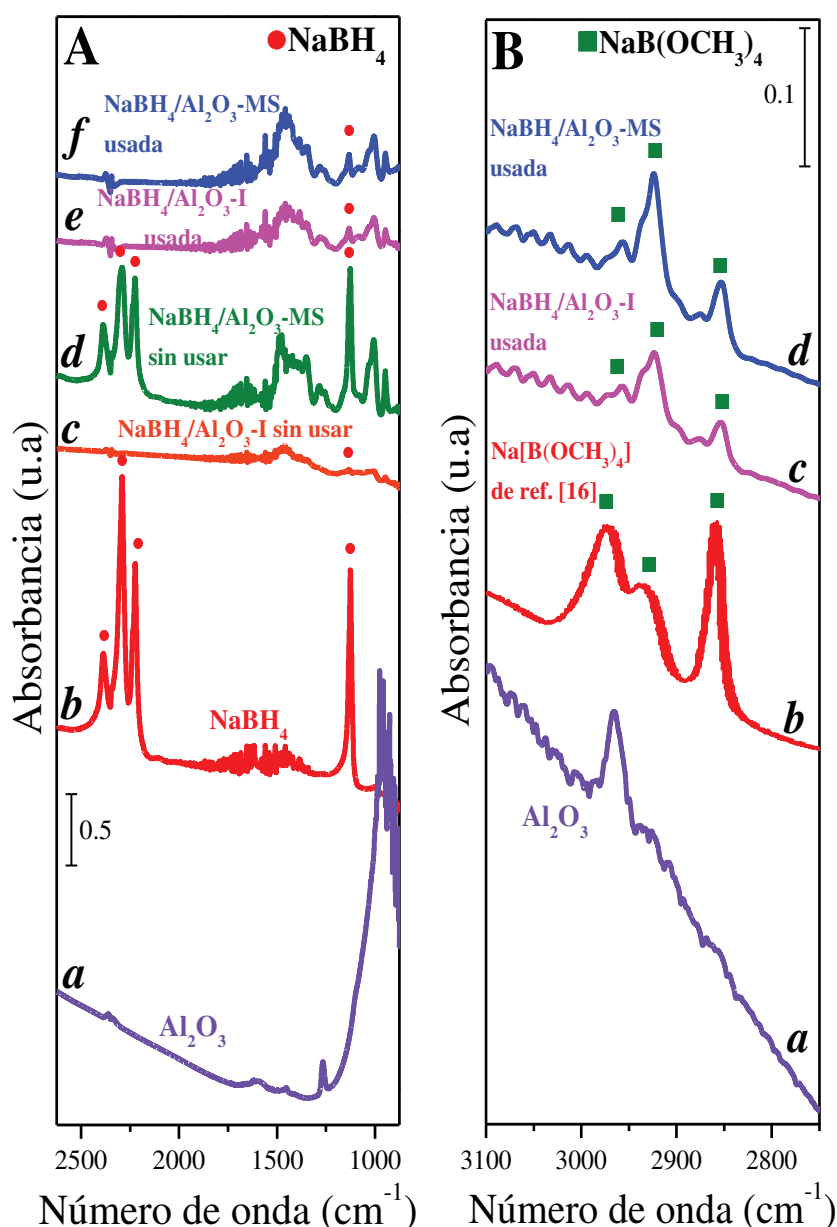


Figura V.3. Espectros FTIR de sólidos reductores antes y después de ser usados en la síntesis de alcohol láurico. A) Espectro tomado entre 2625-875 cm⁻¹ y B) Espectro tomado entre 3100-2750 cm⁻¹.

en reacción exhibe claramente todas las bandas asignadas por Botasini y col. [14] al $NaBH_4$ puro. En efecto, el espectro de este sólido exhibe claramente bandas a 1128 y 2291 cm^{-1} , que son las más características del $NaBH_4$ y otras dos bandas en 2225 y 2386 cm^{-1} (espectro *d* en Figura V.3.A). Por el contrario, en el espectro de la muestra $NaBH_4/Al_2O_3$ -I antes de ser usada en reacción aparecen señales de $NaBH_4$ muy débiles, como puede concluirse al comparar los espectros *b* (muestra de $NaBH_4$ puro), *c* y *d* de la Figura V.3.A.

Los resultados obtenidos durante la caracterización de los sólidos reductores luego de ser empleados en la reacción, muestran que los sólidos $NaBH_4/Al_2O_3$ -I y $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS usados prácticamente no contienen $NaBH_4$, como puede concluirse al observar los difractogramas *a*, *e* y *f* de la Figura V.2 y los espectros FTIR *b*, *e* y *f* de la Figura V.3.A. Por otro lado, en estos espectros FTIR, la banda característica de $NaBH_4$ aparece desplazada a número de onda más altos. En efecto, la banda que aparece en 1126 cm^{-1} para el $NaBH_4$ puro se desplaza a 1133 - 1128 cm^{-1} en los sólidos de $NaBH_4$ soportado en alúmina antes de ser usados en reacción, y a 1132 cm^{-1} en los sólidos después de ser usados en reacción. Este corrimiento de una de las bandas características del $NaBH_4$ soportado hacia números de onda más altos sugiere la existencia de interacciones fisicoquímicas (fuerzas intermoleculares) entre el hidruro metálico y la superficie de la alúmina. Estos corrimientos también fueron reportados por Buhl y col. [15], quienes evidenciaron leves cambios en la estructura de muestras de $NaBH_4$ anclado a una zeolita.

Por otro lado, estos resultados confirman que el $NaBH_4$ se transforma en tetrametoxiborato de sodio, el cual permanece anclado en la alúmina. En efecto, al analizar otro rango de número de onda en los espectros de FTIR de los sólidos empleados en reacción y que se presentan en la Figura V.3.B, algunas bandas asignadas al tetrametoxiborato de sodio, $Na[B(OCH_3)_4]$, aparecen en la superficie de la alúmina en ambos sólidos reductores, como se puede concluir de comparar los espectros *c* y *d* (Figura V.3.B). De hecho, las bandas de FTIR observadas en los espectros en la región de número de onda entre 3100 - 2750 cm^{-1} concuerdan totalmente con las bandas asignadas por Xu y col. [16] para especies $[B(OCH_3)_4]^-$. La presencia de esta fase sólida aporta información en relación a las especies reductoras involucradas en el mecanismo de reducción de FAME. Un análisis más exhaustivo de las especies involucradas en el mecanismo de reacción será desarrollado más adelante en el ítem V.2.3.1.

Concluyendo, el procedimiento de preparación del sólido reductor que involucra la mezcla mecánica y que conduce a $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS, resultó ser el más apropiado para incorporar el hidruro metálico ($NaBH_4$) a un soporte semi-inerte como $\gamma-Al_2O_3$, debido a que permite obtener altos rendimientos finales a FOL en la reducción de FAME. Además, este método permite conservar el $NaBH_4$ de forma tal, que no pierde su estructura ni se descompone en hidrógeno gaseoso, sodio y boro al igual que ocurre con otros hidruros como $LiBH_4$, $NaAlH_4$ y $LiAlH_4$ cuando son mezclados en estado sólido o soluciones por síntesis mecanoquímica en un molino de bolas [9–11,17,18]. En base a estas evidencias, se decidió emplear el sólido reductor $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS durante la realización de las experiencias de reducción de FAME.

V.2.2. Efecto de la relación molar metanol/ $NaBH_4$ durante la reducción de laurato de metilo

Se investigó el rol del metanol en la conversión de laurato de metilo variando la cantidad de alcohol presente en la mezcla reaccionante. Estas experiencias se realizaron a 320 K, usando $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS como agente reductor. Además, se empleó una relación molar $ML/NaBH_4 = 0.4$ y diferentes relaciones molares metanol/ $NaBH_4$ que variaron entre 0.0 (experiencia llevada a cabo sin metanol) y 6.0. Esta última experiencia fue llevada a cabo con una cantidad de metanol que duplica a la requerida de acuerdo a la relación estequiométrica para reducir el ML (Esquema IV.1). Los resultados obtenidos son presentados en la Figura V.4.A, donde se muestra la evolución de la conversión de ML (X_{ML}) en función del tiempo de reacción.

Como puede apreciarse, en ausencia de metanol la reducción del FAME prácticamente no ocurre ($X_{ML} = 3.3 \%$) en 6 h de reacción, mientras que en presencia de metanol la conversión de ML aumenta a medida que crece la relación metanol/ $NaBH_4$. Teniendo en cuenta que la selectividad al FOL es del 100 %, el mejor rendimiento a LA se alcanzó con una relación molar metanol/ $NaBH_4$ de 6.0 y fue de 90.6 %. De hecho, en la Figura V.4.B se evidencia la influencia de la relación molar metanol/ $NaBH_4$ sobre el rendimiento final a alcohol láurico, LA (Y_{LA}), y puede apreciarse que el rendimiento final a LA crece linealmente con la relación molar metanol/ $NaBH_4$.

En efecto, el valor de Y_{LA} fue solo del 29.3 % cuando se utilizó la relación molar metanol/ $NaBH_4$ estequiométrica (3.0) y aumenta hasta un 55.9 % para una relación metanol/ $NaBH_4 = 4.2$. Estos resultados sugieren que la presencia de metanol es

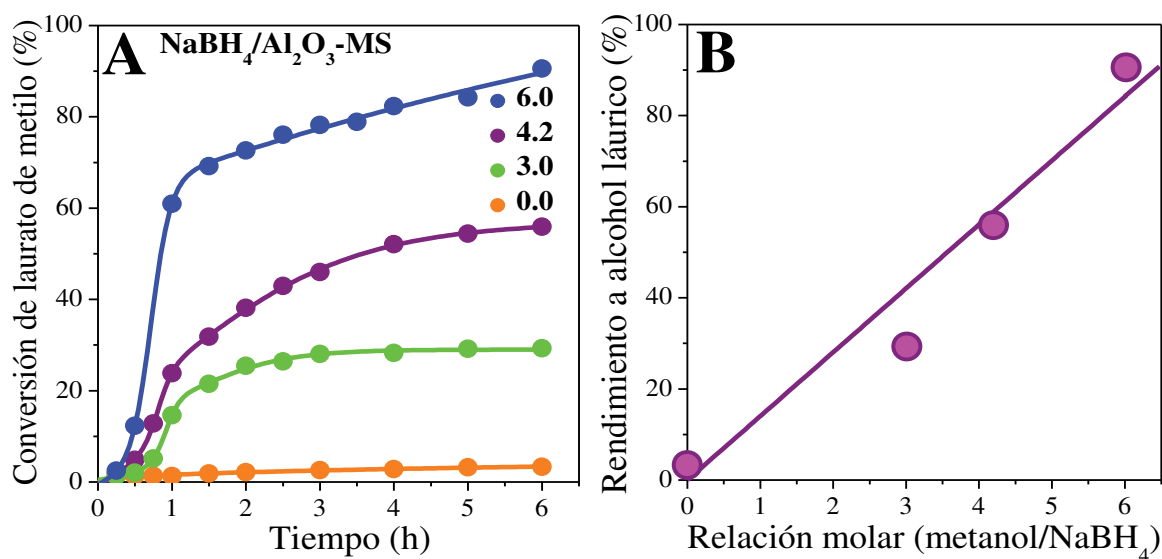
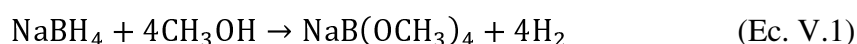


Figura V.4. Efecto de la relación molar metanol/NaBH₄. A) X_{ML} vs tiempo de reacción y B) Y_{LA} vs relación molar metanol/NaBH₄. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{Al_2O_3} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar ML/NaBH₄ = 0.4.

fundamental para llevar a cabo la reducción de FAME a FOL y además es necesario que se encuentre en exceso (relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0). Este requerimiento de utilizar un exceso de metanol se puede explicar considerando que además de interactuar con el FAME durante su reducción, el metanol participa en otra reacción paralela en la que descompone parcialmente al NaBH₄ produciendo H₂ (Ecuación V.1). Este proceso de metanólisis de NaBH₄ mediante el cual se produce hidrógeno y el NaBH₄ se transforma en Na[B(OCH₃)₄] ha sido reportado previamente en la literatura [4,19,20].



El rol del metanol u otros alcoholes de cadena carbonada corta es más importante al inicio de la reacción. De hecho, el metanol está involucrado en la formación de las especies reductoras que realmente participan en la reducción del FAME. La discusión sobre las especies reductoras se dará más adelante durante el desarrollo del presente capítulo (ítems V.2.3, V.2.3.1 y V.2.4).

V.2.3. Efecto de la velocidad de agregado del metanol durante la reducción de laurato de metilo con NaBH₄

Previamente, se demostró la importancia de emplear alcoholes de cadena carbonada corta como el metanol en la reducción de los FAME. En esta Tesis, también se investigó el efecto de la velocidad con que se agrega el metanol al medio de reacción sobre la

conversión de laurato de metilo (ML). Se realizaron experiencias de 6 h a 320 K, empleando NaBH₄/Al₂O₃-MS como agente reductor, relaciones molares ML/NaBH₄ y metanol/NaBH₄ de 0.4 y 6.0, respectivamente, y velocidades de adición del alcohol de cadena corta entre 0.045 y 10.0 mL/min.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura V.5. Como puede apreciarse, cuando la adición de metanol se realiza a velocidades altas (tiempos de adición menores a 1 h), la conversión de ML aumenta rápidamente al inicio de la reacción. Esto se debe a que las especies reductoras se forman rápidamente por la alta concentración de metanol disponible en un corto tiempo. No obstante, la Figura V.5 también muestra que la curva de conversión de ML en función del tiempo de reacción alcanza muy rápidamente un valor constante en 1.5 h de reacción y permanece de esta forma hasta el final de la reacción. En efecto, la forma de las curvas X_{ML} vs. tiempo de reacción para altas velocidades de adición de metanol (0.18 y 10.0 mL/min) podrían ser explicadas tomando en cuenta que las especies reductoras [BH_{4-n}(OCH₃)_n]⁻ (n = 1, 2 y 3) son formadas a altas velocidades en ambos casos, y esto conlleva también la formación de la especie [B(OCH₃)₄]⁻. Este

anión no es una especie reductora debido a que carece de H⁻ para donar y eso explica que la X_{ML} se estabilice y se mantenga constante en bajos valores.

Por otro lado, cuando la adición de metanol se realiza a velocidades bajas, es decir, con tiempos de adición mayores o iguales a 1 h (0.045 y 0.09 mL/min), se favorece la lenta formación de las especies reductoras, impidiendo la formación del anión [B(OCH₃)₄]⁻, lo que permite alcanzar conversiones de ML y

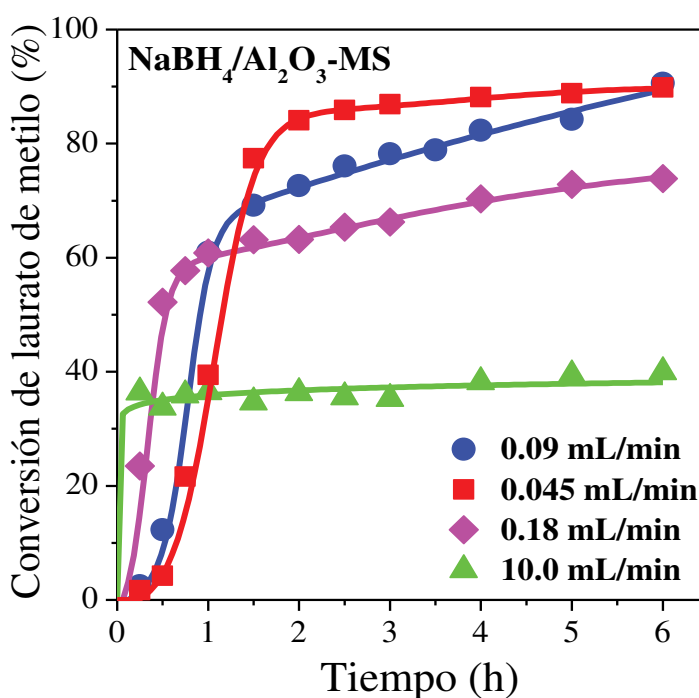


Figura V.5. Efecto de la velocidad de agregado de metanol en la reducción de laurato de metilo. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{Al_2O_3} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0 y relación molar ML/NaBH₄ = 0.4.

rendimientos al FOL más altos. En efecto, con velocidades de adición de metanol de 0.045 y 0.09 mL/min se obtuvieron rendimientos finales a LA de 89.8 y 90.6 %, respectivamente.

En conclusión, la adición de metanol a razón de 0.09 mL/min resulta ser la más adecuada para formar lentamente las especies reductoras que darán paso a la síntesis de FOL con rendimientos superiores al 90 %. De esta manera, 0.09 mL/min fue elegida como la velocidad óptima de agregado de metanol en la reducción de ML y otros FAME en reacciones no catalíticas y catalíticas.

V.2.3.1. Mecanismo de reacción para la reducción de FAME a FOL empleando hidruros metálicos y metanol sin el suministro de H₂ gaseoso

Los aspectos mecanísticos de la reducción de FAME, aldehídos y cetonas utilizando hidruros metálicos han sido brevemente descritos en la literatura [21–24]. Analizando trabajos previos, la mayoría coincide en que las especies alcoxiborohidruro $[\text{BH}_4\text{-n}(\text{OCH}_3)_n]^-$ ($n = 1, 2, 3$) formadas por la interacción entre el NaBH_4 y el metanol, constituyen los verdaderos agentes reductores en lugar del NaBH_4 puro. Esto fue confirmado por los resultados presentados previamente en las Figuras V.4.A, V.4.B y V.5. En efecto, en las figuras claramente se evidencia que hay una relación directa entre el rendimiento final a LA y la cantidad de metanol presente en el reactor durante las experiencias. Además, se demuestra que en ausencia de metanol, es decir, cuando la formación de las especies alcoxiborohidruro no está promovida, la reacción de reducción de FAME prácticamente no ocurre. Por otro lado, se confirma que la adición del metanol al medio de reacción debe ser lenta para no favorecer la formación de la especie $\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$ que no posee poder reductor.

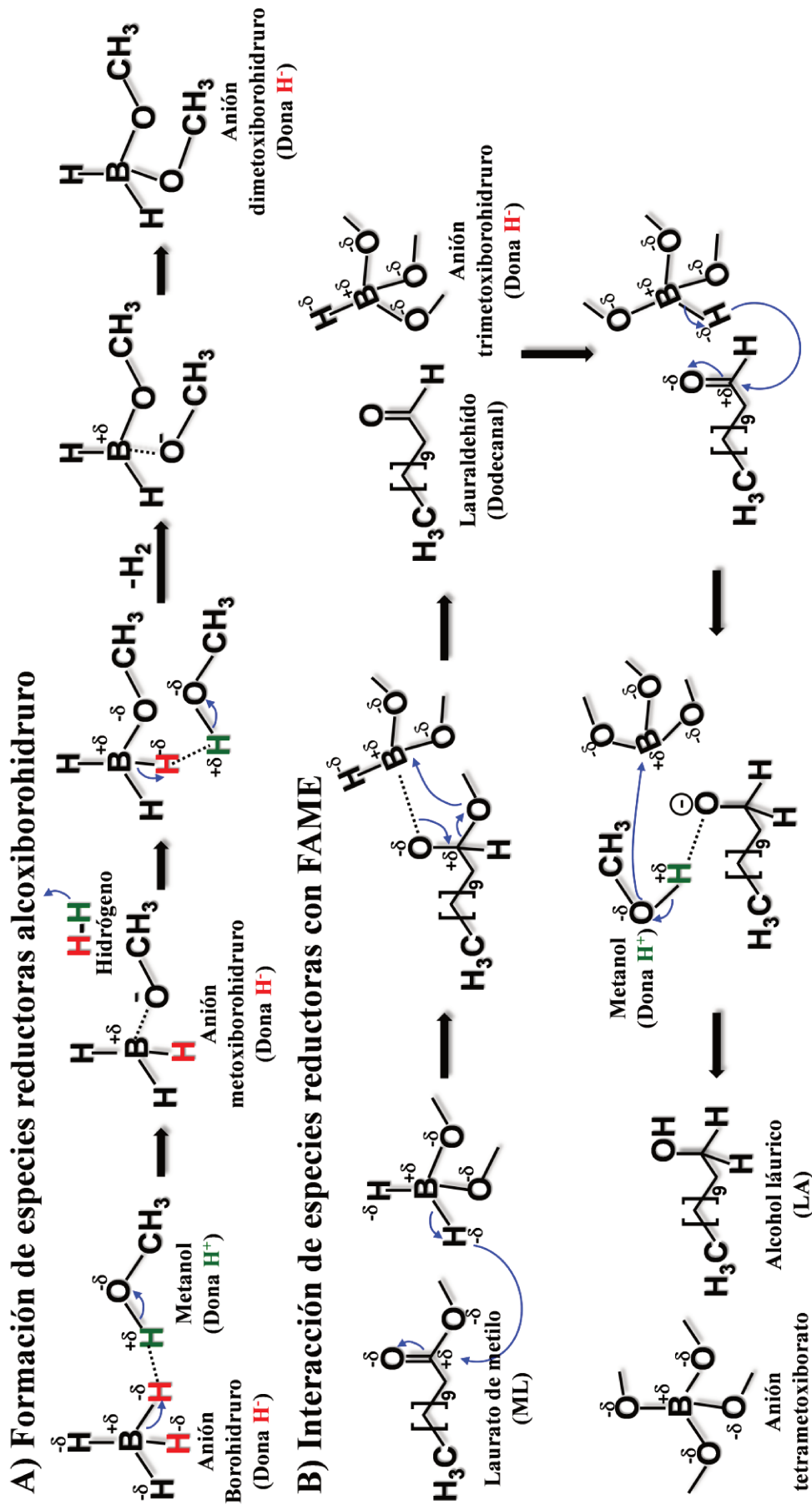
De esta manera, en base a los resultados obtenidos, en esta Tesis se propone un mecanismo completo para la reducción de FAME empleando borohidruro de sodio y metanol como co-reactivos. Este mecanismo involucra principalmente las especies $[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$ y $[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]^-$ como agentes reductores. Esto no significa que la especie $[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]^-$, también presente en la mezcla de reacción, no pueda actuar como agente reductor del FAME, pero las dos primeras especies tendrían un poder reductor mayor.

Desde nuestro punto de vista, el mecanismo de reducción del FAME involucra dos partes bien definidas que son ilustradas en el Esquema V.1. La etapa inicial (parte A)

consiste en la formación de las especies reductoras: los aniones alcoxiborohidruro. La segunda etapa (parte B) comprende los pasos sucesivos a través de los cuales se produce la interacción FAME-especies reductoras que llevan a la formación del FOL. Durante la formación de los aniones alcoxiborohidruro, sólo intervienen el borohidruro de sodio y un alcohol de cadena carbonada corta, en nuestro caso metanol. Inicialmente, el anión borohidruro, especie donante de hidruro (H⁻), interactúa con una molécula donante de hidrógeno, H (molécula de metanol). Como resultado, se obtienen un anión metoxiborohidruro y una molécula de H₂ (Esquema V.1, parte A). La interacción consecutiva del anión metoxiborohidruro con otra molécula de metanol produce el anión metoxiborohidruro disustituido. Tanto el anión monosustituido como el disustituido son especies reductoras, pero la fuerza reductora aumenta a medida que se incrementa el número de sustituyentes alcóxidos (OCH₃)⁻. En efecto, las consecutivas sustituciones de un ión hidruro saliente por un ión metóxido entrante producen un aumento en la deficiencia electrónica del átomo de boro. Por otro lado, al observar la estructura voluminosa de estos iones al finalizar la parte A del Esquema V.1, se podría pensar en la existencia de un impedimento estérico para formar las especies reductoras utilizando alcoholes de cadena carbonada más larga que el metanol. Mayores evidencias experimentales sobre este tema serán dadas más adelante (ítem V.2.5).

A esta altura, es importante destacar que la conversión de FAME fue lenta durante la primera media hora de reacción en los experimentos típicos de reducción de ML mostrados en el capítulo IV (Figura IV.5) y también en la Figura V.4.A, como se concluye al analizar las pendientes iniciales las curvas de X_{ML} vs. tiempo. La explicación de este hecho claramente es que las especies reductoras aún se están formando mientras se añade metanol a la mezcla de reacción durante la primera hora de reacción (Esquema V.1, parte A). Cuando la adición de metanol finaliza, la conversión de FAME aumenta rápidamente.

Una vez formadas las especies reductoras, comienza la segunda parte del mecanismo propuesto en esta Tesis (Esquema V.1). Ésta comienza con la activación del FAME, en nuestro caso laurato de metilo, a través de la interacción entre el carbono del grupo carbonilo y un ion hidruro del anión dimetoxiborohidruro. Esta interacción implica el ataque del hidruro de la especie reductora al carbono carbonílico del FAME. De esta forma, la adición de un hidruro produce un intermediario tetraédrico, que interactúa inmediatamente con el átomo de boro de una especie [BH(OCH₃)₂]⁻ incipiente a través



Esquema V.1. Mecanismo de reacción para la reducción de ML usando metanol como donante de H y NaBH₄ como donante de hidruro.

de un enlace polar boro-oxígeno (Esquema V.1, parte B). Ni el hidrógeno recientemente incorporado ni el grupo alquilo del éster ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ en el caso de usar ML) son posibles grupos salientes, por lo que si esta especie tetraédrica debe someterse a una eliminación para volver a formar un doble enlace $\text{C}=\text{O}$, uno de los dos sustituyentes restantes debe ser eliminado. De esta manera, mediante la eliminación de un anión metóxido, el cual posiblemente se incorpora a la especie dimetoxiborohidruro, se forma un aldehído como producto intermediario, el lauraldehído. Este aldehído es inestable y reacciona rápidamente, siendo reducido por el anión trimetoxiborohidruro. En efecto, el anión H^- de la especie reductora ataca el carbono carbonilo del lauraldehído, formando un nuevo anión intermediario tetraédrico y una especie tetrametoxiborato. Finalmente, otra molécula de metanol presente en el medio de reacción dona hidrógeno al intermediario tetraédrico para formar alcohol láurico (LA).

V.2.4. Análisis experimental de las especies reductoras formadas por interacción del metanol con NaBH_4

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la reducción de ML en el Capítulo IV y los obtenidos hasta ahora en el presente capítulo, y considerando el mecanismo de reacción propuesto (ítem V.2.3.1), en esta parte de la Tesis se investigó detalladamente cómo se forman las especies reductoras por reacción del NaBH_4 con metanol. El objetivo principal de este análisis fue confirmar experimentalmente la presencia de las especies alcoxiborohidruro generadas durante la reacción, y estudiar las características químicas que estas poseen.

Para llevar a cabo este estudio, se realizaron ensayos de metanólisis de NaBH_4 en ausencia de ML, en microreactores, para formar cada una de las especies alcoxiborohidruro (mono-, di-, tri- y tetra-sustituidas). Las muestras sólidas de los ensayos fueron analizadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Por otra parte, se realizaron experiencias de reducción de ML, empleando metanol y NaBH_4 como agente reductor bajo condiciones óptimas descritas en la puesta en marcha de la reacción (ítem IV.5). Durante los ensayos se tomaron muestras del medio de reacción, y las mismas fueron centrifugadas a 7000 rpm separando las fases líquidas de las sólidas, para ser analizadas por FTIR.

Los ensayos de metanólisis de NaBH_4 , se realizaron en tetrahidrofurano (THF) y en microreactores de vidrio de 10 mL. Sobre 5 mL de THF se agregaron 3.71 mmol de

NaBH₄. Luego de llevar las dispersiones bajo agitación (700 rpm) a 320 K, se adicionó el metanol de manera de lograr relaciones molares metanol/NaBH₄ (R) de 1 a 18.7. Luego del agregado del metanol, se dejó reaccionar durante 6 h para lograr sintetizar las especies reductoras. Al finalizar los ensayos, las muestras fueron evaporadas, secadas a 373 K en estufa para remover el exceso de solvente y preservadas en desecador hasta su análisis por FTIR.

Con respecto a la caracterización de las muestras obtenidas de los ensayos de metanólisis de NaBH₄ y de reducción de laurato de metilo, las mismas fueron analizadas por FTIR con el objetivo de identificar las especies químicas presentes tanto en la fase líquida como en la sólida. Las experiencias fueron realizadas en un espectrofotómetro FTIR (Prestige-21, marca Shimadzu), donde se registró el espectro de IR en términos de absorbancia en el rango de número de onda de 4000-400 cm⁻¹, colectándose 40 barridos con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. Las muestras fueron analizadas en una celda con ventanas de CaF₂. Las muestras sólidas fueron analizadas por FTIR previa confección de pastillas de ≈ 30 mg utilizando como diluyente KBr. Todas las lecturas fueron realizadas a temperatura ambiente.

V.2.4.1. Análisis de las muestras obtenidas durante los ensayos de metanólisis de NaBH₄

Se realizaron ensayos de metanólisis de NaBH₄ con el objeto de generar las especies alcoxiborohidruro [NaBH_{4-n}(OCH₃)_n] (n = 1, 2 y 3) y el tetrametoxiborato de sodio (NaB[(OCH₃)₄]). El objetivo principal de estas experiencias fue sintetizar de forma independiente cada una de las especies reductoras. Para ello, las cantidades de reactivos fueron cuidadosamente medidas y colocadas en microreactores, permitiendo conseguir las relaciones molares metanol/NaBH₄ para obtener cada una de las especies.

En la Figura V.6 se presentan los espectros de FTIR de las muestras correspondientes a los ensayos de metanólisis de NaBH₄ en THF a volumen constante, con diferentes relaciones molares metanol/NaBH₄ (R). También se incluyen los espectros FTIR del NaBH₄ puro y luego de ser tratado con metanol a modo de referencia. Además, para realizar un mejor análisis de las especies presentes en las muestras, se ha dividido el espectro en tres regiones de número de onda: 3500-2700 cm⁻¹ (Figura V.6.A), 2700-2000 cm⁻¹ (Figura V.6.B) y 2000-900 cm⁻¹ (Figura V.6.C).

En la región del espectro comprendida entre 3500-2700 cm⁻¹ (Figura V.6.A) no se logran observar señales correspondientes al Na[B(OCH₃)₄] debido a que no se identifica el estiramiento C-H (ν_(C-H)) del grupo CH₃. Sin embargo, las otras dos regiones del espectro (Figuras V.6.B y V.6.C) sí permiten hacer un análisis más detallado.

En la región comprendida entre 2700-2000 cm⁻¹ de la Figura V.6.B puede apreciarse la señal del estiramiento B-H (ν_(B-H)) en 2291 cm⁻¹ correspondiente al NaBH₄ [14,25] y, que las señales en 2386 y 2225 cm⁻¹ disminuyen a medida que aumenta la relación molar metanol/NaBH₄, hasta que prácticamente desaparecen a partir de R = 10, confirmando de esta manera la formación de las especies reductoras debido a la incorporación de grupos (OCH₃)⁻.

Por otro lado, en la Figura V.6.C puede apreciarse una señal intensa y esbelta a 1124 cm⁻¹ que corresponde a la deformación del enlace B-H (δ_(B-H)) [14]. La intensidad de esta señal disminuye a medida que aumenta R. Particularmente, este fenómeno es

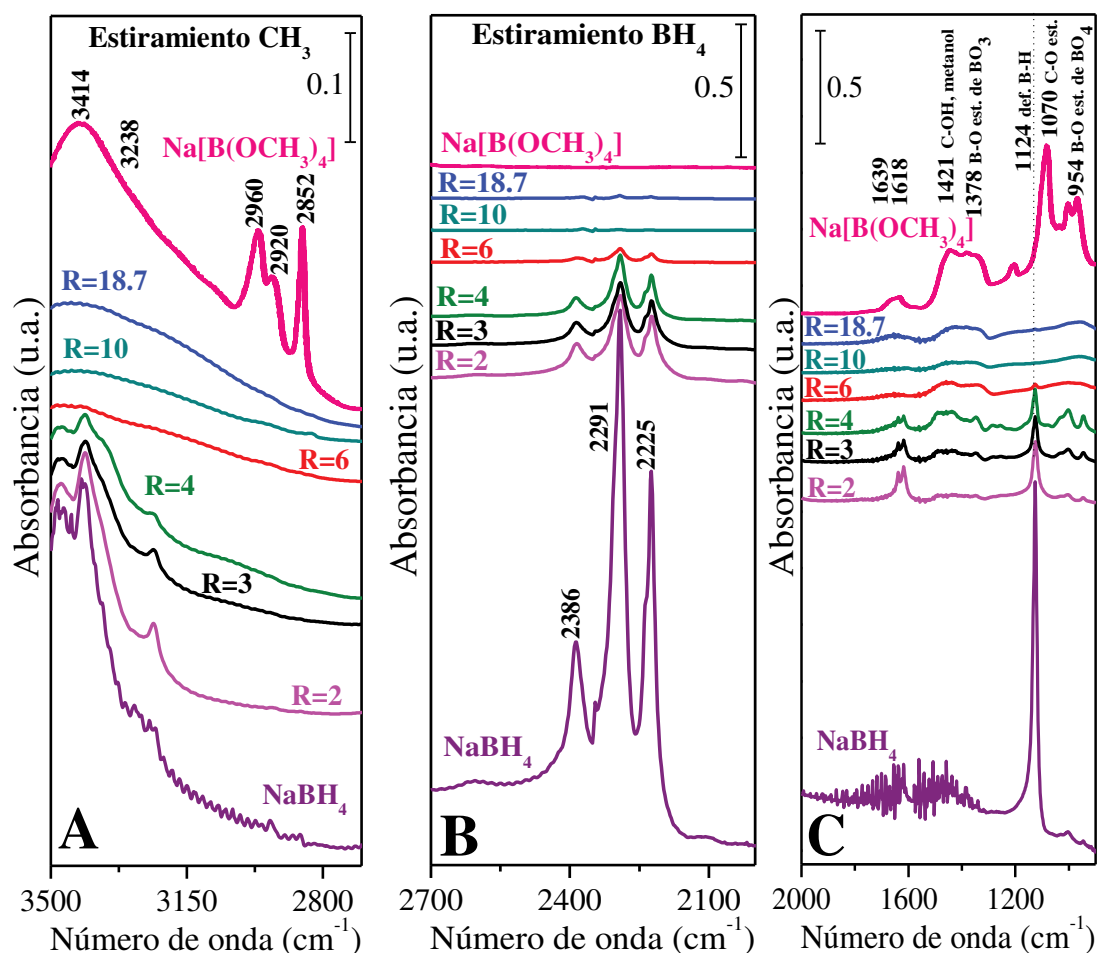


Figura V.6. Espectros de FTIR de ensayos de metanólisis de NaBH₄ con diferentes relaciones molares. Muestras secadas a 373 K y diluidas en KBr.

observado a partir de $R = 6$ donde se evidencia una señal poco intensa. Para R más altas ($R = 10$ y $R = 18.7$) la señal desaparece. La desaparición de esta señal está de acuerdo con el análisis realizado anteriormente sobre los resultados mostrados en la Figura V.6.B, confirmando de esta forma la formación de las especies reductoras.

En conclusión, se observó principalmente una disminución de las señales correspondientes al enlace B-H del $NaBH_4$, debido al aumento de la cantidad de metanol adicionado (mayor valor de R) y que conlleva la incorporación de grupos $(OCH_3)^-$ al B reemplazando los H^- . Sin embargo, es importante aclarar que, aunque las especies fueron sintetizadas individualmente, las muestras no fueron analizadas *in situ*, y no fue factible diferenciar en forma clara las distintas especies (mono, di y tri sustituidas) entre sí.

V.2.4.2. Análisis de las muestras obtenidas durante los ensayos de reducción de laurato de metilo

Con el objetivo de evaluar la presencia de especies alcoxiborohidruro durante el transcurso de la reacción de reducción de laurato de metilo, se analizaron las fases líquidas y sólidas presentes en el medio de reacción.

En una primera etapa fueron analizadas por FTIR las muestras líquidas. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura V.7. La Figura V.7.A muestra los espectros de FTIR de los compuestos tetrahidrofurano (THF), metanol, laurato de metilo (ML) y $NaBH_4$ puros, mientras que la Figura V.7.B presenta los espectros FTIR de las muestras líquidas obtenidas por centrifugación a distintos tiempos de reacción.

Los espectros de los compuestos puros THF, metanol y ML exhiben las bandas características descritas en la bibliografía [26,27] e identificadas sobre los espectros de la Figura V.7.A. Particularmente, el $NaBH_4$ sólido puro presenta un espectro caracterizado por la presencia de bandas tipo triplete en la región $2390-2220\text{ cm}^{-1}$ asignada al estiramiento del enlace B-H ($\nu_{(B-H)}$), así como también la presencia de una banda a 1124 cm^{-1} asignada a los modos de flexión del enlace B-H ($\delta_{(B-H)}$). Además, existen otras bandas pocos definidas en la región de $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ las cuales pueden ser asignadas a especies de B producidas por interacción con agua del ambiente [14,16,26,28].

