

**EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BUTIL - PALMITATO MEDIANTE  
CATALIZADORES MESOPOROS DE ZINC Y ESTAÑO**

**MARÍA CAMILA GIL VARGAS  
DIEGO NICOLÁS SUÁREZ BALLESTEROS**



**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C.  
2018**

**EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BUTIL - PALMITATO MEDIANTE  
CATALIZADORES MESOPOROS DE ZINC Y ESTAÑO**

**MARÍA CAMILA GIL VARGAS  
DIEGO NICOLÁS SUÁREZ BALLESTEROS**

**TRABAJO DE GRADO COMO REQUISITO PARA OPTAR POR EL TITULO DE  
INGENIERIA QUIMICA**

**Director:**

**Andrés Felipe Suárez Escobar  
Ingeniero Químico, Msc., PhD.**

**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C.  
2018**

## NOTA DE ACEPTACIÓN

Según el acta de sustentación N° \_\_\_\_\_, para **MARIA CAMILA GIL VARGAS** y **DIEGO NICOLÁS SUÁREZ BALLESTEROS**, fue aprobada y calificada esta tesis de pregrado como \_\_\_\_\_, por el departamento de ingeniería de la Facultad de Ciencias naturales e ingeniería de la Universidad Jorge Tadeo Lozano.

**EDGAR MAURICIO VARGAS SOLANO**

Director del departamento de ingeniería

**YINETH PINEROS CASTRO**

Decana del departamento de ingeniería Química

**LAURA ROSA CONDE RIVERA**

Jurado

**CARLOS ANDRÉS FORERO NÚÑEZ**

Jurado

**ANDRES FELIPE SUAREZ ESCOBAR**

Director de Tesis

**MARIA CAMILA GIL VARGAS**

Autor

**DIEGO NICOLAS SUAREZ BALLESTEROS**

Autor

## **DEDICATORIA**

A nuestro director de tesis, Andrés Felipe Suarez quien apporto instantes valiosos de conocimiento en el desarrollo de nuestra formación académica.

A nuestros padres y hermanos quienes apoyaron incondicionalmente en nuestros estudios por sus palabras de ánimo en aquellos momentos donde los necesitábamos.

Finalmente gracias a cada amig@, compañer@ y persona que nos esperó hasta finalizar nuestra carrera universitaria y nos acompañó en este proceso.

.

## **AGRADECIMIENTOS**

Principalmente a Dios por permitirnos finalizar esta etapa de aprendizaje, a nuestras familias por su constante colaboración, comprensión y apoyo en todos los pasos que hemos logrado.

A la profesora Laura Rosa Conde por facilitarnos la mufla y las balas de oxígeno/nitrógeno para realizar la calcinación de los catalizadores; igualmente al semillero *Ecoenergy* dirigido por el profesor Edgar Vargas, por su importante colaboración en el desarrollo de este trabajo, especialmente en la determinación de acidez de los catalizadores.

A nuestro director de tesis Andrés Felipe Suarez, por su colaboración durante el desarrollo del trabajo de investigación brindando sus conocimientos y otorgarnos las herramientas necesarias, además de la confianza depositada en nosotros.

A nuestro futuros colegas y compañeros, por su ayuda y compañía a lo largo de la investigación.

Finalmente a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por permitirnos llevar a cabo este proyecto haciendo uso de las instalaciones y de los distintos equipos utilizados.

## CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	9
PALABRAS CLAVE	9
ABSTRACT	10
KEY WORDS	10
1. INTRODUCCIÓN	10
2. METODOLOGÍA	12
2.1. Materiales y métodos	12
2.1.1. Síntesis de los catalizadores mesoporosos	12
2.1.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores	13
2.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	13
2.1.2.2. Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	13
2.1.2.3 Determinación de acidez por el método Hammett	13
2.1.2.4 Esterificación de ácido palmítico.	13
2.1.2 Cuantificación de éster butílico	14
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	15
3.1. Caracterización de los catalizadores	15
3.2. Evaluación Catalítica	19
3.2.1. Cuantificación de éster butílicos y rendimiento	21
3.3. Cinética de reacción	22
4. CONCLUSIONES	24
5. RECOMENDACIONES	25
6. BIBLIOGRAFIA	26

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Evaluación del método Hammet para los catalizadores sintetizados. (Salinas, 2013)	18
<b>Tabla 2.</b> Indicadores y cambio de color para Hammet ácido.	19
<b>Tabla 3.</b> Cuantificación de los sitios ácidos en los sólidos mesoporosos	21

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Esterificación de ácido palmítico y n-butanol.	10
<b>Figura 2.</b> Rampa de calcinación para los sólidos mesoporosos de estaño y zinc.	13
<b>Figura 3.</b> Patrones de difracción a ángulos bajos de los sólidos mesoporosos obtenidos.	16
<b>Figura 4.</b> Espectro infrarrojo de los sólidos mesoporosos.	17
<b>Figura 5.</b> Hammet básico para los catalizadores mesoporosos sintetizados.	18
<b>Figura 6.</b> Hammet ácido en el indicador azul de bromotimol, rojo neutro, púrpura de bomocresol y verde de bromocresol.	19
<b>Figura 7.</b> Conversión del ácido palmítico en función del tiempo de reacción con los catalizadores mesoporosos: (●) Sn-MS, (■) Zn-MS y (▲) Si-MS.	20
<b>Figura 8.</b> Cromatografía de gases para butil palmitato con catalizadores de los sólidos mesoporos a 5 horas de reacción.	22
<b>Figura 9.</b> Primer Orden respecto al ácido palmítico.	23
<b>Figura 10.</b> Segundo Orden respecto al ácido palmítico.	23



## RESUMEN

Actualmente, alternativas de uso de los ácidos grasos diferentes al biodiesel están siendo estudiadas con el fin de darle a este insumo un valor agregado superior al de un combustible como particularmente se ha utilizado. Uno de los ácidos grasos que se encuentra en mayor proporción en el aceite de palma es el ácido palmítico el cual tiene potenciales aplicaciones en diferentes sectores industriales. El presente trabajo evalúa la producción de n-butil palmitato a partir de la reacción de esterificación de ácido palmítico y n-butanol, utilizando catalizadores mesoporosos obtenidos según la síntesis reportada por (Marin-Astorga, y otros, 2012) con la variación de los precursores metálicos de óxidos de zinc mesoporoso (Zn-MS), estaño mesoporoso (Sn-MS) y sílice mesoporosa (Si-MS). Los catalizadores se caracterizaron usando las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) presentando huellas características de sólidos mesoporosos al presentar señales a bajos ángulos en  $2\theta$ ; los análisis por infrarrojo (FT-IR) evidenciaron enlaces Si-O-Si siendo predominantes al ser sólidos con matriz de sílice, los análisis de acidez por el método de Hammett, indicaron características ácidas para los sólidos de Zn-MS y Sn-MS y básico para el sólido de Si-MS. La evaluación del comportamiento catalítico expresó mayor conversión en los catalizadores de Sn-MS > Zn-MS > Si-MS siendo del 9,3%, 7,1% y 4,3% respectivamente. El estudio cinético se realizó mediante una esterificación molar de alimento de 6:1 alcohol - aceite a una temperatura de 80°C, presentando un orden de reacción de pseudo-segundo orden.

