



Preparación de un sencillo catalizador de Zr (IV) y su aplicación para la esterificación de ácidos grasos

Camila M. Loffredo^{1*}, Matías Mendez², Mariana Alvarez¹

1. Universidad Nacional del Sur. Departamento de Química, INQUISUR, Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Buenos Aires, Argentina.
2. PLAPIQUI, Camino La Carrindanga Km7, Bahía Blanca (8000), Buenos Aires, Argentina.

*E-mail: camila.loffredo@uns.edu.ar

PALABRAS CLAVES

Esterificación
Ácido láurico
Ácido cáprico
Catálisis heterogénea

RESUMEN

Se sintetizó un material sulfatando zirconia y dopándola con aluminio por un método libre de solventes. El material (SZ-Al) se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El mismo se utilizó en la reacción de esterificación de ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂, AL) y ácido cáprico (C₁₀H₂₀O₂, AC), evaluando su potencialidad como catalizador para la síntesis de biodiesel. Estos resultados se compararon con la catálisis homogénea en presencia de Al₂(SO₄)₃ y la actividad catalítica del soporte (Z), la zirconia sulfatada (SZ) y el sulfato de aluminio calcinado (cAl). Se analizó la estabilidad de los materiales en términos de actividad hacia diferentes ciclos de uso sucesivos. Posteriormente se determinó la energía de activación de SZ-Al en la esterificación de AL.

Preparation of a simple Zr (IV) catalyst and its application for the esterification of fatty acids

KEYWORDS

Esterification
Lauric acid
Capric acid
Heterogeneous catalysis

ABSTRACT

A material was synthesized by sulfating zirconia and doped with aluminum by a solvent-free method. The material (SZ-Al) was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). It was used in the esterification reaction of lauric acid (C₁₂H₂₄O₂, AL) and capric acid (C₁₀H₂₀O₂, AC), evaluating its potential as a catalyst for biodiesel synthesis. These results were compared with homogeneous catalysis in the presence of Al₂(SO₄)₃ and the catalytic activity of the support (Z), sulfated zirconia (SZ) and calcined aluminum sulfate (cAl). The stability of the materials was analyzed in terms of activity towards different successive cycles of use. Subsequently, the activation energy of SZ-Al in the esterification of AL was determined.

1. Introducción

Actualmente, el petróleo es la principal fuente de energía utilizada en todo el mundo. El crecimiento poblacional ha provocado un aumento en la demanda del mismo y sus derivados, pese a ser un recurso no renovable. Esto ha causado varias dificultades, ya que modelos matemáticos proyectan que el petróleo podría escasear entre 2048-2058, además de que la dependencia de este combustible

ha producido conflictos de índole bélica, política y económica en los países productores (Tavizón-Pozos et al., 2021). Por otro lado, la quema de combustibles fósiles es responsable de la emisión de gases de efecto invernadero y otros compuestos nocivos, responsables en gran medida de la crisis climática. En este sentido, es menester buscar alternativas de materiales que reduzcan el impacto ambiental. En particular, el desarrollo de biocombustibles parece ser una opción viable, económica y limpia. Si bien

existen variedad de métodos para su producción, la esterificación (reacción entre ácidos grasos libres y un alcohol en presencia de un catalizador) se plantea como una alternativa simple y rentable, ya que permite el uso directo de materiales grasos que normalmente se desechan, como es el caso de los aceites usados. Esto supone una ventaja adicional, ya que además de ser un proceso sustentable y competitivo económicamente (la materia prima es accesible), también se reduce el volumen de residuos oleosos de difícil disposición.

En la esterificación pueden utilizarse una variedad de catalizadores, tanto en fase homogénea como heterogénea. Ácidos sulfúrico, fosfórico y fluorhídrico, entre otros, son comúnmente utilizados en fase homogénea como catalizadores, debido a su bajo costo y su gran actividad. Sin embargo, el uso de estos materiales tiene limitaciones, como la corrosión de los reactores, y la dificultad de purificación del producto. Además, estos catalizadores no pueden ser reutilizados, lo que conlleva un gasto energético y una generación de residuos químicos considerables (Marques et al., 2023).

En este contexto, el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos supone numerosas ventajas respecto a los análogos en solución ya que presentan baja corrosividad, son insensibles al contenido de ácidos grasos libres (AGL) y permiten la separación y regeneración de los mismos por métodos simples como la filtración o decantación, aumentando la pureza de los productos (Şenoymak Tarakçı & İlgen, 2022).