Considerando las asignaciones de los grupos funcionales presentes en los reactivos y analizados por FTIR, es posible evaluar la presencia de especies químicas en las muestras líquidas durante la reacción de reducción de laurato de metilo con NaBH₄ y metanol. Estas especies involucran a los alcoxiborohidruro [NaBH_{4-n}(OCH₃)_n] (n = 1, 2 y 3) que se formarían durante la reacción en estudio, producto de la interacción entre el NaBH₄ y el metanol agregado de forma

lenta. Las asignaciones de los grupos funcionales que se presentarían en estas especies, las cuales fueron reportadas de la bibliografía [14,16,26,28], se muestran en la Tabla V.1. Sin embargo, al analizar los espectros de la Figura V.7.B, no es posible obtener información de los modos de vibración que corresponden a la formación de estas especies, por tanto, el análisis de éstas será realizado sobre las muestras sólidas. No obstante, en los espectros de la Figura V.7.B se logran evidenciar cambios en las señales correspondientes a las asignaciones de los enlaces C-H, O-H, C=O y C-O, asociados a la presencia de grupos metilos, metilenos,

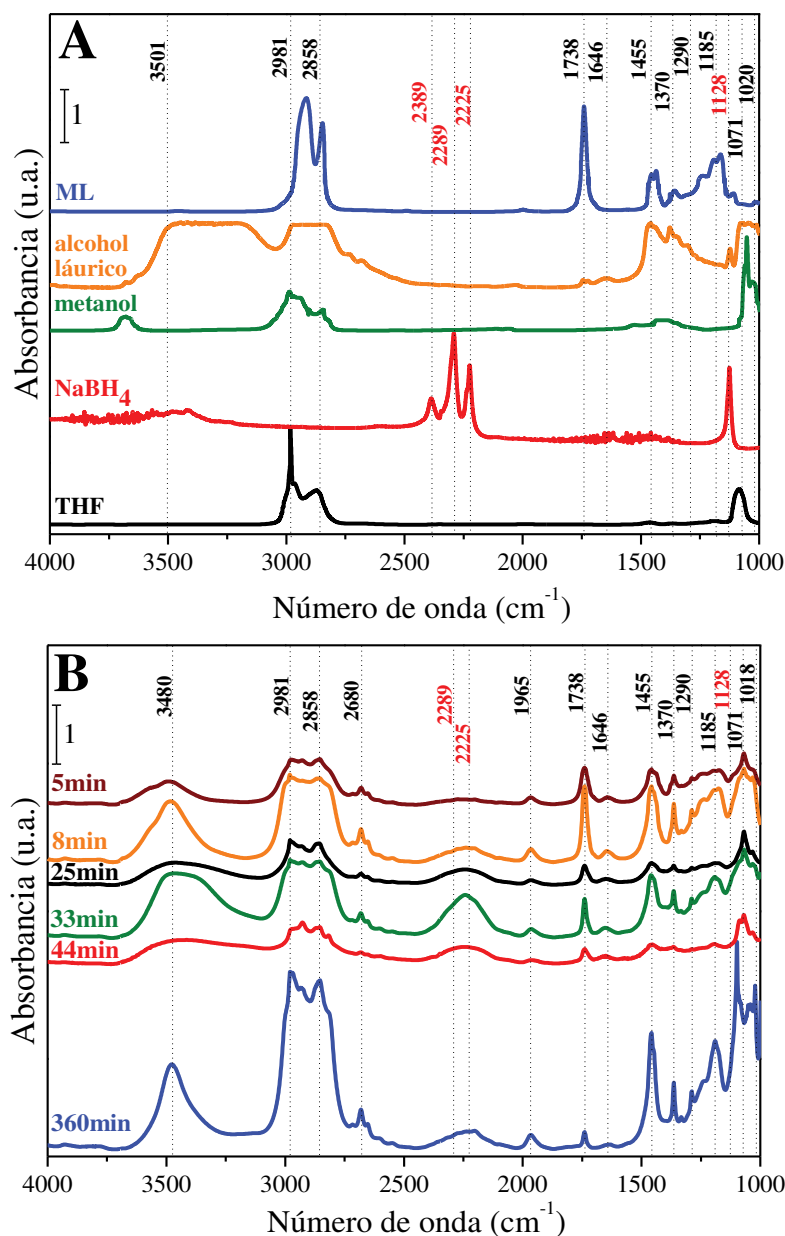


Figura V.7. Espectros de FTIR de muestras líquidas: A) Espectros de reactivos puros; B) Espectros de muestras líquidas a diferentes tiempos de reacción.

carboxilos, carbonilos y alcohol de las especies químicas laurato de metilo y alcohol láurico, que se consumen y se producen durante la reacción.

Los espectros FTIR obtenidos al analizar las fases sólidas de las muestras de reacción se presentan en la Figura V.8. Los espectros FTIR del NaBH₄ puro y luego de ser tratado con metanol también se incluyen a modo de referencia. Las muestras sólidas fueron diluidas con KBr. Para poder realizar un análisis detallado de las especies químicas presentes en las muestras, los espectros fueron ampliados, afectando

las señales por un factor constante según se indica en cada espectro de la Figura V.8.

Además, para realizar un mejor análisis de las especies presentes en las muestras, se ha dividido el espectro en tres regiones de número de onda: 3070-2680 cm⁻¹ (Figura V.8.A), 2500-2000 cm⁻¹ (Figura V.8.B) y 1750-900 cm⁻¹ (Figura V.8.C).

En la región de número de onda entre 3100-2700 cm⁻¹ (Figura V.8.A), se observan bandas a 2960, 2920 y 2852 cm⁻¹ correspondientes a los modos de estiramiento de los enlaces C-H ($\nu_{(C-H)}$), asignado a la presencia del grupo -CH₃, el cual se evidencia a partir de los 16 min de reacción. En la región del espectro comprendida entre 2500-2000 cm⁻¹ (Figura V.8.B) puede apreciarse que para las muestras correspondientes a los 60, 120, 180, 240, 300 y 360 min de reacción, la intensidad de la señal a 2292 cm⁻¹ correspondiente al modo de estiramiento del enlace B-H ($\nu_{(B-H)}$) disminuye a medida que el tiempo de reacción aumenta. Este resultado sugiere que a medida que transcurre la reacción, en el NaBH₄ se sustituyen los hidruros por grupos metóxidos. Además, esta disminución de la intensidad en 2292 cm⁻¹ a partir de los 60 min de reacción, concuerda con los resultados del análisis de los ensayos de metanólisis de NaBH₄ para R ≥ 6 (Figura V.6.B), encontrando que, a este tiempo y R, el metanol ha sido agregado en su totalidad para formar de las especies reductoras.

Tabla V.1. Asignaciones experimentales de los modos vibraciones de los enlaces presentes en las especies reductoras.

Asignación	Posición de banda (cm ⁻¹)
$\nu(C-H)_s$	3007
$\nu(C-H)_s$	2956
$\nu(C-H)$	2906
$\nu(B-H)$	2200
$\delta(C-H)_s$	1476, 1460
$\delta(C-H)_s$	1398, 1384
$\nu(B-O)_n$	1300, 1383
$\rho(C-H)_3$	1156
$\delta(B-H)$	1100
$\nu(C-O)$	1045
$\delta(B-O)$	1000
$\nu(B-O)$	946
$\nu(B-Na)$	400-300

En la región comprendida entre 1750-900 cm⁻¹ (Figura V.8.C), la señal a 1124 cm⁻¹ correspondiente al modo de flexión del enlace B-H ($\delta_{(B-H)}$), comienza a desaparecer después de 120 min de reacción. Esta disminución de la intensidad también fue observada en los ensayos de metanólisis de NaBH₄ (Figura V.6.C), donde para R = 6 la intensidad de dichas bandas es baja y a partir de R = 10 desaparece totalmente. Estos resultados están en acuerdo con la sustitución de los hidruros vista anteriormente.

Entre los 60 y 300 min de reacción se observa una señal en 954 cm⁻¹ correspondiente al modo de estiramiento del enlace B-O ($\nu_{(B-O)}$) (Figura V.8.C). Por otro lado, en esta región del espectro no se visualizan en las muestras las señales a 1746 cm⁻¹ y 1071 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento de los enlaces C=O y C-O-C, confirmando que los sólidos no presentan adsorbidos THF y ML.

En base a los resultados de FTIR analizados, es posible asignar las bandas presentes

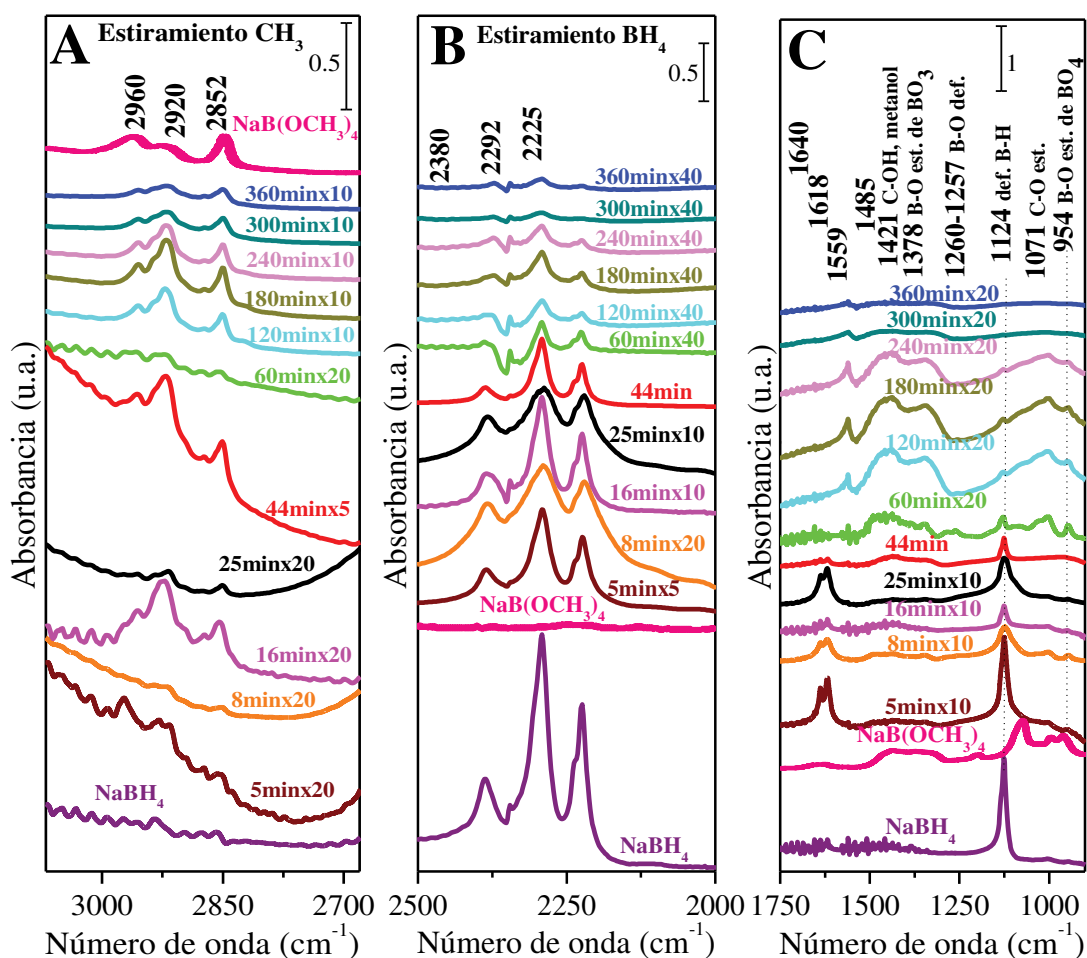


Figura V.8. Espectros de FTIR de muestras sólidas obtenidos a diferentes tiempos de reacción. Muestras secadas a 373 K y diluidas en KBr. Algunos espectros fueron ampliados empleando diferentes múltiplos según se indica.

a 2960, 2920 y 2852 cm⁻¹ al grupo CH₃ presente en las especies reductoras que aparecerían en las muestras sólidas a partir de 16 min de reacción. Estos resultados van acompañados de la reducción de las bandas a 2292 y 1124 cm⁻¹ vistos anteriormente, que van disminuyendo en intensidad con el transcurso de la reacción. Esto confirma que el NaBH₄ al interactuar con metanol va transformándose en las especies alcoxiborohidruro que reducen al laurato de metilo. Además, la presencia de la banda a 954 cm⁻¹ evidencia la formación del tetrametoxiborato de sodio a tiempos en los cuales se ha agregado todo el metanol al medio de reacción, comprobando de esta forma la formación de las especies reductoras.

En conclusión, del análisis de los espectros de FTIR de las muestras sólidas, es posible evidenciar la formación de especies alcoxiborohidruro durante la reacción de reducción de laurato de metilo con NaBH₄ y metanol, sin embargo, no es posible diferenciar las especies alcoxiborohidruro mono, di y tri sustituidas entre sí.

V.2.4.3. Relación entre la conversión de laurato de metilo y los resultados obtenidos en el análisis FTIR

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por la técnica FTIR para las muestras sólidas extraídas del medio de reacción durante la reducción de ML, se realizó un análisis de las muestras *ex situ* que consistió en investigar el cambio de las asignaciones más características en función del tiempo y contrastar estos cambios con la evolución de la conversión de ML en función del tiempo. Para llevar a cabo este análisis, las señales de la Figura V.8 fueron normalizadas a pastillas de 20.0 mg y luego fueron integradas con el fin de obtener las áreas que representa cada señal. Estas áreas fueron comparadas con los resultados de conversión de ML.

Los valores de las áreas obtenidas a partir de la integración de las señales sirvieron para definir el parámetro r , que permite visualizar la relación entre las áreas que representan al NaBH₄ y las áreas que representan al Na[B(OCH₃)₄] (Ecuación V.2).

$$r = \frac{\text{Áreas que representan al NaBH}_4 \text{ (u.a.)}}{\text{Áreas que representan al Na[B(OCH}_3)_4] \text{ (u.a.)}} \quad (\text{Ec. V.2})$$

Las áreas que representan al NaBH₄ corresponden a las asignaciones en 2292 y 1124 cm⁻¹, para el estiramiento y la deformación del enlace B-H, respectivamente. Mientras que las asignaciones en 2960 y 2852 cm⁻¹ pertenecen al estiramiento del enlace C-H de los grupos CH₃ y representan las áreas correspondientes al Na[B(OCH₃)₄].

Los valores de r obtenidos y la conversión de ML fueron graficados en función del tiempo de reacción y el resultado obtenido se presenta en la Figura V.9. Como puede apreciarse, la relación r disminuye a medida que aumenta el tiempo de reacción. Este efecto puede ser atribuible a la sustitución de los H⁻ por (OCH₃)⁻ y se hace más evidente en la primera hora de reacción, tiempo en el que se observa un

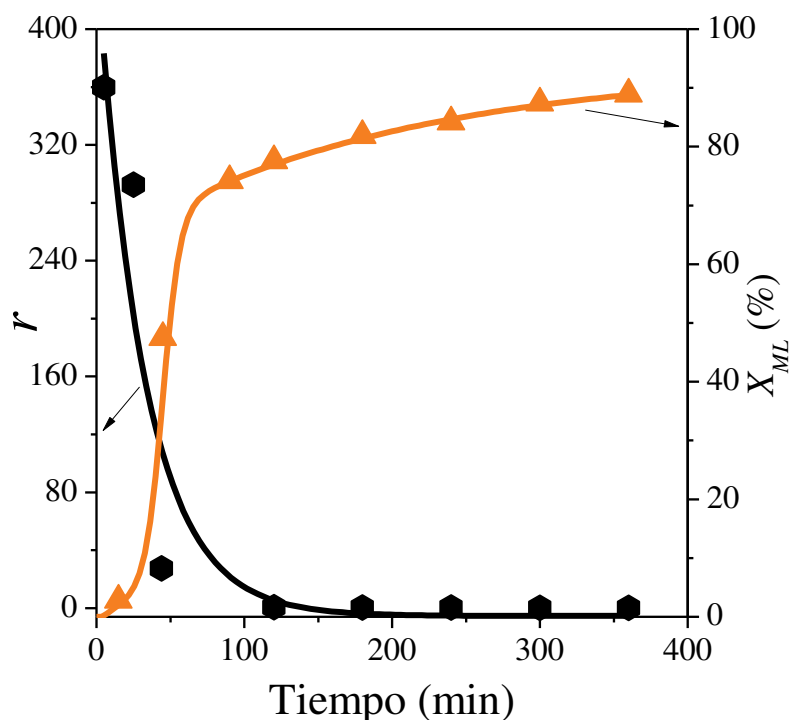


Figura V.9. Relaciones entre las integraciones de los espectros de FTIR y la conversión de ML. Condiciones de reacción: $V_{\text{THF}} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{\text{NaBH}_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$ y relación molar ML/ $\text{NaBH}_4 = 0.4$.

aumento considerable en la conversión de ML y la mayor pendiente al analizar las curvas de conversión de laurato de metilo (X_{ML}) vs. tiempo. Este resultado podría ser explicado porque el NaBH_4 efectivamente se está transformando al interactuar con el metanol en las especies reductoras alcoxiborohidruro y en el tetrametoxiborato, lo que contribuye a una disminución de las áreas de las señales en 2292 y 1124 cm^{-1} a medida que avanza la reacción.

Por otro lado, al analizar la forma de las curvas de r y de X_{ML} vs. tiempo de reacción, se observa un punto de inflexión principalmente entre los 40 y 80 min que corresponde a un cambio en la pendiente de las curvas. Este resultado estaría indicando que, en este intervalo de tiempo, se han formado las especies reductoras, especialmente las di y tri sustituidas, que han reducido en gran parte a ML.

Como conclusión puede decirse que, aunque no se implementaron técnicas de análisis de FTIR en operando o análisis *in situ* para las muestras de reacción, el análisis de las muestras por FTIR *ex situ* permitió evidenciar una correlación entre la relación de las áreas de las especies (r) y la conversión de ML. Esta consiste principalmente en la desaparición del enlace B-H del NaBH_4 y la formación de grupos CH_3 pertenecientes a

especies (OCH_3). Por otro lado, si bien el análisis tampoco permitió diferenciar claramente una especie reductora de la otra, sí favoreció una mejor comprensión e interpretación de lo que ocurriría a nivel microscópico con los cambios evidenciados en los espectros FTIR y analizados en la Figura V.9.

V.2.5. Efecto de la estructura del alcohol de cadena carbonada corta empleado durante la reducción laurato de metilo con $NaBH_4$

Para obtener más información sobre los aspectos mecanísticos de la reacción de reducción de FAME utilizando hidruros metálicos y alcoholes, también se ha investigado el rol que tiene la estructura del alcohol de cadena carbonada corta sobre el rendimiento final al FOL. Estos experimentos se llevaron a cabo a 320 K usando $NaBH_4/Al_2O_3$ -MS como sólido reductor y relaciones molares alcohol/ $NaBH_4$ y ML/ $NaBH_4$ de 6.0 y 0.4, respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en las Figura V.10.A y V.10.B y en la Tabla V.2. Las conversiones de ML a las 6 h de reacción resultan ser similares para la reacción de reducción llevada a cabo con metanol y etanol (Figura V.10.A), alcanzándose valores de X_{ML} entre 90.6 y 92.0 % (Tabla V.2, entradas 1 y 2), respectivamente. Sin embargo, durante la experiencia realizada empleando etanol, la conversión de ML es evidentemente más lenta, como se puede deducir del análisis de las pendientes iniciales de X_{ML} vs. tiempo de reacción en la

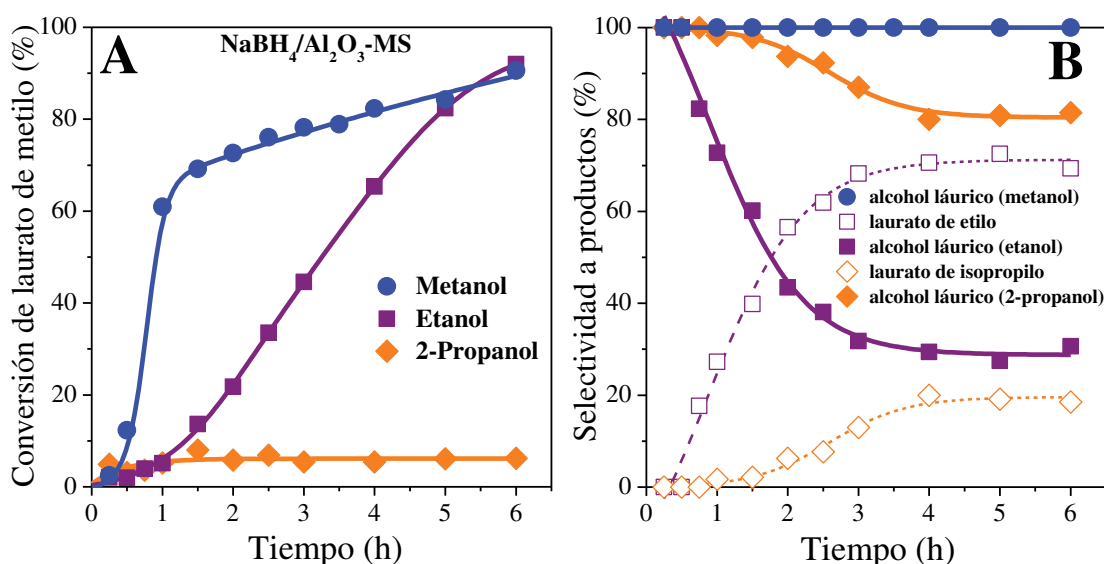


Figura V.10. Efecto del agregado del alcohol de cadena carbonada corta en la reducción de ML. A) Conversión de ML y B) Selectividad a productos. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{Al_2O_3} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar alcohol/ $NaBH_4 = 6.0$ y relación molar ML/ $NaBH_4 = 0.4$.

Tabla V.2. Resultados obtenidos durante la reducción de laurato de metilo con diferentes alcoholes de cadena carbonada corta.

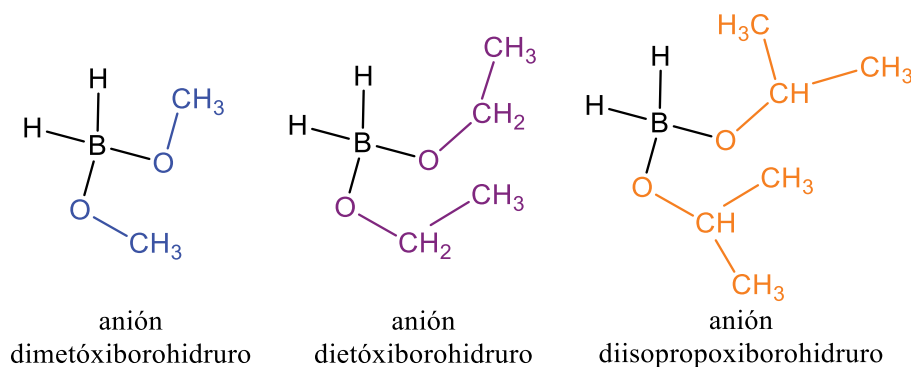
Entrada	FAME	Alcohol de cadena carbonada corta	Resultados en 6 h de reacción			
			X _{FAME} (%)	S _{FOL} (%)	Y _{FOL} (%)	Y _{ÉSTER} (%)
1	ML	Metanol	90.6	100	90.6	0.0
2	ML	Etanol	92.0	30.6	28.2	63.8
3	ML	2-propanol	6.2	81.5	5.1	1.1

Condiciones de reacción: V_{THF} = 25 mL, T = 320 K, W_{Al₂O₃} = 0.7 g, W_{NaBH₄} = 0.7 g, relación molar alcohol/NaBH₄ = 6.0 y relación molar ML/NaBH₄ = 0.4.

Figura V.10.A.

Por otro lado, cuando se utiliza 2-propanol como donante de hidrógeno (H), ML prácticamente no reacciona (X_{ML} = 6.2 %). La explicación de los resultados obtenidos en la Figura V.10.A está relacionada con la estructura del alcohol de cadena carbonada corta utilizado. En efecto, tanto la longitud como la complejidad estructural de la cadena carbonada del alcohol aumentan en el orden metanol < etanol < 2-propanol y eso dificulta la formación de las especies reductoras mencionadas en el mecanismo propuesto en esta Tesis (ítem V.2.3.1), debido al impedimento estérico que introducen. De hecho, los aniones mono, di y tri-sustituídos con grupos etóxido e isopropóxido son más voluminosos que los aniones metóxido correspondientes, como se visualiza en las estructuras disustituídas del Esquema V.2. Esto hace difícil su incorporación a la estructura de especies borohidruro de sodio con la remoción simultánea de H⁻.

El efecto que posee la estructura del alcohol de cadena carbonada corta sobre la selectividad al FOL también fue investigado. Los resultados obtenidos, presentados en



Esquema V.2. Especies reductoras formadas de la interacción del NaBH₄ con diferentes alcoholes con cadena carbonada corta. Se muestran como ejemplo los diferentes aniones dialcoxi borohidruro.

la Figura V.10.B y Tabla V.2, muestran que sólo en el caso de emplear metanol como alcohol de cadena corta, la selectividad a LA es del 100 %. De hecho, cuando se emplea etanol la selectividad hacia el éster laurato de etilo (EL) aumenta considerablemente en detrimento de la selectividad a LA. Este éster se produce mediante una reacción paralela a la reducción de ML que no involucra la especie reductora del Esquema V.2. En efecto, la transesterificación de ML con etanol conduce a la formación de EL y metanol. Similares resultados fueron obtenidos por Sereda y col. [29], quienes estudiaron entre otras reacciones, la transesterificación de benzoato de metilo en presencia de NaBH₄ y etanol. En esta síntesis, se logró un rendimiento final del producto deseado (benzoato de etilo) del 73 %. El alcohol bencílico se obtuvo como subproducto, alcanzando un rendimiento final del 11 % a temperatura ambiente después de 24 h de reacción. En nuestro caso, un posible mecanismo para la reacción de transesterificación de ML implica la formación inicial de un intermediario etóxido, que a su vez ataca el C=O de ML generando un desplazamiento de la carga negativa hacia el átomo de oxígeno y formando un intermediario tetraédrico. En el último paso, el enlace C=O es reconstruido mediante la eliminación de un grupo metóxido con la posterior formación de EL. Debido a esto, el rendimiento final a LA cae significativamente cuando se cambia el metanol ($Y_{LA} = 90.6 \%$) por el etanol ($Y_{LA} = 28.2 \%$).

Por otro lado, cuando se utiliza 2-propanol como alcohol de cadena carbonada corta (Tabla V.2, entrada 3) el rendimiento final es considerablemente menor que el obtenido con los otros alcoholes ($Y_{LA} = 5.1 \%$). Los rendimientos finales a LA obtenidos pueden ser explicados teniendo en cuenta los valores de pK_a de los alcoholes empleados (metanol = 15.3, etanol = 15.9 y 2-propanol = 17.1) [30], los cuales crecen al aumentar la cadena carbonada del alcohol en el orden metanol < etanol < 2-propanol. En efecto, el menor valor de pK_a que exhibe el metanol estaría indicando que éste tiene una mayor capacidad de donar hidrógeno que el etanol y 2-propanol y, por tanto, este resultado influiría en el aumento del rendimiento final a LA.

En conclusión, el ML puede transformarse selectivamente por reacciones de reducción que conducen al FOL deseado, LA, principalmente cuando se usa metanol como alcohol de cadena carbonada corta alcanzando un rendimiento final de 90.6 %. Cuando la longitud y la complejidad de la cadena carbonada del alcohol aumentan, el rendimiento final al FOL es bajo debido a que el impedimento estérico introducido por los alcoholes no promueve la formación de las especies reductoras. De hecho, utilizando

etanol y 2-propanol solo se logran rendimientos finales a LA de hasta 28.2 % (Tabla V.2, entradas 2 y 3).

V.2.6. Efecto de la estructura del FAME empleado durante la reducción con NaBH₄ y metanol

El efecto de la estructura del FAME (largo de la cadena carbonada del éster y las insaturaciones presentes) fue investigado en experiencias llevadas a cabo a 320 K usando NaBH₄/Al₂O₃-MS como sólido reductor y relaciones molares metanol/NaBH₄ y FAME/NaBH₄ de 6.0 y 0.4, respectivamente. Los FAME empleados fueron laurato de metilo (ML), miristato de metilo (MM) y oleato de metilo (MO).

Un análisis preliminar de la estructura de los FAME, permite concluir que tanto ML como MM son FAME saturados con longitud de cadena carbonada C12 y C14, respectivamente. Por otro lado, MO exhibe una longitud de cadena carbonada C18 y presenta una insaturación entre los átomos de carbono 9 y 10. De esta manera, el único FOL que puede obtenerse a partir de ML y MM (FAME saturados) es el FOL saturado. Por el contrario, cuando se utiliza MO como FAME de partida, puede obtenerse tanto el FOL saturado (alcohol estearílico) como el insaturado (alcohol oleico). Además, la reducción selectiva del enlace C=C del MO, preservando la reducción del grupo éster, conduce a la formación del FAME saturado (estearato de metilo). La obtención de alcohol estearílico a partir de MO significa que el método de reducción no es selectivo y el hidruro metálico reduce no solo el enlace C=O del grupo éster sino también el enlace C=C.

Los resultados obtenidos al emplear diferentes FAME se presentan en la Figura V.11, donde se muestra la evolución de la conversión de cada FAME en función del tiempo de reacción y en la Tabla V.3. La Figura V.11 muestra que la conversión de FAME a las 6 h de reacción resulta similar al emplear ML y MM, con 90.6 y 90.8 %, respectivamente. Por otro lado, la conversión final de MO apenas alcanzó un 34.5 %. Además, al analizar las pendientes iniciales de las curvas X_{FAME} vs. tiempo de la Figura V.11, se observa que la reacción de reducción de MO procede de una forma más lenta que para los FAME saturados. Estos resultados sugieren que la reducción de FAME con longitud de cadena carbonada corta y sin insaturaciones es fácilmente promovida empleando NaBH₄/Al₂O₃-MS y metanol como co-reactivos.

Por otra parte, para interpretar los resultados obtenidos con MO, se realizó una reacción empleando MS como FAME de partida y las mismas condiciones experimentales. En las pruebas realizadas, a MS se le asignó un factor de respuesta igual que al MO por similitud estructural. Los resultados obtenidos durante la reducción del MS muestran que la conversión fue del 82.5 %. Estos resultados estarían sugiriendo que la presencia de insaturaciones y el alargamiento de la cadena

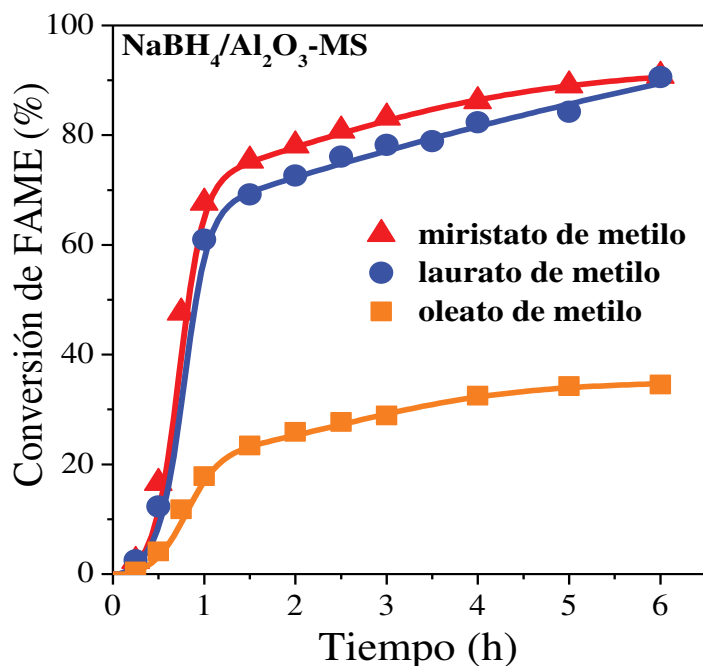


Figura V.11. Conversión de FAME durante la síntesis de diferentes alcoholes grasos. Condiciones de reacción: $V_{\text{THF}} = 25 \text{ mL}$, $T = 320 \text{ K}$, $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.7 \text{ g}$, $W_{\text{NaBH}_4} = 0.7 \text{ g}$, relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$ y relación molar FAME/ $\text{NaBH}_4 = 0.4$.

carbonada del FAME introducen un impedimento estérico que desfavorece la interacción entre el éster y la superficie del sólido reductor.

Como era de esperar, los únicos FOL obtenidos a partir de ML y MM fueron LA y el alcohol mirístico (MA), respectivamente, es decir, los FOL saturados, alcanzándose en ambos casos selectividades al FOL del 100 % (Tabla V.3, entradas 1 y 2). Por otro lado, la selectividad del 100 % al FOL también fue alcanzada cuando se empleó MS como FAME de partida. Además, los resultados obtenidos en la reducción de MS sirvieron

Tabla V.3. Resultados obtenidos durante la reducción de diferentes FAME empleando metanol como alcohol de cadena carbonada corta.

Entrada	FAME	Alcohol de cadena carbonada corta	Resultados en 6 h de reacción		
			X_{FAME} (%)	S_{FOL} (%)	Y_{FOL} (%)
1	ML	Metanol	90.6	100	90.6
2	MM	Metanol	90.8	100	90.8
3	MO	Metanol	34.5	100	34.5

Condiciones de reacción: $V_{\text{THF}} = 25 \text{ mL}$, $T = 320 \text{ K}$, $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.7 \text{ g}$, $W_{\text{NaBH}_4} = 0.7 \text{ g}$, relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$ y relación molar FAME/ $\text{NaBH}_4 = 0.4$.

como herramienta para confirmar que al emplear MO es posible obtener el respectivo FOL insaturado con una selectividad del 100 %, es decir, se obtiene exclusivamente el alcohol oleico. Esto sugiere que el sólido reductor NaBH₄/Al₂O₃-MS contribuye a la reducción selectiva del enlace C=O preservando el enlace C=C del MO.

V.2.7. Optimización de la reducción de oleato de metilo empleando metanol y NaBH₄

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos empleando diferentes FAME que se presentaron en el ítem V.2.6, se investigaron diferentes condiciones de reacción durante la reducción de oleato de metilo (MO) con el fin de incrementar el rendimiento a alcohol oleico (OA).

Inicialmente, se estudió el efecto de la temperatura en la reducción de MO para obtener OA. Para ello, se varió la temperatura entre 308 y 333 K, empleando NaBH₄ sin soportar como agente reductor y relaciones molares MO/NaBH₄ = 0.28 y metanol/NaBH₄ = 6.0. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura V.12. En

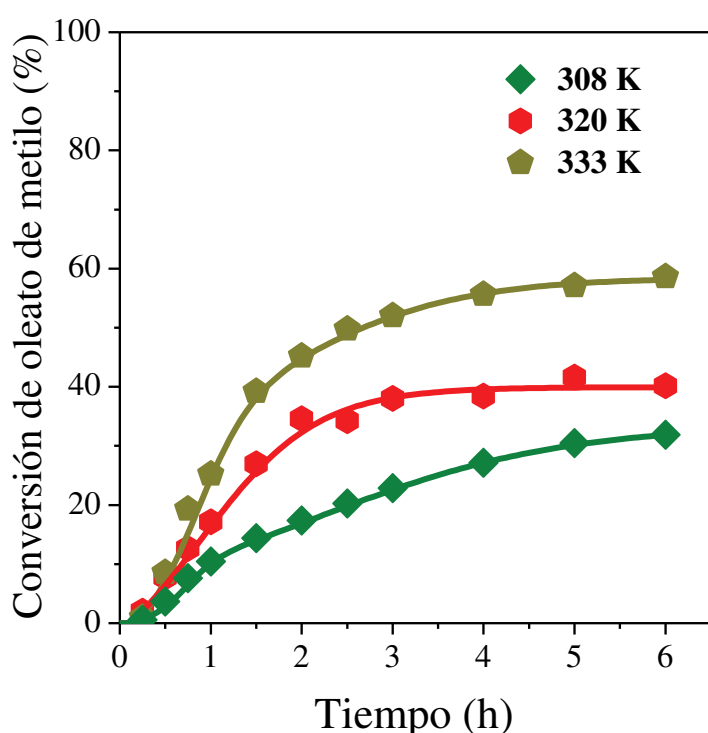


Figura V.12. Efecto de la temperatura en la reducción de oleato de metilo. Condiciones de reacción: V_{THF} = 25 mL, W_{NaBH₄} = 0.7 g, relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0 y relación molar MO/NaBH₄ = 0.28.

todas las reacciones la selectividad a OA fue del 100 %.

Los resultados presentados en la Figura V.12 confirman que la conversión de MO es más rápida cuando se incrementa la temperatura, lo cual se puede concluir a partir del análisis de las pendientes iniciales de las curvas de conversión de ML vs tiempo de reacción. Por consiguiente, la conversión final de MO y el rendimiento final de OA aumentan a medida que se incrementa la temperatura de 308 a 333 K. En efecto, los

rendimientos finales a OA obtenidos a 308, 320 y 333 K son de 31.9, 40.2 y 58.6 %, respectivamente.

Por otra parte, al comparar el rendimiento final a OA de 58.6 % logrado a 333 K con la información disponible en la bibliografía, podría decirse que este resultado es ligeramente inferior al obtenido por Rajeswara y col. [22] en condiciones similares de reacción. Estos autores emplearon una relación molar FAME/NaBH₄ = 0.4, *terc*-butanol como solvente y temperaturas de reflujo cercanas al punto de ebullición del solvente, sin embargo, usaron un exceso molar de metanol del 25 % respecto del empleado en esta Tesis y esto les permitió convertir MO en OA con un rendimiento final de 71.8 %. Este exceso de metanol que favorece la obtención de FOL fue explicado en el ítem V.2.2 del presente capítulo.