**PALABRAS CLAVE:** Esterificación, catálisis heterogénea, ácido palmítico, n-butanol, sólidos mesoporos de ZnO - SnO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Currently, alternatives to use fatty acids different from biodiesel are being studied, in order to give this product an added value, superior to the use that has been given as fuel. One of the fatty acids found in a greater proportion in palm oil is palmitic acid, which has potential applications in different industrial sectors. This paper evaluates the n-butyl palmitate production from the reaction of esterification of palmitic acid and n-butanol, using mesoporous catalysts obtained according to the synthesis reported by (Marin-Astorga, and others, 2012) with the variation of the metal precursors of mesoporous zinc oxides (Zn-MS), mesoporous tin (Sn-MS) and mesoporous silica (Si-MS). The catalysts were characterized using X-ray diffraction techniques (XRD), presenting characteristic traces of mesoporous solids as the catalysts presented signals at low angles in  $2\theta$ ; the infrared analysis (FT-IR) demonstrated linkage Si-O-Si is predominant on having been solid with silica counterfoil, the acidity analysis by the Hammett method, indicated acidic characteristics for the solid ones of Zn-MS and Sn-MS and basic for the solid of Si-MS. The evaluation of the catalytic behavior expressed greater conversion in the catalysts of Sn-MS > Zn-MS > Si-MS being of 9.3%, 7.1% and 4.3% respectively. The

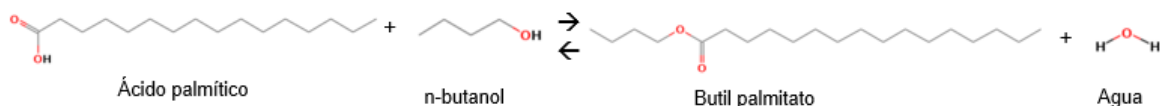
kinetic study realized through a molar reaction of alcohol of 6: 1 alcohol - oil at a temperature of 80 ° C, presenting an order of reaction of the pseudo-second order.

**KEY WORDS:** Esterification, heterogeneous catalysis, palmitic acid, n-butanol, mesoporous solids, ZnO, SnO<sub>2</sub>

## 1. INTRODUCCIÓN

Colombia cuenta con 483.733 hectáreas sembradas de palma africana en la zona norte, central, oriental y suroccidental del país; en los cuales durante el primer trimestre del año 2017 se obtuvo una producción de 422.572 toneladas de aceite de palma crudo (Fedepalma, 2017), por ende se hace necesario evaluar diferentes alternativas de proceso para los excedentes de este aceite el cual posee alrededor de 50% de ácidos grasos saturados siendo el ácido palmítico con un 39,3- 47,5% el que se encuentra en mayor proporción (Rincon & Matinez, 2009). Por esta razón, es interesante buscar aplicaciones hacia la obtención de ésteres del ácido palmítico de alto valor agregado; debido a que este aceite es económico y se encuentra en una alta tasa de producción, existe una sobre oferta de biodiesel, los precios del petróleo han caído situando el biodiesel en desventaja competitiva.

Las reacciones de esterificación son ampliamente utilizadas en distintas industrias principalmente en el área de cosmetología, fármacos y como aditivos de alimentos o bebidas (Carmo Jr.a, y otros, 2009). Este proceso conlleva la reacción de un ácido carboxílico y un alcohol primario o secundario que en presencia de un catalizador ácido genera un éster y agua (Griffin, 1981). En el caso del butil palmitato, éster presente en el uso de cremas y fragancias que se sintetiza en presencia de ácido palmítico y butanol ver figura 1 (Khan, Jadhav, & Rathod, 2016), actualmente posee un costo de \$1.376 dólares/kg siendo un valor importante respecto a moléculas análogas que se derivan del ácido palmítico como el etil palmitato \$7,258 dólares/kg, metil palmitato \$125 dólares/kg ó propil palmitato \$544 dólares/kg por mencionar algunos (MOLBASE, 2017).



**Figura 1.** Esterificación de ácido palmítico y n-butanol

Estudios en años anteriores en la producción de biodiesel y en materias primas significativas para las diferentes industrias, han teniendo como variables de diseño el tipo de catalizador, tiempo de reacción, concentración de catalizador, temperatura de reacción y relación acido-alcohol. Sin embargo, los primeros estudios se

realizaron a partir de catalizadores homogéneos los cuales poseen un buen rendimiento, pero difíciles y controversiales manejos ambientales.

El estudio de los catalizadores heterogéneos son de vital importancia, puesto que éstos darán el medio ideal y el rendimiento óptimo de la reacción al poder ajustar diferentes propiedades tanto químicas como morfológicas. Usualmente se emplean ácido sulfúrico o ácidos de Lewis como el cloruro de aluminio y el trióxido de azufre, pero estos catalizadores crean un impacto negativo al medio ambiente, además son corrosivos y con una alta dificultad de separación (Ramu, y otros, 2004). Por esta razón, en los últimos tiempos se ha estudiado el uso de catalizadores heterogéneos, que pueden ser reutilizables, amigables con el ambiente, económicos y fáciles de separar (Saravanan y otros., 2016). En el año 2004, la esterificación de ácido palmítico y metanol se estudió sobre catalizadores ácidos sólidos de óxido de tungsteno soportados con zirconio en el cual dan a conocer la importancia de la síntesis de estos catalizadores e involucran tiempo y temperatura de calcinación para determinar la máxima actividad de esterificación (Ramu, y otros, 2004).

Un catalizador sólido inorgánico poroso tiene propiedades adsorbentes, con áreas superficiales altas, y la posibilidad de incorporar metales a su estructura por lo cual mejora el rendimiento hidrotérmico, estabilidad mecánica y permite ser selectivo en la reacción (Carmo Jr.a, y otros, 2009). Los sólidos inorgánicos, poseen una composición química variable; según la IUPAC se dividen según los diámetros de sus poros (dp) en microporosos (dp < 2 nm), mesoporosos (2 nm < dp < 50nm) y macroporosos (dp > 50 nm) (Zdravkov, Čermák, Šefara, & Janků, 2007).