Los óxidos metálicos sulfatados, con sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis se han estudiado para variedad de reacciones orgánicas, incluida la esterificación. La zirconia sulfatada ($\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$, SZ) es un material de interés por su estabilidad térmica, bajo costo y porque presenta una buena actividad como catalizador heterogéneo en las reacciones de esterificación (Hamerski et al., 2020); sin embargo, su regeneración por calcinación no es completa, por lo que pierde actividad en sucesivos ciclos de uso (Rahmani Vahid et al., 2018). Adicionalmente, se ha estudiado la incorporación de especies de aluminio como promotoras, y como una herramienta de protección frente a la desactivación (Ma et al., 2017).

Es por esto que el objetivo del presente trabajo es obtener un material de SZ con carga de especies de aluminio por un método simple de síntesis. Se espera

que dicho material resulte estable y activo para ser empleado como catalizador en la reacción de esterificación de dos AGL modelo, con miras a la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales de desecho.

2. Materiales y métodos

Síntesis y caracterización del material

Los catalizadores se prepararon por un método libre de solventes, moliendo manualmente en un mortero $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en una relación molar de 1:6:0,25 Zr:S:Al, durante 20 minutos. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente 18 h y luego se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, obteniendo así el sólido nombrado SZ-Al.

La identificación de las fases presentes en el material se determinó por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert Pro con un detector PIXcel3D, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (40 mA, 45 kV). Los difractogramas se registraron en un intervalo de $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$. Mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se analizaron las señales características de cada especie, empleando un equipo Nicolet Nexus en un intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para estas medidas, se prepararon pastillas mezclando las muestras en polvo con KBr en una relación en peso muestra:KBr de 1:100. Con el objetivo de realizar una caracterización superficial de SZ-Al, la muestra fue montada, metalizada con oro y observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio LEO EVO 40-XVP equipado con un detector de Microanálisis por energía dispersiva (EDS) Oxford X-max 50.

Actividad catalítica

Se estudió la actividad catalítica de SZ-Al en términos de conversión a productos en la reacción de esterificación de ácido láurico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, AL) y ácido cáprico ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, AC) en metanol (MeOH). El sistema contó con agitación constante, la temperatura se fijó en $60\text{ }^\circ\text{C}$ y las experiencias se realizaron bajo presión atmosférica. Se evaluó la cinética de esterificación de AGL, tomando alícuotas a intervalos de tiempo prefijados y hasta 2 horas de reacción.

Las muestras se analizaron por cromatografía gaseosa en un Shimadzu CG-14B con detección FID, utilizando una columna HP-INNOWAX (0,25 mm x 0,25 μm) con N_2 como gas carrier. El inyector y el

detector se mantuvieron a una temperatura de 250 °C. Para determinar el grado de esterificación se utilizó la ecuación (1)

$$\% CE = \frac{AE}{AE + AA} \cdot 100, \quad (1)$$

donde CE es la conversión a metil laurato (ML) o metil caprato (MC), dependiendo del ácido graso de partida, AE es el área del respectivo éster en el cromatograma, y AA es el área del ácido de partida.

Al finalizar la reacción el catalizador se filtró, se lavó con MeOH y se calcinó a 500 °C por 1 h. Posteriormente, se utilizó en sucesivos ciclos de esterificación, manteniendo la relación AGL:catalizador:MeOH constante, a fin de evaluar la estabilidad del material. A fines comparativos se realizaron reacciones de esterificación de los ácidos grasos en ausencia de catalizador y la catálisis homogénea con $Al_2(SO_4)_3$. Además, se evaluó la potencial actividad catalítica del óxido de zirconio o zirconia (Z), de la zirconia sulfatada (SZ) y del sulfato de aluminio calcinado (cAl), preparados de forma similar a la síntesis propuesta de SZ-Al.

Se determinó la energía de activación de SZ-Al con el AGL con el cual se logró la mayor conversión a metiléster en las condiciones experimentales estudiadas. Para esto, se analizaron los resultados de la reacción de esterificación a tres temperaturas (40 °C, 60 °C y 80 °C).