Analizando el efecto de la temperatura sobre la conversión de MO y rendimiento a OA, se puede concluir que 333 K es la temperatura óptima de trabajo para llevar a cabo la reducción de MO y será utilizada en otras experiencias de optimización.

De esta manera, se investigó el efecto de variar la relación molar MO/NaBH₄ durante la reducción de MO en reacciones de 6 h a 333 K. Las relaciones MO/NaBH₄ empleadas fueron 0.06, 0.11, 0.28 y 0.72, y los resultados obtenidos se presentan en la Figura V.13. Estas experiencias se llevaron a cabo empleando NaBH₄ sin soportar como agente reductor y una relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0.

Los resultados presentados en la Figura V.13 muestran que empleando un exceso de NaBH₄ respecto a la relación molar MO/NaBH₄

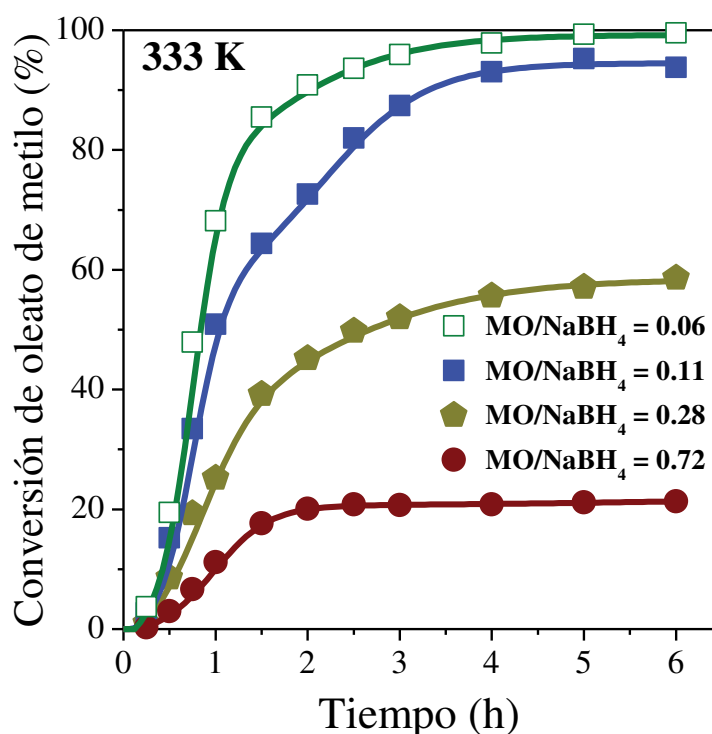


Figura V.13. Efecto de la relación molar oleato de metilo/NaBH₄. Condiciones de reacción: V_{THF} = 25 mL, T = 333 K, W_{NaBH₄} = 0.7 g, relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0.

estequiométrica (1:1, ver Esquema IV.1 para la conversión de ML que también aplica para los otros ésteres empleados en esta Tesis) se logró obtener el mejor rendimiento a OA en reacciones 100 % selectivas.

Durante estas experiencias se confirmó que, al aumentar la cantidad del agente reductor, es decir, al disminuir la relación molar MO/NaBH₄ de 0.72 a 0.06, el rendimiento a OA aumenta desde 21.3 a 99.6 %. Además, se confirmó que es posible obtener rendimientos a OA superiores al 90 % cuando se trabaja con relaciones molares MO/NaBH₄ cercanas a 0.1. Este requerimiento de un exceso de agente reductor puede ser explicado considerando la reacción paralela a la reducción de MO que ocurre en el medio de reacción, la metanólisis (Ecuación V.1), por la que el NaBH₄ es descompuesto por el metanol liberando H₂.

V.3. Reacciones de reducción de laurato de metilo empleando LiAlH₄ como hidruro metálico

De trabajos previos publicados en la literatura se conoce que el LiAlH₄ es muy reactivo en la reducción de diferentes compuestos orgánicos, tales como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, epóxidos, amidas y ésteres [31–33]. Particularmente, exhibe una alta reactividad frente a estos últimos compuestos en comparación con el NaBH₄, el cual, como ya se demostró en el desarrollo del ítem V.2 de esta Tesis, no reduce ésteres por sí solo [23,32].

Teniendo en cuenta estos antecedentes se decidió en esta Tesis estudiar y optimizar su empleo como agente reductor durante la síntesis de FOL. Debido a la alta reactividad del LiAlH₄ no fue posible utilizar la misma relación molar FAME/hidruro metálico que en las experiencias realizadas con NaBH₄ y por tanto se seleccionó como condición de partida una relación molar FAME/LiAlH₄ = 3.5 presentada por Nystrom y col. [31] en la reducción de aldehídos, cetonas y ésteres. Esta relación molar es 8.7 veces superior a la utilizada en las reducciones de ML empleando NaBH₄ (relación molar ML/NaBH₄ = 0.4), es decir, que la cantidad de hidruro metálico (LiAlH₄) empleada es notablemente menor. Además, también se emplearon temperaturas de reacción más bajas.

El objetivo principal de las reducciones de FAME empleando LiAlH₄ fue evaluar el efecto de las diferentes variables de reacción sobre la reducción de ML y analizar su reactividad, comparándola con los resultados obtenidos al emplear NaBH₄. De esta manera, se realizaron experiencias no catalíticas para investigar la reactividad y

selectividad hacia el FOL deseado, durante la reducción de ML empleando $LiAlH_4$. En estas experiencias se analizó comparativamente el efecto de distintas variables tales como, relaciones molares metanol/hidruro metálico y FAME/hidruro, y la temperatura de reacción.

V.3.1. Efecto de la relación metanol/ $LiAlH_4$ en la reducción de laurato de metilo

Se investigó el efecto de la adición de diferentes cantidades de metanol al medio de reacción, variando la relación molar metanol/ $LiAlH_4$ entre 0.0 y 5.8. Estas experiencias se llevaron a cabo a 298 K, usando una solución 2.36 M de $LiAlH_4$ en 2-metil-THF como agente reductor y una relación ML/ $LiAlH_4$ = 3.44. Con 100 % de selectividad a LA, los resultados de la Figura V.14 muestran que la conversión de ML alcanza un valor máximo a los 15 min de iniciada la reacción y permanece constante hasta el final (6 h de reacción).

Los resultados de la Figura V.14 también muestran que en ausencia de metanol (experiencia realizada con una relación molar metanol/ $LiAlH_4$ = 0.0) se obtiene un rendimiento final a LA (Y_{LA} = 45.3 %) superior al obtenido cuando hay un alcohol de cadena carbonada corta presente en el medio de reacción (Y_{LA} = 37.7 %). Este resultado en primer lugar confirma que efectivamente el $LiAlH_4$ es más reactivo que el $NaBH_4$, ya que el rendimiento obtenido en ausencia de metanol y empleando una cantidad molar de hidruro metálico 8.6 veces menor que en las experiencias donde se utilizaba $NaBH_4$, resultó 13.7 veces mayor. En efecto, el rendimiento final obtenido para la experiencia empleando $NaBH_4$ en ausencia de metanol fue sólo

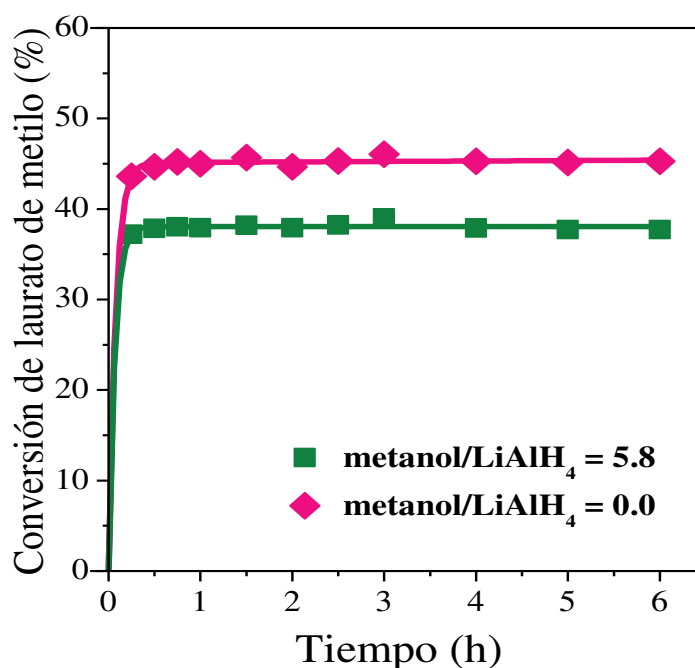


Figura V.14. Efecto de la relación molar metanol/ $LiAlH_4$. Condiciones de reacción: V_{THF} = 25 mL, T = 298 K y relación molar ML/ $LiAlH_4$ = 3.44.

de 3.3 % (Figura V.4.B). En aquellas experiencias se emplearon relaciones molares ML/hidruro más favorables, con exceso de hidruro metálico y se utilizó una temperatura más alta (320 K) que durante las experiencias con LiAlH₄.

En segundo lugar, el hecho de que el rendimiento a La obtenido empleando LiAlH₄ en ausencia de metanol sea mayor que el obtenido cuando el alcohol de cadena carbonada corta está presente en el medio de reacción, puede ser explicado considerando que en realidad las especies que se formarían por interacción entre el hidruro metálico y el metanol, no tendrían un rol preponderante como especies reductoras, como sí ocurre al emplear NaBH₄.

En efecto, como se mencionó anteriormente y teniendo en cuenta el mecanismo propuesto en el ítem V.2.3.1 para la reducción de ML vía transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida con metanol y NaBH₄, los resultados obtenidos con LiAlH₄ sugieren que el mecanismo por el cual el LiAlH₄ reduce el FAME a FOL es diferente al previamente postulado, y que debido al gran poder reductor que posee este hidruro, a diferencia del NaBH₄, es capaz de reducir ésteres por sí solo [32,33].

Concluyendo, los resultados obtenidos a partir de la reducción de ML, empleando LiAlH₄ con o sin metanol, permiten inferir que los aspectos mecanísticos involucrados en esta reacción son diferentes al mecanismo postulado en el ítem V.2.3.1 de este capítulo para el NaBH₄, por tanto, la reducción de ML no depende de la formación de especies reductoras [AlH_{4-n}(OCH₃)_n]⁻ (n = 1, 2 y 3). Además, es factible obtener una conversión de ML 13.7 veces superior a la obtenida con NaBH₄ sin emplear metanol.

V.3.2. Efecto de la temperatura de reacción y de la relación molar FAME/hidruro metálico durante la reducción de laurato de metilo empleando LiAlH₄

Debido a la alta reactividad del LiAlH₄ mencionada anteriormente, en primera instancia se investigó el efecto de la temperatura de la reacción entre 274 y 298 K. El motivo de emplear bajas temperaturas de reacción y no usar temperaturas similares a las reacciones con NaBH₄ (320 K), se debe principalmente a que en los ensayos realizados a 298 K se observa una exotermia que provoca un aumento de la temperatura hasta llegar a 308 K. Para resolver estos problemas de exotermia, la temperatura es constantemente monitoreada y controlada cambiando el agua del baño de agua en el que se encuentra inmerso el reactor.

Las experiencias, que permitieron obtener selectividades a LA del 100 %, se llevaron a cabo usando la solución de LiAlH₄ (2.36 M) como agente reductor, relación ML/LiAlH₄ = 3.44 y relación molar metanol/LiAlH₄ = 5.8. En los resultados presentados en la Figura V.15 se observa que al cambiar la temperatura de reacción la conversión de ML no varía significativamente.

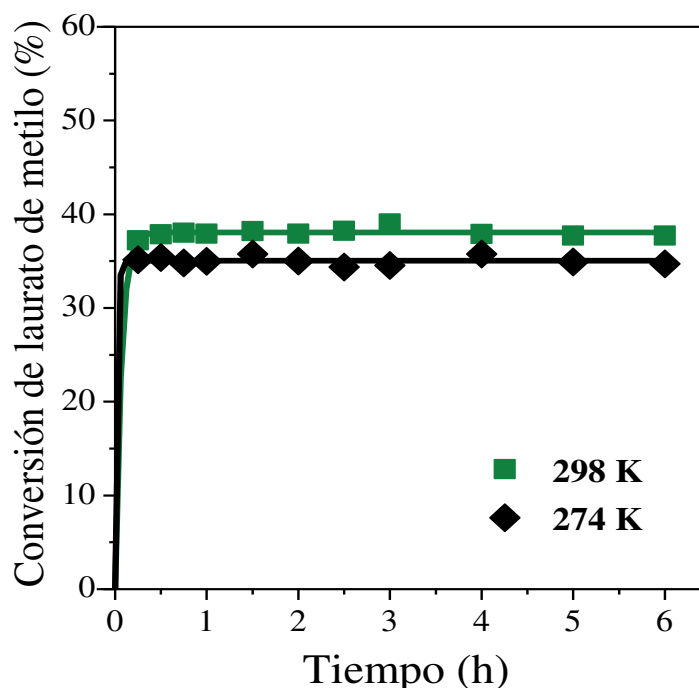


Figura V.15. Efecto de la temperatura en la reducción de ML, empleando LiAlH₄ como agente reductor. Condiciones de reacción: V_{THF} = 25 mL, relación molar ML/LiAlH₄ = 3.44 y relación molar metanol/LiAlH₄ = 5.8.

De hecho, en la reacción a 274 K se obtiene un rendimiento final a LA del 34.7 %, mientras que en la reacción a temperatura ambiente (298 K) se logra un rendimiento a LA ligeramente superior ($Y_{LA} = 37.7 \%$). De acuerdo a los resultados obtenidos, es contundente que un cambio en la temperatura de reacción no afecta el rendimiento final a LA.

Por otro lado, al analizar la forma de las curvas X_{ML} vs. tiempo en la Figura V.15, la conversión de ML alcanza un valor máximo a los 15 min de reacción, permaneciendo constante hasta el final de ambas experiencias (6 h).

De igual forma a lo analizado en el ítem V.3.1, estos resultados sugieren que estas reacciones no dependen de las especies reductoras y, por lo tanto, en iguales condiciones de reacción (relaciones molares), la temperatura de reacción no influye en la formación de estas especies para mejorar el rendimiento final a LA.

Finalmente, se estudió el efecto de variar la relación molar ML/LiAlH₄ entre 3.44 y 7.74, modificando la cantidad de hidruro adicionado. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura V.16, donde se muestra la evolución de la conversión de ML en función del tiempo de reacción para dos relaciones molares ML/LiAlH₄. Estas

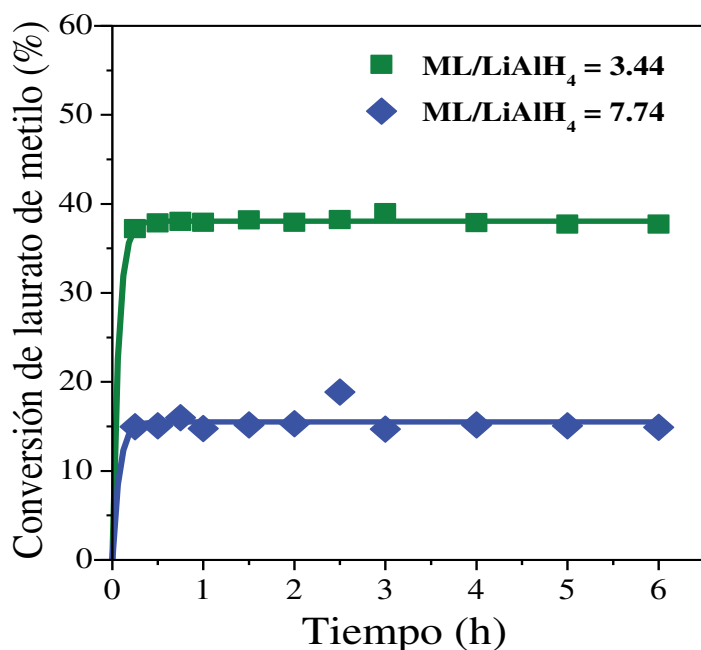
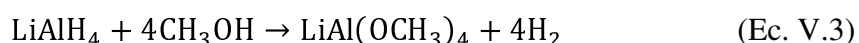


Figura V.16. Efecto de la relación molar laurato de metilo/LiAlH₄. Condiciones de reacción: V_{THF} = 25 mL, T = 298 K y relación molar ML/metanol = 0.6.

reacciones se realizaron a 298 K, usando una solución molar de LiAlH₄ como agente reductor y relaciones molares ML/metanol = 0.6. En ambas reacciones la selectividad a LA fue del 100 %.

Los resultados de la Figura V.16 muestran que al trabajar con un exceso de LiAlH₄, se logra obtener un rendimiento a LA de 37.7 % cuando se emplea una relación molar = 3.44,

mientras que en la reacción con relación molar = 7.74 se obtuvo un 14.9 % de rendimiento final de LA. De forma similar a los resultados obtenidos al emplear NaBH₄, el mejor rendimiento final a LA ($Y_{LA} = 37.7\%$) se obtuvo empleando un exceso de hidruro metálico y esta necesidad de un exceso de LiAlH₄ puede explicarse considerando que además de reducir el FAME, el LiAlH₄ es descompuesto por el metanol, en la reacción de metanólisis, produciendo H₂ gaseoso (Ecuación V.3).



Al igual que la reacción de la Ecuación V.1, la reacción de la Ecuación V.3 ocurre con alta velocidad y está muy favorecida debido a la reactividad de este hidruro.

Por otro lado, los resultados de la Figura V.16 también muestran una conversión máxima alcanzada en 15 min de reacción de la misma forma que en las Figuras V.14 y V.15. De igual manera que durante la reducción de ML con NaBH₄ (ítem IV.5.1), emplear una mayor cantidad de agente reductor produce un incremento del rendimiento final a LA.

V.4. Conclusiones

En experiencias no catalíticas se logró sintetizar alcohol láurico con selectividades de 100 % y rendimientos de 90.6 % a partir de laurato de metilo, metanol y borohidruro de

sodio soportado sobre Al₂O₃. Se emplearon condiciones suaves de reacción sin el suministro de H₂ gaseoso.

Se logró dilucidar el rol del NaBH₄ y el metanol en la reducción del éster metílico de ácido graso. La combinación de ambos en presencia de un exceso de metanol permite formar aniones alcoxiborohidruro, que resultaron ser mejores agentes reductores que el NaBH₄. Además, estos resultados permitieron postular un mecanismo completo para la reducción de ésteres metílicos de ácidos grasos a alcoholes grasos en presencia de NaBH₄ y metanol.

Utilizando NaBH₄ como agente reductor, un incremento en la longitud y complejidad de la cadena carbonada del alcohol dificulta la formación de las especies reductoras debido al impedimento estérico que ellas introducen. De esta forma, ML puede ser transformado en LA principalmente cuando se emplea metanol como alcohol de cadena carbonada corta, con rendimientos finales del 90.6 %. Cuando se utilizan etanol y 2-propanol, el rendimiento final a LA desciende.

La reducción de FAME sin insaturaciones, tales como laurato de metilo y miristato de metilo, es promovida usando NaBH₄/Al₂O₃ y metanol como co-reactivos. El FAME insaturado con cadena carbonada larga y con insaturaciones como el oleato de metilo (MO) introduce un impedimento estérico en la reacción, lo cual, desfavorece la interacción entre el éster y la superficie del sólido reductor. El uso de MO como FAME de partida lleva a obtener alcohol oleico exclusivamente, es decir, el alcohol insaturado. Ese resultado sugiere que el sólido reductor NaBH₄/Al₂O₃ contribuye a la reducción selectiva del enlace C=O, preservando el enlace C=C de MO.

Se logró optimizar la reacción de reducción de MO empleando una temperatura de 333 K y una relación molar MO/NaBH₄ cercana a 0.1. Bajo estas condiciones se obtuvieron rendimientos finales de OA superiores al 90 %.

Por otro lado, cuando se utiliza LiAlH₄ como agente reductor, con relaciones molares ML/LiAlH₄ = 3.44, 8.6 veces superiores a las empleadas con NaBH₄ (0.4), se obtienen rendimientos finales a LA superiores al 30 %. Si bien los resultados mostraron ser prometedores, la rápida estabilización de la conversión de ML en todas las reacciones no permite realizar un estudio más completo de este hidruro. Además, en base a los resultados obtenidos en la reducción de ML empleando LiAlH₄, se evidenció que el mecanismo involucrado en esta reacción es diferente al mecanismo postulado en el ítem

V.2.3.1 de este capítulo empleando NaBH₄ como co-reactivo, por tanto, la reducción de ML no depende de la formación de especies reductoras [AlH_{4-n}(OCH₃)_n]⁻ (n = 1, 2 y 3).

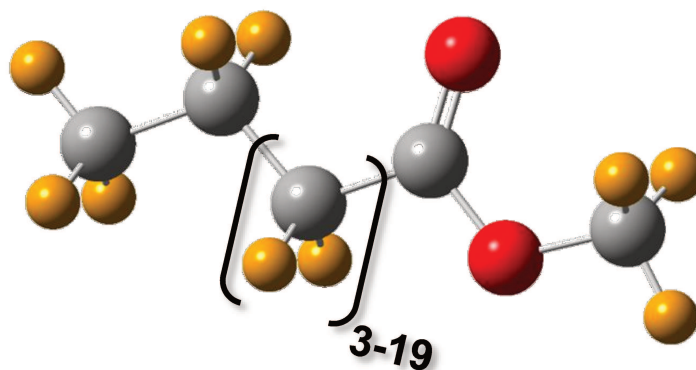
Finalmente, frente a la excesivamente alta reactividad de LiAlH₄ que además dificulta su manipulación en el laboratorio, el empleo de NaBH₄ se presenta como una alternativa interesante para estudiar la reducción de FAME en principio a escala laboratorio, pudiendo ser escalable a procesos industriales.

V.5. Referencias

- [1] R.A. Sheldon, *Green Chem.* 9 (2007) 1261–1384.
- [2] P. Laszlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, ACADEMIC PRESS, INC., (1987).
- [3] P. Ngene, R. van den Berg, M.H.W. Verkuijlen, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4108.
- [4] V.R. Fernandes, A.M.F.R. Pinto, C.M. Rangel, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2009) 9862–9868.
- [5] Y. Kojima, T. Haga, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 989–993.
- [6] D. Rohendi, N. Syarif, E.K. Wati, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 248 (2019) 012008.
- [7] Y. Wu, M.T. Kelly, J. V. Ortega, *Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride*, (2004).
- [8] E. Pighin, V.K. Díez, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A Gen.* 517 (2016) 151–160.
- [9] Y. Kojima, Y. Kawai, M. Matsumoto, T. Haga, *J. Alloys Compd.* 462 (2008) 275–278.
- [10] J. Mao, D.H. Gregory, *Energies* 8 (2015) 430–453.
- [11] M. Resan, M.D. Hampton, J.K. Lomness, D.K. Slattery, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1417–1421.
- [12] G. Bram, E. D'Incan, A. Loupv, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 1066–1067.
- [13] E. Santaniello, F. Ponti, A. Manzocchi, *Synthesis (Stuttg.)* 12 (1978) 891–892.
- [14] S. Botasini, E. Méndez, *J. Power Sources* 197 (2012) 218–223.
- [15] J.-C. Buhl, C.H. Rüschler, L. Schomborg, F. Stemme, *Clean Technol.* 2010 (2010) 236–239.
- [16] D. Xu, L. Zhao, P. Dai, S. Ji, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 488–494.

-
- [17] T.K. Nielsen, U. Bösenberg, R. Gosalawit, M. Dornheim, Y. Cerenius, F. Besenbacher, T.R. Jensen, *ACS Nano* 4 (2010) 3903–3908.
- [18] S. Kumar, A. Jain, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 22432–22437.
- [19] U.B. Demirci, O. Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun, P. Miele, *Fuel Cells* 10 (2010) 335–350.
- [20] C.F. Lo, K. Karan, B.R. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5478–5484.
- [21] H.C. Brown, S. Narasimhan, Y.M. Choi, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4702–4708.
- [22] Y. Rajeswara Rao, A.J. Pantulu, G. Lakshminarayana, *Fat Sci. Technol* 10 (1987) 398–400.
- [23] K. Soai, H. Oyamada, M. Takase, A. Ookawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1948–1953.
- [24] Y. Xu, Y. Wei, *Synth. Commun.* 40 (2010) 3423–3429.
- [25] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9851–9861.
- [26] P. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, Waltham, (2011).
- [27] A. Dwivedi, V. Baboo, A. Bajpai, *J. Theor. Chem.* (2015) 1–11.
- [28] J. Romanos, M. Beckner, D. Stalla, A. Tekeei, G. Suppes, S. Jalisatgi, M. Lee, F. Hawthorne, J.D. Robertson, L. Firlej, B. Kuchta, C. Wexler, P. Yu, P. Pfeifer, *Carbon N. Y.* 54 (2013) 208–214.
- [29] G. Sereda, S. Pothula, J. Dreessen, *Synth. Commun.* 40 (2010) 1312–1321.
- [30] pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, (2021).
- [31] R.F. Nystrom, W.G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1197–1199.
- [32] W.G. Brown, in: *Org. React.*, John Wiley and Sons, Inc., (2011), pp. 469–510.
- [33] N.G. Gaylord, *J. Chem. Educ.* 34 (1957) 367–374.

**CAPÍTULO VI:
SÍNTESIS DE ALCOHOLES GRASOS VÍA
REDUCCIONES CATALÍTICAS SIN EL
SUMINISTRO DE H₂ EMPLEANDO
HIDRUROS METÁLICOS Y ALCOHOLES A
PRESIÓN ATMOSFÉRICA**



Capítulo VI: Síntesis de alcoholes grasos vía reducciones catalíticas sin el suministro de H₂ empleando hidruros metálicos y alcoholes a presión atmosférica

VI.1. Introducción	VI-3
VI.2. Selección de los cationes metálicos a emplear en catálisis heterogénea.....	VI-3
VI.3. Preparación de catalizadores sólidos xMAI (M=cación metálico).....	VI-4
VI.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sólidos bifuncionales xMAI.....	VI-5
.....	VI-5
VI.4.1. Caracterización textural y estructural de los catalizadores	VI-5
VI.4.2. Propiedades ácido-básicas de los catalizadores xMAI	VI-7
VI.4.2.1. Determinación de propiedades básicas superficiales por TPD de CO ₂ ..	VI-8
.....	VI-8
VI.4.2.2. Determinación de las propiedades ácidas superficiales por TPD de NH ₃	VI-9
VI.5. Resultados obtenidos durante la conversión de FAME a FOL en experiencias de reducción catalíticas	VI-11
VI.5.1. Efecto del catión metálico empleado sobre la reducción de distintos FAME..	VI-13
.....	VI-13
VI.5.2. Efecto de otras variables experimentales sobre el rendimiento a FOL y la actividad catalítica	VI-21
VI.6. Conclusiones	VI-26
VI.7. Referencias	VI-27

Índice de Tablas

Tabla VI.1. Propiedades texturales y estructurales de los catalizadores xMAI.....	VI-5
Tabla VI.2. Propiedades ácido-básicas superficiales de los catalizadores xMAI.....	VI-9
Tabla VI.3. Resultados obtenidos en la reducción de laurato de metilo empleando catálisis heterogénea.	VI-15
Tabla VI.4. Resultados obtenidos durante la reducción catalítica de oleato de metilo.	VI-19
.....	VI-19
Tabla VI.5. Efecto de las variables experimentales en la reducción catalítica de ML y MO.....	VI-23

Índice de Figuras

Figura VI.1. Difractogramas obtenidos para los catalizadores $xMAI$	VI-6
Figura VI.2. Perfiles de TPD de CO_2 de los catalizadores $xMAI$	VI-8
Figura VI.3. Perfiles de TPD de NH_3 de los catalizadores $xMAI$	VI-10
Figura VI.4. Relación entre n_a y q/r para los catalizadores $xMAI$	VI-10
Figura VI.5. Conversión de laurato de metilo en función del tiempo..	VI-14
Figura VI.6. Relación entre las r_{ML}^0 y los valores de n_b , n_a y q/r	VI-16
Figura VI.7. Rendimiento a alcohol láurico en función del parámetro q/r para distintos tiempos de reacción	VI-17
Figura VI.8. Conversión de oleato de metilo empleando catalizadores $xMAI$	VI-19
Figura VI.9. Efecto de la carga de catalizador en la reducción de laurato de metilo. A) 7.0CeAl y B) 6.9SnAl con diferentes velocidades de inyección de metanol	VI-21
Figura VI.10. Efecto de la relación molar $ML/NaBH_4$ en la reducción catalítica de laurato de metilo	VI-24
Figura VI.11. Efecto de la relación molar $MO/NaBH_4$	VI-26

Índice de Esquemas

Esquema VI.1. Etapas del mecanismo de reducción de laurato de metilo donde debería producirse la interacción entre los cationes metálicos, el FAME y las especies alcoxiborohidruro.	VI-12
---	-------

VI.1. Introducción

En el Capítulo V se investigó el papel y la influencia de diferentes variables operacionales en las reacciones de reducción no catalíticas de laurato de metilo (ML) y oleato de metilo (MO). En especial se estudió el efecto de: a) la relación molar de reactivos (sustrato, hidruro metálico y alcohol de cadena carbonada corta); b) la velocidad de agregado de alcohol de cadena carbonada corta; y c) la estructura del alcohol y del FAME empleado. En todas las experiencias se empleó borohidruro de sodio (NaBH₄) como hidruro metálico y metanol como donante de hidrógeno. Además, se estudió el efecto del método de incorporación de NaBH₄ sobre la alúmina. Los resultados obtenidos permitieron además postular un mecanismo completo para la reducción de ésteres metílicos a alcoholes grasos en presencia de NaBH₄ y metanol.

En base a los resultados obtenidos en el Capítulo V, en el presente capítulo se investigó, empleando catálisis heterogénea, el efecto de la presencia en el medio reaccionante de diferentes cationes metálicos durante la reducción de laurato de metilo y oleato de metilo. De esta manera, se emplearon catalizadores sólidos (catálisis heterogénea) en la síntesis de alcohol láurico (LA) y alcohol oleico (OA). Al realizar la selección y diseñar la preparación de las distintas formulaciones catalíticas, se buscó incorporar un catión metálico con el objeto de favorecer la polarización del grupo C=O del éster y de los enlaces del anión [BH₄]⁻ y facilitar así, la formación de las especies reductoras y el ataque de éstas al C=O del FAME (ver discusión del mecanismo de reacción en el ítem V.2.3.1 del Capítulo V). A través de las experiencias catalíticas se buscó determinar el efecto de los diferentes cationes metálicos sobre la velocidad inicial de reacción de FAME y la evolución del rendimiento a alcoholes grasos con el tiempo de reacción.

VI.2. Selección de los cationes metálicos a emplear en catálisis heterogénea

En el Capítulo II (ítem II.4) se presentó la información disponible en la literatura respecto al empleo de diferentes cationes en la reducción de ésteres metílicos y etílicos.

Al emplear el anión borohidruro [BH₄]⁻ como agente reductor y diferentes sales metálicas, tales como LiCl, CaCl₂, ZnCl₂, AlCl₃, BiCl₂, NiCl₂.6H₂O, CoCl₂.6H₂O, CuSO₄.5H₂O y CeCl₃.7H₂O, Xu y col. [1] encontraron que principalmente Ce³⁺ (CeCl₃.7H₂O) favorecía la conversión de 4-nitrobenzoato de metilo al alcohol 4-nitrobencílico permitiendo alcanzar un rendimiento final del 90 %. Los autores señalan

que esto se debe a que el catión Ce³⁺ favorece la formación de las especies reductoras que tienen mayor poder reductor que el NaBH₄ y que la naturaleza de éste juega un papel clave en la quimioselectividad cuando compiten la reducción del grupo éster y nitro, en comparación a los cationes Cu²⁺, Bi³⁺ y Ni²⁺.

Estudiando más a fondo la naturaleza de los cationes empleados en la literatura mencionados anteriormente, se encontró que, si bien estos poseen estados de oxidación similares, sus tamaños son totalmente diferentes. Estas diferencias entre los cationes fueron tenidas en cuenta y esto permitió definir el parámetro q/r que relaciona el estado de oxidación del catión con su radio iónico. El parámetro q/r en la literatura [2] también se conoce como potencial iónico ϕ , el cual permite clasificar los cationes según el estado de oxidación y el radio iónico que poseen. Además, cabe aclarar que un catión puede presentar varios potenciales iónicos si posee varios estados de oxidación. Este parámetro también permite establecer patrones y comportamientos de reactividad de diferentes iones y ha sido utilizado ampliamente en estudios de ciencias de la tierra. De aquí en adelante este parámetro se denominará q/r .

De esta forma, para reducir al laurato de metilo (ML) vía transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida por catálisis heterogénea, durante esta Tesis se emplearon cationes metálicos alcalinos, metales de transición y lantánidos soportados sobre alúmina. Primero, se eligió el cerio por ser el que mejor resultado presentó en la literatura, para lo cual se usó el Ce⁴⁺. Luego, se emplearon otros cationes tales como Na⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ y Sn⁴⁺ para trabajar en un espectro más amplio del q/r . De hecho, el Na⁺ es un catión con bajo estado de oxidación y un radio iónico relativamente alto (0.98 Å), por lo que su q/r es de 1.02, mientras que el Sn⁴⁺ posee un estado de oxidación alto y un radio iónico intermedio (0.71 Å), lo que permite que su q/r sea el mayor de los cationes empleados (5.63).

Los detalles relacionados con la preparación y caracterización de los catalizadores se presentan a continuación.

VI.3. Preparación de catalizadores sólidos $x\text{MAI}$ (M=catión metálico)

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente de Al₂O₃ comercial, según se describió previamente en el Capítulo III (ítem III.3.1) y posteriormente fueron tratados térmicamente empleando los métodos descritos en el ítem III.3.2, cuyas condiciones están detalladas en la Tabla III.2. Los

mismos fueron denominados $x\text{MAl}$, siendo x el contenido del metal M determinado experimentalmente. Se emplearon diferentes precursores metálicos (ítem III.1.4) con el fin de obtener los siguientes cationes metálicos incorporados sobre la alúmina: Ce^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} , Na^+ y Fe^{3+} . Los sólidos catalíticos finales se llamaron CeAl, CoAl, NiAl, CuAl, SnAl, NaAl y FeAl.

VI.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sólidos bifuncionales $x\text{MAl}$

Los catalizadores sólidos $x\text{MAl}$ empleados en esta Tesis fueron caracterizados en sus propiedades químicas, texturales, estructurales y ácido-básicas. Las superficies específicas BET (S_g) fueron medidas por fisisorción de N₂ a 77 K. El contenido metálico fue analizado por espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Las propiedades estructurales se determinaron por difracción de rayos X (XRD). La cuantificación de las propiedades básicas y ácidas se realizó por desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ y NH₃, respectivamente.

VI.4.1. Caracterización textural y estructural de los catalizadores

La caracterización textural de los catalizadores se realizó utilizando el método BET.

Tabla VI.1. Propiedades texturales y estructurales de los catalizadores $x\text{MAl}$.

Catalizador	Contenido de M, x^a (% en peso)	Superficie específica, S_g^b (m ² /g)	Volumen de poro, V_g [cm ³ /g]	Tamaño poro, d_p [Å]	Fases cristalinas detectadas por XRD
CeAl	7.0	173	0.41	95.2	CeO ₂ cerianita, γ -Al ₂ O ₃
CoAl	6.5	171	0.42	97.8	CoAl ₂ O ₄ , Co ₃ O ₄ , γ -Al ₂ O ₃
NiAl	5.4	163	0.41	99.9	NiO bunsenita, NiAl ₂ O ₄ , γ -Al ₂ O ₃
CuAl	6.0	167	0.44	104.2	γ -Al ₂ O ₃
SnAl	6.9	186	0.34	73.1	γ -Al ₂ O ₃
NaAl	6.4	115	0.31	109.0	Na ₂ O, γ -Al ₂ O ₃
FeAl	7.7	53	0.10	76.7	Fe ₂ O ₃ , AlFeO ₃ , γ -Al ₂ O ₃
Al	-	230	-	-	γ -Al ₂ O ₃

^apor ICP-AES, ^bárea BET

Los valores de superficie específica (S_g), volumen de poro (V_g) y tamaño medio de poro (dp) obtenidos se muestran en la Tabla VI.1. Como puede observarse, las superficies específicas de los catalizadores resultaron ser menores al área de la alúmina ($230 \text{ m}^2/\text{g}$) y en promedio presentan un valor de $147 \text{ m}^2/\text{g}$. La disminución del área superficial puede deberse al bloqueo de poros producido por las especies metálicas agregadas durante la preparación de los sólidos catalíticos por impregnación.

La caracterización e identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se realizó por medio de la técnica de difracción de rayos X (XRD)

empleando las condiciones previamente descritas en el Capítulo III (ítem III.4.3) y las fichas JCPDS-ICDD para polvos. Los resultados obtenidos en la caracterización estructural se resumen en la Tabla VI.1 mientras que los difractogramas de todos los catalizadores se presentan en la Figura VI.1.