En cuanto a los sólidos mesoporosos, su síntesis está basada en la utilización de moléculas orgánicas como agentes directores de la estructura hacia la formación de sólidos en torno de ellas (funcionando como plantillas estructurales), las cuales son posteriormente eliminadas por un proceso de calcinación, estas especies orgánicas son aminas o compuestos similares (cationes de amonio cuaternario) (Saravanan y otros .,2015 & Carmo y otros., 2009) Por otro lado, al sintetizar sólidos mesoporosos asistido por ultrasonido se obtiene un tamaño de partícula uniforme ya que afecta el equilibrio de polimerización, con una alta cristalinidad atribuidas al proceso de cavitación por la formación de burbujas que actúan como núcleos para el crecimiento de los cristales permitiendo un ensanchamiento del poro más homogéneo (Wu, Wang, Li, & Xiang, 2006). Una aproximación a un posible mecanismo de reacción en la trans-esterificación de triglicéridos con metanol utilizando catalizadores de ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue propuesto por Shuli Yan y colaboradores (Yan, Salley, & Simon Ng, 2009) quienes reportan que el mecanismo de reacción se ve favorecido por sitios básicos de lewis presentes en el catalizador.

En este contexto, actualmente las reacciones de esterificación a partir de ácido palmítico están encaminadas en buscar alternativas que logren obtener nuevos productos de reacción con la ayuda de solventes y catalizadores que faciliten el buen desarrollo de la reacción. Tal es el caso de esta investigación, el de sintetizar

catalizadores mesoporosos de zinc y estaño, que soportados en diferentes caracterizaciones como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja y determinación de la acidez de los catalizadores ayuden a comprender el comportamiento catalítico de la reacción de esterificación hacia la obtención de butilpalmitato.

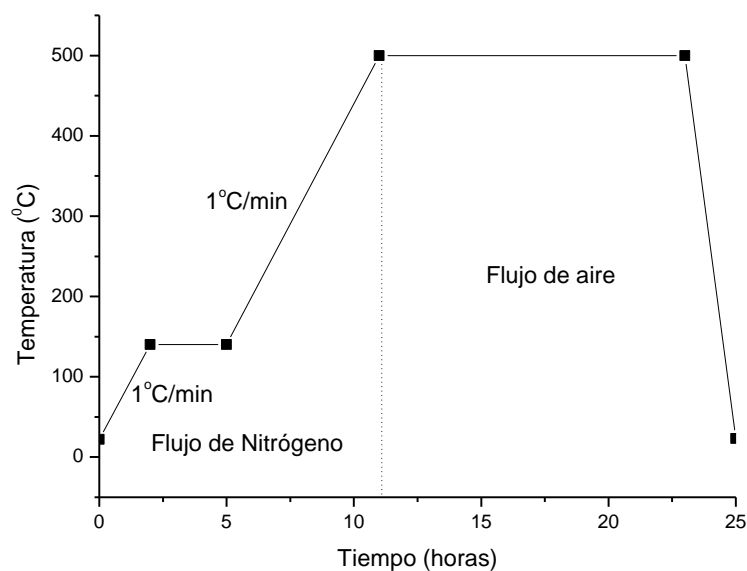
## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1.1 Síntesis de los catalizadores mesoporosos

Los catalizadores mesoporosos de estaño y zinc se sintetizaron a partir de la siguiente composición molar de gel calculado un contenido de metal del 7%: 1 SiO<sub>2</sub>: 0,063 X: 0.3 CTAB: 170 H<sub>2</sub>O: 74.8 EtOH: 4.7 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O; donde X= SnCl<sub>2</sub> ó Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> siguiendo la metodología reportada en la investigación de (Marín-Astorga y otros., 2012); teniendo en cuenta la variación de los precursores metálicos (SnCl<sub>2</sub> ó Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) como se presenta a continuación:

- Cuidadosamente disolver CTAB (99,9% Sigma-Aldrich), NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (28% Panreac) y SnCl<sub>2</sub> (99,9% Sigma-Aldrich) ó Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99,9% Sigma-Aldrich) en EtOH (99% Sigma-Aldrich) bajo agitación durante 30 minutos.
- La solución que contenía TEOS (98% Sigma-Aldrich) se añade gota a gota asegurando una agitación continua durante 24 horas, tiempo en el cual se ajusta el pH a 10,5 con NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.
- Se coloca cada solución en ultrasonido durante una hora.
- Lavar los catalizadores con agua desionizada y secarlo a temperatura ambiente en un desecador.
- Finalmente cada catalizador mesoporoso de SiO<sub>2</sub> (Si-MS, ZnO (Zn-MS) y SnO<sub>2</sub> (Sn-MS) se obtiene después de la calcinación en flujo de nitrógeno y aire (10 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) por 23 horas a 500°C, rampa de calcinación presentada en la **figura 2**, donde se indica el incremento de temperatura y el cambio de flujo de gas, inicialmente se usa nitrógeno con el fin de asegurar la estructura del sólido y aire para la calcinación.



**Figura 2.** Rampa de calcinación para los sólidos mesoporosos de estaño y zinc.

### 2.1.2 Técnicas de caracterización de los catalizadores

Los catalizadores sintetizados serán caracterizados por difracción de rayos X (DRX) a ángulos bajos en  $2\Theta$ , espectroscopia Infrarrojo (FT-IR) y análisis de acidez por el método Hammet.

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

Es una técnica en la que pasa un haz de rayos X a un cristal de la sustancia que se esté estudiando. Dicho haz incurre en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de los átomos y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la ley de Bragg (Gregory, 1957). Esta técnica se ha utilizado para estudiar las propiedades cristalinas y fases de los catalizadores sintetizados, análisis realizado en un equipo PANALYTICAL X'Pert Pro. Inicialmente los difractogramas se corrieron a ángulos bajos entre 0 y 8 grados  $2\Theta$ .

#### 2.1.2.2 Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier se fundamenta en analizar la radiación infrarroja que se hace incidir en los materiales registrando la radiación transmitida frente a la radiación incidente efectuando vibraciones moleculares de cambios de estado en los momentos dipolares. Las medidas de infrarrojo se realizaron en un equipo Agilent CARY 630 analizando los datos mediante el software MicroLab que trabaja en un rango de número de onda de 4000 a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.1.2.3 Determinación de acidez por el método Hammett**

Este método se basa en una prueba colorimétrica que relaciona la fuerza básica y ácida de los materiales sólidos según la escala de fuerzas de acidez desarrollada por Louis Plack Hammett. Esta prueba se desarrolla con un solvente no acuoso y en presencia de ciertos indicadores que según el cambio de color determina la fuerza ácida o básica del material. Para la prueba cualitativa, se adicionaron a un tubo de ensayo 2mL de tolueno, 0.5mL de metanol y 10 gotas de una solución en metanol de los diferentes indicadores en donde se agitó vigorosamente y se añadió 0.1g de catalizador; se agitó nuevamente y se esperó el cambio de color (si se presenta) de los indicadores (Salinas, 2013).