3. Resultados y Discusión

Caracterización de los materiales

Los difractogramas de los materiales sintetizados se muestran en la Fig. 1. El catalizador SZ-Al y el material cAl exhiben señales apreciables a valores de 2θ de 21,0° (104), 25,5° (113), 30,7° (024), 33,7° (116) y 34,3° (211), coincidentes con la estructura cristalina de sulfato de aluminio en fase romboédrica (ICSD 073249) (Matori et al., 2012).

Los análisis SEM del material SZ-Al revelan una estructura superficial homogénea (Fig. 2), con un patrón de forma regular en toda la muestra (Soc et al., 2020). Las medidas de las partículas rondan en 1,3-1,5 μm .

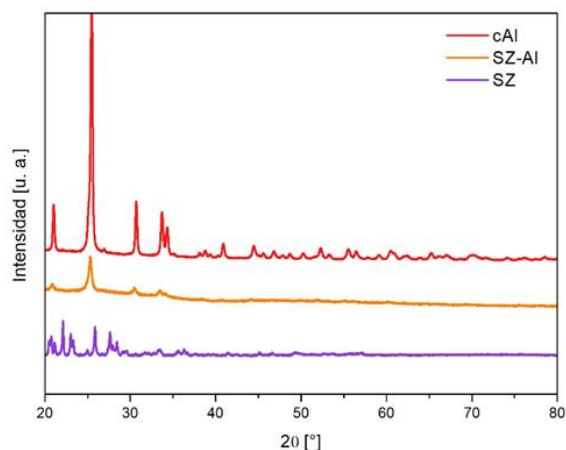


Figura 1. Perfiles de difracción de rayos X de los materiales sintetizados.

Respecto a los resultados obtenidos por EDS (Fig. 3 a-e) puede observarse que, si bien los elementos se encuentran distribuidos uniformemente en la superficie del material, el aluminio parece encontrarse asociado a zonas con mayor densidad de especies de oxígeno y azufre, coincidentes con la presencia de sulfato de aluminio en la estructura. Los porcentajes relativos de cada elemento en la muestra se observan en la Tabla 1.

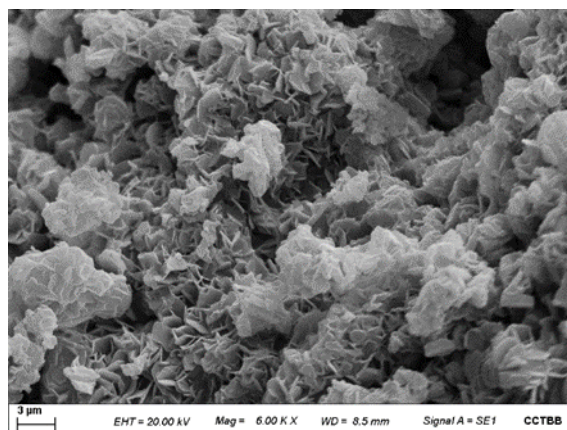


Figura 2. Imagen SEM del material SZ-Al.

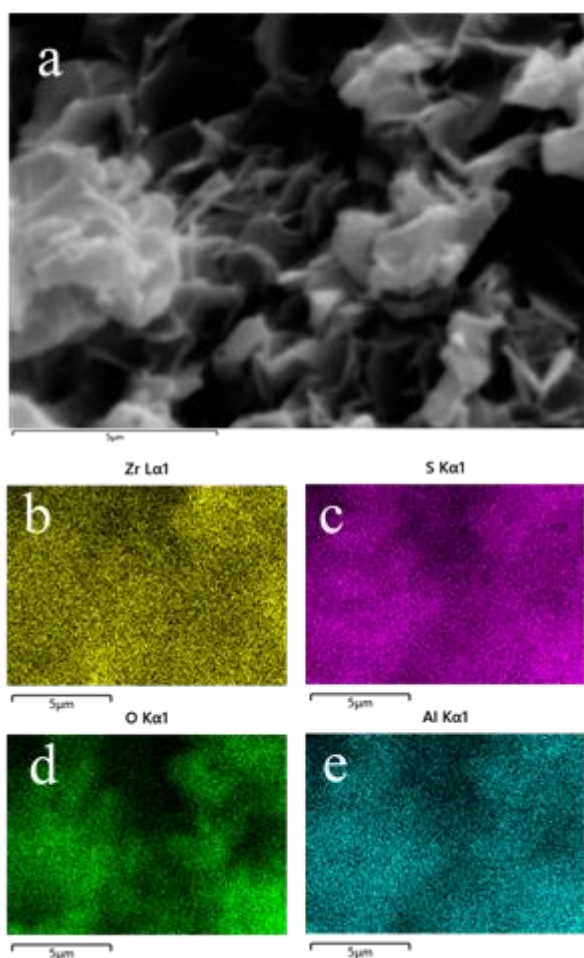


Figura 3. Perfiles de mapeo elemental de las especies que componen el material SZ-Al.