Como puede observarse, los difractogramas de los catalizadores 6.0CuAl y 6.9SnAl (Figura VI.1), no exhiben ninguna fase cristalina vinculada a los metales incorporados sobre la Al_2O_3 durante la impregnación, sugiriendo que las especies metálicas estarían altamente dispersas sobre la superficie del soporte incluso a cargas cercanas al 7.0 % en peso. Mientras que los otros catalizadores exhibieron fases cristalinas incipientes correspondientes a óxidos, estructuras tipo espinela de los metales y también exhiben las fases cristalinas del soporte ($\gamma\text{-}Al_2O_3$). El catalizador 5.4NiAl presenta fases cristalinas incipientes correspondientes a la espinela $NiAl_2O_4$ (JCPDS-ICDD 78-1601) y al NiO (bunsenita, JCPDS-ICDD 78-643). El difractograma del catalizador de 6.5CoAl

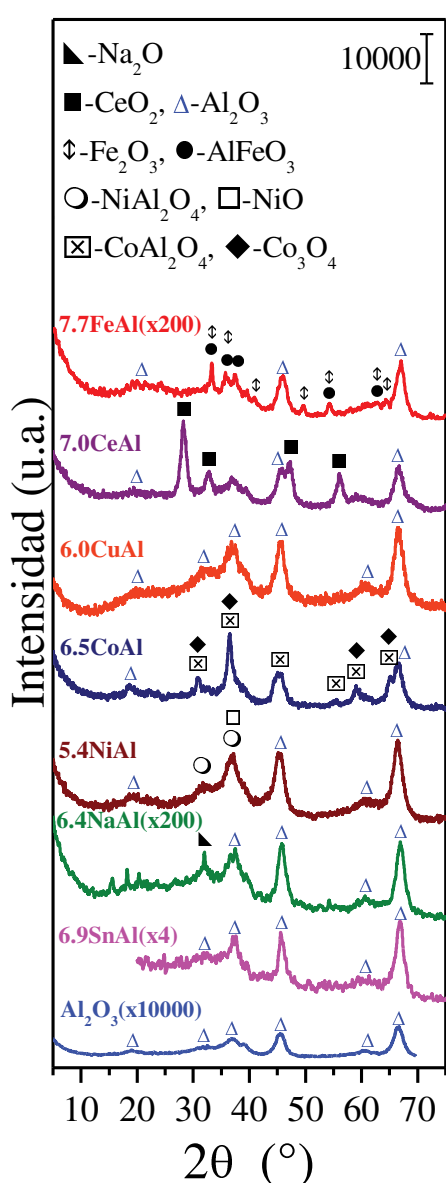


Figura VI.1. Difractogramas obtenidos para los catalizadores $xMAl$.

presenta el óxido Co₃O₄ con iones Co²⁺ y Co³⁺ (JCPDS-ICDD 78-1970), y estructuras tipo espinela correspondientes a CoAl₂O₄ (JCPDS-ICDD 82-2252). Por otro lado, el catalizador de 7.0CeAl exhibe una fase cristalina incipiente de CeO₂ (cerianita, JCPDS-ICDD 81-792). El catalizador 7.7FeAl exhibe la estructura cristalina del óxido férrico (JCPDS-ICDD 34-192) y a la estructura tipo perovskita AlFeO₃ (JCPDS-ICDD 84-2153). Finalmente, el catalizador 6.4NaAl presenta principalmente la fase cristalina de la alúmina y del óxido de sodio (JCPDS-ICDD 77-210).

VI.4.2. Propiedades ácido-básicas de los catalizadores xMAI

En las reacciones catalizadas por sólidos ácido-básicos, estas propiedades son de gran importancia ya que al conocerlas, es posible predecir la actividad catalítica y direccionar la selectividad hacia los productos deseados [3–5].

Los conceptos sobre acidez y basicidad desarrollados por J. Brønsted, T. Lowry y G. Lewis, son los más aplicados para definir propiedades ácido-básicas de diferentes sólidos [6]. El concepto desarrollado por J. Brønsted y T. Lowry conocido en catálisis como acidez Brønsted, se refiere a que cualquier especie de carácter ácido es capaz de ceder un protón y que una especie básica es capaz de aceptar un protón [7]. De esta forma, las interacciones entre un ácido y una 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⁺:



Por otro lado, en la teoría de Lewis, un ácido es una especie que debido a la falta de un grupo incompleto de electrones, es capaz de aceptar un par de electrones para dar a un enlace covalente. Mientras que una base es una especie que posee un par de electrones de enlace que pueden ser cedidos para formar un nuevo enlace covalente [7]. Por lo anterior, la interacción ácido-base de Lewis puede ser descrita bajo la siguiente ecuación:



A continuación, se analizan las determinaciones de las propiedades básicas y ácidas, de Lewis que tendrían los sólidos catalíticos xMAI empleando las técnicas de desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ y NH₃, respectivamente.

VI.4.2.1. Determinación de propiedades básicas superficiales por TPD de CO_2

Las propiedades básicas superficiales de los catalizadores fueron determinadas por desorción a temperatura programada (TPD) de CO_2 . Para llevar a cabo estas experiencias, el CO_2 fue previamente adsorbido a 303 K empleando las condiciones experimentales previamente descritas en el Capítulo III (ítem III.4.4.1).

La velocidad de desorción de CO_2 en función de la temperatura de las muestras se presenta en la Figura VI.2 para todos los catalizadores estudiados. La Al_2O_3 pura exhibe un pico principal de desorción a 375 K, correspondiente a sitios básicos débiles. Los perfiles de TPD de CO_2 muestran que la mayoría de los sólidos (5.4NiAl, 7.7FeAl, 6.5CoAl, 6.0CuAl y 7.0CeAl) exhiben un único pico de desorción a bajas temperaturas entre 360 y 400 K. Esto sugiere que la basicidad de estos sólidos catalíticos es muy débil, a excepción de la muestra promovida con Na, que además del pico de desorción a baja temperatura (≈ 400 K) exhibe un pico de desorción de CO_2 a ≈ 520 K. El perfil de desorción de CO_2 del catalizador 6.9SnAl exhibe dos picos muy pequeños entre 350 y 450 K sugiriendo que este sólido prácticamente carece de sitios básicos. Este resultado sugiere que la adición de Sn promueve la formación de sitios ácidos en la matriz de la alúmina [8].

El número total de sitios básicos superficiales (n_b , $\mu\text{mol/g}$) se determinó por integración de los perfiles de desorción de la Figura VI.2. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VI.2. Como puede apreciarse, el valor de n_b del soporte γ - Al_2O_3 es bajo (19 $\mu\text{mol/g}$), en coincidencia con resultados reportados previamente [9]. La mayoría de los catalizadores presentan un número de sitios básicos cercano al del soporte variando entre 7 y 67 $\mu\text{mol/g}$ (Tabla VI.2). Como era de esperarse, la

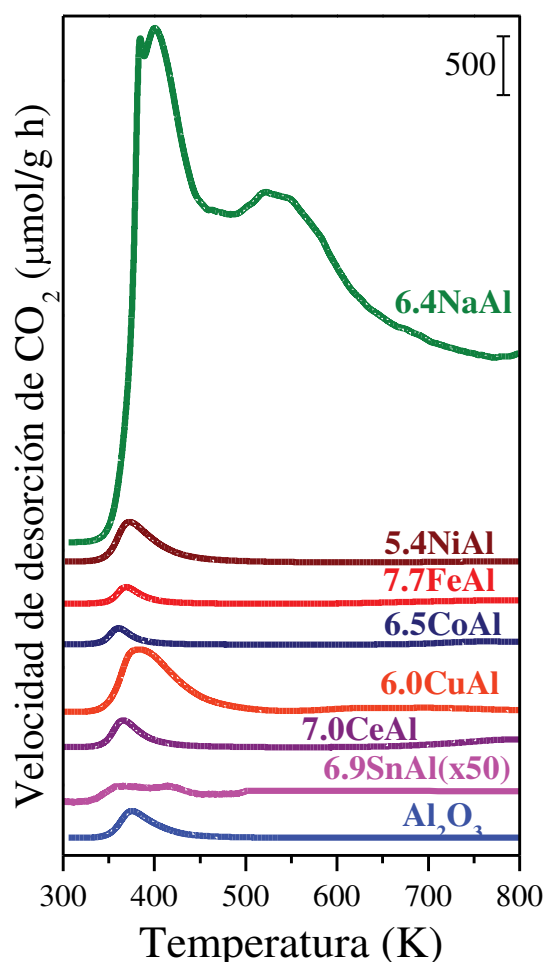


Figura VI.2. Perfiles de TPD de CO_2 de los catalizadores $xMAI$.

Tabla VI.2. Propiedades ácido-básicas superficiales de los catalizadores $xMAI$.

Catalizador	q/r	Número de sitios básicos, n_b ($\mu\text{mol/g}$)	Número de sitios ácidos, n_a ($\mu\text{mol/g}$)
6.4NaAl	1.02	1819	48
6.5CoAl	2.56	7	87
5.4NiAl	2.56	34	162
6.0CuAl	2.90	67	125
7.0CeAl	3.96	16	111
7.7FeAl	4.62	9	128
6.9SnAl	5.63	1	165
Al	5.88	19	24

promoción del soporte con cationes metálicos, en general disminuye las propiedades básicas del soporte (Tabla VI.2), a excepción de la promoción con cationes Na que incrementa el valor de n_b de la γ - Al_2O_3 en aproximadamente 100 veces.

VI.4.2.2. Determinación de las propiedades ácidas superficiales por TPD de NH_3

Las propiedades ácidas superficiales de los catalizadores fueron determinadas por desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 . Para llevar a cabo estas experiencias, el NH_3 fue previamente adsorbido a 373 K empleando las condiciones experimentales previamente descritas en el Capítulo III (ítem III.4.4.2). Los perfiles de velocidad de desorción de NH_3 en función de la temperatura se presentan en la Figura VI.3 para todos los catalizadores estudiados.

Como puede apreciarse, el perfil de desorción del soporte puro exhibe dos picos de desorción, uno de gran intensidad a baja temperatura (480 K) correspondiente a sitios ácidos débiles, y otro a mayor temperatura (615 K), correspondientes a sitios ácidos fuertes [10]. Los sólidos 7.7FeAl y 7.0CeAl también exhiben dos picos de desorción a 585 y 833 K, correspondientes a sitios ácidos fuertes. Además, los perfiles de desorción de NH_3 de los sólidos catalíticos 6.4NaAl, 6.0CuAl, 6.5CoAl, 6.9SnAl y 5.4NiAl muestran que estos exhiben un único pico de desorción a altas temperaturas entre 555 y 605 K. Este resultado sugiere que estos sólidos catalíticos también presentan acidez fuerte.

El número total de sitios ácidos superficiales (n_a , $\mu\text{mol/g}$) fue determinado por integración de los perfiles de desorción de NH_3 de la Figura VI.3 y los resultados obtenidos son presentados en la Tabla VI.2.

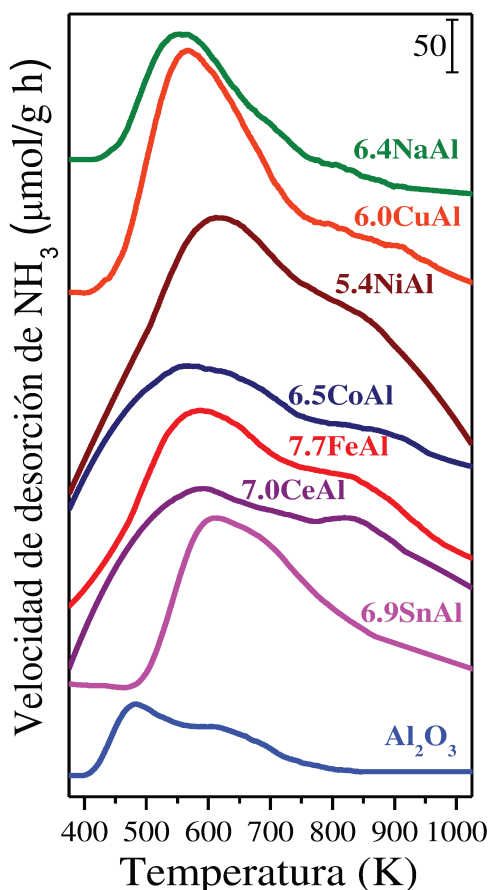


Figura VI.3. Perfiles de TPD de NH_3 de los catalizadores $xMAl$.

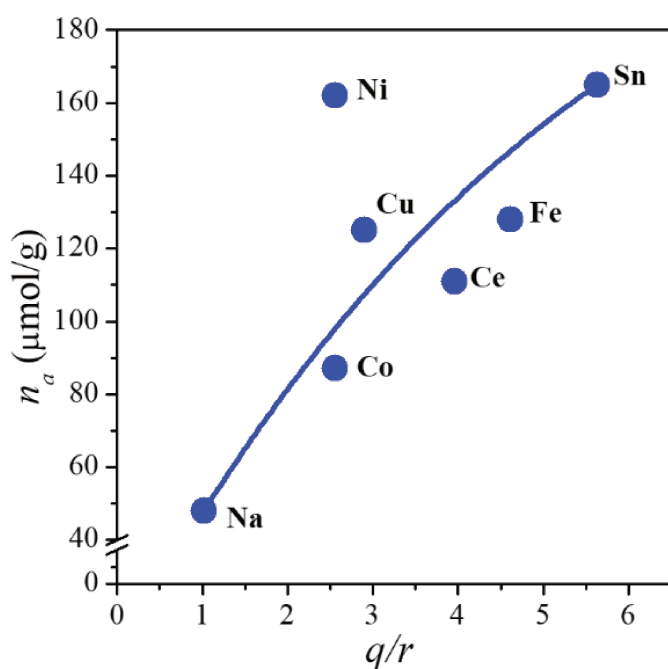


Figura VI.4. Relación entre n_a y q/r para los catalizadores $xMAl$.

Como puede apreciarse, el valor de n_a del soporte $\gamma-Al_2O_3$ es $24 \mu mol/g$, en coincidencia con resultados reportados previamente [11]. Todos los catalizadores $xMAl$ presentan un número de sitios ácidos superior al del soporte, variando entre 48 y 165. Este resultado está de acuerdo con valores previamente reportados en la literatura [11], donde es de esperarse un aumento en el número de sitios ácidos del soporte cuando este es promocionado con cationes metálicos con reconocidas propiedades ácidas de Lewis (Tabla VI.2). Por otro lado, el catalizador 6.4NaAl exhibe un valor de n_a de $48 \mu mol/g$, que resulta claramente inferior al de todos los sólidos. Este resultado podría deberse a que el catalizador 6.4NaAl presenta una naturaleza química más básica que el resto de sólidos. Esto quedó demostrado con los resultados obtenidos en los TPD de CO_2 (Figura

VI.2 y Tabla VI.2).

En la Figura VI.4 se presenta la relación entre los valores de número de sitios ácidos (n_a) de los sólidos $xMAl$ y de potencial iónico (q/r) empleados en la preparación de los mismos, que constituye una forma de analizar el poder polarizante y la fuerza ácida de los cationes. De forma general, los resultados obtenidos evidencian que el número de sitios ácidos crece monotónicamente con el

potencial iónico. Esta correlación entre ambos parámetros sugiere que tanto de forma teórica (q/r) como experimental (n_a) la naturaleza polarizante de los cationes y la cantidad de sitios ácidos de los sólidos puede ser evaluada obteniéndose una proporcionalidad. Es decir, que cuanto mayor es el poder polarizante del catión a la vez mayor cantidad de sitios ácidos se generan.

Resumiendo, al observar los resultados obtenidos durante la caracterización de las propiedades ácido-básicas (Tabla VI.2), resulta evidente que dentro de la serie de catalizadores $xMAl$, $6.4NaAl$ es el sólido que exhibe propiedades básicas, mientras que el catalizador $6.9SnAl$ presenta la mayor acidez de Lewis.

VI.5. Resultados obtenidos durante la conversión de FAME a FOL en experiencias de reducción catalíticas

La conversión de laurato de metilo y oleato de metilo por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida fue estudiada en la presente Tesis empleando catálisis heterogénea. En la literatura se han evaluado diferentes variables que afectan el desarrollo de la reacción de reducción de ésteres. Entre estas variables se ha investigado la influencia de la presencia de distintos cationes metálicos en el medio de reacción y el empleo de diferentes borohidruros metálicos, sales metálicas- $NaBH_4$ y complejos de Ru (ítem II.4.2). Además, se han estudiado distintos alcoholes de cadena carbonada corta, como metanol y etanol.

Por otra parte, en el Capítulo II (ítem II.4) se recopiló información de la literatura abierta para realizar el estado del arte de las investigaciones desarrolladas durante la reducción catalítica de FAME en condiciones similares a las realizadas en el Capítulo V. Estas investigaciones son prácticamente en un 100 % llevadas a cabo empleando catálisis homogénea, por tal motivo hay poca o nula información sobre estudios empleando catálisis heterogénea durante la reducción de FAME. Además, tampoco hay estudios exhaustivos que muestren la evolución de las concentraciones de reactivos y productos de interés (FOL) en función del tiempo de reacción que permitan conocer la influencia de diferentes cationes metálicos sobre la cinética de la reacción. Los detalles de estas reacciones se encuentran descriptos en el Capítulo II (ítems II.4.2 y II.4.3).

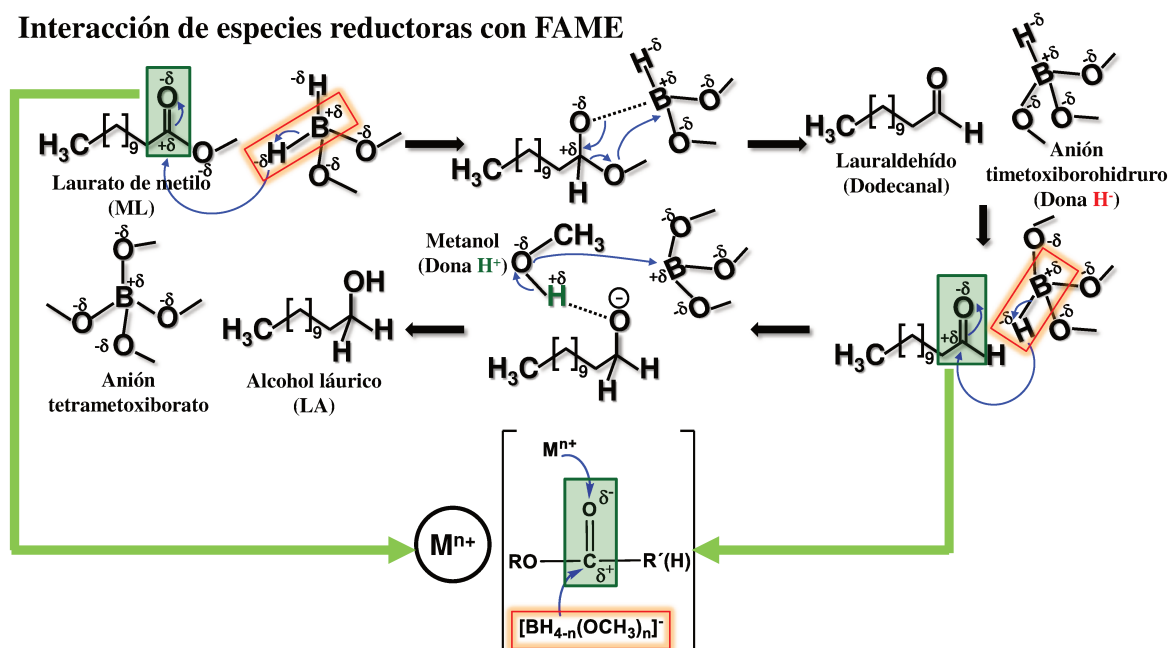
Teniendo en cuenta esta información disponible en la literatura acerca de la influencia de los cationes metálicos en la reducción de ésteres, en la presente Tesis se investigó la influencia de cationes metálicos con diferentes estados de oxidación y

tamaños sobre la reacción propuesta en el mecanismo del Capítulo V (Esquema V.1). Se evaluó la actividad de los cationes soportados sobre alúmina, buscando además estudiar el efecto del tipo de metal en las etapas elementales del mecanismo de reacción propuesto.

El empleo de diferentes cationes metálicos tiene por objeto evaluar cómo los mismos actúan sobre la polarización del grupo carbonilo ($C=O$) del éster y el anión borohidruro $[BH_4]^-$ (Esquema II.5), haciendo que este anión y las especies que se forman durante el transcurso de la reacción (alcoixiborohidruros) tengan un mayor poder reductor para realizar el ataque nucleofílico a los centros electrofílicos ($C=O$) del éster y del aldehído que se forma durante la reacción, para producir el alcohol deseado; como se explica en el Capítulo V de esta Tesis (ítem V.2.3.1).

En el Esquema VI.1 se detallan las etapas del mecanismo de reacción donde se investigó la interacción de los cationes con las especies alcoixiborohidruro. Para favorecer la polarización de los grupos funcionales mencionados anteriormente, los cationes metálicos empleados en catálisis heterogénea deben cumplir con dos requerimientos: los cationes deben ser pequeños (bajo radio iónico) y su estado de oxidación debe ser alto. En otras palabras, estos cationes deben tener un alto potencial iónico, q/r .

Interacción de especies reductoras con FAME



Esquema VI.1. Etapas del mecanismo de reducción de Laurato de metilo donde debería producirse la interacción entre los cationes metálicos, el FAME y las especies alcoixiborohidruro.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento de diferentes cationes metálicos en la reducción de laurato de metilo (ML) y oleato de metilo (MO) por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida, empleando catálisis heterogénea, bajo diferentes condiciones de reacción. Además, se emplearon los valores de potencial iónico de estos cationes (q/r) para realizar un análisis de la influencia de estos.

VI.5.1. Efecto del catión metálico empleado sobre la reducción de distintos FAME

En el Capítulo V se investigó la conversión de laurato de metilo (ML) a alcohol láurico (LA) en reacciones no catalíticas sin el suministro de H₂ gaseoso y se lograron rendimientos finales a LA superiores al 90 %. Los resultados obtenidos nos permitieron proponer un mecanismo en el Capítulo V (Esquema V.1) para la reducción del ML usando borohidruro de sodio y metanol como co-reactivos, que involucra dos partes bien definidas. La etapa inicial consiste en la formación de las especies reductoras reales: aniones alcoxiborohidruro. La segunda etapa involucra los pasos sucesivos que permiten la interacción entre las especies reductoras y el ML, que conduce a la formación de alcohol graso (FOL).

Teniendo en cuenta el mecanismo postulado en el Capítulo V, se buscó incorporar un catión metálico a la Al₂O₃, sintetizando los catalizadores $x\text{MAl}$, antes de incorporarle el co-reactivo NaBH₄. El objetivo fue aumentar la acidez para favorecer la polarización del grupo C=O del éster y de los enlaces del anión [BH₄]⁻, facilitando la formación de las especies reductoras y el ataque de éstas al C=O del éster (Esquema VI.1). Además, como se mencionó previamente, los requerimientos de estos cationes metálicos para favorecer la polarización incluyen poseer bajo radio iónico y alto estado de oxidación para favorecer la polarización, es decir, altos valores del potencial iónico q/r . Con este objetivo, los catalizadores 6.4NaAl, 6.5CoAl, 5.4NiAl, 6.0CuAl, 7.0CeAl, 7.7FeAl y 6.9SnAl fueron ensayados en la reducción de ML a LA, los cuales cubren un amplio espectro de tamaños y estados de oxidación de cationes metálicos.

En las reacciones llevadas a cabo, los catalizadores fueron tratados térmicamente y luego se mezclaron con NaBH₄ en un mortero con pilón antes de ser agregados al reactor, donde ya se habían adicionado el solvente (THF) y el FAME a convertir. Estas experiencias se realizaron a 320 K, usando NaBH₄/ $x\text{MAl}$ -MS como agente reductor, relación molar ML/NaBH₄ y metanol/NaBH₄ de 0.4 y 6.0, respectivamente.

En la Figura VI.5 se presentan los resultados obtenidos al investigar la reducción de laurato de metilo (ML). Concretamente, se presenta la evolución de la conversión de ML con el tiempo de reacción para estos sólidos, mientras que en la Tabla VI.3 se resumen los rendimientos finales a LA (Y_{LA}) y las velocidades iniciales de reacción (r^0_{ML}).

Las velocidades iniciales de reacción fueron calculadas a partir de las pendientes iniciales de las

curvas de X_{FAME} vs tiempo. Ésta está definida como la velocidad de conversión de FAME por gramo de catalizador, que es extrapolada al instante inicial de la reacción; y es la máxima velocidad de reacción, ya que la concentración de reactivos en $t=0$ es la máxima. La velocidad inicial de conversión (r^0_{FAME}), no puede ser determinada de una forma precisa trazando una pendiente al origen de la curva de conversión, ésta es calculada usando el método de la secante. Este método consiste en graficar una función φ que involucra la conversión y el tiempo modificado (Ecuación VI.3) en función del tiempo modificado (Ecuación VI.4) y es extrapolada a la ordenada al origen.

$$\varphi = \frac{X_{FAME}^R}{100 \cdot t_{mod}} \quad (\text{Ec. VI.3})$$

donde:

t_{mod} , es el tiempo modificado (Ecuación IV.4)

$$t_{mod} = \frac{t \cdot W_{cat}}{n_{FAME}^0} \quad (\text{Ec. VI.4})$$

donde:

t , es el tiempo de reacción (h);

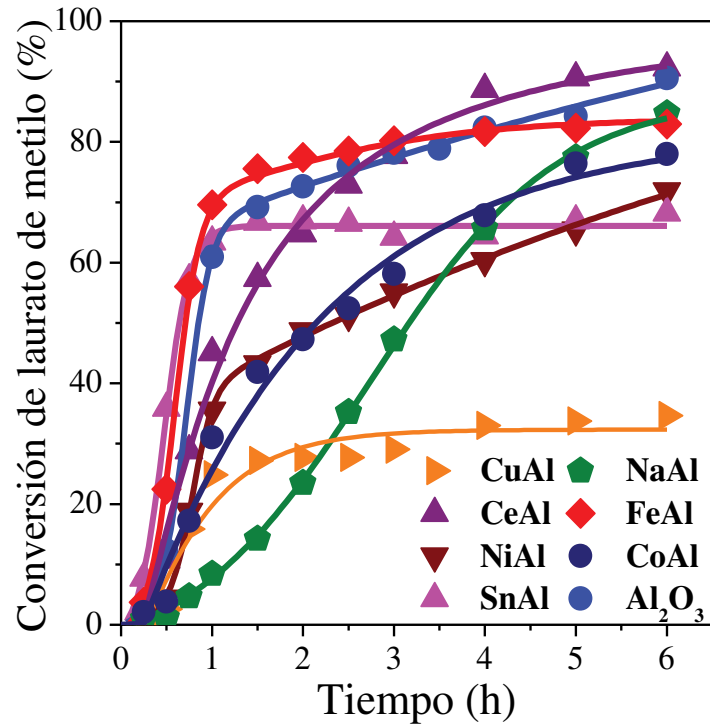


Figura VI.5. Conversión de laurato de metilo en función del tiempo. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{cat} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$ y relación molar ML/ $NaBH_4 = 0.4$.

W_{cat} , masa de catalizador usada en reacción (g) y

n_{FAME}^0 , es el valor de moles iniciales de FAME.

Como puede observarse en la Tabla VI.3, en 6 h de reacción los rendimientos finales a LA variaron entre un 34.7 % para 6.0CuAl y 92.3 % para 7.0CeAl. Las selectividades al alcohol graso fueron del 100 %.

Los sólidos 7.0CeAl, 7.7FeAl y 6.4NaAl permitieron alcanzar los valores de Y_{LA} más altos. En particular, 7.0CeAl exhibió un $Y_{LA} = 92.3$ %, ligeramente superior al obtenido sobre Al₂O₃ ($Y_{LA} = 90.6$ %). Por otro lado, la reducción del FAME sobre 6.4NaAl exhibe un alto rendimiento final a LA ($Y_{LA} = 84.7$ %) pero muy baja actividad ($r_{ML}^0 = 0.17$ mol/hg) como puede concluirse de los resultados de la Tabla VI.3.

Este resultado sugiere que para favorecer la polarización de los enlaces de los grupos funcionales involucrados en la reacción, se requieren cationes metálicos pequeños y con alto estado de oxidación, es decir, altos valores del parámetro q/r . En las reducciones llevadas a cabo sobre 6.5CoAl y 6.9SnAl se obtuvieron rendimientos finales a LA de 77.8 y 68.2 %, respectivamente. Finalmente, el sólido menos activo fue 6.0CuAl, alcanzando un Y_{LA} de 34.7 %. Esto podría deberse a que el NaBH₄ reduce parcialmente las especies Cu²⁺ a Cu⁰, participando de esta forma en tres reacciones paralelas, la reducción de ML, la metanólisis y la reducción de Cu²⁺, lo que fue confirmado durante

Tabla VI.3. Resultados obtenidos en la reducción de laurato de metilo empleando catálisis heterogénea.

Catalizador	q/r	r_{ML}^0 (mol/hg)	Y_{LA} a $t = 6h$ (%)
6.9SnAl	5.63	1.38	68.2
7.7FeAl	4.62	1.36	82.9
7.0CeAl	3.96	0.64	92.3
5.4NiAl	2.56	0.38	71.9
6.0CuAl	2.90	0.35	34.7
6.5CoAl	2.56	0.32	77.8
6.4NaAl	1.02	0.17	84.7
Al ₂ O ₃	5.88	1.12	90.6

Condiciones de reacción: V_{THF} = 25 mL, T = 320 K, $W_{cat} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0 y relación molar ML/NaBH₄ = 0.4.

las experiencias catalíticas. En efecto, al realizar la mezcla mecánica NaBH₄/6.0CuAl el sólido cambió de color pasando de verde oliva a negro. En comparación con el Cu²⁺, el efecto reductor del NaBH₄ sobre los metales no se produce fácilmente sobre el Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺ y Ce⁴⁺, debido a la baja reducibilidad de los mismos cuando se emplea

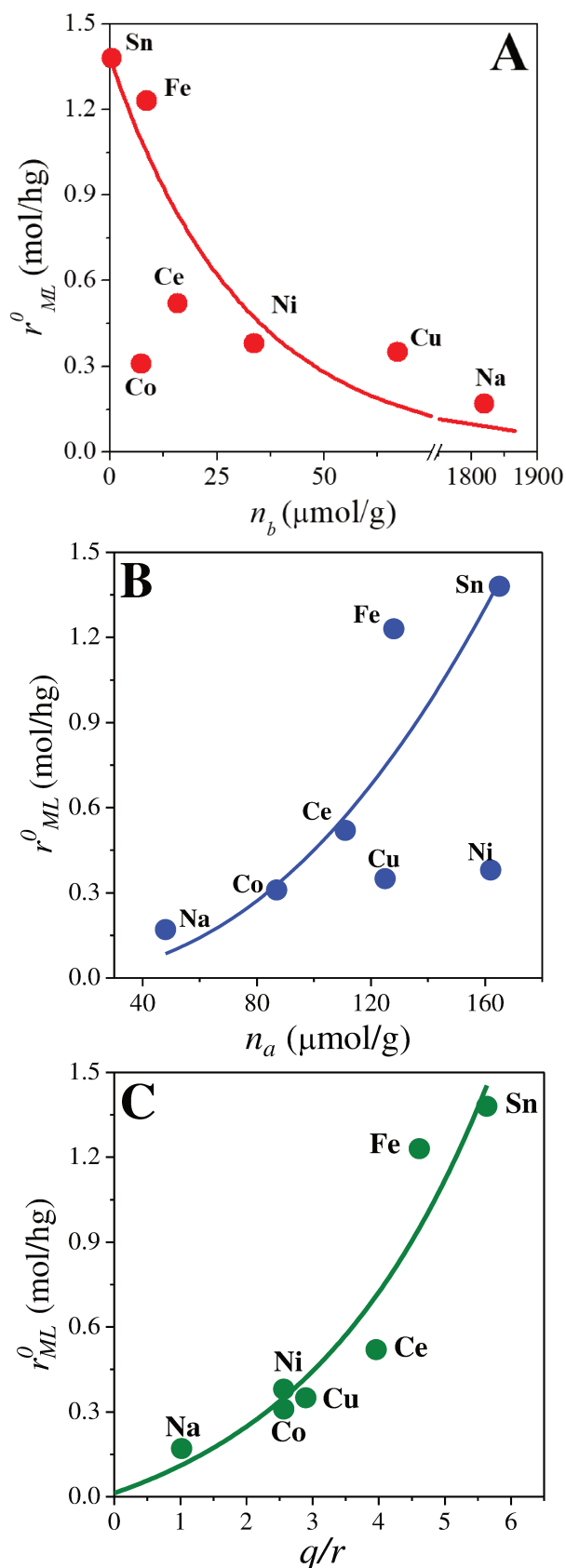


Figura VI.6. Relación entre las r^0_{ML} y los valores de n_b (A), n_a (B) y el parámetro q/r (C) para los sólidos $x\text{MAI}$. Condiciones de reacción: $T = 320 \text{ K}$, $W_{\text{cat}} = 0.7 \text{ g}$, $W_{\text{NaBH}_4} = 0.7 \text{ g}$, metanol/ NaBH_4 (molar) = 6.0, ML/NaBH_4 (molar) = 0.4.

H_2 como agente reductor. De hecho, las temperaturas de reducción del Cu^{2+} y los cationes estudiados son de 490, 556, 608, 645, 773 y 823 K, respectivamente [12–14].

El efecto de las propiedades ácido-básicas y del poder polarizante de los cationes incorporados al soporte sobre la actividad catalítica también fue investigado. De esta manera, la velocidad inicial de conversión de ML (r^0_{ML} , mol/hg) se relacionó con el número de sitios básicos superficiales (n_b), el número de sitios ácidos superficiales (n_a) y los valores de potencial iónico q/r . Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VI.6. La actividad catalítica de los sólidos $x\text{MAI}$ disminuye a medida que aumentan los valores de n_b (Figura VI.6.A), sugiriendo que los sitios básicos superficiales no promueven la reducción de ML a LA y de hecho no intervienen en el mecanismo de reacción propuesto para esta reacción. Por

otro lado, los resultados presentados en las Figuras VI.6.B y VI.6.C claramente

muestran que r_{ML}^0 crece a medida que aumentan los valores n_a y q/r , sugiriendo fuertemente que los cationes M^{n+} que por su naturaleza poseen mayor fuerza polarizante (mayores valores de q/r) y que se encuentran en mayor cantidad sobre la superficie del catalizador (mayores valores de n_a) son los que promueven la polarización del grupo $C=O$ del éster y del anión $[BH_4]^-$.

Comparando los resultados obtenidos sobre 7.0CeAl y 6.9SnAl, claramente se ve que 6.9SnAl resultó ser más polarizante que 7.0CeAl. Esto se debe a que, a pesar de que ambos cationes poseen el mismo estado de oxidación, Sn^{4+} exhibe menor radio iónico, o sea mayor valor de q/r (Tabla VI.3). Esto quedó evidenciado a través del alto valor de r_{ML}^0 (1.38 mol/hg) para el Sn^{4+} , lo que favoreció una rápida formación de especies reductoras que lleva a la obtención final del anión $[B(OCH_3)_4]^-$, de carácter no reductor, y por ello el Y_{LA} final se estabiliza rápidamente en 68.2 %. Por otro lado, estos resultados también indicarían que, con el catalizador 7.0CeAl se logró un efecto más polarizante sobre el grupo carbonilo del éster, ya que se alcanzó el mayor rendimiento final a LA ($Y_{LA} = 92.3$ %). Un comportamiento similar al del catalizador 6.9SnAl, exhibe el catalizador 7.7FeAl, que mostró alta actividad (Tabla VI.3 y Figura VI.5) y por eso el valor final de Y_{LA} se alcanza rápidamente a las 2 h de reacción con 82.9 % (Figura VI.5), siendo mayor que el obtenido sobre el catalizador 6.9SnAl.

El efecto del parámetro q/r sobre el rendimiento a LA para distintos tiempos de reacción también fue analizado. La Figura VI.7 muestra la evolución del Y_{LA} con q/r para diferentes tiempos de reacción (0.25,

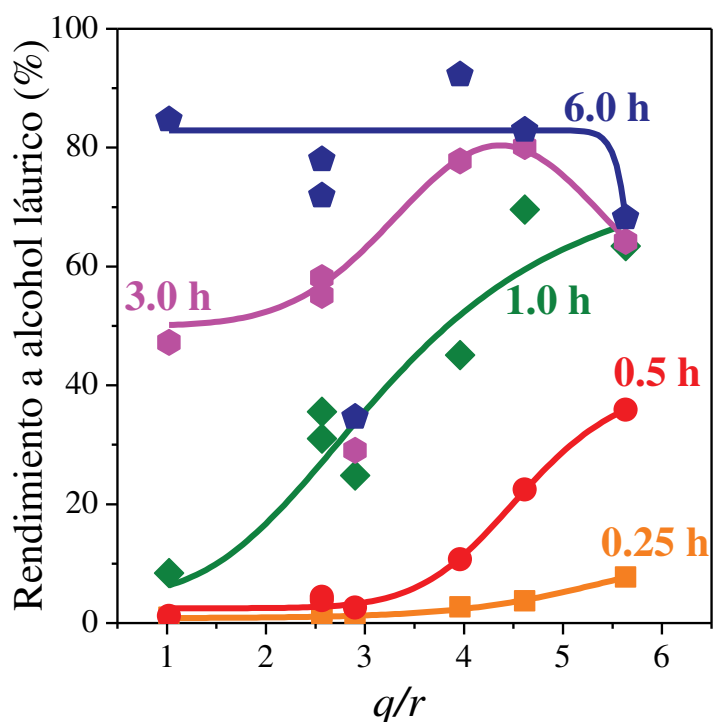


Figura VI.7. Rendimiento a alcohol láurico en función del parámetro q/r para distintos tiempos de reacción. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{cat} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$ y relación molar ML/ $NaBH_4 = 0.4$.