### **2.1.2.4 Esterificación de ácido palmítico.**

La esterificación convencional de n-butil palmitato se llevó a cabo mediante un montaje experimental equipado por un condensador de vidrio y un balón de fondo redondo de 25 mL, el cual se dispuso en una plancha de calentamiento CORNING PC-620D con agitador magnético de 0,5 mm. Según las apreciaciones reportadas por (Sert & Atalay, 2010), (Saravann, Tyagi, Shukla & bajaj, 2016) y (Erzheng & Dongzhi, 2014) se ajustaron las condiciones de operación con una relación de 6:1 entre butanol y ácido palmítico respectivamente, 8 % p/p de catalizador respecto al aceite (catalizador: Si-MS, Sn-MS y Zn-MS), a una temperatura de reacción de 80°C y velocidades de agitación de 650 rpm con seguimientos de la reacción a 15, 30, 60, 180 y 300 minutos.

Finalizado cada tiempo de reacción, las muestras se centrifugan a 600 rpm por 10 minutos, luego son filtradas en membranas de jeringa de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,22 µm para remover partículas del catalizador; luego son llevadas a un refrigerador a temperaturas de ≈ 4 °C y posteriormente analizadas por cromatografía de gases.

### **2.1.2 Cuantificación de éster butílico**

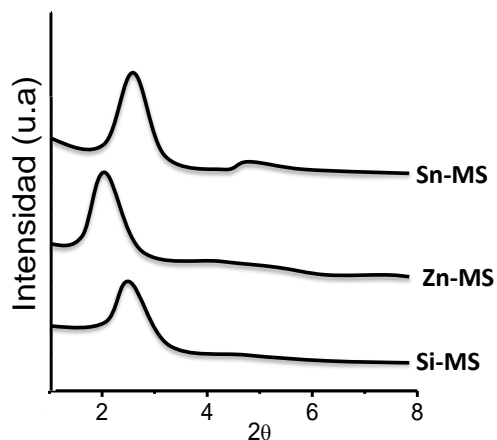
Las muestras fueron llevadas a temperaturas de ≈ 20 °C para ser secadas con ayuda de sulfato de sodio anhidro; luego, se dispusieron en una mini centrífuga (HETTICH Mikro 120) a 600 rpm para separar las fases y luego ser filtrada con ayuda de una membrana de PTFE de 0,22 µm. El seguimiento de la actividad catalítica a los productos de reacción se realizan con ayuda de un cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-2014 acoplado a un detector de ionización de llama (FID) con temperatura de operación de 250 °C y una columna TR-CN100 de 60 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno, como gas de arrastre se empleó helio (He) y una temperatura de operación del inyector de 250 °C.

Se implementó la metodología citada por la norma Europea EN 14103:2011 para la detección del éster de interés (UNE-EN14103:2011, 2011): se toman 10 mg de la muestra aforando a 10 mL con n-hexano grado analítico (99,9% Merk) como solvente; al instante, se pasan 500 µl de las muestras del balón aforado a viales Shimadzu y se le adicionan 200 µl de heptadecanoato de metilo (patrón de referencia) y 800 µl de n-hexano grado analítico (99,9% Merk) para ser analizado por cromatografía de gases.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. Caracterización de los catalizadores

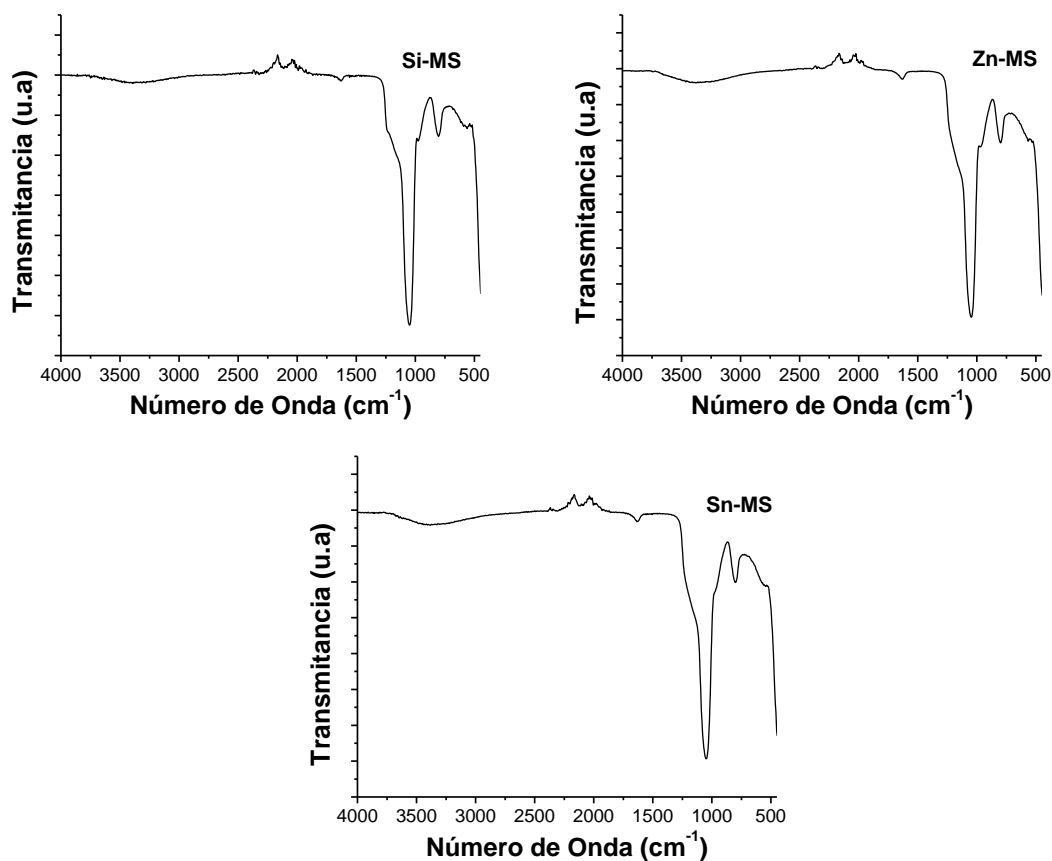
1. La **figura 3**, presenta los análisis de difracción de rayos X para cada sólido sintetizado, los patrones de difracción obtenidos son característicos de sólidos mesoporos al presentarse señales a ángulos bajos de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $3^\circ$  (Lihitkar, y otros, 2012) y (Srivastava, Chappel, Palchik, Zaban, & Gedanken, 2002); igualmente no se observan picos definidos de materiales cristalinos lo cual infiere que sobre la matriz de sílice las especies de ZnO y de SnO<sub>2</sub> para los sólidos Zn-MS y Sn-MS respectivamente, están bien dispersos sin formar aglomerados, lo que también predice que el método de síntesis de los sólidos mesoporosos con sus respectivas relaciones molares y el método de calcinación establecido con los diferentes gases y flujos fueron acertados al lograr obtener dichos sólidos. Da Silva y Cardoso (Da Silva & Cardoso, 2013) reportaron que síntesis de óxidos de estaño a partir de cloruros de estaño y calcinados a 500 °C han generado cristales blancos con estructuras cristalinas tetragonales y tamaños de cristal entre 3,2 nm a 3,5 nm; siendo consecuente al no evidenciarse picos de difracción definidos a ángulos bajos según el difractograma obtenido para los sólidos mesoporosos de estaño. Por otro lado, para sólidos de óxidos de zinc Lu y Wang (Lu, Wang, Li, Wang, & Ye, 2009) reportaron que sólidos mesoporosos de zinc donde se utiliza nitrato de zinc como precursor y temperaturas de 500°C en el proceso de calcinación, los sólidos presentan fases hexagonales con formación de clusters estables que se depositan en las cavidades internas de las paredes porosas.