Tabla 1. Contenido relativo de las especies presentes en SZ-Al obtenidos por análisis EDS.

Catalizador	O (%)	S (%)	Zr (%)	Al (%)
SZ-Al	61,4	18,3	12,0	8,3

Los espectros FT-IR (Fig. 4) corresponden a los materiales SZ y SZ-Al, frescos y luego de un ciclo de reacción de 120 min con AL, a fin de analizar si existen cambios apreciables en la estructura de los materiales luego de su utilización.

La señal alrededor de 750 cm^{-1} , evidenciada en todas las muestras, corresponde a vibraciones Zr-O. Además, pueden observarse señales débiles a 445 cm^{-1} y 630 cm^{-1} que podrían corresponder a las fases monoclinica y tetragonal de la zirconia, respectivamente (Rahmani Vahid et al., 2018). La banda alrededor de 1050 cm^{-1} se asocia a vibraciones Zr=O, y las señales en 1140 y 1230 cm^{-1} se asignan a las bandas del sulfato bidentado unido a cationes Zr.

Las débiles señales a 994 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} (detectadas en todas las muestras) pueden asignarse a vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de S-O, respectivamente (Wang et al., 2022).

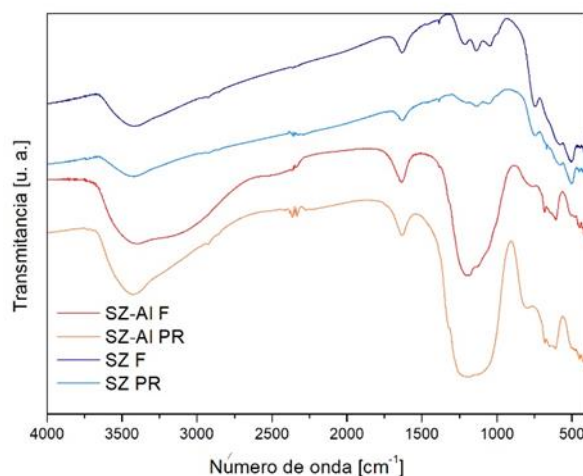


Figura 4. Espectros FT-IR de SZ-Al y SZ, frescos (F) y luego de un uso en la esterificación de AL (post reacción, PR).

La introducción de especies de aluminio en la SZ genera modificaciones en el espectro infrarrojo, principalmente la aparición de la ancha banda que se encuentra en $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Además, pueden identificarse señales de vibraciones O-H en 1640 cm^{-1} y en el intervalo de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.

Actividad catalítica

Cuando se evaluó la reacción de metil esterificación de los AGL en ausencia de catalizador, se obtuvieron conversiones notablemente bajas (<10% para AL y <1% para AC) a los 120 minutos. Utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalizador en fase homogénea se obtuvieron conversiones de 86,2% en la esterificación de AL; sin embargo, el material no pudo recuperarse debido a su solubilidad en MeOH.

Las conversiones a éster de AL y AC aumentaron significativamente cuando se utilizó el catalizador SZ-Al, (>95% para AL y >76% para AC) y en menor medida con cAl y SZ (Figs. 5 y 6). La menor actividad se observó cuando se llevaron a cabo las reacciones de esterificación en presencia de Z. Esto podría explicarse teniendo en cuenta la acidez de los materiales, ya que la sulfatación y la adición de especies de aluminio en la zirconia generan un incremento en los sitios ácidos de este soporte, con un consecuente aumento en actividad catalítica (Gao et al., 1998).