0.5, 1.0, 3.0 y 6.0 h). A bajos tiempos (0.25, 0.5 y 1.0 h) el valor de Y_{LA} crece con q/r . Por otro lado, a las 3 h de reacción Y_{LA} también crece con q/r hasta que a altos valores de este parámetro el rendimiento a LA disminuye.

Finalmente, a las 6 h de reacción los valores de Y_{LA} parecen ser independientes del valor de q/r . Este resultado sugiere que los valores de rendimientos finales a LA a altos q/r podrían estar enmascarados por procesos de desactivación de los sólidos catalíticos que son inexistentes a bajos tiempos de reacción.

Los hallazgos realizados en la reducción catalítica de ML por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida permitieron confirmar que se necesita alta cantidad (altos valores de n_a) de cationes pequeños con elevado estado de oxidación (altos valores de q/r) para favorecer la polarización de los enlaces C=O del éster y del anión $[BH_4]^-$, y con eso, lograr la formación de las especies reductoras, permitiendo alcanzar un rendimiento final a LA del 92.3 %.

La reducción catalítica de MO también fue investigada. Para ello, se tuvo en cuenta los resultados obtenidos durante la optimización de la reducción no catalítica de oleato de metilo (MO) presentados y discutidos en el Capítulo V (ítem V.2.7), y los resultados obtenidos durante la reducción catalítica de laurato de metilo por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida analizados anteriormente en este capítulo. Durante las experiencias se utilizaron los catalizadores $xMAI$ conteniendo Ce^{4+} , Sn^{4+} y Fe^{3+} y el objetivo era favorecer la obtención del alcohol graso insaturado, el alcohol oleico (OA). Las mismas se llevaron a cabo a dos temperaturas diferentes (320 y 333 K) empleando $NaBH_4/xMAI-MS$ como sólidos reductores, relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$, usando THF como solvente y dos relaciones molares MO/ $NaBH_4$ diferentes (0.11 y 0.28).

En la Figura VI.8 se presentan los resultados alcanzados empleando estas dos condiciones de reacción: 320 K y relación molar MO/ $NaBH_4 = 0.28$ (Figura VI.8.A); y 333 K y relación molar MO/ $NaBH_4 = 0.11$ (Figura VI.8.B). Las reacciones llevadas a cabo a 320 K y con una relación molar MO/ $NaBH_4$ de 0.28 fueron planificadas teniendo en cuenta que las reacciones catalíticas empleando ML se realizaron a 320 K y que la relación molar de 0.28 fue empleada en la optimización de la reacción de reducción de MO descrita en el Capítulo V (ítem V.2.7). Por otra parte, se empleó una temperatura de 333 K y una relación molar MO/ $NaBH_4 = 0.11$ debido a que estas fueron las mejores condiciones de reducción de MO obtenidas en el Capítulo V (ítem V.2.7).

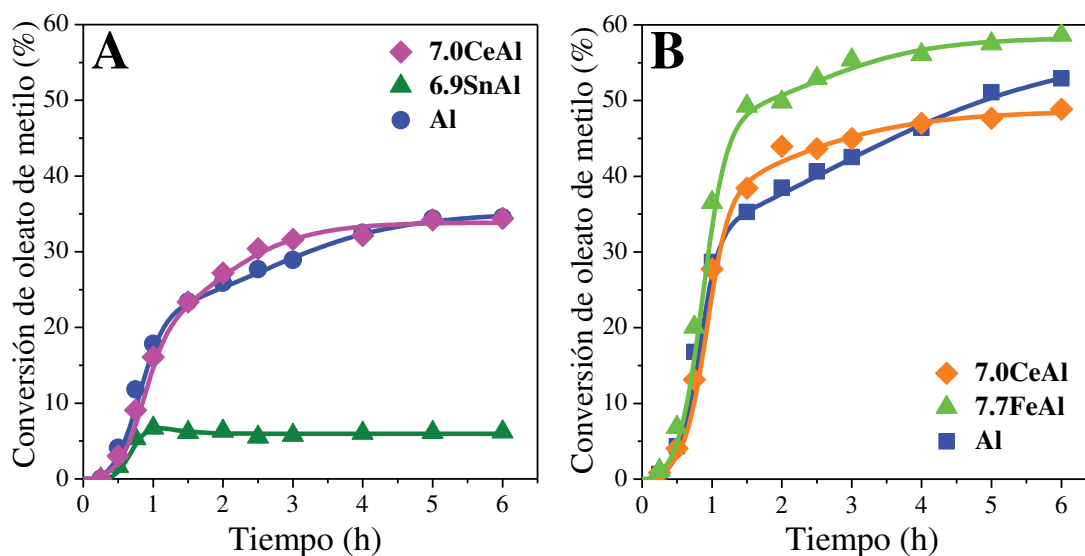


Figura VI.8. Conversión de oleato de metilo empleando catalizadores $xMAl$. A) $MO/NaBH_4$ (molar) = 0.28, 320 K y B) $MO/NaBH_4$ (molar) = 0.11, 333 K. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $W_{cat} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g y relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$.

La selectividad al alcohol insaturado, el alcohol oleico (OA), en estas experiencias fue de 100 %. Esto teniendo en cuenta la posibilidad de que además de reducirse la función éster del FAME, pueda reducirse el doble enlace $C=C$ tanto de MO como del alcohol oleico (OA) para obtener los productos saturados estearato de metilo y alcohol estearílico, respectivamente.

Al analizar los resultados de la Figura VI.8.A y de la Tabla VI.4 (Entradas 1, 2 y 5), se observa de forma general que la introducción de los catalizadores 6.9SnAl y 7.0CeAl al medio reaccionante, no tiene efecto en la velocidad inicial de conversión de MO ni en el rendimiento final a LA, encontrándose que sobre el catalizador 6.9SnAl se obtiene la

Tabla VI.4. Resultados obtenidos durante la reducción catalítica de oleato de metilo.

Entrada	Catalizador	q/r	$MO/NaBH_4$ (molar)	Temperatura (K)	r^0_{MO} (mol/hg)	Y_{OA} a $t = 6h$ (%)
1	6.9SnAl	5.63	0.28	320	0.10	6.2
2	7.0CeAl	3.96	0.28	320	0.13	34.4
3	7.7FeAl	4.62	0.11	333	0.18	58.6
4	7.0CeAl	3.96	0.11	333	0.16	48.9
5	Al_2O_3	5.88	0.28	320	0.14	34.5
6	Al_2O_3	5.88	0.11	333	0.16	52.9

Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $W_{cat} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g y relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$.

menor velocidad de reacción y el menor rendimiento final a OA, con valores de 0.10 mol/hg y 6.2 %, respectivamente. Por otro lado, los resultados obtenidos al emplear el catalizador 7.0CeAl ($r_{MO}^0 = 0.13$ mol/hg y $Y_{OA} = 34.4$ %), son similares a los obtenidos en la reacción con Al_2O_3 ($r_{MO}^0 = 0.14$ mol/hg y $Y_{OA} = 34.5$ %).

Estos resultados claramente indican que la reducción catalítica de FAME por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida se ve afectada por la estructura del éster empleado, es decir, por el largo de la cadena carbonada y por las insaturaciones que éste posee. En efecto, si bien la aplicación de los catalizadores $xMAl$ permitió conocer la influencia de distintos cationes metálicos durante la reducción de ML a 320 K, es claro que, estos metales no tienen la misma influencia en la reacción de reducción de MO cuando se emplea la misma temperatura.

Por otro lado, durante las experiencias llevadas a cabo a 333 K con una relación molar $MO/NaBH_4 = 0.11$ (Tabla VI.4, Entradas 3, 4 y 6), se emplearon los catalizadores 7.0CeAl y 7.7FeAl por ser los que presentaron rendimientos finales a LA superiores al 80 % durante las reducciones catalíticas de ML. Como puede apreciarse en la Figura VI.8.B y en la Tabla VI.4 (Entrada 3), al emplear el catalizador 7.7FeAl se logra obtener el mayor rendimiento final a OA y la mayor velocidad inicial de conversión ($r_{MO}^0 = 0.18$ mol/hg y $Y_{OA} = 58.6$ %). Por otro lado, al emplear el catalizador 7.0CeAl (Tabla VI.4, Entrada 4) se logra obtener un bajo rendimiento final a OA ($Y_{OA} = 48.9$ %), el cual es ligeramente inferior al obtenido con Al_2O_3 ($Y_{OA} = 52.9$ %), además se obtienen velocidades de conversión similares para 7.0CeAl y Al_2O_3 ($r_{MO}^0 = 0.16$ mol/hg). Estos resultados son interesantes, ya que nos estarían indicando que en estas condiciones de reacción, emplear cationes metálicos con q/r alto ($Fe^{3+} = 4.62$) favorece el aumento de r_{MO}^0 , debido a la polarización de $C=O$ y las especies reductoras, y esto favorece un incremento del 10 % aproximadamente en el rendimiento final a OA en comparación al rendimiento obtenido empleando Al_2O_3 .

Un análisis del efecto de la presencia de cationes metálicos durante la reducción de FAME, permite concluir que los mismos influyen principalmente al comienzo de la reacción, favoreciendo principalmente un aumento de r_{FAME}^0 . De hecho, este efecto es observado cuando se emplean los catalizadores 6.9SnAl y 7.7FeAl en la reducción de ML, y cuando se emplea 7.7FeAl en la reducción de MO. Además, los rendimientos finales a los FOL (LA y OA) aumentan cuando se emplean 7.0CeAl y 7.7FeAl, respectivamente. Por último, es claro que el rendimiento final al FOL (Y_{FOL}) en

reducciones catalíticas, se ve afectado por la estructura del FAME y las condiciones de reacción empleadas.

VI.5.2. Efecto de otras variables experimentales sobre el rendimiento a FOL y la actividad catalítica

Para obtener más información sobre el desempeño de los catalizadores $xMAI$, inicialmente se investigó el efecto de la masa de catalizador introducida al reactor sobre la velocidad inicial de conversión de ML y el rendimiento final a LA. Esta variable se estudió empleando los catalizadores que exhiben los valores más altos de velocidad inicial de conversión de ML y rendimiento final a LA, con $r_{ML}^0 = 1.38$ mol/hg y $Y_{LA} = 92.3$ %, para 6.9SnAl y 7.0CeAl, respectivamente (Tabla VI.3). Las experiencias catalíticas se llevaron a cabo a 320 K usando $NaBH_4/xMAI-MS$ como sólido reductor y manteniendo constante las relaciones molares metanol/ $NaBH_4$ y ML/ $NaBH_4$ de 6.0 y 0.4, respectivamente, así como también la masa del agente reductor presente en el sólido. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.9 y en la Tabla VI.5 (Entradas 1, 2, 3, 4 y 5) en la que se muestra la masa de catalizador empleada, la relación másica ML/ $xMAI$, así como también r_{ML}^0 y Y_{LA} a las 6 h de reacción. En todas estas experiencias la selectividad a LA fue del 100 %.

Como se analizó previamente, al emplear el catalizador 7.0CeAl se logró un efecto

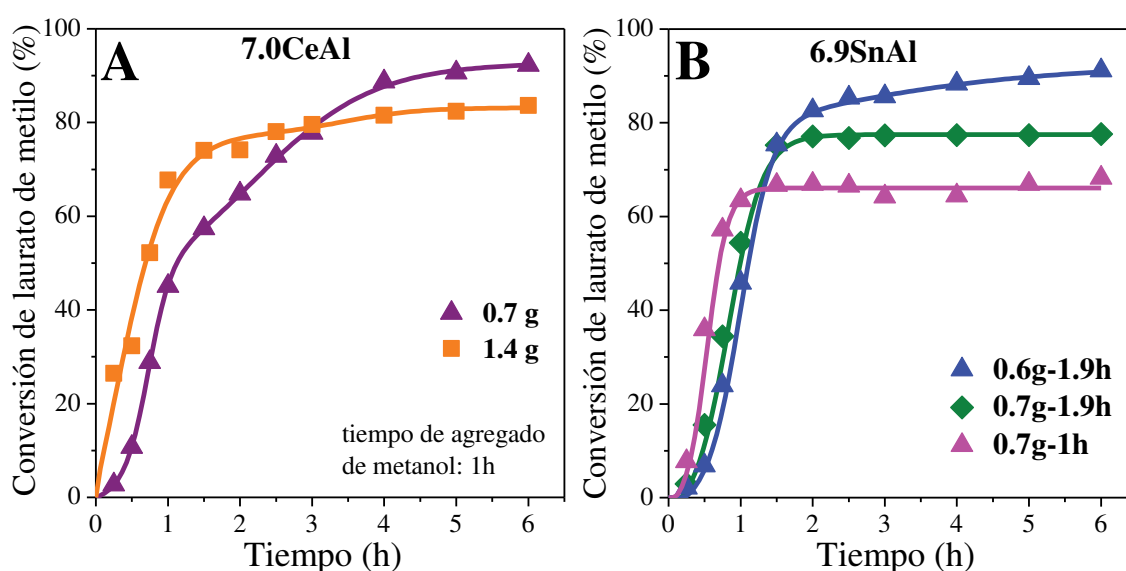


Figura VI.9. Efecto de la carga de catalizador en la reducción de laurato de metilo. A) 7.0CeAl y B) 6.9SnAl con diferentes velocidades de inyección de metanol. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ mL, $T = 320$ K, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g, relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$ y relación molar FAME/ $NaBH_4 = 0.4$.

más polarizante sobre el grupo carbonilo del éster respecto a los otros cationes metálicos.

Cuando se duplica la cantidad de catalizador 7.0CeAl en el medio de reacción (Figura VI.9.A), puede observarse que, la velocidad inicial de conversión de ML (r_{ML}^0) aumenta significativamente desde 0.64 hasta 5.16 mol/hg. Sin embargo, al analizar en la Figura VI.9.A la evolución de la X_{ML} con el tiempo de reacción, puede apreciarse que a partir de las 2 h de reacción la X_{ML} tiende a estabilizarse, por lo que el rendimiento final a LA es más bajo ($Y_{LA} = 83.6 \%$) que en la otra experiencia (Tabla VI.5, entrada 1), donde se obtuvo un rendimiento final a LA de 92.3 %. Estos resultados estarían indicando que, duplicar la masa de catalizador (Tabla VI.5, entrada 2) favorece más la polarización del anión borohidruro y la formación de las especies reductoras que actúan rápidamente hasta la obtención del anión $[B(OCH_3)_4]^-$ generando una estabilización en el valor de la conversión de ML después de 2 h de reacción.

Por otro lado, se investigó la sinergia entre la variación de la masa del catalizador 6.9SnAl y la velocidad de agregado de metanol, y su efecto en la conversión de ML. Las reacciones se llevaron a cabo a 320 K usando $NaBH_4/xMAI-MS$ como sólido reductor y relaciones molares metanol/ $NaBH_4$ y ML/ $NaBH_4$ de 6.0 y 0.4, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.9.B y en la Tabla VI.5 (Entradas 3-5).

En condiciones normales de reacción con el catalizador 6.9SnAl, se obtuvo una alta velocidad inicial de reacción ($r_{ML}^0 = 1.38$ mol/hg) lo que favoreció la rápida formación de las especies reductoras y una rápida estabilización de la conversión de ML ($X_{ML} = 68.2 \%$, Tabla VI.5, entrada 3). Mientras que, al disminuir la masa de catalizador en un 14 % y emplear una velocidad lenta de adición de metanol (Tabla VI.5, entrada 4), r_{ML}^0 disminuye hasta 0.83 mol/hg y el rendimiento final a LA aumenta a 91.1 %. Este resultado estaría indicando que agregar 0.7 g de 6.9SnAl contribuye a la rápida formación de las especies reductoras, haciendo que el rendimiento se establezca rápidamente, efecto que fue analizado previamente en el ítem VI.5.1. Mientras que, al agregar menor masa de catalizador y adicionar lentamente el metanol, la formación de las especies reductoras se realiza de forma lenta y por eso la velocidad inicial de reacción de ML disminuye, sin embargo, se logra obtener un alto rendimiento final a LA ($Y_{LA} = 91.1 \%$).

Tabla VI.5. Efecto de las variables experimentales en la reducción catalítica de ML y MO.

Entrada	Catalizador	FAME	W _{cat} (g)	Temperatura (K)	W _{FAME} /W _{cat} (g/g)	FAME/NaBH ₄ (molar)	r _{FAME} ⁰ (mol/hg)	Y _{FOLa} t = 6 h (%)
1	7.0CeAl	ML	0.7057	320	2.2	0.40	0.64	92.3
2	7.0CeAl	ML	1.4090	320	1.1	0.40	5.16	83.6
3	6.9SnAl	ML	0.7053	320	2.2	0.40	1.38	68.2
4	6.9SnAl ^a	ML	0.6159	320	2.5	0.40	0.83	91.1
5	6.9SnAl ^a	ML	0.7035	320	2.2	0.40	1.06	77.6
6	7.0CeAl	ML	0.7060	320	2.2	0.71	1.49	50.6
7	Al	ML	0.7052	320	2.2	0.40	1.12	90.6
8	Al	ML	0.7052	320	2.2	0.71	1.41	45.9
9	7.0CeAl	MO	0.7036	333	1.0	0.11	0.16	48.9
10	7.0CeAl	MO	0.7029	333	2.4	0.28	0.12	28.2
11	Al	MO	0.7051	333	1.0	0.11	0.16	52.9
12	Al	MO	0.7032	333	2.4	0.28	0.14	34.8

Condiciones comunes a todas las experiencias: V_{THF} = 25 mL, W_{NaBH₄} = 0.7 g y relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0. ^aMetanol = 2.63 mL/h.

Por otra parte, en la Figura VI.9.B puede apreciarse que, cuando se conserva la masa de catalizador (0.7 g) con un agregado lento de metanol (Tabla VI.5, entrada 5), la velocidad inicial de conversión de ML disminuye ($r_{ML}^0 = 1.06 \text{ mol/hg}$) y se logra un mayor rendimiento final a LA ($Y_{LA} = 77.6 \%$). Además, también se observa que en 1.5 h de reacción la conversión de ML empieza a estabilizarse, lo cual estaría confirmando que, al emplear altas masas de catalizador (0.7 g) se favorece la formación de las especies reductoras y del anión $[B(OCH_3)_4]^-$ concluyendo en una rápida estabilización de la conversión de ML.

En conclusión, emplear altas masas de los catalizadores 7.0CeAl y 6.9SnAl favorece la rápida formación de las especies reductoras y del anión $[B(OCH_3)_4]^-$. Este efecto es negativo para la reacción, ya que esto genera la estabilización de la conversión de ML al inicio de la reacción, lo que conlleva a un rendimiento final a LA bajo.

Otra variable investigada fue la relación molar FAME/ $NaBH_4$, empleando como FAME ML y MO. Inicialmente, se empleó durante la reducción de ML relaciones molares ML/ $NaBH_4$ de 0.40 y 0.71, usando el catalizador 7.0CeAl. Estas reacciones se llevaron a cabo a 320 K, empleando $NaBH_4/(Al_2O_3$ o 7.0CeAl)-MS como agente reductor, THF como solvente, manteniendo constante la relación molar metanol/ $NaBH_4$ de 6.0. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VI.5 (Entradas 1, 6, 7 y 8) y en la Figura VI.10.

Como puede apreciarse, los mejores rendimientos finales a LA se logran al emplear un exceso de $NaBH_4$ (relación molar ML/ $NaBH_4 = 0.40$). Este exceso de agente reductor

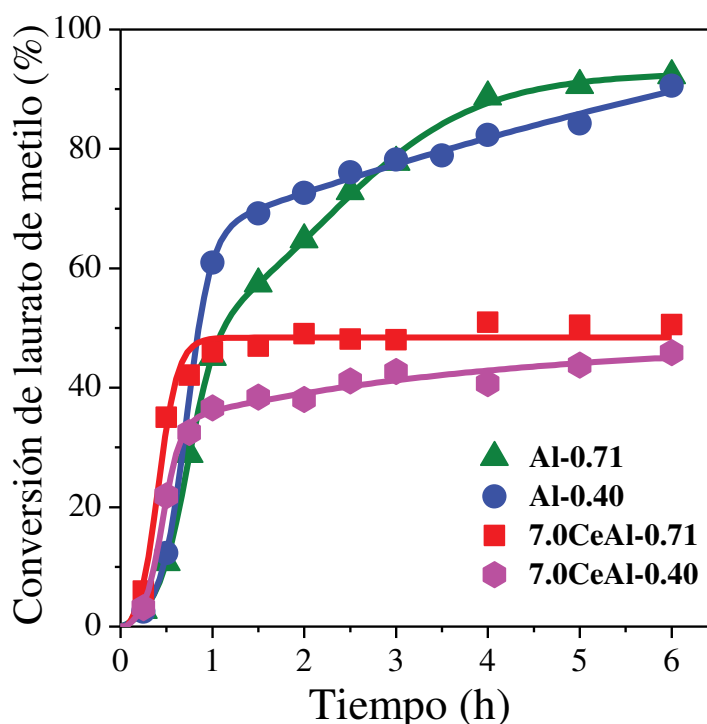


Figura VI.10. Efecto de la relación molar ML/ $NaBH_4$ en la reducción catalítica de laurato de metilo. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25 \text{ mL}$, $T = 320 \text{ K}$, $W_{cat} = 0.7 \text{ g}$, $W_{NaBH_4} = 0.7 \text{ g}$ y relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$.

es requerido ya que el mismo, además de formar especies reductoras con el metanol, también es descompuesto por el mismo metanol generando hidrógeno en la reacción, según fue discutido en el ítem IV.5.1.

Al emplear el catalizador 7.0CeAl (Tabla VI.5, entrada 1) se alcanzó el rendimiento final al FOL más alto ($Y_{LA} = 92.3 \%$). Sin embargo, el efecto de mejorar la velocidad inicial de conversión de ML no fue logrado. En efecto, al comparar en la Tabla VI.5 las entradas 1 y 7, puede apreciarse que la r_{ML}^0 fue 0.64 mol/hg para 7.0CeAl resultando más baja que la obtenida sobre el soporte puro ($r_{ML}^0 = 1.12$ mol/hg).

Por otro lado, al reducir la cantidad de agente reductor, específicamente, al emplear una relación molar ML/NaBH₄ = 0.71, se logra un efecto inverso. De hecho, como puede apreciarse en la experiencia llevada a cabo sobre 7.0CeAl (Tabla VI.5, entrada 6), la velocidad inicial de conversión de ML y rendimiento final a LA resultaron más altos que los obtenidos sobre alúmina pura (Tabla VI.5, entrada 8), alcanzando valores de 1.49 mol/hg y 50.6 %, respectivamente. Este resultado es interesante debido a que se logra un efecto catalítico en la reacción de estudio al trabajar con relaciones molares ML/NaBH₄ altas.

Además, al analizar las experiencias realizadas con una relación molar ML/NaBH₄ = 0.71 en la Figura VI.10, se aprecia que hay una estabilización de la X_{ML} a partir de la primera hora de reacción, siendo este efecto más evidente sobre 7.0CeAl (Tabla VI.5, entrada 6). Este resultado estaría indicando que al emplear estas relaciones molares y el catalizador de 7.0CeAl, se favorece la formación rápida de las especies reductoras y del anión [B(OCH₃)₄]⁻, el cual tiene un carácter no reductor, provocando que el rendimiento se estabilice rápidamente, llegando a un 50.6 %.

Finalmente, se investigó el efecto de la relación FAME/NaBH₄ durante la reducción catalítica de MO, empleando el catalizador 7.0CeAl y relaciones molares MO/NaBH₄ de 0.11 y 0.28. Estas experiencias se llevaron a cabo a 333 K, usando NaBH₄/(Al₂O₃ o 7.0CeAl)-MS como agente reductor, THF como solvente y empleando una relación molar metanol/NaBH₄ de 6.0. Los resultados son presentados en la Tabla VI.5 (Entradas 9, 10, 11 y 12) y en la Figura VI.11. Como puede apreciarse los rendimientos finales más altos a OA se logran cuando se emplea una relación molar MO/NaBH₄ = 0.11, en particular, se lograron rendimientos finales a OA de 48.9 y 52.9 %, sobre 7.0CeAl y alúmina pura, respectivamente (Tabla VI.5, entradas 9 y 11, respectivamente). Por otro lado, al analizar los resultados de r_{ML}^0 en la Tabla VI.5 (Entradas 9, 10, 11 y 12), estos

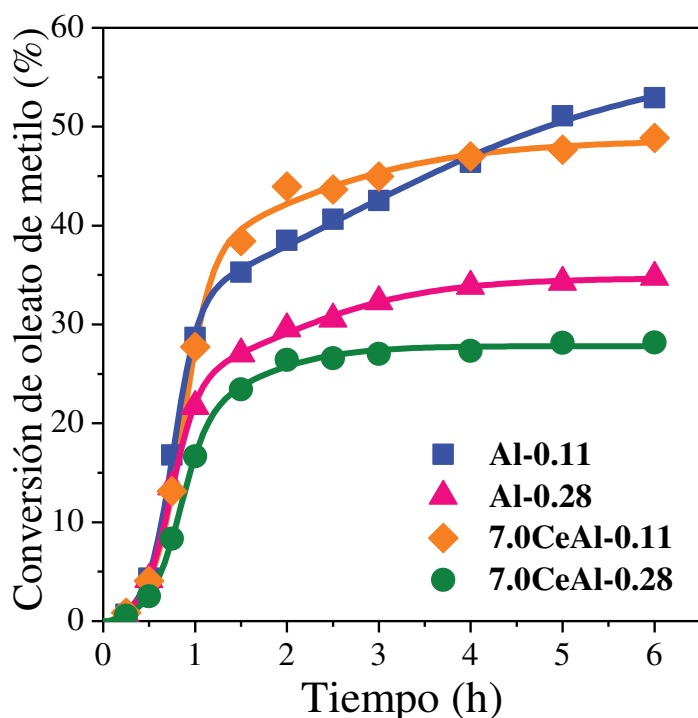


Figura VI.11. Efecto de la relación molar $MO/NaBH_4$. Condiciones de reacción: $V_{THF} = 25$ ml, $T = 333$ K, $W_{cat} = 0.7$ g, $W_{NaBH_4} = 0.7$ g y relación molar metanol/ $NaBH_4 = 6.0$.

indican que la adición de $7.0CeAl$ al medio reaccionante no tiene ningún efecto sobre la formación de las especies reductoras ni en la polarización del grupo carbonilo.

Cuando se utiliza una menor cantidad de agente reductor, es decir, empleando relaciones molares $MO/NaBH_4 = 0.28$ en la reducción catalítica de MO , los rendimientos finales a OA son bajos en comparación a las reacciones con relaciones molares

$MO/NaBH_4 = 0.11$, con 28.2 y 34.8 %, para las reacciones con $7.0CeAl$ y alúmina (Tabla VI.5, entradas 10 y 12, respectivamente). Además, también se observa que en ambas reacciones, las velocidades iniciales de reacción son bajas, con 0.12 y 0.14 mol/hg, para $7.0CeAl$ y Al , respectivamente. Estos resultados estarían indicando que emplear este catalizador con menor cantidad de agente reductor no favorece el efecto catalítico en la reacción.

De esta manera, durante la reducción catalítica de ML se visualiza un mayor efecto catalítico ya que la velocidad inicial de reacción aumenta al emplear el catalizador $7.0CeAl$ y relaciones molares $ML/NaBH_4 = 0.71$. Por el contrario, al emplear o no un exceso de $NaBH_4$ en la reducción de MO a 333 K, no se logran obtener efectos catalíticos sobre el rendimiento final a OA ni sobre la velocidad inicial de reacción.

VI.6. Conclusiones

Se logró obtener selectivamente alcohol láurico y alcohol oleico a partir de la reducción catalítica por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida, de laurato

de metilo y oleato de metilo, respectivamente, logrando rendimientos finales superiores al 90 %.

En la reducción de laurato de metilo por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida empleando catálisis heterogénea, los resultados demostraron que es necesario utilizar cationes pequeños y con alto estado de oxidación, para favorecer la polarización de los enlaces C=O del éster y del anión [BH₄]⁻. Este efecto catalítico es más notorio al analizar la velocidad inicial de conversión de FAME.

Emplear altas cantidades de catalizador favorece la formación de las especies reductoras por interacción de NaBH₄ con metanol para que reaccionen con ML. Sin embargo, esto provoca que la conversión se estabilice rápidamente y no se alcancen altos rendimientos finales a LA. Por otro lado, emplear bajas cantidades de catalizador y bajas velocidades de adición de metanol, favorecen la formación de las especies reductoras permitiendo alcanzar rendimientos finales a LA superiores al 90 %.

Se encontró que el empleo de bajas cantidades de agente reductor, propicia que el sólido 7.0CeAl tenga un efecto catalítico sobre la velocidad inicial de conversión de ML y el rendimiento a LA permitiendo alcanzar una $r_{ML}^0 = 1.49$ mol/hg y un $Y_{LA} = 50.6$ %.

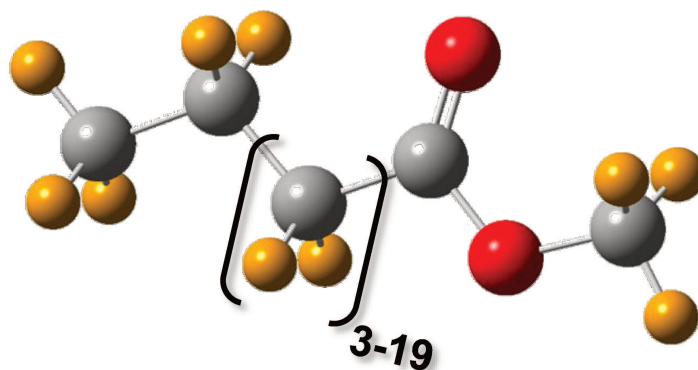
En los resultados obtenidos durante la reducción de oleato de metilo en fase líquida vía catálisis heterogénea, fue posible sintetizar selectivamente alcohol oleico con un rendimiento final superior al 50 %, empleando el catalizador con mayor potencial iónico (7.7FeAl), a 333 K y con una relación molar MO/NaBH₄ = 0.11.

VI.7. Referencias

- [1] Y. Xu, Y. Wei, *Synth. Commun.* 40 (2010) 3423–3429.
- [2] J.P. Bernal, L.B. Railsback, *Rev. Mex. Ciencias Geol.* 25 (2008) 236–246.
- [3] J. Kijeński, A. Baiker, *Catal. Today* 5 (1989) 1–120.
- [4] K. Tanabe, Makoto Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*, Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam, (1989).
- [5] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J.M. Popa, *Appl. Catal.* 78 (1991) 213–225.
- [6] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191–206.
- [7] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *QUÍMICA ORGÁNICA*, 5ta ed., Addison Wesley Longman, (1998).
- [8] E. Pighin, V.K. Díez, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A Gen.* 517 (2016) 151–160.
- [9] C.A. Ferretti, *Valoración Catalítica De Glicerol: Síntesis De Monoglicéridos*,

- Universidad Nacional Del Litoral, (2010).
- [10] P. Luggren, Valorización Catalítica de Carbohidratos: Obtención de Combustibles Líquidos Basados En Cetonas y Alcoholes, Universidad Nacional del Litoral, (2015).
- [11] E.A. Pighin, Valorización Catalítica de Triosas: Obtención de Ésteres Del Ácido Láctico y Otros Oxigenados Valiosos, Universidad Nacional del Litoral, (2017).
- [12] V.K. Díez, P.A. Torresi, P.J. Luggren, C.A. Ferretti, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today* 213 (2013) 18–24.
- [13] X. Liao, R. Gerdt, S.F. Parker, L. Chi, Y. Zhao, M. Hill, J. Guo, M.O. Jones, Z. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 17311–17319.
- [14] S. Mosallanejad, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, M. Stockenhuber, *ACS Omega* 3 (2018) 5362–5374.

CAPÍTULO VII: MODELADO MOLECULAR DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA SÍNTESIS DE ALCOHOLES GRASOS



Capítulo VII: Modelado molecular de las reacciones involucradas en la síntesis de alcoholes grasos

VII.1. Introducción	VII-3
VII.2. Modelado molecular de las especies reductoras generadas a partir de borohidruro de sodio y metanol que intervienen en la reducción de ML	VII-4
VII.2.1. Cálculos teóricos	VII-6
VII.2.2. Evaluación de las estructuras de las especies alcoxiborohidruro	VII-6
VII.2.3. Análisis de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las especies alcoxiborohidruro	VII-10
VII.2.4. Evaluación de las frecuencias vibracionales teóricas de las especies alcoxiborohidruro	VII-13
VII.2.5. Análisis de la reactividad de las especies alcoxiborohidruro frente a ésteres metílicos	VII-20
VII.3. Evaluación teórica de las etapas de reacción involucradas en la síntesis de alcoholes grasos	VII-22
VII.3.1. Cálculos teóricos	VII-24
VII.3.2. Análisis teórico de las etapas de reacción durante la metanólisis de NaBH ₄	VII-24
VII.3.3. Análisis teórico de las etapas de reacción durante la formación del alcohol graso (FOL)	VII-27
VII.4. Conclusiones	VII-32
VII.5. Referencias	VII-33

Índice de Tablas

Tabla VII.1. Parámetros obtenidos de las geometrías optimizadas de las especies borohidruro, alcoxiborohidruro y metoxiborato.	VII-9
Tabla VII.2. Asignación de los modos vibraciones de los enlaces presentes en las especies estudiadas obtenidos por los cálculos de DFT.	VII-14

Índice de Figuras

Figura VII.1. Geometrías optimizadas de las especies borohidruro, alcoxiborohidruro y tetrametoxiborato, representadas en forma aniónica y neutra	VII-7
---	-------

Figura VII.2. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de las especies alcoxiborohidruro representadas en forma aniónica y neutra.....	VII-12
Figura VII.3. Espectros FTIR teóricos de las especies reductoras	VII-16
Figura VII.4. Energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las especies borohidruro y alcoxiborohidruro aniónicas y neutras, con el laurato de metilo y acetato de metilo.	VII-21
Figura VII.5. Formación de especies reductoras. A): Caminos de reacción y estados de transición, y B): Perfil de energía.....	VII-26
Figura VII.6. Formación del acetaldehído. A): Camino de reacción y B): Perfil de energía.	VII-29
Figura VII.7. Formación del etóxido. A): Camino de reacción y B): Perfil de energía.. ..	VII-30
Figura VII.8. Formación del etanol. A): Camino de reacción y B): Perfil de energía.. ..	VII-31

Índice de Esquemas

Esquema VII.1. Mecanismo de formación de las especies reductoras alcoxiborohidruro.	VII-5
--	-------

VII.1. Introducción

En este capítulo se presentan los estudios teóricos realizados en relación al modelado molecular de las etapas químicas involucradas en la síntesis de alcoholes grasos por reacciones de reducción no catalíticas de ésteres metílicos de ácidos grasos. Estos estudios son una aproximación del mecanismo propuesto en el Capítulo V (ítem V.2.3.1). En especial se estudió el modelado molecular de: a) la formación de especies reductoras a partir de borohidruro de sodio y metanol y b) el mecanismo de reacción involucrado en la síntesis de alcoholes grasos por reducción de laurato de metilo (ML) en el que intervienen las especies reductoras generadas en a).

En la parte a) del modelado molecular se evaluaron los parámetros estructurales, geométricos y vibracionales, comparando las especies en estado aniónico y neutro, y entre sí. También se estudió la diferencia de energía (GAP) entre los orbitales moleculares de frontera de dichas especies. Además, utilizando la teoría de los orbitales moleculares de frontera (FMO) se evaluó el comportamiento de estas especies frente a ésteres metílicos. Por otro lado, en la parte b) del modelado molecular, teniendo en cuenta los resultados de la parte a), se analizó el mecanismo de reacción de la interacción entre el éster metílico, la especie reductora y el metanol. Los detalles del desarrollo de la parte a) y b) serán descritos en los ítems VII.2 y VII.3, respectivamente.

El modelado molecular es un conjunto de métodos teóricos y procesos computacionales, que permiten modelar y comprender el comportamiento de las moléculas en un sistema dado. El objetivo del modelado molecular con el empleo de cálculos computacionales es obtener información detallada sobre las estructuras de intermediarios de reacción, estados excitados y estructuras con disposiciones moleculares hipotéticas [1,2]. Además, es posible estudiar diferentes propiedades (energía, frecuencias de vibración, entre otras) de moléculas y, en algunos casos, de sólidos [3,4]. Para los cálculos de las propiedades moleculares, la química computacional utiliza métodos de mecánica molecular y métodos cuánticos. Los métodos cuánticos se dividen en métodos semi-empíricos, *ab initio* y métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [1,2]. Este último ha sido empleado para el desarrollo de los cálculos teóricos en la presente Tesis.

DFT es un procedimiento alternativo a la ecuación de Schrödinger en el que se optimiza el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema. La premisa de DFT es que la energía de una molécula puede ser determinada

por la densidad electrónica en lugar de la función de onda. Esta teoría se originó por el teorema propuesto por Hohenberg y Kohn [2,5]. El teorema original aplica sólo para encontrar la energía electrónica del estado fundamental de una molécula. En DFT existen métodos híbridos que se basan en mezclar un estado hipotético no interactuante y otro real con todas las interacciones. Generalmente, los cálculos híbridos proporcionan resultados más exactos [2,5].