**Figura 3.** Patrones de difracción a ángulos bajos de los sólidos mesoporosos obtenidos.

Los espectros infrarrojos de los sólidos mesoporosos sintetizados son presentados en la **Figura 4**. En cada uno de los sólidos se pueden observar picos entre  $1550\text{ cm}^{-1}$  –  $1600\text{ cm}^{-1}$  siendo atribuidos a enlaces O-H (grupo hidroxilo); los enlaces Si-O-Si se observan en el rango de  $980\text{ cm}^{-1}$  –  $1190\text{ cm}^{-1}$  relacionados a bandas de vibración de estiramiento asimétrico (El-Nahhala, y otros, 2016) y (González Rivera, y otros, 2014), estos enlaces son característicos de los sólidos mesoporosos obtenidos en especial por la matriz de sílice en donde se han anclado los óxidos metálicos de Zn y Sn.





**Figura 4.** Espectro infrarrojo de los sólidos mesoporosos.

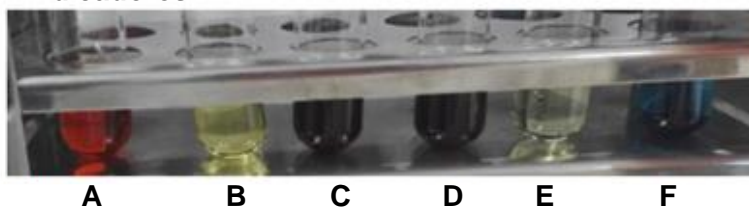
Enlaces característicos de Zn-O y de Sn-O son evidenciados en números de onda entre 500  $\text{cm}^{-1}$  a 900  $\text{cm}^{-1}$  (Lihitkar, y otros, 2012) y (Srivastava, Chappel, Palchik, Zaban, & Gedanken, 2002), señales que no están bien definidas y que según lo revelado en los análisis de difracción de rayos X la presencia de estos óxidos metálicos en la matriz de sílice se encuentran dispersos.

El método de Hammett ha sido utilizado para determinar la fuerza ácida de los catalizadores sintetizados, este método reportó que el sólido de Si-MS presentó características básicas mientras que los sólidos de Zn-MS y de Sn-MS presentaron características ácidas. Cabe tener en cuenta, que las reacciones de esterificación pueden ser catalizadas por sitios ácidos de Brønsted, bases de Lewis, ácidos de Lewis y enzimas (J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, *Fuel* 86 (2007) 906–910). Sin embargo, se ha reportado que óxidos de estaño y zinc soportados y activados a altas temperaturas, pueden generar catalizadores sólidos ácidos (Da Silva & Cardoso, 2013); estas características ácidas en los sólidos estudiados serán las que permitan llevar a cabo y dirigir la reacción de esterificación de ácido palmítico. Dado que los catalizadores no muestran un cambio en la prueba cualitativa, no es necesario realizar ensayos cuantitativos de los sitios de los catalizadores.

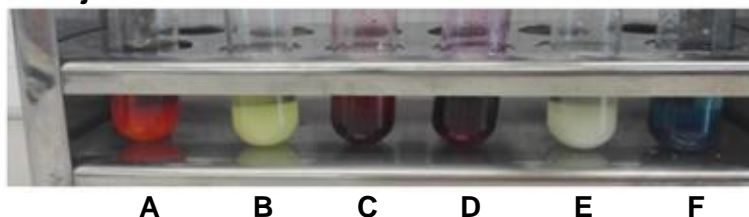
**Tabla 1.** Evaluación del método Hammet para los catalizadores sintetizados. (Salinas, 2013)

Indicador	pH	Viraje
Azul de timol	2	Rojo-Amarillo
Azul de bromotimol	7,2	Amarillo-azul
Rojo neutro (Sn-Me)	6,8	Rojo-Amarillo
Rojo neutro (Zn-Me)	6,8	Rojo-Amarillo
Fenolftaleína	9,3	Incoloro-Fucsia
Índigo de Carmín	12,2	Azul-Verde

**Indicadores**



**Viraje de Indicadores**



**Figura 5.** Hammet básico para los catalizadores mesoporosos sintetizados.

Para las pruebas de Hammet ácido (**figura 6**) se encontró que el catalizador de Si-MS presentó un viraje de fuerza ácida neutra por el pH entre 6,8 y 7,1 según lo observado dando positivo para los indicadores de azul de bromotimol; mientras que los sólidos de Zn-MS y Sn-MS manifestaron un pH entre 4,7 y 6,1 evidenciando una fuerza ácida que corresponde hasta el indicador púrpura de bromocresol, los datos anteriores se soportan por los ensayos realizados bajo el viraje de los indicadores descritos en la tabla 2.

**Tabla 2.** Indicadores y cambio de color para Hammet ácido.

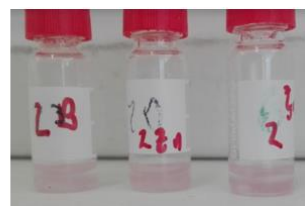
Indicador	pH	Viraje
Azul de bromotimol	7,1	Amarillo
Rojo neutro	6,8	Rojo
Púrpura de bromocresol	6,1	Amarillo
Verde de bomocresol	4,7	Amarillo
Azul de bromofenol	3,8	Amarillo