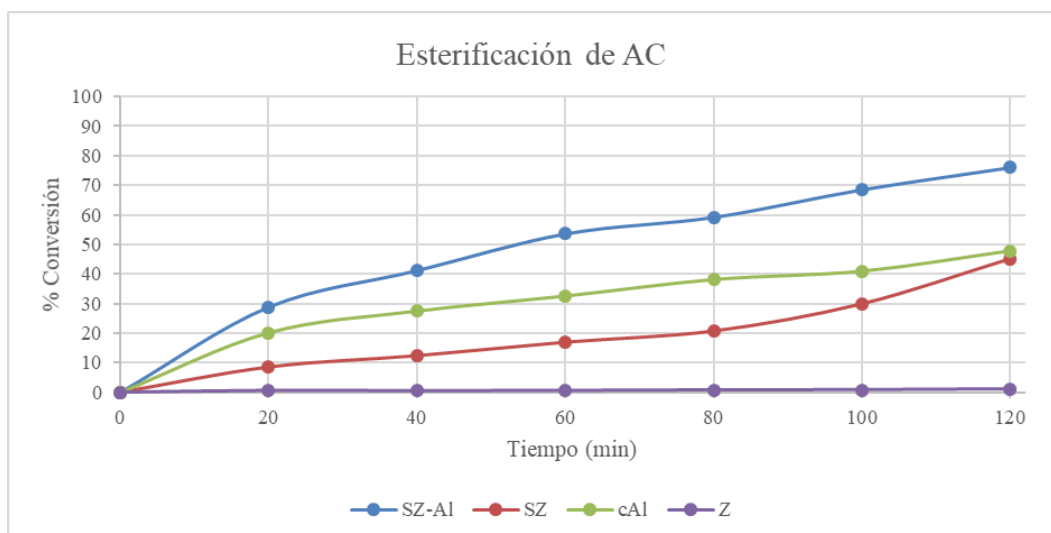


Figura 5. Cinéticas de reacción en la esterificación de AC con MeOH a 60 °C.

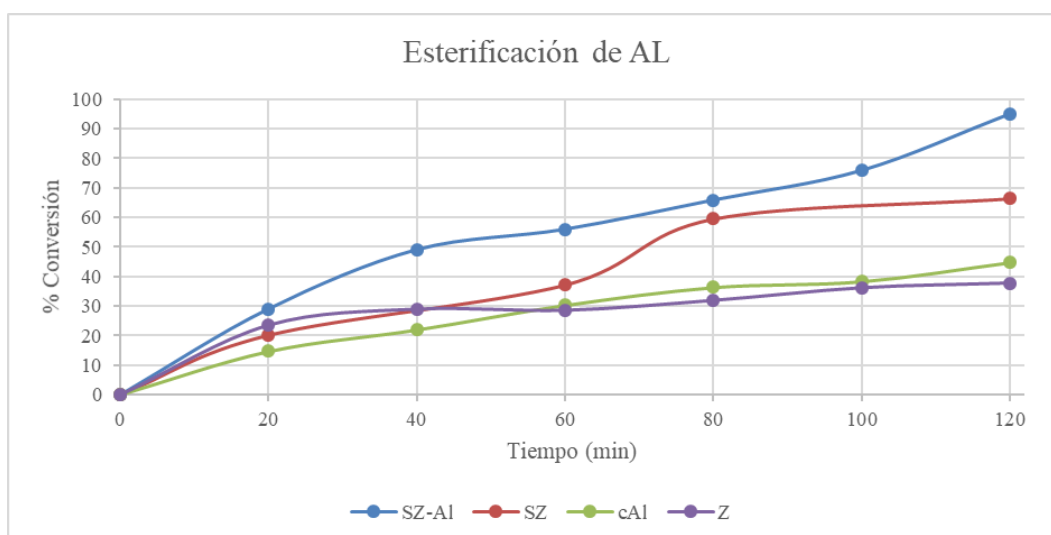


Figura 6. Cinéticas de reacción en la esterificación de AL con MeOH a 60 °C.

Pudo observarse que el AGL de cadena alifática más larga (AL, C12) experimentó mayores conversiones en términos generales respecto al ácido de cadena más corta (AC, C10) en las reacciones catalizadas por los materiales sintetizados. Esto podría explicarse asumiendo que la reactividad del ácido carboxílico aumenta al hacerlo la longitud de la cadena alifática de los AGL. Esto sucede a causa del efecto inductivo al que contribuyen los grupos metilos y metilenos, mejorando la capacidad electrodonora del ácido. Esto favorece la protonación del oxígeno carboxilato, lo que facilita el ataque nucleofílico por parte del MeOH. Si bien pueden existir efectos estéricos que se contrapongan a los presentados en lo que respecta a la velocidad de conversión, el efecto inductivo de las cadenas alquílicas de los AGL parece

dominar el mecanismo bajo las condiciones de este estudio (Silva et al., 2020).