El método híbrido B3LYP es el más utilizado debido a que su rendimiento y exactitud son buenos en la mayoría de los cálculos. Los métodos cuánticos requieren un algoritmo, un modelo y conjunto de funciones de base para ajustar la función de onda. Debido a que no es posible usar un conjunto infinito de funciones de base, en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones de base normalizadas, siendo las funciones de Slater o Gaussianas las más simples [1,2,5].

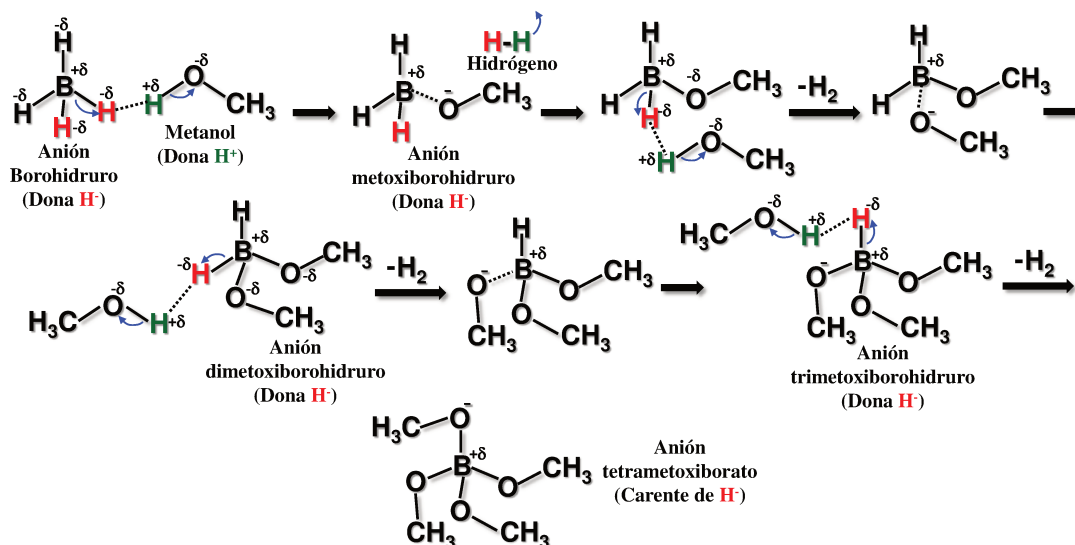
Para llevar a cabo los cálculos computacionales en este capítulo se utilizó el funcional híbrido B3LYP con el conjunto de bases 6-31++G(d,p). Estos fueron realizados en vacío a 298.15 K y 1 atm, empleando el software Gaussian 09 [6]. Además, se empleó el software GaussView 5.0 para visualizar los archivos de entrada y salida.

VII.2. Modelado molecular de las especies reductoras generadas a partir de borohidruro de sodio y metanol que intervienen en la reducción de ML

El objetivo del presente estudio de modelado molecular fue evaluar desde un punto de vista teórico, las características químicas que presentan las especies alcoxiborohidruro generadas por interacción del NaBH₄ con metanol.

El estudio experimental de las especies reductoras involucradas en la reducción de ML, que se desarrolló a través de la metanólisis de NaBH₄ y de reacciones de reducción de ML, fue analizado en el Capítulo V de esta Tesis (ítem V.2.3.1). En este estudio se concluyó que, si bien es factible identificar la formación de especies reductoras durante la reacción, no era posible identificar y determinar diferencias en los resultados que permitieran distinguir las especies reductoras entre sí.

Considerando el modelo de reacción del Esquema VII.1, basado en el mecanismo propuesto en el Capítulo V (Esquema V.1), las especies reductoras alcoxiborohidruro son generadas por transferencia de hidruro desde el NaBH₄ al metanol, liberando H₂. El borohidruro de sodio es un compuesto iónico formado por un catión Na⁺ y un anión borohidruro [BH₄]⁻. En medio líquido, en presencia de metanol, el anión borohidruro



Esquema VII.1. Mecanismo de formación de las especies reductoras alcoxiborohidruro.

transfiere un hidruro (H⁻) al átomo de H polarizado del grupo OH del metanol, dando como resultado la liberación de H₂ y la formación del anión metoxiborohidruro [BH₃(OCH₃)⁻]. Posteriormente, el anión metoxiborohidruro transfiere otro H⁻ a una molécula de metanol produciendo otra molécula de H₂ y el anión dimetoxiborohidruro [BH₂(OCH₃)₂]⁻. Este anión en forma consecutiva puede ceder otro H⁻ a otra molécula de metanol, formando H₂ y el anión trimetoxiborohidruro [BH(OCH₃)₃]⁻. Finalmente, este anión transfiere el último ión H⁻ a otra molécula de metanol generando el anión tetrametoxiborato [B(OCH₃)₄]⁻ e H₂. De los estudios experimentales realizados previamente en el Capítulo V (ítems V.2.2 y V.2.3), fue posible concluir que las especies [BH₃(OCH₃)⁻], [BH₂(OCH₃)₂]⁻, [BH(OCH₃)₃]⁻ son especies reductoras, mientras que la especie [B(OCH₃)₄]⁻ carece de poder reductor debido a que no presenta H⁻ para transferir.

Los aniones alcoxiborohidruro generados por la interacción del NaBH₄ con metanol, son las especies que actúan reduciendo el grupo carbonilo del laurato de metilo, según el mecanismo propuesto para este sistema en estudio en el Capítulo V (ítem V.2.3.1). En especial, las especies reductoras transfieren hidruro reduciendo el grupo carbonilo del FAME, dando como resultado FOL y la especie tetrametoxiborato que carece de poder reductor. Además, considerando que la reacción es llevada a cabo en THF, un medio orgánico no prótico, podría considerarse que las especies aniónicas alcoxiborohidruro descritas anteriormente, se encuentran siempre asociadas a su contracción Na⁺, asumiendo a esta asociación como especies neutras [7].

VII.2.1. Cálculos teóricos

Los estudios teóricos de las estructuras moleculares alcoxiborohidruro aniónicas y neutras fueron realizadas para analizar la formación de las especies alcoxiborohidruro. Para tal fin se evaluaron los volúmenes moleculares, los orbitales HOMO-LUMO (HOMO: orbital molecular ocupado de más alta energía y LUMO: orbital molecular no ocupado de más baja energía) y las cargas atómicas netas. Las cargas atómicas netas fueron calculadas según el esquema de los orbitales naturales de enlaces (NBO) [8].

Los cálculos de las frecuencias se realizaron no solo para validar la optimización de las estructuras, es decir, para verificar la ausencia de frecuencias negativas, sino también para analizar las frecuencias de vibración de los átomos presentes en las especies. Todas las frecuencias fueron escaladas con un factor de 0.964 [9]. El análisis de las especies borohidruro, alcoxiborohidruros y tetrametoxiborato fue realizado para las especies en estado aniónico y neutro, empleando en las especies neutras el Na^+ como contracatión.

VII.2.2. Evaluación de las estructuras de las especies alcoxiborohidruro

Los estudios teóricos se realizaron con el fin de determinar los diferentes parámetros geométricos, electrónicos y estructurales de las especies alcoxiborohidruro en estado neutro y aniónico. Las estructuras optimizadas de las especies en estado aniónico y neutro, se presentan en la Figura VII.1 y, los valores de los parámetros obtenidos a partir de las geometrías optimizadas se muestran en la Tabla VII.1. Para realizar el análisis e interpretar lo que sucede a nivel microscópico en un sistema dado como la reacción en estudio, es necesario analizar las estructuras de las moléculas que representan las sustancias y/o compuestos involucrados en la reacción. De esta forma, en el modelado molecular realizado se visualiza como podrían interactuar una especie del reactivo A con una especie del reactivo B.

Cuando se optimiza la geometría de una especie (molécula o especie iónica) por DFT, la energía de optimización es el valor de energía potencial mínimo que dicha especie presenta y que corresponde a una geometría estacionaria [4]. A su vez, cuando existen especies cuyas estructuras son similares entre sí, es posible utilizar el valor de energía de optimización de cada especie para analizar la estabilidad entre ellas. De este modo, cuando el valor energético de una estructura es el menor de todas las estructuras posibles, dicha especie sería la más estable termodinámicamente.

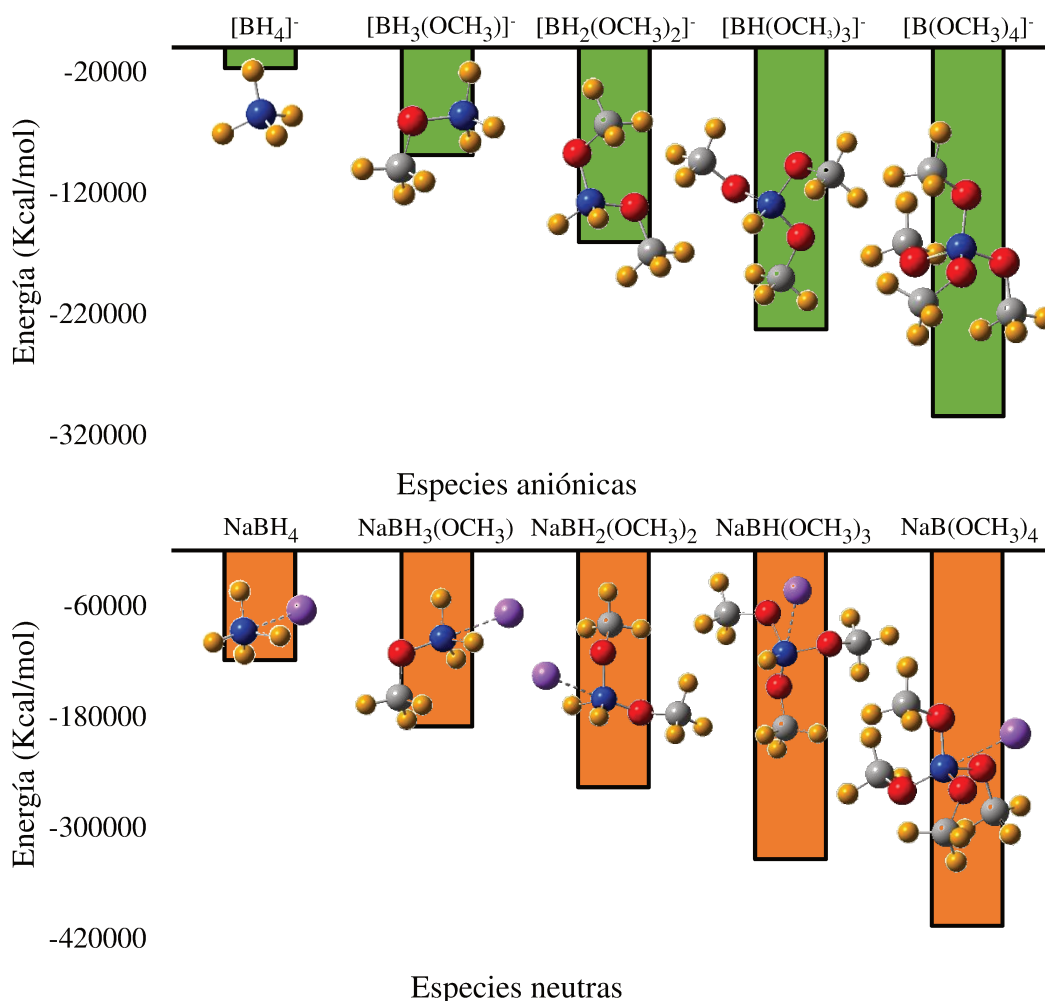


Figura VII.1. Geometrías optimizadas de las especies borohidruro, alcoxiborohidruro y tetrametoxiborato, representadas en forma aniónica y neutra. [B = ●; O = ●; C = ●; H = ●, Na = ●].

En la Tabla VII.1 se muestran los valores de energía (E , Kcal/mol) para las especies aniónicas y neutras. En relación a las especies aniónicas, se observa que la energía de las especies aumenta a medida que crece el volumen molecular de las mismas; esto sugiere que se incrementaría la estabilidad de dichas especies con el incremento de su tamaño. La incorporación de grupos $(\text{OCH}_3)^-$ en la especie $[\text{BH}_4]^-$, generaría especies más estables y de mayor volumen. Las distancias de enlaces observadas en estas estructuras fueron: $d_{(\text{B-H})} \approx 1.25 \text{ \AA}$, $d_{(\text{B-O})} \approx 1.48 \text{ \AA}$, $d_{(\text{C-O})} \approx 1.40 \text{ \AA}$ y $d_{(\text{C-H})} \approx 1.10 \text{ \AA}$. Se observa un leve incremento de las distancias $d_{(\text{B-H})}$, acompañado de una leve disminución de la $d_{(\text{B-O})}$ a medida que aumenta la presencia de grupos $(\text{OCH}_3)^-$. Estas distancias son del orden a las publicadas en la literatura [7,10–12].

Por otro lado, tal y como se había propuesto como hipótesis al plantear el mecanismo de reacción del Capítulo V (ítem V.2.3.1), el análisis de las cargas NBO permitió comprobar que, al aumentar el grado de sustitución de los H⁻ de la especie [BH₄]⁻ por parte de los grupos (OCH₃)⁻, el átomo de B adquiere mayor densidad de carga positiva (δ^+) mientras que los átomos de H unidos al B incrementan su densidad de carga negativa (δ^-) como resultado de la polarización del enlace B-H. El incremento de la carga δ^- de los átomos de H⁻ unidos al B reflejan el mayor poder reductor de las especies, siendo las especies [BH₂(OCH₃)₂]⁻ y [BH(OCH₃)₃]⁻ las que presentarían mayor capacidad reductora (especies más reactivas), debido a que fácilmente pueden transferir el hidruro (H⁻). En relación a las cargas de los átomos de los grupos (OCH₃)⁻ se observa que, al incrementar el poder reductor de las especies, los átomos de oxígeno presentan un ligero aumento de carga negativa, mientras que las cargas δ^- de los átomos de C y δ^+ de los átomos de H permanecen relativamente constantes. Esta mayor capacidad reductora de las especies sustituidas fue observada experimentalmente en los resultados presentados en el Capítulo V (ítem V.2.2), en el que se encontró, que durante las experiencias llevadas a cabo sin metanol, es decir sin posibilitar la formación de las especies reductoras, la conversión de ML no ocurre. Por el contrario, cuando se trabaja con metanol, ya sea en relación estequiométrica o en excesos de alcohol (relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0), se logra la formación de las especies reductoras alcanzándose conversiones de hasta 90.6 %.

Analizando en la Tabla VII.1 los valores de las cargas NBO para los átomos de oxígeno, se observa un aumento en el valor de las cargas negativas a medida que aumenta la sustitución de H⁻ por grupos (OCH₃)⁻, aportados por el metanol, en el anión [BH₄]⁻. Esto se visualiza claramente al comparar la especie [BH₃(OCH₃)]⁻ que presenta un valor de -0.784 de carga NBO para el oxígeno, mientras que la especie completamente sustituida [B(OCH₃)₄]⁻ exhibe un valor de -0.820 de carga NBO. El análisis de las cargas NBO permite concluir que las especies alcoxiborohidruro más sustituidas son más estables ya que permiten un mayor flujo de electrones dentro de la especie.

En relación a las especies neutras, las mismas presentan energías menores en relación a las correspondientes especies aniónicas, debido a que son especies más estables (Tabla VII.1 y Figura VII.1). A su vez se observan ligeros incrementos en el volumen molecular de estas especies, excepto para la especie Na[BH₂(OCH₃)₂]. Esta última especie presenta una orientación estructural plegada interna debido a la presencia del catión Na⁺, que produce un menor volumen. Los ángulos diedros C-O-B-O de la especie neutra son de

Tabla VII.1. Parámetros obtenidos de las geometrías optimizadas de las especies borohidruro, alcoxiborohidruro y metoxiborato.

Parámetro	Especies aniónicas				Especies neutras					
	$[\text{BH}_4]^-$	$[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]^-$	$[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$	$[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]$	$[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$	NaBH_4	$\text{Na}[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]$	$\text{Na}[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]$	$\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$
E (Kcal/mol)	-17112	-89006	-160907	-232811	-304712	-118952	-190840	-256471	-334656	-406562
V.M. (cm^3/mol)	42.666	54.393	80.122	88.397	117.821	42.608	54.367	44.156	109.354	123.549
$d_{(\text{B-H})}$ (Å)	1.242	1.244	1.252	1.264	-	1.245	1.259	1.261	1.257	-
$d_{(\text{B}\cdots\text{Na})}$ (Å)	-	-	-	-	-	2.285	2.289	2.380	2.443	2.429
$d_{(\text{B-O})}$ (Å)	-	1.503	1.481	1.476	1.483	-	1.433	1.481	1.468	1.464
$d_{(\text{C-O})}$ (Å)	-	1.384	1.390	1.435	1.397	-	1.403	1.421	1.416	1.415
$d_{(\text{C-H})}$ (Å)	-	1.109	1.107	1.106	1.105	-	1.099	1.100	1.100	1.100
$q_{(\text{B})}$	-0.690	-0.033	0.492	0.930	1.328	-0.719	-0.037	0.450	0.906	1.315
$q_{(\text{H})}$	-0.077	-0.124	-0.172	-0.220	-	-0.080	-0.132	-0.159	-0.179	-
$q_{(\text{Na})}$	-	-	-	-	-	0.947	0.928	0.930	0.923	0.912
$q_{(\text{O})}$	-	-0.784	-0.794	-0.801	-0.820	-	-0.747	-0.811	-0.829	-0.844
$q_{(\text{C})}$	-	-0.257	-0.266	-0.268	-0.269	-	-0.273	-0.280	-0.281	-0.281
$q_{(\text{H})}$	-	0.156	0.163	0.168	0.169	-	0.184	0.190	0.191	0.190

54.28/39.34, mientras que para la especie aniónica son de 176.89/-65.09, lo que demuestra el plegamiento de los átomos en la especie que se encuentra asociada al Na^+ .

Las distancias de enlaces observadas en las estructuras neutras son: $d_{(\text{B-H})} \approx 1.26 \text{ \AA}$, $d_{(\text{B-O})} \approx 1.46 \text{ \AA}$, $d_{(\text{C-O})} \approx 1.41 \text{ \AA}$ y $d_{(\text{C-H})} \approx 1.10 \text{ \AA}$. Estos valores son del orden de las distancias que exhiben las especies aniónicas y concuerdan con las publicadas en la literatura [7,10–12]. De igual manera a lo observado al estudiar las especies aniónicas, a medida que aumenta la cantidad de grupos $(\text{OCH}_3)^-$ unidos al átomo de B, se incrementan levemente las distancias $d_{(\text{B-H})}$ y disminuyen las $d_{(\text{B-O})}$. La distancia de interacción B-Na ($d_{(\text{B--Na})}$) en estas estructuras es del rango 2.29-2.44 \AA . El incremento de la distancia $d_{(\text{B--Na})}$ observada, al comparar el NaBH_4 y las especies sustituidas, está asociado a una mayor presencia de grupos $(\text{OCH}_3)^-$ en estas especies. El análisis de las cargas NBO de todos los átomos de las especies neutras, muestra la misma tendencia observada con las especies aniónicas. El átomo de B presenta menor carga en relación a las observadas en especies aniónicas, al igual que los H^- unidos al B. La excepción la constituyen las especies $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]$ y $\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]$, las cuales presentan un ligero aumento de la carga en los átomos de H^- . Este cambio en las cargas está asociado a la interacción del catión Na^+ con el átomo de B, que debilita la polarización del enlace B-H disminuyendo la carga.

VII.2.3. Análisis de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las especies alcoxiborohidruro

En la teoría de los orbitales moleculares (OM), los electrones de la capa de valencia son influenciados por los núcleos de los átomos, además, pueden ubicarse en cualquier átomo o grupo de átomos y son los que participan en la formación de enlaces químicos. Los orbitales atómicos de los átomos que se combinan en una molécula dependen de la simetría de esta y la simetría de los orbitales involucrados. La combinación de orbitales de energía similar permite una combinación eficaz de los orbitales atómicos. Estudiar los orbitales de frontera permite de algún modo, tener información relevante de éstos y sus estados energéticos, lo que permite comprender los mecanismos de reacción. En química computacional, varios estudios sobre reacciones químicas están basados en la teoría de los orbitales moleculares de frontera (FMO), que involucra a los orbitales HOMO y LUMO (HOMO: orbital molecular ocupado de más alta energía y LUMO: orbital molecular no ocupado de más baja energía) [13,14]. El análisis de los orbitales moleculares de frontera, en especial los orbitales HOMO, es de gran importancia debido

a que indican la ubicación de los centros de mayor densidad electrónica dentro de una especie química.

En el trabajo realizado durante la Tesis se determinaron los orbitales HOMO y LUMO de las especies alcoxiborohidruro aniónicas y neutras presentes en reacción, para determinar cuál de estas es más estable y reactiva. En la Figura VII.2 se presentan los resultados obtenidos.

Como puede observarse, los orbitales moleculares (OM) HOMO se encuentran alrededor del átomo de B en todas las especies, fundamentalmente sobre los átomos de H que pueden ser transferidos como hidruros. Con la incorporación de grupos $(\text{OCH}_3)^-$ en las estructuras, se observa una redistribución de la densidad electrónica en toda la molécula, manteniéndose centrada alrededor del B. Se generan nuevas regiones de mayor densidad electrónica fundamentalmente centradas en los O, debido a la presencia de los pares de electrones libres que estos presentan. Fundamentalmente, se observan zonas de densidad electrónica por encima y por debajo del plano de la molécula, las cuales son de mayor dimensión para las especies aniónicas.

En cambio, los OM LUMO de las diferentes especies, se presentan distribuidos fundamentalmente alrededor de los átomos de hidrógeno de los grupos metilos que sustituyeron los H unidos al B. En especial, para las especies neutras, los OM LUMO se encuentran ubicados sobre el átomo de Na y los átomos de H de los grupos metilos que están en interacción con el átomo de sodio.

La energía de los orbitales de frontera HOMO y LUMO generalmente se emplea como parámetro para establecer la estabilidad química de las especies. La energía del HOMO y LUMO están asociadas a la capacidad de donar y aceptar electrones, respectivamente [2,15]. Además, el valor absoluto de la diferencia de energía entre el OM HOMO y el OM LUMO, comúnmente denominado energía GAP ($\Delta E = |\text{HOMO} - \text{LUMO}|$) de orbitales de frontera, sirve para comparar la estabilidad cinética y la reactividad química entre las especies. Cuanto mayor es el valor del GAP en una especie, más energía de excitación es requerida para remover un electrón del último nivel de energía (HOMO), es decir, que esta especie es considerada la más estable. De manera contraria, una especie con un valor de GAP bajo, es decir, con un HOMO de alta energía, tiene sus electrones más disponibles para reaccionar y por tanto, esta especie sería la menos estable y la más reactiva, ya que puede cambiar su estado energético de forma más rápida [3,13,15].

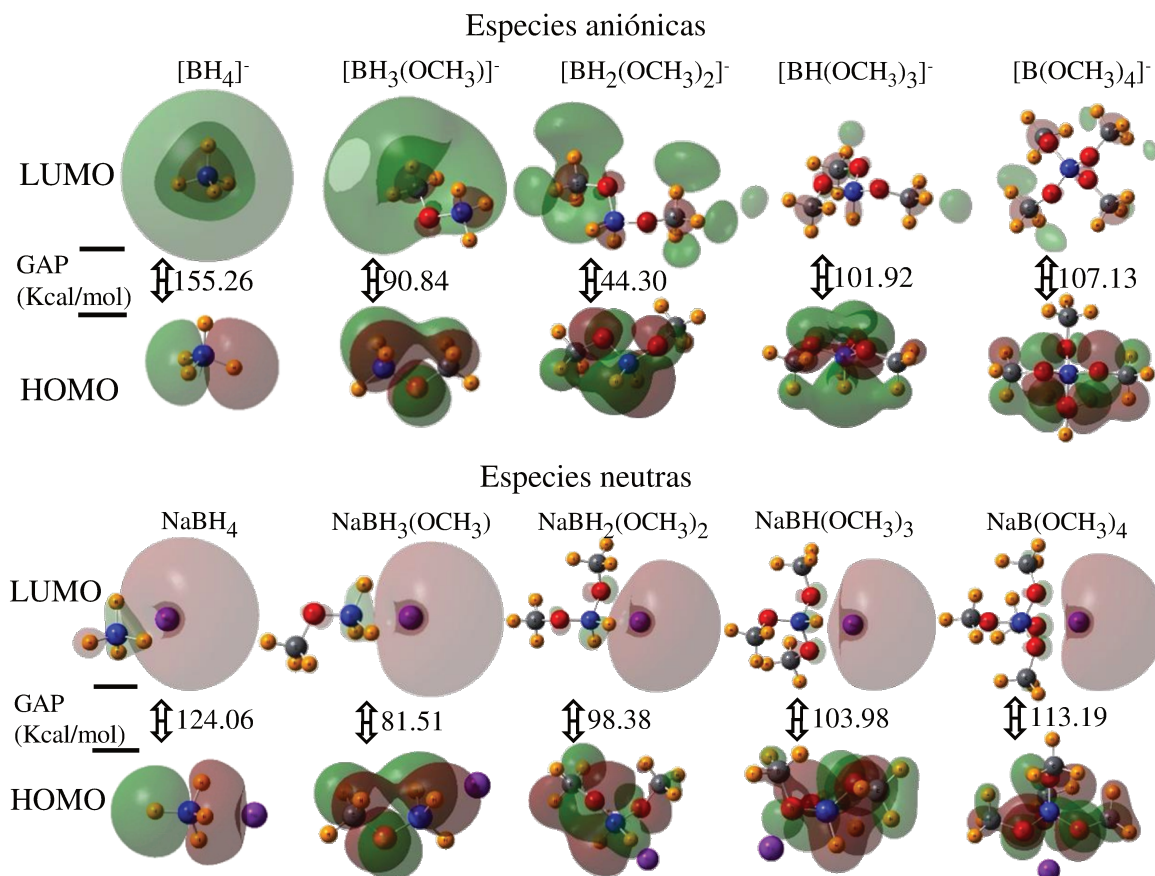


Figura VII.2. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de las especies alcoxiborohidruro representadas en forma aniónica y neutra. [B = \bullet ; O = \bullet ; C = \bullet ; H = \bullet , Na = \bullet].

Como puede observarse, en la Figura VII.2, los valores de energía GAP son mayores para las especies neutras que para las especies aniónicas, principalmente las especies más sustituidas; esto estaría indicando que las especies neutras son más estables y presentan más tendencia a disociarse formando las especies aniónicas. Por otro lado, las especies sin sustituciones ($[\text{BH}_4]^-$ y NaBH_4), presentan los valores de energía GAP más altos en comparación a las especies sustituidas, lo que indica que ambas especies son las más estables y menos reactivas. A su vez, al evaluar los valores de energía GAP de las especies reductoras dentro de una misma especie, las especies neutras disustituidas y trisustituidas presentan un mayor valor de energía GAP, denotando su mayor estabilidad en relación a la especie aniónica. Estas a su vez, presentan un mayor GAP que la especie monosustituida, por lo tanto, los valores de energía GAP demuestran que las especies neutras disustituidas y trisustituidas son las más estables entre los alcoxiborohidruros. De forma diferente, las especies aniónicas disustituidas y trisustituidas presentan menores valores de energía GAP que sus contrapartes neutras, principalmente, la especie aniónica

disustituida presenta el valor de energía GAP más bajo entre las especies aniónicas y neutras. Esto estaría confirmando que esta especie es la más reactiva entre todas las especies, lo cual concuerda con los resultados experimentales discutidos en las reacciones que permitieron postular el mecanismo en el Capítulo V (Esquema V.1).

VII.2.4. Evaluación de las frecuencias vibracionales teóricas de las especies alcoxiborohidruro

A partir de las geometrías optimizadas se calcularon las frecuencias vibracionales teóricas de las especies aniónicas y neutras. El objetivo fue utilizar dicha herramienta en la identificación de las especies presentes en los estudios experimentales de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) descritos en Capítulo V (ítem V.2.4.2).

En este punto es importante recordar que durante los estudios experimentales realizados por FTIR sobre las especies reductoras alcoxiborohidruro y que fueron descritos en el Capítulo V (ítem V.2.4.2), fue posible identificar la formación de las mismas a lo largo de la reacción. Para ello se analizó la aparición y/o desaparición de las bandas que describen los enlaces involucrados en los grupos funcionales, tales como B-H, B-O y C-O. Sin embargo, es claro que esta técnica no permite demostrar con evidencias suficientes las diferencias entre las especies. Por lo anterior, y teniendo en cuenta el estado del arte en cuanto a asignaciones para llevar a cabo el análisis de la formación de las especies reductoras, en la Tabla V.1 (Capítulo V) se presentaron las asignaciones experimentales de los diferentes modos vibracionales de los enlaces presentes en las especies reductoras en estudio [16–19]. Estas fueron tomadas como referencia para compararlas con las asignaciones teóricas obtenidas a través de los cálculos de frecuencias de las geometrías previamente optimizadas, cuyos valores son presentados en la Tabla VII.2. Los espectros teóricos de las especies aniónicas y neutras obtenidos a través de los cálculos realizados se presentan en la Figura VII.3. Estos espectros teóricos también fueron comparados entre sí con el objeto de evaluar cambios en las señales debido a la incorporación de grupos $(\text{OCH}_3)^-$ en las especies neutras y aniónicas.

Al realizar una simple comparación entre los espectros teóricos y los experimentales del Capítulo V (ítem V.2.4), sobre las asignaciones de los diferentes enlaces presentes en las especies alcoxiborohidruro tales como B-H, B-O, C-H y C-O provenientes de especies

Tabla VII.2. Asignación de los modos vibraciones de los enlaces presentes en las especies estudiadas obtenidos por los cálculos de DFT.

Asignación	Especies aniónicas						Especies neutras					
	$[\text{BH}_4]$	$[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]^-$	$[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$	$[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]$	$[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$	NaBH_4	$\text{Na}[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]$	$\text{Na}[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]$	$\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$		
$\nu(\text{C}-\text{H}_3)_{\text{as}}$	-	2846	2870	2879	2888	-	2959	2968	2982	2969		
		2768	2863	2876	2879	-	2871	2936	2944	2931		
$\nu(\text{C}-\text{H}_3)_s$	-	2765	2844	2848	2837	-	2839	2862	2892	2886		
				2846	2833	-		2858	2869	2882		
$\nu(\text{C}-\text{H})$	-	-	2781	2806	2818	-	-	2904	2866	2869		
				2801	2814							
$\nu(\text{B}-\text{H})$	2159	2219	2161	2024	-	2176	2142	2128	2082	-		
	2157	2063	2030			2144	2005	2003				
$\delta(\text{C}-\text{H}_3)_{\text{as}}$	-	1446	1453	1458	1459	-	1450	1459	1464	1469		
			1450	1454				1454	1455	1454		
$\delta(\text{C}-\text{H}_3)_s$	-	1413	1423	1425	1420	-	1435	1439	1442	1442		
			1411				1429	1422	1420	1422		
$\nu(\text{B}-\text{O}_n)$	-	-	1167	1168	1183	-	1292	1184	1191	1188		
					1169			1165	1162	1164		
$\rho(\text{C}-\text{H}_3)$	-	1131	1134	1135	1137	-	1133	1138	1138	1138		
$\delta(\text{B}-\text{H})$	1036	1120	1131	1133	-	1140	1034	1135	1153	-		
		1107	1086	1077		1077	1030	1063	1103			
$\nu(\text{C}-\text{O})$	-	1097	1104	1110	1098	-	1130	1046	1068	1121		
					1085				1018	1098		
$\delta(\text{B}-\text{O})$	-	925	919	880	950	-	1194	1157	1087	1050		
		915	838				1172	1115	942	1021		
$\nu(\text{B}-\text{O})$	-	777	794	880	892	-	920	896	775	878		
								712		863		
$\nu(\text{B}-\text{-Na})$	-	-	-	-	-	419	303	308	315	315		

con similares características a las especies reductoras encontradas en la literatura, puede verse en forma general que las variaciones entre los números de onda experimentales y teóricos son del rango de $\pm 7-239 \text{ cm}^{-1}$. Estas variaciones se encuentran dentro de los rangos experimentales aceptables de comparación aún dentro de determinaciones experimentales efectuadas bajo diferentes condiciones, y han sido reportadas en la literatura [20–24]. Las mayores diferencias entre los valores de número de onda obtenidos para las asignaciones en las experiencias de FTIR descritas en el Capítulo V y los datos obtenidos en cálculos teóricos se observan principalmente en los rangos entre 3000-2100 y 1400-1300 cm^{-1} .

Estas diferencias entre los valores de número de onda de las asignaciones de los espectros experimentales y las asignaciones de los espectros teóricos, se debe a diversos factores teórico-experimentales. Los factores experimentales que pueden incidir en el análisis de las asignaciones son las condiciones de los ensayos en las que fueron tomados los espectros experimentales. Estos espectros no corresponden exactamente a las especies alcoiborohidruro debido a que las mismas son difíciles de sintetizar en el laboratorio y no se encuentran disponibles comercialmente, por tanto, es de esperarse que las especies encontradas en la literatura tengan diferentes conformaciones estructurales e interacciones electrostáticas que promueven las diferencias en las asignaciones encontradas entre los espectros FTIR.

Entre los factores teóricos que pueden contribuir a las diferencias detectadas se encuentra el método de cálculo, las bases de cálculo empleadas y el factor de escalado de frecuencias, ya que existen una gran cantidad de combinaciones que permiten realizar cálculos más robustos y con mayores costos computacionales [25]. Además, debe tenerse en cuenta los tres factores que influyen en los cálculos DFT que son el uso de una función de correlación de intercambio aproximada para la energía de correlación de intercambio, la aproximación armónica y el no considerar los efectos debidos a las fuerzas interatómicas presentes [24]. Por otro lado, cuando se comparan espectros teóricos de especies con similares características entre sí y se observan variaciones en las asignaciones, esto se debe principalmente a la inserción de átomos o grupos funcionales que pueden llegar a modificar la estructura y los parámetros electrónicos, alterando de esta forma los movimientos de los otros átomos y las frecuencias de los mismos.

Comparando las asignaciones teóricas y experimentales se encontró que las asignaciones teóricas correspondientes a las regiones: 3000-1445, 1292-1150, y 950-700

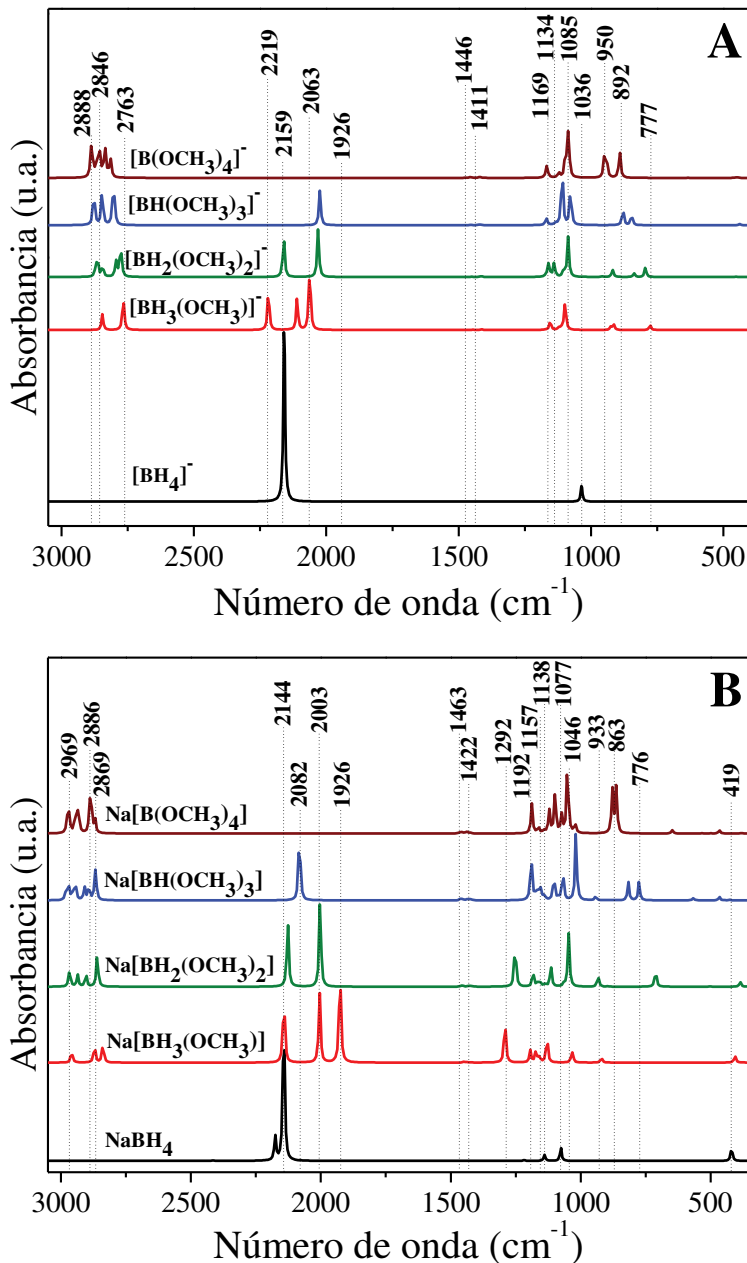


Figura VII.3. Espectros FTIR teóricos de las especies reductoras. A) En estado aniónico y B) En estado neutro.

cm⁻¹, presentan una leve variación hacia números de onda inferiores. Por otro lado, las asignaciones teóricas correspondientes a las regiones de 1440-1400 y 1150-1000 cm⁻¹ exhibieron variaciones hacia números de onda superiores en relación a las asignaciones experimentales [16–19].