**Indicador Azul de Bromotimol**



Si-MS      Zn-MS      Sn-MS

**Indicador Rojo Neutro**



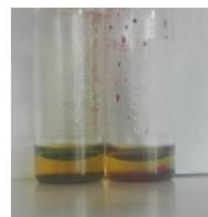
Si-MS      Zn-MS      Sn-MS

**Indicador Púrpura de Bomocresol**



Si-M      Zn-MS      Sn-MS

**Indicador Verde de Bomocresol**

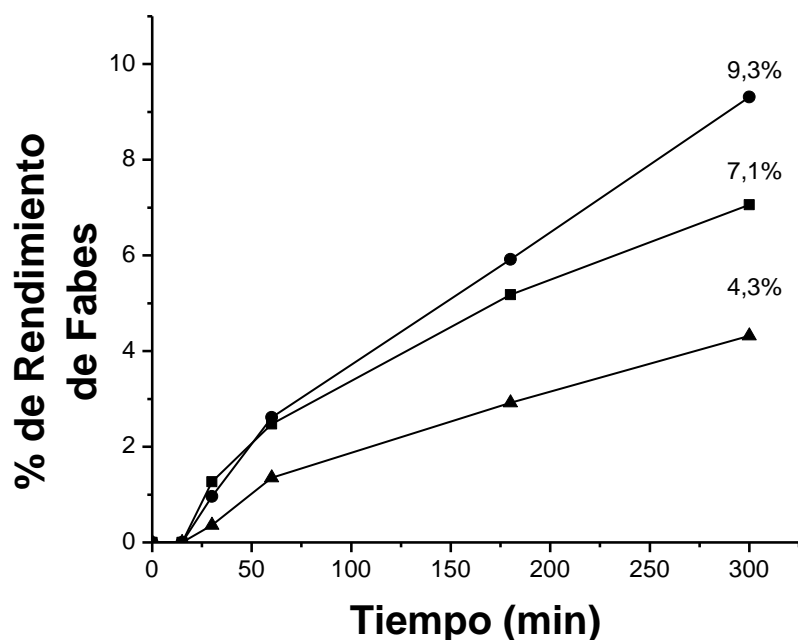


Zn-MS      Sn-MS

**Figura 6.** Hammet ácido en el indicador azul de bromotimol, rojo neutro, púrpura de bomocresol y verde de bromocresol.

### 3.2 Evaluación Catalítica

Los sólidos mesoporosos se emplean con el fin de dispersar los metales en una matriz superficial generando una mejor y mayor dispersión de los sitios activos presentes en los catalizadores para obtener conversiones catalíticas mayores. Los catalizadores de Zn y de Sn fueron reactivos, catalizando la esterificación de ácido palmítico hacia el n-butil palmitato con ayuda de n-butanol como solvente de la reacción. La **figura 7**, presenta los datos de actividad catalítica de los catalizadores mesoporosos pasadas 5 horas de reacción.



**Figura 7.** Conversión del ácido palmítico en función del tiempo de reacción con los catalizadores mesoporosos: (●) Sn-MS, (■) Zn-MS y (▲) Si-MS.

La **figura 7**, presentan el porcentaje de conversión de la esterificación de ácido palmítico con los catalizadores mesoporosos de estaño, zinc y un blanco (Sn-MS, Zn-MS y Si-MS respectivamente). Se observa que el catalizador más activo es el de Sn-MS, luego el de Zn-MS y en menor proporción el de Si-MS, (Sn-MS > Zn-MS > Si-MS), estas diferencias de conversión en especial de los materiales Sn-MS y Zn-MS se pueden atribuir a la interacción entre el metal y la matriz de sílice ó por la disposición del metal sobre la superficie silíceo para facilitar ó dificultar el contacto del ácido palmítico y el butanol con los sitios activos de los óxidos metálicos para reaccionar y generar el éster butílico; por otro lado, las diferencias de conversión pueden estar relacionadas con los radios atómicos de cada catalizador obtenido en donde los catalizadores de Sn-MS presentan mayor radio atómico que los catalizadores de Zn-MS, facilitando que en la superficies porosa los átomos de Sn estén más expuestos y reaccionen con mayor facilidad, mientras que una baja conversión se obtuvo para el catalizador Si-MS debido a la presencia de sitios neutros sobre la superficie porosa sin permitir interacciones que facilitaran la conversión hacia los ésteres butílicos; aun así el porcentaje de conversión evidenciado para el catalizador de Si-MS el cual es de 4,3 % podría ser explicado y atribuirse a una posible contaminación del catalizador con partículas de Zn o de estaño en el momento de la síntesis, secado o calcinación de este catalizador, observaciones que pueden ser aclaradas con caracterizaciones de difracción de rayos X a altos ángulos ó otras caracterizaciones de cuantificación de especies químicas como espectroscopía de acoplamiento inductivo (ICP), absorción atómica, espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), entre otros.

En cuanto a las especies químicas que gobiernan la reacción, se puede determinar que la evolución de la reacción relacionada con el porcentaje de conversión está directamente relacionada con los sitios ácidos presentes en cada uno de los sólidos mesoporosos (**tabla 3**). Los sitios ácidos totales, se determinaron por medio de titulación con n-butilamina 0,01 N disuelta en benceno y empleando azul de bromotimol como indicador (Vázquez, y otros, 2000) observando un color verde oliva como viraje final. Así, el catalizador Sn-MS al presentar 0,295 mmol/g<sub>cat</sub> de sitios ácidos totales es quien también presenta mayor conversión seguido por los catalizadores de Zn-MS y Si-MS quienes presentan menos sitios ácidos totales y menor actividad catalítica.

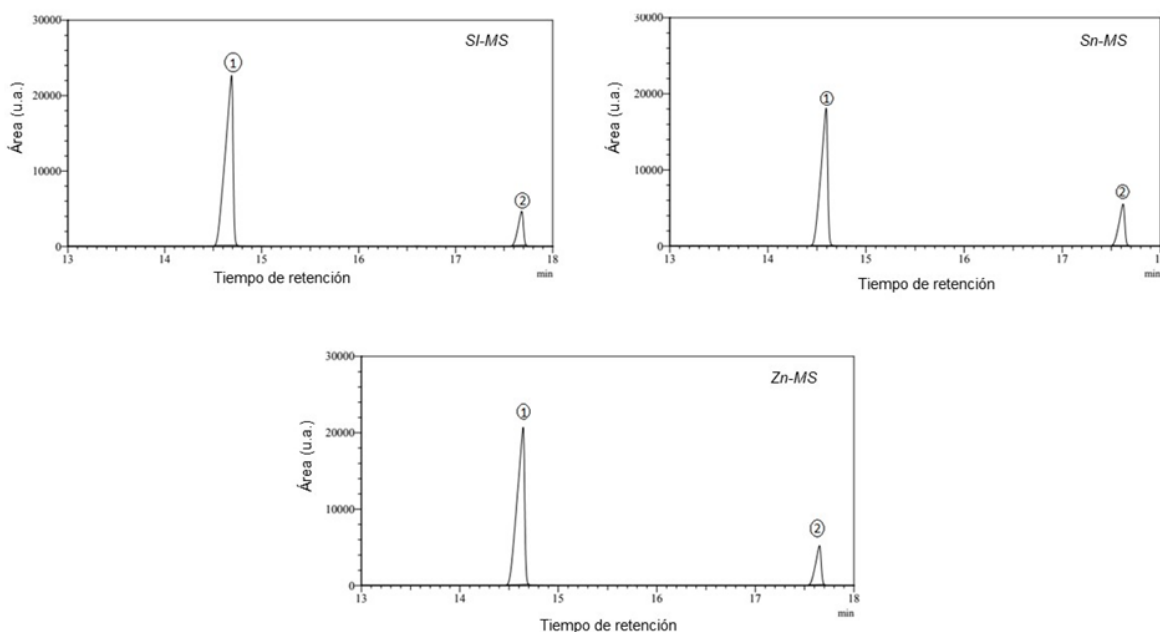
**Tabla 3.** Cuantificación de los sitios ácidos en los sólidos mesoporosos.