Estabilidad de los catalizadores

Analizando los espectros infrarrojos de los catalizadores (Fig. 4), no se aprecian cambios significativos en las señales características de los mismos antes y después de ser utilizados en la reacción de esterificación, lo que permite inferir una cierta estabilidad estructural en los materiales luego de la reacción en MeOH. Es por esto que se estudió su actividad en términos de reuso.

Los materiales se evaluaron en cuatro sucesivos ciclos de reacción y los resultados se presentan en las Figs. 7 y 8. El catalizador SZ-AI presenta gran

estabilidad y actividad catalítica hacia la esterificación de AL, aun luego del 4º ciclo de uso. La disminución en la conversión a éster podría deberse a diversos factores, tales como la disolución de parte de la fase activa del catalizador en el medio de reacción o el envenenamiento del material catalítico con agua o alguno de los reactantes presentes. Este último mecanismo de desactivación puede

eliminarse casi en su totalidad con la calcinación que se utiliza como tratamiento previo a cada reuso (Eko & Rob, 2018). Por esto mismo, podría inferirse que la pérdida de actividad de los catalizadores se debe a la disolución parcial de iones sulfato y/o de sulfato de aluminio en el MeOH utilizado como reactivo, con la consecuente disminución de sitios activos en el material.

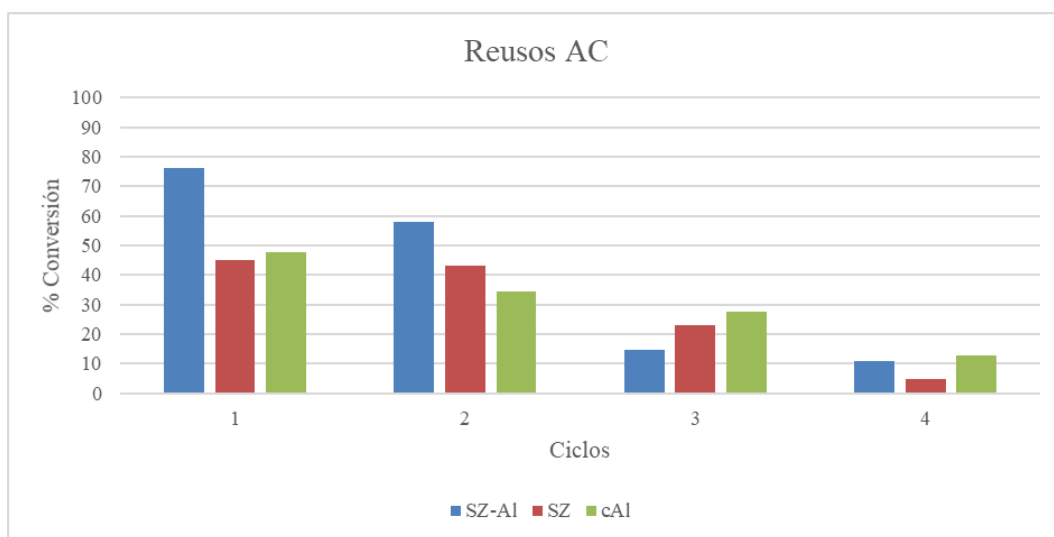


Figura 7. Reutilización de los materiales para cuatro ciclos catalíticos de esterificación de AC (120 min, 60 °C).