En la Figura VII.3.A se presentan los espectros de FTIR obtenidos por cálculos teóricos de las especies reductoras estudiadas. El anión [BH₄]⁻ solo presentó dos bandas características, una comprendida entre 2159-2157 cm⁻¹ que corresponde a los modos de estiramiento del enlace B-H ($\nu_{(B-H)}$) y que representan la asignación característica de este tipo de compuestos, mientras que la banda a 1036 cm⁻¹ es asignada al modo de deformación del enlace B-H ($\delta_{(B-H)}$). Estas asignaciones presentan una variación de 49 cm⁻¹ en promedio respecto a los valores de las asignaciones experimentales. En el caso de la especie [BH₃(OCH₃)]⁻ se observaron bandas a 2846-2765 cm⁻¹ asignadas a los modos de estiramiento del enlace C-H ($\nu_{(C-H)}$), correspondiente al grupo metilo -CH₃, mientras que las bandas presentes en la región 1446-1413 cm⁻¹ corresponden a las deformaciones de

cm⁻¹, presentan una leve variación hacia números de onda inferiores. Por otro lado, las asignaciones teóricas correspondientes a las regiones de 1440-1400 y 1150-1000 cm⁻¹ exhibieron variaciones hacia números de onda superiores en relación a las asignaciones experimentales [16–19].

En la Figura VII.3.A se presentan los espectros de FTIR obtenidos por cálculos teóricos de las especies reductoras estudiadas. El anión [BH₄]⁻ solo presentó dos bandas características, una comprendida entre 2159-2157 cm⁻¹ que corresponde a los modos de estiramiento del

los enlaces C-H ($\delta_{(C-H)}$). La banda presente a 1131 cm^{-1} es asignada a los modos de balanceo de los enlaces C-H ($\rho_{(C-H)}$). Las demás bandas corresponden a los modos de estiramiento del grupo B-H ($\nu_{(B-H)}$, 2219 y 2063 cm^{-1}), a los modos de deformación del grupo B-H ($\delta_{(B-H)}$, 1120 y 1107 cm^{-1}), al estiramiento del enlace C-O ($\nu_{(C-O)}$, 1097 cm^{-1}), a los modos de deformación del grupo B-O ($\delta_{(B-O)}$, 925 y 915 cm^{-1}), y a los modos de estiramiento de los enlaces B-O ($\nu_{(B-O)} = 777\text{ cm}^{-1}$). Respecto a las asignaciones obtenidas experimentalmente, las asignaciones teóricas de $[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]^-$ presentan de forma general variaciones de $\approx 100\text{ cm}^{-1}$ en las regiones correspondientes a los números de onda superiores a 2800 e inferiores a 1000 cm^{-1} . Similares asignaciones fueron encontradas para las especies $[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$ y $[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]^-$, estas de forma general tienen una variación de las asignaciones hacia mayores números de onda.

Al comparar los espectros FTIR teóricos de las especies aniónicas, se observa que las variaciones en las asignaciones correspondientes a la especie $[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$ son en promedio de $\approx 6\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ en relación a la especie $[\text{BH}_4]^-$, y de $\approx 5\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ para las asignaciones de la especie $[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]^-$ al compararla con la especie $[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$. Estas variaciones se deben, de forma general, a la formación de grupos éster boratos producidos por la incorporación de grupos $(\text{OCH}_3)^-$ al átomo de B de la especie $[\text{BH}_4]^-$. Estos grupos ésteres de boro son asignados a números de onda de $1168\text{-}1167\text{ cm}^{-1}$ y corresponden a los modos de estiramiento de los grupos O-B-O ($\nu_{(O-B-O)}$). En el caso de la especie $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$, se evidencian todas las asignaciones previamente indicadas para los diferentes modos de vibración de enlaces, excepto los correspondientes a $\nu_{(B-H)}$ y $\delta_{(B-H)}$, debido a que esta especie es no reductora y por tanto carece de la especie H^- unida al átomo de boro. Aquí se observa un corrimiento de las asignaciones hacia números de onda mayores de $\approx 5\text{-}45\text{ cm}^{-1}$ al compararlas con las asignaciones observadas para la especie $[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]^-$.

Las especies neutras (Figura VII.3.B) presentaron las mismas asignaciones en las frecuencias teóricas que las especies aniónicas. En todos los casos, se observa una nueva asignación que corresponde a los modos de estiramiento de interacciones entre los átomos de B y Na $\nu_{(B-Na)}$, cuyas bandas aparecen entre $419\text{-}303\text{ cm}^{-1}$. Al comparar las variaciones en las asignaciones entre las distintas especies, se observa por ejemplo que, la especie $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]$ presenta una variación en los modos de vibración correspondientes al estiramiento y la deformación de los enlaces B-H ($\nu_{(B-H)}$ y $\delta_{(B-H)}$, respectivamente), hacia

números de onda inferiores ($\approx 47\text{-}218\text{ cm}^{-1}$) en comparación a las asignaciones experimentales. En forma genérica, las asignaciones teóricas de las especies neutras presentan entre sí, corrimientos del orden de $\approx 4\text{-}108\text{ cm}^{-1}$ en las principales asignaciones, siendo las de mayor magnitud las correspondientes a los modos de vibración de los enlaces B-H y B-O.

Desde un punto de vista general, se observa que las principales asignaciones de las especies neutras se encuentran a números de onda mayores que las correspondientes a las especies aniónicas. Los espectros FTIR de las especies aniónicas presentan entre sí diferencias relativamente apreciables entre sus asignaciones, lo que permitiría una fácil diferenciación e identificación entre las mismas. Este fenómeno no se observa con tanta evidencia al comparar las diferentes especies neutras entre sí. Además, se observa que las especies $[\text{BH}_4]^-/\text{NaBH}_4$ y $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-/\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$ presentan únicamente las asignaciones correspondientes a los enlaces B-H y B-O, respectivamente, que permiten su clara identificación de las demás especies.

Teniendo en cuenta el análisis realizado de los espectros FTIR teóricos, podemos concluir que las especies aniónicas muestran asignaciones que permiten su diferenciación entre sí. Por tal motivo, sus asignaciones son consideradas en el posterior análisis y serán comparadas con las asignaciones obtenidas de los resultados experimentales de FTIR.

De los resultados experimentales presentados en el Capítulo V, se concluyó que las asignaciones con números de onda 2200 y 1000 cm^{-1} que representan los modos de vibración de $\nu_{(\text{B-H})}$ y $\delta_{(\text{B-O})}$, respectivamente, serían las asignaciones que permitirían reconocer las especies presentes en las muestras de reacción y que intervienen en la reducción de ML. Por tal motivo, estas asignaciones fueron consideradas como las más características y las necesarias para poder identificar las posibles especies existentes durante la reacción en estudio. Estas frecuencias fueron encontradas en todas las muestras de reacción analizadas, indicando la presencia de todas las especies alcoxiborohidruro $[\text{BH}_{4-n}(\text{OCH}_3)_n]^-$ ($n= 1, 2$ y 3), sin poder esclarecer diferencias entre las mismas.

Las conclusiones a destacar, del análisis teórico-experimental de las frecuencias de las especies en estudio, son que si solo se presentan las especies $[\text{BH}_4]^-$ y $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$, en los espectros de FTIR se apreciarían únicamente las asignaciones designadas como las más características correspondientes a las asignaciones de $\nu_{(\text{B-H})}$ y $\delta_{(\text{B-O})}$, respectivamente. Sin embargo, como se señaló en el Capítulo V, la presencia de ambas frecuencias en los espectros de las muestras, evidencian la existencia de varias especies. Analizando los

espectros tomados a las muestras sólidas de reacción extraídas a distintos tiempos de reacción, puede observarse la presencia de estas asignaciones consideradas las más características, lo que demuestra la formación de las especies reductoras a través de la desaparición gradual de enlaces B-H y la formación de enlaces B-O. Sin embargo, a diferencia de los resultados teóricos, en los resultados experimentales no se logran observar corrimientos de estas asignaciones que permitan deducir claramente e identificar la formación de cada especie, debido a las posibles interacciones existentes entre las mismas.

Al evaluar los números de onda de las asignaciones establecidas para las especies aniónicas de los espectros FTIR teóricos (Tabla VII.2) se logra apreciar, que para la asignación $\delta_{(B-O)}$, existe un corrimiento hacia menores números de onda a medida que aumentan el número de grupos $(OCH_3)^-$ presentes en las especies alcoxiborohidruro. Sin embargo, en la especie $[B(OCH_3)_4]^-$ totalmente sustituida, esta asignación ($\delta_{(B-O)}$) correspondería a un número de onda mayor (950 cm^{-1}). Este cambio en la tendencia de las variaciones en el número de onda de la asignación $\delta_{(B-O)}$ permitiría validar la formación de las especies alcoxiborohidruro, debido a la inserción de grupos $(OCH_3)^-$ que pueden modificar la estructura y el movimiento de los átomos en ella.

Por otro lado, en los resultados experimentales presentados en el Capítulo V, el número de onda de la asignación $\nu_{(B-H)}$ no exhibe cambios que permitan apreciar la sustitución de los H unidos al B por adición de grupos $(OCH_3)^-$. Sin embargo, en el número de onda correspondiente a la asignación del modo de deformación del enlace B-H ($\delta_{(B-H)}$), sí se logra apreciar un corrimiento hacia mayores números de onda, lo que evidenciaría la pérdida gradual de los enlaces B-H por sustitución de los grupos $(OCH_3)^-$.

Teniendo en cuenta lo analizado previamente; las asignaciones de $\delta_{(B-H)}$ y $\delta_{(B-O)}$, corresponden experimentalmente a los números de onda de 1100 y 1000 cm^{-1} , respectivamente; y a los números de onda teóricos de $1133-1036\text{ cm}^{-1}$ y $950-838\text{ cm}^{-1}$. Evaluando la presencia de estas asignaciones en los espectros experimentales claramente se observa que, a medida que transcurre la reacción el número de onda correspondiente a la asignación $\delta_{(B-H)}$ disminuye en intensidad, mientras que la asignación $\delta_{(B-O)}$ evidencia su presencia. Esto estaría indicando la sustitución de los H unidos al átomo de B por los grupos $(OCH_3)^-$.

VII.2.5. Análisis de la reactividad de las especies alcoxiborohidruro frente a ésteres metílicos

Utilizando la teoría FMO analizada previamente, se buscó comparar la reactividad de las especies donantes de H⁻ [NaBH_{4-n}(OCH₃)_n] y [BH_{4-n}(OCH₃)_n]⁻ (n= 0, 1, 2 y 3) frente a ésteres metílicos tales como ML y acetato de metilo. ML fue empleado principalmente a lo largo de la Tesis para llevar a cabo los estudios experimentales, mientras que el acetato de metilo, fue utilizado para realizar los estudios teóricos del mecanismo de reacción de reducción de FAME. Tanto el empleo del éster como los detalles del mecanismo de reacción son discutidos en el siguiente ítem.

Por otra parte, según la teoría FMO, cuando dos moléculas se unen para reaccionar, los orbitales moleculares se recombinan. La combinación de orbitales que contienen dos electrones resulta en un aumento de su energía potencial. Por eso, la disminución de la energía potencial por la combinación de un HOMO y LUMO, tiene que ser mayor para que los productos tengan menor energía que los reactivos, por lo tanto, es fundamental que la diferencia entre la energía de los orbitales HOMO y LUMO sea pequeña. De esta manera, cuanto menor es la diferencia de energía entre el orbital HOMO de un reactivo y el orbital LUMO de otro reactivo, la reacción entre las dos especies involucradas se llevará a cabo más fácilmente [13,14].

En la Figura VII.4 se presentan los resultados obtenidos a partir de los cálculos de las energías de los orbitales HOMO y LUMO de las especies borohidruro y alcoxiborohidruro en estado aniónico y neutro, como también las energías de los HOMO y LUMO del acetato de metilo y ML. Tomando como ejemplo la diferencia de energía entre el orbital HOMO del anión [BH₄]⁻ (-41.15 Kcal/mol) y el orbital LUMO del acetato de metilo (-6.23 Kcal/mol), se evidencia que este valor ($\Delta E = 34.91$ Kcal/mol) es inferior a la diferencia encontrada cuando se emplea la especie neutra NaBH₄ ($\Delta E = 161.25$ Kcal/mol). Es claro, que al emplear la especie en estado neutro, el ΔE es mayor en un orden de magnitud que el ΔE cuando se emplea la especie en estado aniónico, por lo tanto, este resultado está indicando que la especie aniónica tiene mayor reactividad que la especie neutra.

De igual manera, al comparar las especies mono, di y tri sustituidas, se observa que la diferencia entre el orbital HOMO de la especie aniónica y el orbital LUMO del acetato de metilo, es menor a la diferencia cuando se emplea el HOMO de las especies neutras. Además, las especies alcoxiborohidruro neutras conservan valores de ΔE mayores en un

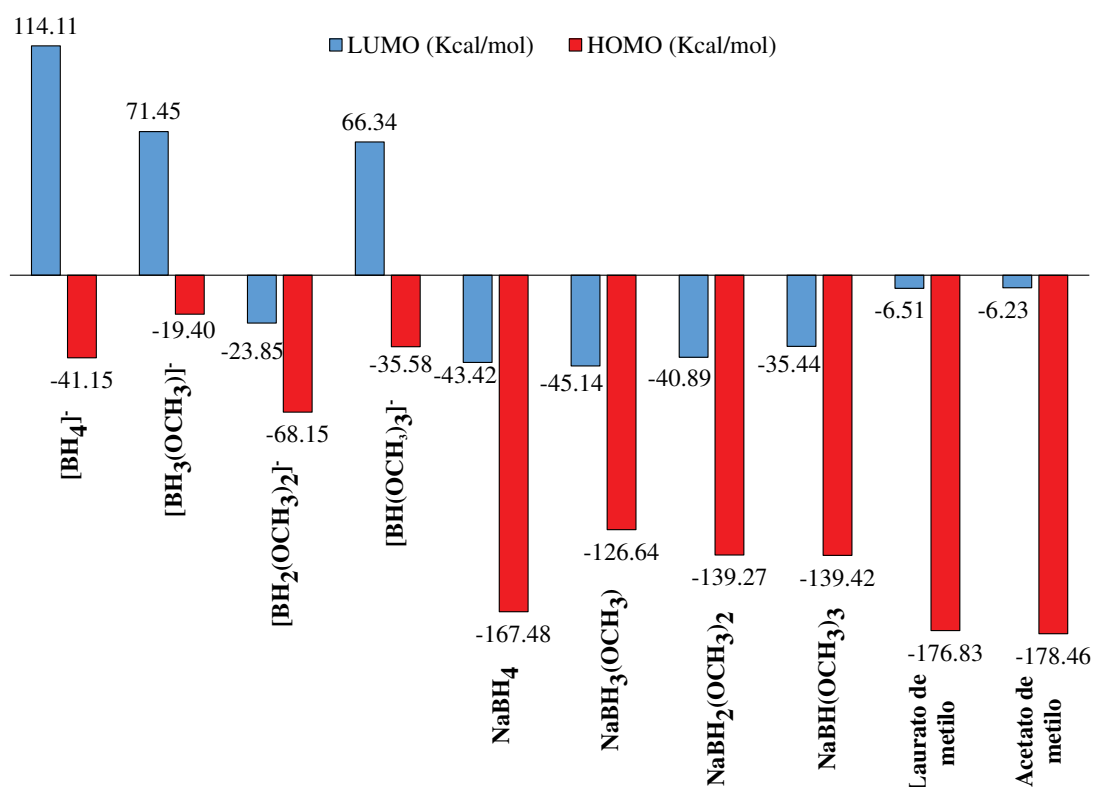


Figura VII.4. Energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las especies borohidruro y alcoxiborohidruro aniónicas y neutras, con el laurato de metilo y acetato de metilo.

orden de magnitud que las especies alcoxiborohidruro aniónicas. Estas diferencias también fueron observadas al comparar el orbital HOMO de las especies reductoras (aniónicas y neutras) y el orbital LUMO de ML.

De forma general, es posible apreciar que las especies aniónicas son las especies reactivas que participan en las reacciones de reducción de ML y acetato de metilo, debido a que la diferencia de energía entre el orbital HOMO de estas especies y el orbital LUMO de los ésteres es menor en comparación a la diferencia cuando se emplean los orbitales HOMO de las especies neutras. Estos resultados concuerdan con los resultados experimentales discutidos en las reacciones que permitieron postular el mecanismo en el Capítulo V (Esquema V.1). Otros autores [13,14], también emplearon la teoría FMO para evaluar la reactividad de especies neutras y aniónicas de metanol y etanol, frente a la transesterificación de monoglicéridos palmítico, oleico y linoleico. Los autores también encontraron que las especies aniónicas participan en las reacciones en estudio.

El análisis mediante la teoría FMO sirve como herramienta para evaluar cuál es la especie, en estado aniónico o neutro, que tiene mayor reactividad. Además, los resultados

obtenidos a partir del análisis de la teoría FMO, sirvieron como punto de partida para realizar el cálculo teórico del mecanismo de reacción propuesto en el Capítulo V (ítem V.2.3.1).

Basándonos en los resultados obtenidos relacionados con los parámetros estructurales, electrónicos y las frecuencias vibracionales de las diferentes especies estudiadas y, comparándolos con los resultados experimentales descritos en el Capítulo V, donde se postuló el mecanismo de reacción en la reducción de ML (Esquema V.1), es posible concluir que si las especies neutras son las más estables debido a los mayores valores de energía y GAP que exhiben y, que las especies aniónicas son las especies que realmente intervienen en la reducción de ML. La elección de las especies aniónicas, como las especies involucradas en la reducción de ML se debe, en primer lugar, a que en las asignaciones de los espectros FTIR de las especies aniónicas, se presentan diferencias relativamente apreciables que permiten una fácil diferenciación e identificación entre las mismas, lo cual no sucede con las especies neutras. En segundo lugar, las especies aniónicas, en comparación a las especies neutras, presentan menores valores en la diferencia de energía entre los orbitales HOMO de cada especie y el orbital LUMO de los ésteres acetato de metilo y ML (ΔE), demostrando tener mayor reactividad que las especies neutras.

VII.3. Evaluación teórica de las etapas de reacción involucradas en la síntesis de alcoholes grasos

En el presente capítulo también se evaluó el camino de reacción que conduce a la reducción de ácidos grasos de ésteres metílicos (FAME). Particularmente, se estudió la reducción de laurato de metilo (ML) vía transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida, a partir de NaBH_4 y metanol, para formar las especies reductoras y sintetizar alcohol láurico (LA). El mecanismo de reacción propuesto en base a los resultados obtenidos en experiencias no catalíticas fue descrito detalladamente en el Capítulo V (ítem V.2.3.1).

Para realizar los cálculos teóricos sobre el mecanismo de reacción de reducción de FAME, se eligió como molécula modelo el acetato de metilo en reemplazo del laurato de metilo (ML). El objeto de este cambio fue simplificar los cálculos, ya que el acetato de metilo tiene una geometría molecular más pequeña debido a que sólo tiene dos átomos de carbono en su cadena alquílica, mientras que ML posee 12 átomos de carbono. Esta

diferencia permite evaluar de una forma rápida los diferentes métodos de cálculo y los conjuntos de bases, reduciendo los tiempos en los cálculos computacionales [26]. De esta manera, reemplazando el ML por acetato de metilo en las etapas del mecanismo de reducción del éster se obtiene el acetaldehído como intermediario de reacción, el que se convierte posteriormente en el producto principal de la reacción, el etanol.

Para llevar a cabo el estudio del mecanismo de reacción se emplearon diferentes estrategias para obtener los estados de transición involucrados en cada una de las etapas de la reacción:

a) Emplear el método de tránsito sincrónico cuadrático (TSQ) que consiste en hallar un posible estado de transición a partir de las coordenadas de reactivos, productos y opcionalmente una tercera molécula correspondiente a un supuesto estado de transición.

b) Crear manualmente un posible estado de transición (TS) que esté cercano a los reactivos y/o productos, el cual es optimizado hasta lograr que posea una frecuencia imaginaria y el movimiento de sus átomos tenga sentido físico [27].

c) Calcular los estados de transición (TS) a partir de un estado de transición ya encontrado, por ejemplo, encontrar un estado de transición donde esté involucrado el anión trimetoxiborohidruro a partir del estado de transición encontrado para el anión borohidruro [4,28,29].

Debido a que en el cálculo no es posible involucrar a la vez a todas las moléculas y especies iónicas que intervienen en el mecanismo de reacción, por la complejidad, tamaño y tiempo requerido que esto genera, en el presente trabajo se evaluaron las interacciones entre las especies como una sucesión de etapas que van desde el estado inicial al estado final [4]. El empleo de estas estrategias y la combinación entre éstas, permite optimizar los voluminosos cálculos realizados por el software.

En este apartado se estudió la formación de las especies reductoras que participan en la reacción para obtener información a nivel microscópico sobre los aspectos mecanísticos involucrados en la reacción en estudio. Además, se buscó comprobar en forma teórica el mecanismo postulado en el Capítulo V. Cabe destacar que, hasta el momento no se ha encontrado en la literatura información disponible acerca de la generación de estas especies y el estudio teórico sobre estas.

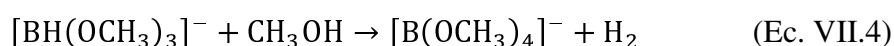
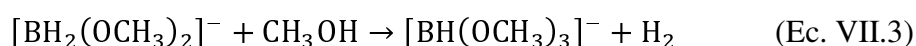
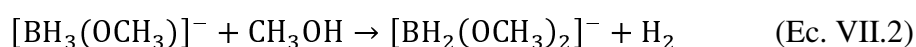
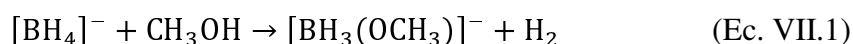
VII.3.1. Cálculos teóricos

Se realizó el estudio teórico del mecanismo de reacción, realizando la optimización de los reactivos, productos, estados de transición y estados intermediarios (si los hubiese). Durante la búsqueda de los estados de transición se calcularon las frecuencias de las estructuras optimizadas con el fin de verificar que una de estas sea negativa. El resultado de esta frecuencia se contrastó con el movimiento de los átomos involucrados en la reacción con el fin de confirmar que dicha estructura pertenecía a un estado de transición. Como se mencionó anteriormente, los cálculos fueron realizados con acetato de metilo para reducir el tamaño de estos. Cada subetapa del mecanismo de reacción que se estudió, se compone de: reactivos, estado de transición, estado intermediario (si lo hubiese) y productos. A efectos de los cálculos, no es posible establecer un balance general de átomos entre reactivos y productos desde la generación de las especies reductoras hasta la formación del alcohol, por lo cual no es factible normalizar las energías (E , Kcal/mol) en función de la energía de los reactivos iniciales [4].

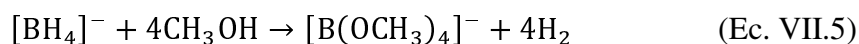
VII.3.2. Análisis teórico de las etapas de reacción durante la metanólisis de NaBH_4

Como se mencionó anteriormente en el análisis de los orbitales moleculares realizado a las especies y a los reactivos involucrados en la reacción, se emplearon las especies aniónicas borohidruro, alcoiborohidruro y tetrametoxiborato para construir el camino de reacción de la etapa inicial en la reducción de acetato de metilo.

En primera instancia se evaluó el mecanismo de generación de todas las especies reductoras, teniendo en cuenta que en cada etapa de formación de estas especies el metanol es parte de los reactivos y hay generación de hidrógeno. Este mecanismo es presentado en este capítulo (Esquema VII.1). Tal como se explicó al inicio del ítem VII.2, la etapa inicial del mecanismo global comprende una serie de subetapas en las que el anión $[\text{BH}_4]^-$ reacciona con el metanol para producir el anión monosustituido $[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]^-$ e hidrógeno, y así sucesivamente hasta llegar al anión totalmente sustituido $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$. En las ecuaciones VII.1 a VII.4 se detallan las subetapas que se emplearon para realizar los cálculos:



donde la suma de las ecuaciones VII.1 a VII.4 resulta en la siguiente ecuación:



La Ecuación VII.5 representa la reacción global de metanólisis del NaBH_4 que ha sido ampliamente discutida durante la Tesis.

Debido a que no se encuentra información disponible sobre las coordenadas de una estructura que represente un estado de transición que permita simplificar los cálculos, se empleó la estrategia a) descrita en el ítem VII.3 para iniciar el cálculo. Primero se emplearon las coordenadas de los dos reactivos ($[\text{BH}_4]^-$ y metanol) y los dos productos ($[\text{BH}_3(\text{OCH}_3)]^-$ e hidrógeno), sin embargo, al no lograr un estado de transición satisfactorio en energía y frecuencias negativas, se optó por construir un pseudo estado de transición que se asemejara a los reactivos y productos. Luego, al verificar la presencia de una sola frecuencia imaginaria y que la energía de la estructura fuera superior a la energía de los reactivos y productos, se tomó esta primera estructura como base para calcular los otros estados de transición involucrados en la metanólisis.

Para llevar a cabo los objetivos planteados en los cálculos de la generación de las especies reductoras, fue necesario emplear reiterados cálculos numéricos y optimizaciones tanto de reactivos, productos y de las estructuras correspondientes a los estados de transición.

En la Figura VII.5.A se muestran las estructuras de las subetapas que corresponden al camino de reacción y se muestra una imagen correspondiente al estado de transición, en la que se representan con líneas de puntos los enlaces que se forman y se rompen. Mientras que en la Figura VII.5.B se presenta el perfil energético de las subetapas que componen la etapa inicial del mecanismo global de reacción. De esta manera, se representa la energía de las estructuras en función de la coordenada de reacción. Además, en cada subetapa se muestran las ecuaciones químicas de reactivos y productos según corresponda.

Como puede apreciarse, la formación de cada especie alcoxiborohidruro y la especie metoxiborato proceden de forma espontánea, es decir que son reacciones que están favorecidas energéticamente y por lo tanto no necesitan suministro de energía para llevarse a cabo. Estos resultados son acordes a los resultados experimentales presentados en la literatura sobre metanólisis de NaBH_4 [30,31].

Los estados de transición encontrados durante el estudio teórico de la generación de las especies reductoras poseen una frecuencia imaginaria. Éstas son menores a -200 cm^{-1}

y además, poseen una energía superior a la suma de la de los reactivos o productos. Esto permite concluir que estas estructuras corresponden a los estados de transición de la reacción en estudio. En los estados de transición puede observarse de forma general que,

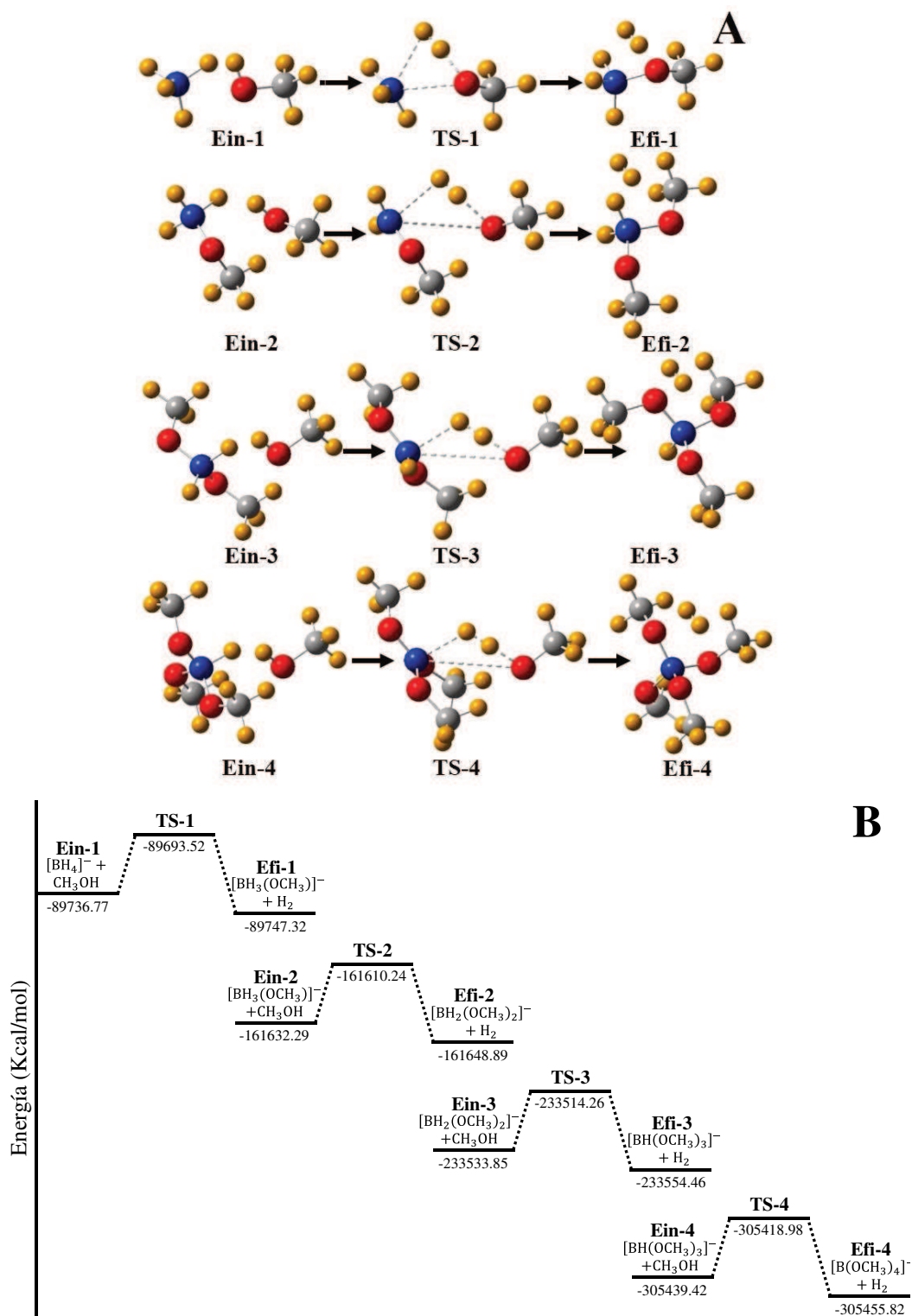


Figura VII.5. Formación de especies reductoras. A): Caminos de reacción y estados de transición, y B): Perfil de energía. [B = \bullet ; O = \bullet ; C = \bullet ; H = \bullet , Na = \bullet].

el H⁻ del anión borohidruro o metoxiborohidruro y el H del metanol, reaccionan para formar hidrógeno gaseoso y la siguiente especie sustituida metoxiborohidruro.

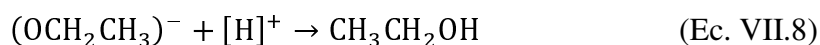
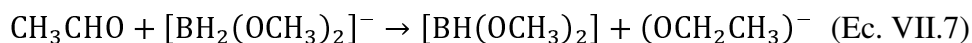
En conclusión, los resultados obtenidos en la generación de las especies reductoras a partir de cálculos teóricos, están en un total acuerdo con el mecanismo propuesto en el Capítulo V (Esquema V.1).

VII.3.3. Análisis teórico de las etapas de reacción durante la formación del alcohol graso (FOL)

Luego de estudiar en forma teórica la formación de las especies reductoras, evaluamos mediante cálculos teóricos la parte B del mecanismo propuesto en el Capítulo V (Esquema V.1), que consiste en la obtención del alcohol graso a partir de la reducción del éster. Considerando que se utiliza como éster modelo el acetato de metilo para representar al FAME, el aldehído que se formaría en la primera etapa del mecanismo sería el acetaldehído y el alcohol que se generaría como producto final sería el etanol.

Como se ha demostrado experimentalmente y a través del estudio de las especies reductoras en su estado aniónico, las especies alcoxiborohidruro di y tri sustituidas son las que mejor reaccionan en la reducción de ésteres.

A modo de simplificación, y a los fines del trabajo propuesto durante el desarrollo de la Tesis y, tomando en consideración los tiempos requeridos para realizar y analizar los resultados de los cálculos teóricos, el análisis que se realiza a continuación involucra solamente a la especie $[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$ por considerarla la más reactiva entre las dos especies con mayor poder reductor. Teniendo en cuenta lo anterior, en las ecuaciones VII.6, VII.7 y VII.8 se detallan las subetapas involucradas en la formación del etanol.



En la Ecuación VII.6 se presenta la expresión general para obtener el primer intermediario de la reacción, el cual corresponde para el modelo propuesto en este estudio al acetaldehído. El acetaldehído a su vez sería reducido rápidamente por la especie $[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$ o por otra especie alcoxiborohidruro para formar un intermediario etóxido $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})^-$, el cual luego es convertido en etanol con ayuda de los H provenientes del metanol. La explicación de este mecanismo está detallada en el Capítulo V (ítem V.2.3.1). Esta última parte del proceso está representada en las ecuaciones VII.7 y VII.8. Además,

fueron calculadas las frecuencias de todas las moléculas involucradas en cada subetapa del mecanismo, con el fin de evaluar su comportamiento energético y comparar los resultados de los cálculos teóricos con el mecanismo propuesto. Para el caso de los estados de transición, el cálculo de las frecuencias sirve para determinar si la estructura propuesta como estado de transición realmente lo es, esto se realiza comprobando la existencia de una frecuencia imaginaria (valor negativo).

El análisis de los resultados obtenidos en el cálculo teórico realizado sobre la síntesis de etanol se dividió en dos etapas: a) formación del intermediario acetaldehído y b) formación del producto final (etanol).

a) Formación del intermediario acetaldehído

Para formar el acetaldehído a partir del acetato de metilo es necesario, la presencia de un compuesto de carácter nucleofílico que contenga iones H^- para ceder electrones al grupo carbonílico del éster.

En la Figura VII.6.A y VII.6.B se muestran las estructuras correspondientes al camino de reacción y el perfil de energía de la formación del acetaldehído, respectivamente. Como puede apreciarse, en la Figura VII.6.A se representan con líneas de puntos los enlaces que se forman y se rompen durante esta subetapa del proceso. En la misma, inicialmente se forma el primer estado de transición (TS-5) en el que el anión $[BH_2(OCH_3)_2]^-$ ataca el enlace $C=O$ del acetato de metilo; luego se forma un intermediario en el que el H^- se encuentra formando un enlace simple al grupo $C=O$ a la vez que comienza a romperse el grupo $(OCH_3)^-$, el cual es el grupo saliente dejando al oxígeno del $C=O$ con carga negativa. En el segundo estado de transición (TS-6) se vuelve a formar el enlace $C=O$ y se pierde el grupo $(OCH_3)^-$. Finalmente, en el estado final de esta subetapa (Efi-5) se obtienen los productos: el acetaldehído, la especie $[BH(OCH_3)_2]$ y el grupo $(OCH_3)^-$. Por otro lado, en la Figura VII.6.B se observa que la reacción es exotérmica y se ve favorecida energéticamente, ya que los productos poseen un estado energético inferior al de los reactivos. Además, puede apreciarse que la transformación del acetato de metilo en acetaldehído se da a través de un camino de reacción con dos estados de transición.

En base a los resultados obtenidos mediante los cálculos realizados, es posible confirmar esta parte del mecanismo postulado en el Capítulo V (Esquema V.1) basado en evidencias experimentales.