Sólido mesoporoso	Sitios ácidos				
	Totales mmol/g <sub>cat</sub>	Bronsted mmol/g <sub>cat</sub>	Lewis mmol/g <sub>cat</sub>	% sitios Bronsted	% sitios Lewis
Si-MS	0,130	0,026	0,104	19,9	80,1
Zn-MS	0,255	0,007	0,248	2,8	97,2
Sn-MS	0,295	0,007	0,287	2,5	97,5

Se ha reportado que al utilizar precursores de SnCl<sub>2</sub> en la síntesis de catalizadores de estaño porosos, se forman sitios ácidos de Lewis (Da Silva & Cardoso, 2013) que poseen la capacidad de interactuar con el grupo carbonilo de los ácidos grasos para favorecer el ataque nucleófilo del carbono carbonílico y luego iniciar el ciclo catalítico, lo cual incide en aspectos positivos para ser aplicados en reacciones de esterificación por ser de fácil manipulación, poco corrosivo y ser un sólido estable; por esta razón, predominan los sitios ácidos Lewis en el catalizador de Sn-MS y de ser el que tiene una mayor actividad catalítica sobre los otros sólidos sintetizados, un comportamiento similar exhibe el sólido de Zn-MS pero con menores sitios ácidos de Lewis, lo cual puede ser explicado porque las partículas de ZnO no se encuentran muy expuestas en la matriz superficial silíceo impidiendo la interacción de las especies químicas con los sustratos de reacción.

### 3.2.1 Cuantificación de éster butílicos y rendimiento

La cuantificación de butil palmitato se llevó a cabo mediante cromatografía de gases, identificando: (1) heptadecanoato de metilo y (2) éster butílico, con un tiempo de retención de 14,64 minutos y 17,65 minutos respectivamente, esta cuantificación se realizó, suponiendo que el éster de interés es el que se evidencia en los diferentes cromatogramas tomando como base de cuantificación butil palmitato **figura 8**.

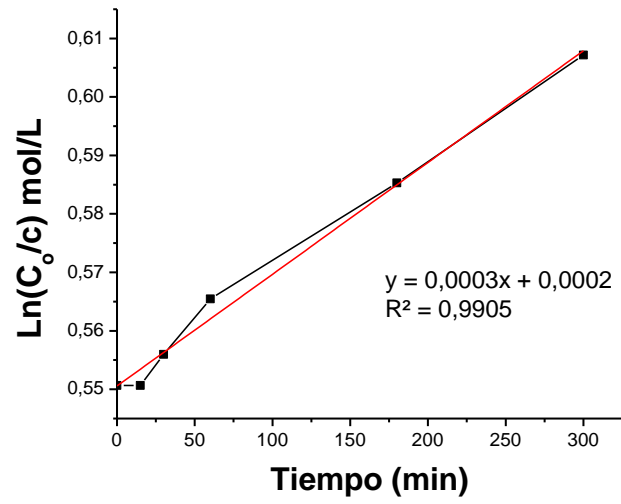


**Figura 8.** Cromatografía de gases para butil palmitato con los catalizadores mesoporosos a 5 horas de reacción.

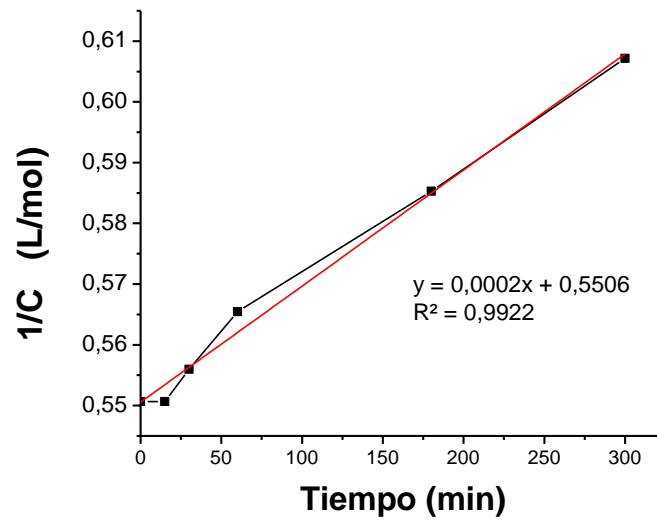
### 3.3 Cinética de reacción

Diferentes estudios han reportado que sólidos mesoporosos como catalizadores en reacciones de esterificación expresan comportamientos de modelos cinéticos de primer orden (Carmo Jr.a, y otros, 2009) o de segundo orden (Zubir & Chin, 2010), dependiendo del modo como el catalizador o sitio activo interactúa con el medio de reacción. Sin embargo, han realizado estudios más complejos bajo modelos mecánicos como Langmuir Hinshelwood de Hougen Watson (LHHW) o Eley-Rideal (ER) siendo implementados para cinéticas heterogéneas (Aafaqi, Mohamed, & Bhatia, 2004).

Para esta investigación los estudios de la cinética de reacción se estudiaron para el catalizador de Sn-MS debido al mejor comportamiento en cuanto a la actividad catalítica relacionado con el porcentaje de conversión respecto a los otros catalizadores estudiado de Si-MS y Zn-MS. Según las **figuras 9 y 10**, el modelo de pseudo-segundo orden, evidencia un mejor comportamiento respecto al modelo de pseudo-primer orden debido a que el coeficiente de correlación es más cercano a uno ( $R^2=1$ ) respectivamente; lo cual puede ser explicado por la naturaleza del catalizador relacionado a las propiedades texturales (tamaño y volumen de poro), sitios ácidos totales, en donde los reactivos son capaces de difundirse entre las cavidades de los mesoporos (Mandakea, Anekar, & Walke, 2013).



**Figura 9.** Primer Orden de reacción respecto al ácido palmítico.



**Figura 10.** Segundo Orden de reacción respecto al ácido palmítico.

#### 4. CONCLUSIONES

Los análisis de difracción de rayos X determinaron la presencia de sólidos mesoporosos al evidenciar señales a ángulos bajos en  $2\theta$  determinadas por los análisis de difracción de rayos X.

En la evaluación catalítica se encontraron conversiones mayores para los sólidos de Sn-MS relacionados con el radio atómico del metal respecto a los sólidos de Zn, debido a la forma y facilidad como se dispusieron las partículas de estaño en la matriz de sílice para reaccionar con el ácido palmítico y el butanol.