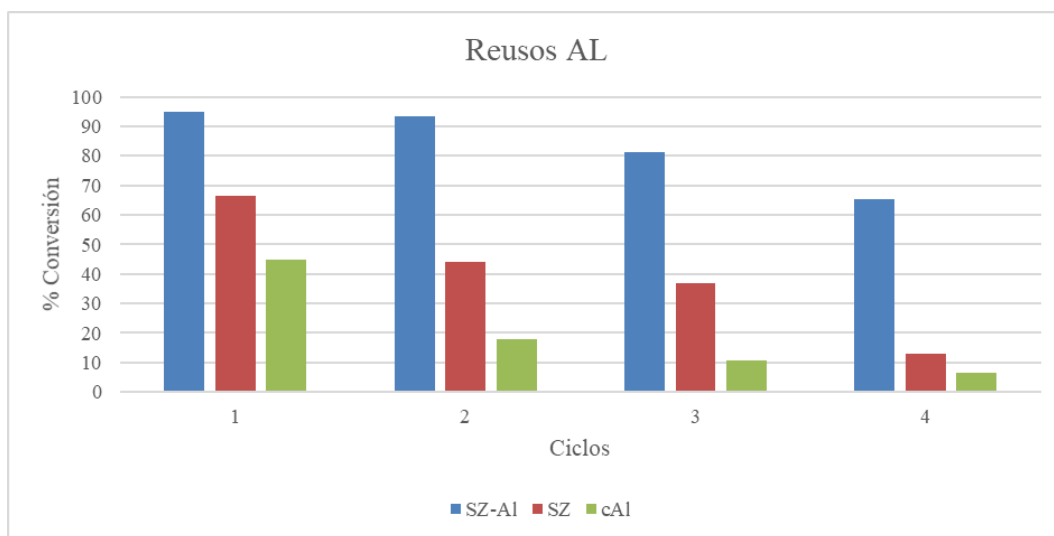


Figura 8. Reutilización de los materiales para cuatro ciclos catalíticos de esterificación de AL (120 min, 60 °C).

Energía de activación

La temperatura es un factor clave que influye en la actividad de los catalizadores. La Fig. 9 muestra el efecto de la temperatura del sistema en la cinética

de esterificación de AL usando SZ-Al como catalizador. Como es esperable, mayores conversiones a éster se obtienen al aumentar la temperatura del sistema.

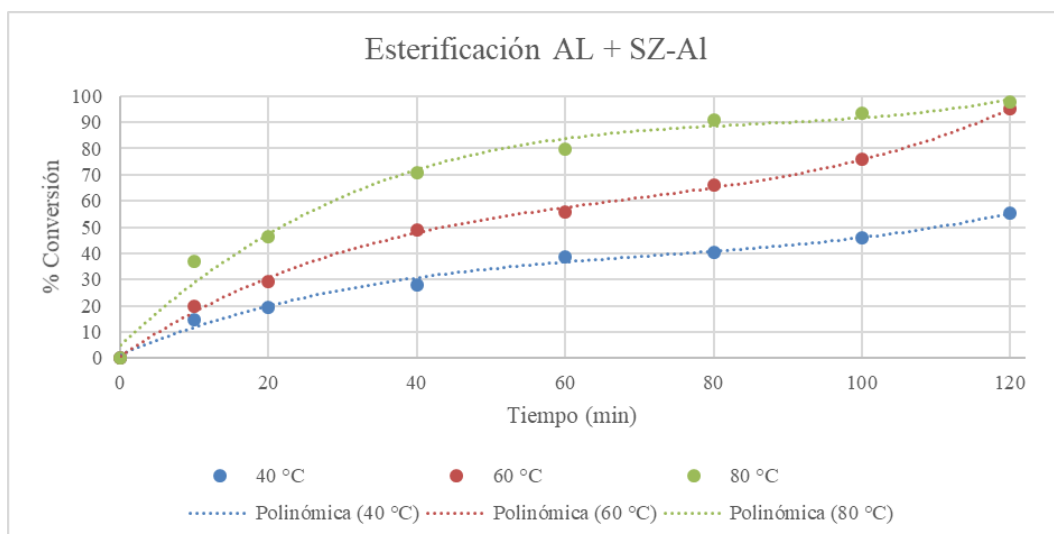


Figura 9. Dependencia de la conversión a éster de AL con la temperatura, utilizando SZ-Al como catalizador.

Las velocidades iniciales de reacción para cada temperatura (k), calculadas a $t=0$ a partir de la

primera derivada de las curvas de conversión $(d\%CE/dt)_{t=0}$ se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes de velocidad de esterificación para perfiles de conversión-tiempo a diferentes temperaturas ajustados a la ecuación de velocidad cúbica.

Catalizador	Temperatura (°C)					
	40		60		80	
	k [min ⁻¹]	R ²	k [min ⁻¹]	R ²	k [min ⁻¹]	R ²
SZ-Al	1,169	0,991	1,906	0,998	2,638	0,985

La energía de activación se determinó mediante la ecuación de Arrhenius (2)

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (2)$$

donde A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. El valor de la energía de activación para esta experiencia en las condiciones presentadas fue de 19,05 kJ/mol, (R^2 0,995).