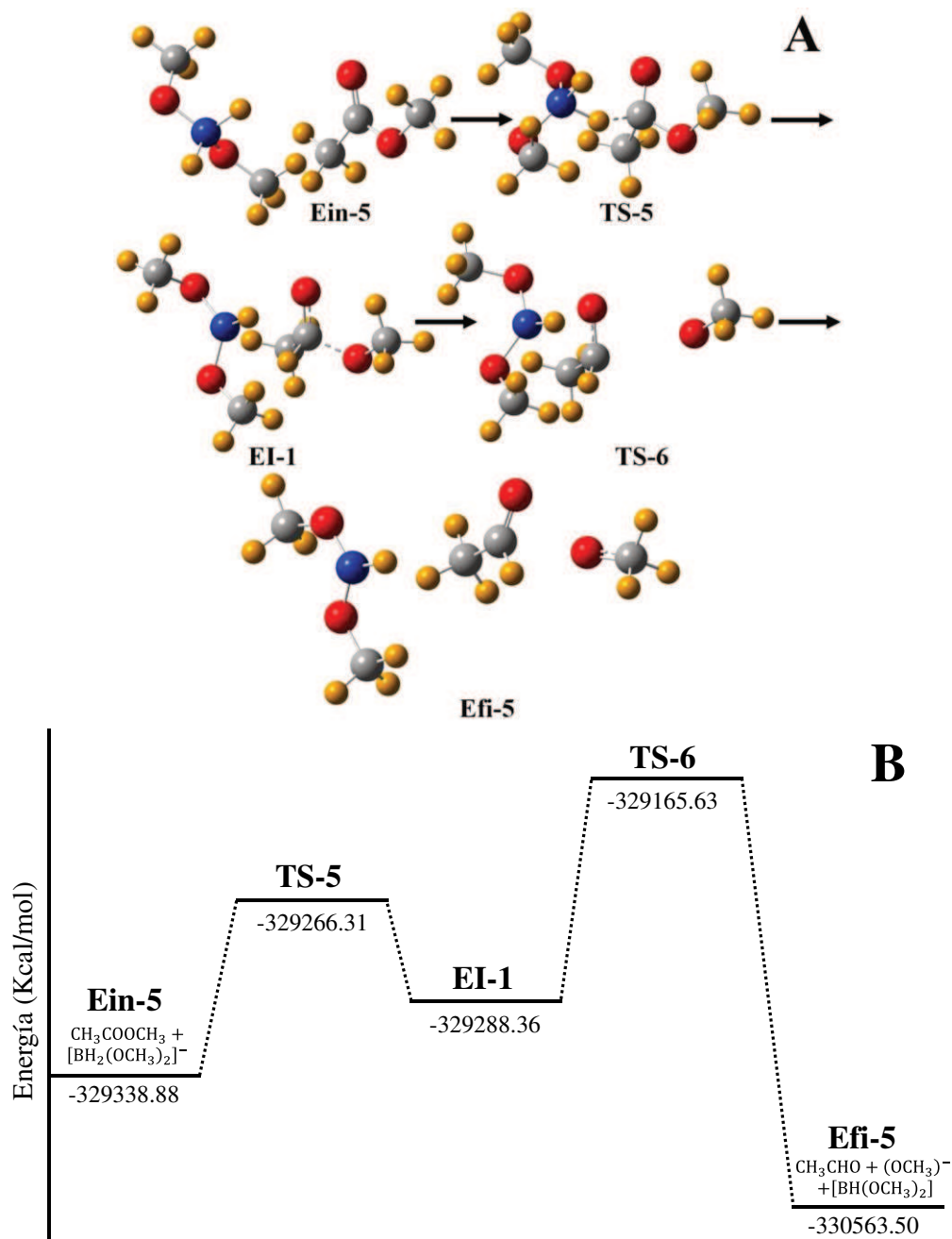


Figura VII.6. Formación del acetaldehído. A): Camino de reacción y B): Perfil de energía. [B = ●; O = ●; C = ●; H = ●, Na = ●].

b) Formación del producto final (etanol)

La última parte del mecanismo de formación del etanol necesita que inicialmente, se produzca un intermediario etóxido a partir de la reducción del acetaldehído y posteriormente, en la última subetapa, éste sea convertido en etanol. La formación del etóxido (Ecuación VII.7) está representada en la Figura VII.7.A donde se muestran las estructuras geométricas involucradas en el perfil de reacción. En estas estructuras se

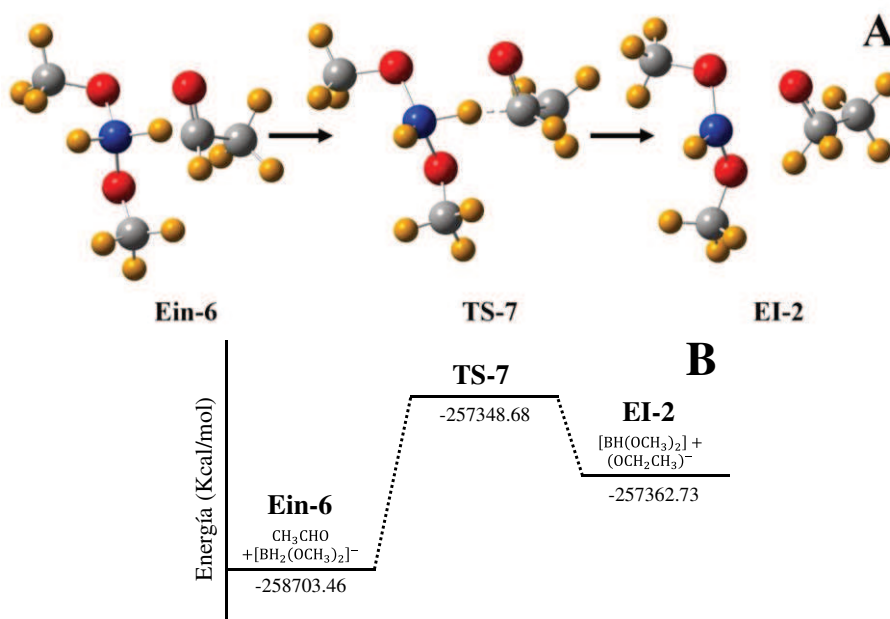


Figura VII.7. Formación del etóxido. A): Camino de reacción y B): Perfil de energía. [B = ●; O = ●; C = ●; H = ●, Na = ●].

representan con líneas de puntos los enlaces que se forman y se rompen. En la Figura VII.7.B se muestra el perfil de energía en función de la coordenada de reacción.

Como puede apreciarse en la Figura VII.7.A, para que se produzca la reducción del acetaldehído (Ein-6) y la formación del intermediario etóxido (EI-2), se forma un estado de transición (TS-7) en el que un H^- de la especie $[\text{BH}_2(\text{OCH}_3)_2]^-$ ataca al carbono del grupo $\text{C}=\text{O}$ del acetaldehído. Este acercamiento favorece la ruptura del enlace B-H y la formación del enlace C-H que da lugar a la obtención de la especie etóxido. El etóxido es considerado un intermediario entre el acetaldehído y el etanol, en el que el átomo de carbono del grupo $\text{C}=\text{O}$ se encuentra formando tres enlaces: los dos primeros consisten en enlaces simples C-H y el último enlace corresponde a la formación parcial de un enlace doble entre el carbono y el oxígeno, en el que el átomo de oxígeno se encuentra con electrones deslocalizados que favorecerían la formación del etanol. En la Figura VII.7.B se evidencia que el cambio de energía para pasar de Ein-6 a EI-2 no se ve favorecido energéticamente para formar el etóxido, indicando que esta etapa requiere energía extra para llevarse a cabo. El hecho de que esta estructura no se vea favorecida energéticamente confirma que la misma actúa como un estado intermediario de la reacción.

Tal como se mencionó anteriormente, la subetapa final de la reacción consiste en la formación del etanol (Ecuación VII.8). Los resultados obtenidos en los cálculos realizados sobre esta subetapa se muestran en las Figuras VII.8.A y VII.8.B, en las cuales

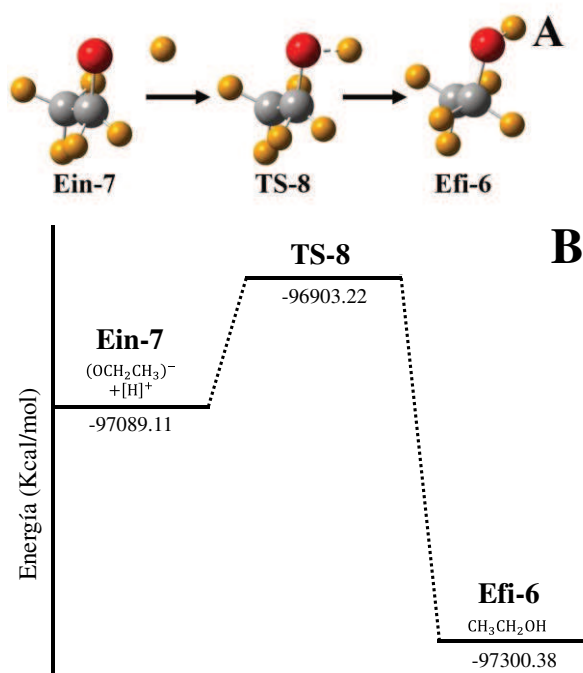





Figura VII.8. Formación del etanol. A): Camino de reacción y B): Perfil de energía. [O = ; C = ; H = ].

se representan las estructuras correspondientes al camino de reacción y el perfil de energía en función de la coordenada de reacción para la formación del producto final (etanol), respectivamente. Para llevar a cabo los cálculos teóricos en esta subetapa, se empleó como fuente de hidrógeno el átomo de H del metanol, el cual, como fue comprobado en los estudios teóricos de la metanólisis (ítem VII.3.2) del presente capítulo, proviene del grupo OH. Por otro lado, en el mecanismo propuesto en el Capítulo V (ítem V.2.3.1) se evidenció que el H del metanol interviene tanto en la generación de hidrógeno como en la formación del alcohol. De esta manera, en las estructuras de la Figura VII.8.A se observa que en el estado de transición (TS-8), el átomo de H se acerca al etóxido para favorecer la formación del enlace O-H, que dará lugar a la obtención del etanol.

Por otro lado, en la Figura VII.8.B puede apreciarse que la formación del alcohol se produce de forma exotérmica, lo que confirma que esta subetapa está favorecida energéticamente.

En conclusión, los resultados obtenidos al realizar los cálculos teóricos para la formación del etanol a partir de la reducción del acetato de metilo, permitieron comprender más a fondo los eventos a nivel microscópico involucrados en el mecanismo de reacción en estudio. Además, el estudio exhaustivo de las subetapas involucradas en el mecanismo, permitió confirmar la formación de dos estructuras (acetaldehído y

etóxido) que actúan como compuestos intermediarios en la obtención del alcohol. Finalmente, extrapolando el estudio teórico realizado sobre las múltiples subetapas de la reacción de obtención de etanol a la síntesis de alcoholes grasos derivados de FAME, fue posible confirmar el análisis realizado a nivel macroscópico al proponer en el Capítulo V, el mecanismo de reacción para la síntesis de FOL.

VII.4. Conclusiones

En este capítulo y a través de un exhaustivo estudio teórico se evaluaron y compararon diferentes parámetros electrónicos y estructurales de las especies reductoras involucradas en la conversión de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) a alcoholes grasos (FOL) tanto en estado aniónico y neutro. Empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) se logró:

- Realizar un análisis comparativo de los espectros FTIR obtenidos para las especies borohidruro y alcoxiborohidruro por cálculos teóricos y datos experimentales, lo que evidenció corrimientos en forma general de todas las señales debido a la incorporación de grupos (OCH₃)⁻. Además, mediante la teoría de los orbitales moleculares de frontera (FMO) fue posible concluir que las especies aniónicas presentan mayor reactividad hacia los ésteres que las especies neutras. Los resultados obtenidos demostraron que las especies aniónicas son las especies que intervienen en el mecanismo global de reacción.
- Dilucidar el mecanismo a nivel microscópico involucrado en la generación de las especies reductoras a través del análisis de la reacción de metanólisis del NaBH₄. Este mecanismo consta básicamente de cuatro etapas donde interactúan, inicialmente, la especie [BH₄]⁻ con metanol para generar hidrógeno y la especie monosustituida [BH₃(OCH₃)]⁻; posteriormente esta especie reacciona consecutivamente con metanol hasta generar la especie totalmente sustituida [B(OCH₃)₄]⁻.
- Plantear los perfiles de energía de cada subetapa del mecanismo de reacción, lo que permitió evidenciar que las etapas de metanólisis, formación del aldehído y obtención del alcohol se ven favorecidas energéticamente y por tanto no requieren suministro extra de energía para llevarse a cabo. No obstante, debido a que el número de átomos involucrados en cada subetapa aumentaba a medida que estas

avanzaban, no fue posible normalizar todas las energías a partir de los reactivos de partida (acetato de metilo, NaBH₄ y metanol).

Finalmente, empleando moléculas con un número reducido de átomos de carbono como el acetato de metilo en lugar de emplear moléculas grandes como el laurato de metilo (ML), se logró plantear estados de transición en base a las estrategias definidas previamente, que sirvieron como aproximaciones para estudiar a nivel microscópico los eventos ocurridos en la reacción. Estas aproximaciones permitieron obtener resultados a nivel teórico que corroboran el mecanismo propuesto en el Capítulo V de esta Tesis.

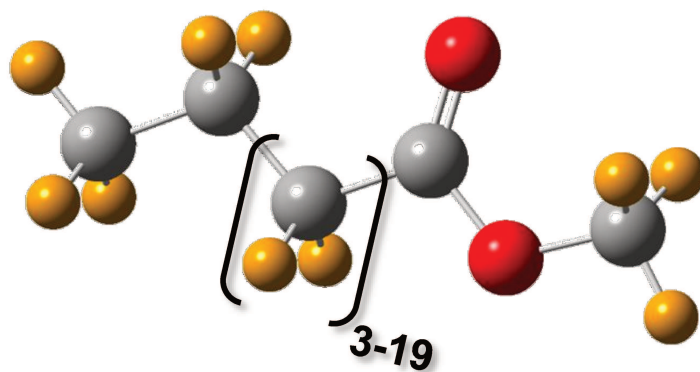
VII.5. Referencias

- [1] I.N. LEVINE, Quantum Chemistry, 5th ed., Prentice Hall, (1999).
- [2] D.C. Young, COMPUTATIONAL CHEMISTRY. A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [3] D.R.G. López, Estudio Computacional de Transferencia Electrónica Intramolecular En Tríadas Conjugadas Ferroceno-Puente-Aceptor, UNIVERSIDAD DE MURCIA, (2015).
- [4] J.B. Foresman, Ae. Frisch, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, 3rd ed., Gaussian Inc., Wallingford, CT, (2015).
- [5] C.M. Ormachea, Derivados Indólicos y Piridínicos En Reacciones Diels-Alder Polares. Un Estudio Teórico-Experimental., Universidad Nacional del Litoral, (2018).
- [6] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J. V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox,

- Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2016).
- [7] Y. Yang, X. Wu, C. Liu, S. Huang, *Chem. Phys.* 443 (2014) 45–52.
- [8] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899–926.
- [9] R.D.J. III, *J. Chem. Inf. Model.* 21 (2020).
- [10] V. V. Atuchin, B.I. Kidyarov, *Work. Proc. - Int. Work. Nonlinear Photonics, NLP 2011* (2011) 6–8.
- [11] J.D. Larkin, K.L. Bhat, G.D. Markham, T.D. James, B.R. Brooks, C.W. Bock, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8446–8454.
- [12] R. Chang, K.A. Goldsby, *Química*, 11va ed., McGraw-Hill Education, (2013).
- [13] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Reference Edition, Wiley, Cambridge, UK, (2010).
- [14] N. de la C.O. Tapanes, *PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS LIN): ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL*, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, (2008).
- [15] J.J. Martínez Medina, E.G. Ferrer, P.A.M. Williams, N.B. Okulik, *Inorganica Chim. Acta* 487 (2019) 369–378.
- [16] S. Botasini, E. Méndez, *J. Power Sources* 197 (2012) 218–223.
- [17] D. Xu, L. Zhao, P. Dai, S. Ji, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 488–494.
- [18] P. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, Waltham, (2011).
- [19] J. Romanos, M. Beckner, D. Stalla, A. Tekeei, G. Suppes, S. Jalisatgi, M. Lee, F. Hawthorne, J.D. Robertson, L. Firlej, B. Kuchta, C. Wexler, P. Yu, P. Pfeifer, *Carbon N. Y.* 54 (2013) 208–214.
- [20] S.A. Fuente, C.A. Ferretti, N.F. Domancich, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, R.M. Ferullo, N.J. Castellani, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 268–276.
- [21] D. Sethio, L.M. Lawson Daku, H. Hagemann, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 22496–22501.
- [22] S. Rada, E. Culea, M. Neumann, *J. Mol. Model.* 16 (2010) 1333–1338.
- [23] D. Sethio, L.M. Lawson Daku, H. Hagemann, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 6814–6824.
- [24] H. Hagemann, M. Longhini, J.W. Kaminski, T.A. Wesolowski, R. Černý, N. Penin, M.H. Sørby, B.C. Hauback, G. Severa, C.M. Jensen, *J. Phys. Chem. A* 112

- (2008) 7551–7555.
- [25] A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502–16513.
- [26] C. Ferretti, S. Fuente, N. Castellani, I. Di Cosimo, XXV Congr. Iberoam. Catálisis (2016).
- [27] I.C.R. Devia, Determinación Del Estado de Transición En La Reacción de Oxidación Del N-Heptano Con El Catalizador [MnAcO(C16H14N2O2)] Mediante La Exploración de La Superficie de Energía Potencial, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, (2018).
- [28] J.K.C. Abbott, J. Chen, X.-M. Chen, S.-L. Deng, B.A. Dougan, X. Duan, D.G. Evans, S. Feng, J. Guo, G. Hong, Z.-Q. Hu, X. Huang, Q. Huo, L. Jiang, H. Kou, G. Li, J. Li, J.Y.S. Lin, X. Liu, X. Liu, J. Liu, K. Liu, J. Lu, C. Lu, Q. Meng, W. Pang, S.Z. Qiao, G. Qing (Max) Lu, S.K. Seshadri, Q. Su, Y.-Z. Tan, X. Tang, J.-T. Wang, S.-Y. Xie, R. Xu, Z.-L. Xue, W. Yan, G.-Y. Yang, J. Yu, J. Zhang, J. Zhao, *Mod. Inorg. Synth. Chem.* (2011) xix–xx.
- [29] <https://joaquinbarroso.com/>, (2020).
- [30] J.D. Ocon, T.N. Tuan, Y. Yi, R.L. De Leon, J.K. Lee, J. Lee, *J. Power Sources* 243 (2013) 444–450.
- [31] M. Kaya, M. Bekirogullari, *Eur. J. Sci. Technol.* (2019) 69–76.

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES FINALES Y TAREAS FUTURAS



Capítulo VIII: Conclusiones finales y tareas futuras

VIII.1. Conclusiones finales VIII-3
VIII.2. Tareas futuras..... VIII-10

VIII.1. Conclusiones finales

Durante el desarrollo de esta Tesis se alcanzaron los objetivos propuestos al iniciar la investigación relacionada con la síntesis de alcoholes grasos naturales vía reacciones de reducción empleando condiciones suaves de reacción y sin el suministro de hidrógeno gaseoso. A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas:

1. En base al estado del arte recopilado de la literatura abierta relacionado con las materias primas y procesos industriales empleados en la síntesis de alcoholes grasos (FOL) naturales se logró seleccionar las materias primas, el proceso de síntesis y las condiciones experimentales a investigar durante esta Tesis. Los aspectos más relevantes que se concluyeron inicialmente son:

- Como materia prima en la síntesis de FOL naturales, generalmente se utilizan ácidos grasos y ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Estos últimos son los más empleados debido a que su proceso de obtención requiere menos consumo energético, además, al tener menor punto de ebullición y ser más estables térmicamente que los ácidos grasos, las operaciones de separación son más fáciles de realizar. En cuanto a la síntesis de FOL, los FAME son más estables químicamente y no son corrosivos, lo que favorece una mayor durabilidad del equipamiento utilizado.
- En la síntesis de FOL naturales existen diferentes rutas industriales que emplean principalmente hidrógeno gaseoso para llevar a cabo los procesos. En general, se utilizan altas relaciones molares H_2 /éster (50/1-600/1), que requieren el empleo de altas temperaturas (473-573 K) y elevadas presiones de H_2 (superiores a 40 bar), aumentando así los costos de operación y el riesgo de accidentes por la manipulación y el transporte de H_2 gaseoso. Además, en la industria utilizan catalizadores basados en Cr, los cuales son perjudiciales para la salud y nocivos para el medio ambiente.
- En las investigaciones que buscan subsanar los efectos adversos de la producción de FOL en la industria, se han logrado obtener altos rendimientos a FOL. Sin embargo, se utilizan temperaturas superiores a 493 K y presiones de H_2 por encima de 44 bar, empleando principalmente catalizadores basados en metales nobles y en algunas ocasiones catalizadores basados en metales no nobles. Estas condiciones encarecen los procesos y hacen inviable su escalamiento a nivel

industrial. Por otro lado, en los últimos cinco años han surgido investigaciones que buscan reemplazar el suministro de H₂ gaseoso por H₂ generado *in situ* mediante el empleo de diferentes solventes como agua, metanol y la mezcla metanol-agua, de los que se puede obtener hidrógeno. Si bien en estas investigaciones se utilizan catalizadores basados en metales nobles como el Ru y metales no nobles como el Cu y Co, las mismas siguen siendo desarrolladas en condiciones severas con temperaturas superiores a 543 K y presiones autógenas generadas según el sistema empleado.

- Ante este panorama, en el desarrollo de esta Tesis se propuso como una ruta alternativa para la obtención de FOL, el empleo de hidruros metálicos y un alcohol de cadena corta como co-reactivos en la reducción de FAME por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida sin el suministro de H₂ gaseoso.

2. Se lograron originales avances en la síntesis y caracterización de sólidos reductores a base de hidruros metálicos que permitieron obtener alcoholes grasos por reducción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) en fase líquida y sin el suministro de H₂.

- Se logró sintetizar alcohol láurico (LA) con selectividades del 100 %, y rendimientos superiores al 90 % a partir de laurato de metilo (ML), metanol y NaBH₄ puro, en condiciones suaves de reacción. Para ello, se llevaron a cabo reacciones de 6 h a 320 K y se emplearon las condiciones óptimas de relación molar ML/NaBH₄ = 0.4 y relación molar metanol/NaBH₄ = 6.0.
- Se logró incorporar satisfactoriamente el NaBH₄ sobre una matriz semi-inerte como la alúmina mediante el empleo del método mecanoquímico, que permitió obtener el sólido reductor NaBH₄/Al₂O₃-MS preservando la estructura del NaBH₄. Esto fue confirmado a través de los análisis realizados empleando las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

3. Se desarrolló un método analítico basado en la técnica de cromatografía gaseosa que permitió cuantificar la conversión de los ésteres metílicos empleados durante la reacción, y la producción de los alcoholes grasos.

Para desarrollar este método analítico se utilizó el método del estándar externo (empleando n-hexadecano), que permitió obtener información detallada sobre las variables de estudio que influían en la reacción. Las variables estudiadas fueron las relaciones entre FAME, NaBH_4 y metanol, temperatura de reacción, el empleo de alcoholes de cadena carbonada corta y FAME con diferentes estructuras. Además, se realizaron estudios de reproducibilidad de las reacciones no catalíticas empleando el sólido $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MS}$ en condiciones óptimas de reacción. Realizando un sencillo análisis estadístico, se encontró que los ensayos realizados tienen una alta reproducibilidad debido a la baja desviación estándar presentada.

4. Se dilucidó el rol que tienen los co-reactivos NaBH_4 y metanol durante la síntesis de alcoholes grasos, particularmente en la obtención de alcohol láurico.

- En la reducción no catalítica de ML se lograron selectividades del 100 % a FOL y rendimientos finales superiores al 90 %. En estas reacciones se encontró que, la necesidad de utilizar un exceso del hidruro radica en que éste es descompuesto por el metanol en la reacción paralela a la reducción de ML, la metanólisis.
- Se confirmó que cuando no se emplea metanol en la reacción, la conversión de ML es prácticamente nula ($X_{ML} = 3.3 \%$). Por otro lado, se evidenció que a medida que aumenta la cantidad de metanol presente en el medio de reacción, la conversión de ML también aumentaba hasta alcanzar un 90.6 % al emplear una relación molar metanol/ $\text{NaBH}_4 = 6.0$.

5. Se logró postular por primera vez un mecanismo de reacción completo para la reducción de ésteres metílicos de ácidos grasos empleando NaBH_4 (donante de hidruro) y metanol (donante de hidrógeno) como co-reactivos.

- A través de la determinación del rol que desempeñan el NaBH_4 y metanol en la reducción de ML, cuando estos son usados en exceso, fue posible postular un mecanismo completo para la reducción de FAME que involucra las especies alcoxiborohidruro $[\text{BH}_{4-n}(\text{OCH}_3)_n]^-$ ($n = 1, 2, 3$) formadas por la interacción entre el NaBH_4 y el metanol. Quedó demostrado a través de los experimentos realizados que, el NaBH_4 no es capaz de reducir ésteres por sí solo y, que es necesario el exceso y la sinergia de los otros dos reactivos involucrados en la reacción para producir dichas especies y reducir el FAME satisfactoriamente. De hecho, de

acuerdo a los resultados obtenidos, las especies di y tri sustituidas se postularon como las especies con mayor capacidad reductora.

- El mecanismo que se postuló involucra dos partes bien definidas. La parte inicial consiste en la formación de las especies reductoras reales, los aniones alcoxiborohidruro $[\text{BH}_{4-n}(\text{CH}_3\text{O})_n]^-$ ($n = 1, 2, 3$), que son agentes reductores más efectivos que el anión borohidruro $[\text{BH}_4]^-$. La segunda parte involucra los pasos sucesivos a través de los cuales se produce la interacción entre las especies reductoras y el FAME, que conducen a la formación de alcohol graso.

6. Se dilucidó el efecto de la naturaleza y estructura del alcohol de cadena corta empleado como co-reactivo donante de hidrógeno durante la reducción de laurato de metilo sobre el rendimiento al alcohol graso.

Para la reacción de reducción de ML se investigó el efecto de emplear diferentes alcoholes de cadena carbonada corta en condiciones de reacción previamente optimizadas. Los alcoholes empleados fueron metanol, etanol y 2-propanol. Se encontró que, al incrementar la longitud y la complejidad de la cadena carbonada, se imposibilitaba la formación de las especies reductoras debido al impedimento estérico generado. Además, al analizar el pK_a de los alcoholes empleados, los cuales crecen al aumentar la cadena carbonada del alcohol en el orden metanol < etanol < 2-propanol, se encuentra que el metanol exhibe el menor valor de pK_a , lo cual podría estar indicando que éste tiene una mayor capacidad de donar hidrógeno que los otros alcoholes y, por tanto, este resultado podría haber influido en el aumento del rendimiento final a LA. De hecho, al utilizar metanol el rendimiento final a LA fue del 90.6 %, mientras que al emplear etanol y 2-propanol, el rendimiento final a LA descendió hasta 28.2 y 5.1 %, respectivamente. Se evidenció que la causa de la disminución en el rendimiento a LA se debía a que las selectividades al FOL eran más bajas. De hecho, la reacción de transesterificación del FAME con los alcoholes competía con la de reducción del FAME. Por ello, en las experiencias en las que se empleaban etanol y 2-propanol además de LA, se obtenía laurato de etilo y laurato de isopropilo, respectivamente.

7. Se logró establecer la importancia de la estructura del éster metílico de ácido graso empleado como materia prima sobre el rendimiento al correspondiente alcohol graso.

- Se investigó el efecto de la estructura del FAME en la síntesis de FOL. Para ello se investigaron el laurato de metilo (ML), el miristato de metilo (MM) y el oleato de metilo (OM) como FAME de partida. En las experiencias realizadas con los FAME saturados ML y MM, se obtuvieron selectividades del 100 % a los respectivos FOL saturados LA y MA. Al emplear como FAME de partida MO, se podría haber obtenido tanto el alcohol saturado como el insaturado; sin embargo, se logró obtener el respectivo alcohol insaturado, el alcohol oleico (OA), con 100 % de selectividad. Durante las reducciones de MO realizadas empleando el sólido $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MS}$ como agente reductor, se favoreció la reducción selectiva del enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo éster preservando la insaturación ($\text{C}=\text{C}$). Además, se encontró que, cuando el FAME posee insaturaciones y una cadena carbonada larga, existe un impedimento estérico que desfavorece la interacción entre el éster y el sólido reductor. En efecto, con los FAME saturados se lograron conversiones superiores al 90 %, mientras que con MO se logró una conversión del 34.5 %.
- También se logró optimizar la reducción de MO, incrementando el rendimiento a FOL insaturado desde 34.5 a 90.0 %. Esto se consiguió investigando y optimizando diferentes condiciones de reacción. Este importante incremento en el rendimiento final a FOL se logró empleando un exceso de agente reductor (NaBH_4) con relaciones molares MO/NaBH_4 cercanas a 0.1 y una temperatura de 333 K.

8. Se evidenció que el NaBH_4 es el hidruro metálico más adecuado para alcanzar altas conversiones en la reducción del FAME comparando su rol como co-reactivo con el de otro hidruro metálico.

Se confirmó que el LiAlH_4 es altamente reactivo en la reducción de ésteres. De hecho, se lograron obtener rendimientos finales a LA superiores al 30 % cuando se emplean altas relaciones molares ML/LiAlH_4 (3.44). Sin embargo, debido a la alta reactividad que este posee, se hace compleja su manipulación en el laboratorio y esto no permite llevar a cabo más estudios en la reducción de FAME. Por lo tanto, emplear NaBH_4 en la reducción de FAME se convierte en una adecuada alternativa para trabajar en el laboratorio y, posiblemente, escalar los procesos a un nivel industrial.

9. Se lograron desarrollar, preparar y caracterizar catalizadores sólidos conteniendo diferentes cationes metálicos que fueron evaluados en la síntesis de alcoholes grasos naturales.

Investigando la síntesis de FOL vía reducción de FAME por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida empleando catálisis heterogénea, se evidenciaron diferentes aspectos de la reacción:

- Se lograron desarrollar sólidos catalíticos preparados por impregnación a humedad incipiente de Al_2O_3 con soluciones conteniendo diferentes cationes metálicos (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{4+} , Sn^{4+} , Na^+ y Fe^{3+}). Los mismos lograron ser caracterizados en sus propiedades químicas, texturales y estructurales empleando diferentes técnicas físicas y espectroscópicas.
- Las reducciones catalíticas de FAME para producir FOL permitieron obtener rendimientos finales al producto deseado similares a los obtenidos en experiencias no catalíticas. No obstante, se evidenció una ligera mejora al emplear catalizadores relacionada con la velocidad con que estos resultados se consiguen, es decir, el efecto catalítico es más evidente al analizar la velocidad inicial de conversión del FAME que al comparar los rendimientos finales a FOL.
- Se seleccionó un parámetro que permite explicar e interpretar el comportamiento de diferentes cationes metálicos presentes en el medio de reacción, sobre la velocidad inicial de conversión y en el rendimiento final a FOL. Este parámetro es conocido como potencial iónico (q/r) y relaciona el estado de oxidación con su radio iónico. El empleo de cationes con bajo radio iónico y alto estado de oxidación, es decir q/r altos, favorece la polarización del enlace $\text{C}=\text{O}$ del éster y del anión $[\text{BH}_4]^-$.
- En la reducción de ML por catálisis heterogénea, se encontró que emplear cationes con bajo radio iónico y altas cargas como el Ce^{4+} ($q/r = 3.96$), en condiciones óptimas de reacción permite alcanzar rendimientos finales a LA del 92.3 %. Además, al emplear cationes con altos valores de q/r ($\text{Sn}^{4+} = 5.63$ y $\text{Fe}^{3+} = 4.62$), se lograron obtener velocidades iniciales de conversión superiores a 1.36 mol/hg.
- Emplear altas cantidades del catalizador favorece la formación de las especies reductoras por interacción del metanol con NaBH_4 para que reaccionen con el FAME.

- Durante la reducción de MO en fase líquida empleando catalizadores sólidos, se encontró que al emplear las condiciones óptimas de reacción (relación molar $\text{MO}/\text{NaBH}_4 = 0.11$ y temperatura = 333 K) y un catión con alto potencial iónico, se obtienen rendimientos finales a LA superiores al 55 % y velocidades iniciales de conversión de 0.18 mol/hg. Estos resultados evidenciaron la influencia que tienen cationes con alto potencial iónico.
- El q/r de los catalizadores evaluados permitió estudiar y entender más a fondo el comportamiento de los mismos y su influencia en la reducción de FAME en las primeras horas de reacción.

10. Se realizó un estudio de modelado molecular empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) que permitió evaluar, desde un punto de vista teórico, las etapas químicas involucradas en la síntesis de alcoholes grasos y las características químicas que presentan las especies alcoxiborohidruro que intervienen en el mismo.

A través del exhaustivo estudio teórico realizado para la reacción de reducción de FAME empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT), se logró realizar novedosos aportes:

- Se logró optimizar de forma teórica los parámetros estructurales y electrónicos de las especies borohidruro, alcoxiborohidruro y metoxiborato involucradas en la síntesis de FOL. Fueron comparadas las especies en estado aniónico y neutro, y entre sí mismas.
- Mediante una comparación entre los espectros FTIR obtenidos experimentalmente y por cálculos teóricos, se encontró que en los resultados de los espectros FTIR experimentales no era posible identificar y determinar diferencias que permitieran distinguir las especies reductoras entre sí, mientras que esto sí fue posible en los espectros FTIR teóricos. Por otro lado, se evidenció en general corrimientos de las señales provocados por la inserción de grupos $(\text{OCH}_3)^-$ en el anión $[\text{BH}_4]^-$ reemplazando a H. Además, al evaluar tanto especies aniónicas como neutras, se encontró que las primeras presentaban menores variaciones en los valores de los corrimientos frente a las especies neutras.
- Aplicando la teoría de los orbitales moleculares de frontera (FMO) se encontró que las especies aniónicas presentaban mayor reactividad frente a los ésteres, en

comparación con las especies neutras. Estos resultados permitieron confirmar que las especies aniónicas, particularmente, las especies di y trisustituidas son las que intervienen en el mecanismo de reacción propuesto.

- Los estudios teóricos a nivel microscópico permitieron comprender los aspectos mecanísticos involucrados en la metanólisis de NaBH_4 que conduce a la formación de las especies que reducen al ML. Este mecanismo consta de cuatro etapas en las que se sustituyen sucesivamente los H^- del anión $[\text{BH}_4]^-$ por grupos $(\text{OCH}_3)^-$ hasta llegar a la especie totalmente sustituida $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$, liberando hidrógeno en todas las etapas del proceso.
- Fue posible plantear mediante modelado molecular la reducción del éster metílico, empleando una molécula sencilla como lo es el acetato de metilo, en reemplazo del FAME. Esto permitió reducir de cierta forma el costo en volumen y tiempo de los cálculos realizados. Los resultados obtenidos permitieron plantear perfiles de energía, los cuales están divididos en una serie de subetapas que constan de reactivos, estado de transición y productos. Además, en todo el camino de reacción, fueron postulados dos intermediarios (aldehído y etóxido) que permitieron alcanzar la síntesis del producto principal de la reducción del acetato de metilo, el etanol. Sin embargo, debido a las múltiples subetapas y a las diferentes geometrías involucradas en el mecanismo planteado a nivel microscópico, no fue posible normalizar las energías a partir de los reactivos de partida del estudio teórico (acetato de metilo, NaBH_4 y metanol).

VIII.2. Tareas futuras

El trabajo realizado en el tema de Tesis abre nuevas posibles líneas de investigación. A continuación, se presentan una serie de tareas que podrían llevarse a cabo relacionadas con la reducción de FAME sin el suministro de H_2 .

1. Sintetizar, caracterizar y aplicar a la reducción de FAME por transferencia de hidrógeno e hidruro en fase líquida catalizadores que contengan cationes metálicos que cubran un amplio rango de potenciales iónicos (q/r) y/o con mayores contenidos (% en peso) del metal incorporado a la alúmina. Por otro lado, también se podrían emplear catalizadores bimetálicos, que contengan cationes con diferente q/r , con el fin de estudiar la influencia de estos sobre la reducción del FAME.

2. Realizar un estudio teórico que consista en un modelado molecular empleando DFT de la obtención de FOL, empleando FAME con insaturaciones en la cadena carbonada y etanol, para estudiar a nivel microscópico lo que sucede cuando se emplean estos compuestos.
3. Basándonos en ensayos preliminares realizados para la síntesis de FOL en los que mediante la reacción de metanólisis de NaBH_4 , se generó H_2 *in situ* con presiones superiores a 10 bar, se propone investigar esta reacción en profundidad y aplicarla en un sistema one-pot a la reducción de FAME. De esta manera, el H_2 requerido para hidrogenar el FAME y convertirlo en FOL en una hidrogenación convencional no sería suministrado desde el exterior, si no que sería generado y usado dentro del mismo reactor. Estas experiencias preliminares, que no forman parte de esta Tesis por no haber sido concluidas aún, se desarrollaron en ausencia del FAME y de catalizadores, en un reactor tipo autoclave que permite trabajar a altas presiones y temperaturas. De esta manera, la investigación en este tema podría abrir nuevas líneas de investigación, a saber:
 - Evaluación de la generación de H_2 por medio de la metanólisis de NaBH_4 , empleando altas cantidades de este último hasta lograr presiones similares a las utilizadas en hidrogenaciones convencionales de ésteres en la industria. Además, podría ser analizada la variación de la relación molar metanol/ NaBH_4 en presencia o no de otro solvente y el empleo de diferentes temperaturas de reacción.
 - Desarrollo, síntesis y caracterización de catalizadores mono y bimetálicos, preferentemente basados en metales no nobles y su aplicación en reacciones de hidrogenación convencional de FAME, es decir, suministrando hidrógeno gaseoso con altas presiones y temperaturas. Estudiar estas hidrogenaciones tendría un fin comparativo respecto del proceso donde el H_2 es generado *in situ*.
 - Una vez obtenido el material catalítico más promisorio, con altas conversiones de FAME y rendimientos a FOL, éste debería ser aplicado en las reacciones de reducción de FAME one-pot con el sistema de generación de H_2 *in situ*, con el objetivo de comparar los dos procedimientos de hidrogenación. Otra alternativa en las reacciones de reducción de FAME mediante la generación de H_2 *in situ*, podría ser utilizar dos reactores que trabajen en serie, uno para la generación de H_2 y otro para la reducción de FAME empleando el H_2 generado en el primer reactor.

- Investigar la generación de H₂ *in situ*, empleando mezclas metanol-agua aprovechando la sinergia entre la metanólisis y la hidrólisis del NaBH₄. Posteriormente, empleando este sistema de generación de H₂ cabe la posibilidad de reducir el FAME en un sistema one-pot.