Los análisis de fuerza ácida determinaron que los catalizadores sintetizados presentaron fuerzas ácidas de Lewis en especial por los precursores metálicos utilizados en la síntesis y por las características de las especies químicas formadas en el medio de reacción.

Un acercamiento a la cinética de la reacción de esterificación de ácido palmítico se realizó con el sólido de Sn-MS, siendo el que mejor porcentaje de conversión presentó expresando un pseudo-segundo orden de reacción.



## 5. RECOMENDACIONES

Se recomiendan hacer reacciones a diferentes velocidades de agitación para evaluar si los sólidos en la solución de reacción desarrollan daños mecánicos que pueden relacionarse con el colapso de la estructura y bloqueo de los poros impidiendo una buena evaluación catalítica obteniendo conversiones bajas.

Para dilucidar mejor los comportamiento catalíticos y la cinética de reacción es necesario realizar seguimientos de reacción a diferentes temperaturas, variaciones en la masa del catalizador y relaciones molares de ácido palmítico / n-butanol.

Realizar un estudio de la morfología de los catalizadores en especial, de área superficial, de volumen y tamaño de los poros, para correlacionar los datos con la evaluación catalítica en la producción de n-butil palmitato.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Aafaqi, R., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2004). Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. *Chemical technology and biotechnology*, 1127–1134.
- Carmo Jr.a, A. C., De Souzaa, L. K., Da Costaa, C. E., Longob, E., Zamiana, J. R., & Da Rocha Filhoa, G. N. (2009). Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, 88, 461–468. doi:10.1016/j.fuel.2008.10.007
- Da Silva, M. J., & Cardoso, A. L. (2013). Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions. *Catalysts*, 11. doi:10.1155/2013/510509
- El-Nahhala, I. M., Salem, J. K., Kuhn, S., Hammad, T., Hempelmann, R., & Bhaisi, S. A. (2016). Synthesis & characterization of silica coated and functionalized silica coated zinc oxide nanomaterials. *Powder Technology*, 287, 439-446. doi:10.1016/j.powtec.2015.09.042
- Erzheng, S., & Dongzhi, W. (2014). Production of fatty acid butyl esters using the low cost naturally. *Agricultural and food chemistry*, 6375-6380. doi:10.1021/jf501993v
- Fedepalma. (2 de Abril de 2017). *Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite*. Obtenido de <http://web.fedepalma.org/>
- González Rivera, J., Tovar-Rodríguez, J., Bramanti, E., Duce, C., Longo, I., Fratini, E., . . . Ferrari, C. (2014). Surfactant recovery from mesoporous metal-modified materials (Sn-, Y-, Ce-, Si-MCM-41), by ultrasound assisted ion-exchange extraction and its re-use for a microwave in situ cheap and eco-friendly MCM-41 synthesis. *J. Mater. Chem. A*, 7020-7033. doi:10.1039/C3TA15078J
- Gregory, N. W. (1957). Elements of X-Ray Diffraction. *J. Am. Chem. Soc*, 79(7), 1773–1774. doi:10.1021/ja01564a077
- Griffin, R. (1981). *Química orgánica moderna*. . Reverté.

- Khan, N., Jadhav, S., & Rathod, V. (2016). Enzymatic synthesis of n-butyl palmitate in a solvent-free system. *Biocatalysis and Biotransformation*, *34*, 99-109. doi:10.1080/10242422.2016.1212847
- Lihitkar, P., Violet, S., Shirolkar, M., Singh, J., Srivastava, O., Naik, R., & Kulkarni, S. (2012). Confinement of zinc oxide nanoparticles in ordered mesoporous silica MCM-41. *Confinement of zinc oxide nanoparticles in ordered mesoporous silica MCM-41*, *133*, 850-856. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.01.106
- Lu, Q., Wang, Z., Li, J., Wang, P., & Ye, X. (2009). Structure and Photoluminescent Properties of ZnO Encapsulated. *Nanoscale Res Lett*, 646-654.
- Mandakea, M., Anekar, S., & Walke, S. (2013). Kinetic Study of Catalyzed and Uncatalyzed Esterification Reaction of. *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*, 114-121.
- Marin-Astorga, N., Martinez, J. J., Suarez, D. N., Cubillos, J., Rojas, H., & Ortiz, C. A. (2012). Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Geraniol. *Current Organic Chemistry*, *16*, 2797-2801. doi:10.2174/138527212804546813
- MOLBASE. (2 de Abril de 2017). *MOLBASE chemical B2B E-Commerce platform*. Obtenido de <https://www.molbase.com/>
- Ramu, S., Lingaiah, N., Prabhavathi Devib, B., Prasadb, R., Suryanarayanaa, I., & Sai Prasada, P. (2004). Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. *Applied Catalysis A: General*, *276*, 163-168. doi:10.1016/j.apcata.2004.08.002
- Rincon, S. M., & Matinez, D. M. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma. *Palmas*, *3*(2), 11-24.
- Salinas, D. A. (2013). Efecto del soporte en la actividad catalítica de óxidos metálicos para la producción de Biodiésel (Tesis de doctorado). 174.
- Saravanan, K., Tyagi, B., Shukla, R. S., & Bajaj, H. C. (2015). Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *172-173*, 108-115. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.014

- Saravanan, K., Tyagi, B., Shukla, R. S., & Bajaj, H. C. (2016). Solvent free synthesis of methyl palmitate over sulfated zirconia solid acid catalyst. *Fuel*, 165, 298–305. doi:doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.043
- Sert, E., & Atalay, F. (2010). Kinetic study of the esterification of acetic acid with butanol catalyzed by sulfated zirconia. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99, 125–134. doi:10.1007/s11144-009-0117-y
- Srivastava, D. N., Chappel, S., Palchik, O., Zaban, A., & Gedanken, A. (2002). Sonochemical Synthesis of Mesoporous Tin Oxide. *Langmuir*, 18, 4160–4164. doi:10.1021/la015761+
- UNE-EN14103:2011. (2011). Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico del ácido linolénico. 1-16.
- Vázquez, P., Pizzio, L., Cáceres, C., Blanco, M., Thomas, H., Alesso, E., . . . Aguirre, J. (2000). Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A*, 223–232. doi:10.1016/S1381-1169(00)00346-0
- Wu, J., Wang, B., Li, B., & Xiang, S. (2006). Effect of Aging with Ultrasound on the Synthesis of MCM-49 Zeolite. *Chinese Journal of Catalysis*, 27, 375-377. doi:10.1016/S1872-2067(06)60021-1
- Yan, S., Salley, S. O., & Simon Ng, K. (2009). Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 203-212.
- Zdravkov, B. D., Čermák, J. J., Šefara, M., & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 385-395. doi:10.2478/s11532-007-0017-9
- Zubir, M., & Chin, S. (2010). Kinetics of modified zirconia-catalyzed heterogeneous esterification reaction for biodiesel production. *Applied Sciences*, 2584-2589.