4. Conclusiones

Se sintetizó un material basado en zirconia sulfatada dopada con aluminio. El mismo fue caracterizado y se evaluó su actividad como catalizador ácido heterogéneo en la esterificación de dos AGL modelo,

comparando los resultados con diferentes experiencias control. Las mejores conversiones se alcanzaron utilizando SZ-Al en la esterificación de AL (95 %); esto puede deberse al efecto inductivo de la cadena alquílica en los AGL. El catalizador pudo recuperarse fácilmente y reutilizarse exitosamente en varios ciclos de reacción. Estos resultados son producto de la estabilidad del material junto con el aumento de la acidez ocasionada por las especies de Al y S, en contraste con la zirconia sin estos promotores. Se determinó además la energía de activación del sistema AL/SZ-Al/MeOH en las condiciones estudiadas.

Puede inferirse entonces que el material SZ-Al presentaría potencial para ser utilizado como catalizador ácido heterogéneo en la obtención de biodiesel a partir de aceites usados.

5. Referencias

- Eko, A., & Rob, B. (2018). The effect of calcination temperature of sulfated zirconia catalyst for simultaneous reactions in biodiesel production. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 22(Special issue II), 157–162.
- Gao, Z., Xia, Y., Hua, W., & Miao, C. (1998). New catalyst of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ for n-butane isomerization. *Topics in Catalysis*, 6(1998), 101–106.
- Hamerski, F., Dusi, G. G., Fernandes dos Santos, J. T., da Silva, V. R., Pedersen Voll, F. A., & Corazza, M. L. (2020). Esterification reaction kinetics of acetic acid and n-pentanol catalyzed by sulfated zirconia. *International Journal of Chemical Kinetics*, 52(8), 499–512. <https://doi.org/10.1002/kin.21365>
- Ma, Z., Meng, X., Yang, C., Liu, N., Zhang, Y., & Shi, L. (2017). Study of High-Aluminum-Content Sulfated Zirconia: Influence of Aluminum Content and Washing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(19), 5598–5606. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00832>
- Marques, G. S., Domingues, L. H. P., Fitz Bregenski, V., Dusi, G. G., Hamerski, F., & da Silva, V. R. (2023). Synthesis of propyl acetate by sulfated zirconia: kinetics and mechanism modeling. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 136(1), 397–414. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02353-8>
- Matori, K. A., Wah, L. C., Hashim, M., Ismail, I., & Mohd Zaid, M. H. (2012). Phase transformations of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(12), 16812–16821. <https://doi.org/10.3390/ijms131216812>
- Rahmani Vahid, B., Saghatoleslami, N., Nayebzadeh, H., & Toghiani, J. (2018). Effect of alumina loading on the properties and activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ for biodiesel production: Process optimization via response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 83, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.12.007>
- Şenoymak Tarakçı, M. İ., & İlgen, O. (2022). Parametric and kinetic study of simultaneous esterification and transesterification of model waste sunflower oil by using zirconium sulfate catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 85–106. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02322-7>
- Silva, S. M., Peixoto, A. F., & Freire, C. (2020). Organosulfonic acid functionalized montmorillonites as solid catalysts for (trans) esterification of free fatty acids and (waste) oils. *Renewable Energy*, 146, 2416–2429. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.073>
- Soc, J. I. C., Arora, R., Pal, A., & Kumar, R. (2020). Parametric study of esterification of high free fatty acid rice bran oil using aluminum doped sulfated zirconia. 97(March), 450–454.
- Tavizón-Pozos, J. A., Chavez-Esquivel, G., Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., Luévano-Rivas, O. A., Valdés-Martínez, O. U., Talavera-López, A., & Rodríguez, J. A. (2021). State of art of alkaline earth metal oxides catalysts used in the transesterification of oils for biodiesel production. *Energies*, 14(4), 1–24. <https://doi.org/10.3390/en14041031>
- Wang, S., Yin, T., Meng, X., Liu, N., & Shi, L. (2022). Synthesis of Al-incorporated sulfated zirconia with improved and stabilized surface sulfur species for removal of trace olefins from aromatics. *Catalysis Science and Technology*, 12(1), 212–225. <https://doi.org/10.1039/d1cy01443a>