

SÍNTESIS DE MONOGLICÉRIDOS SOBRE ARCILLAS MODIFICADAS
Preparación del Monolaurato de Glicerol

MANUEL ANTONIO JURADO ORDÓÑEZ

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2008

SÍNTESIS DE MONOGLICÉRIDOS SOBRE ARCILLAS MODIFICADAS
Preparación del Monolaurato de Glicerol

MANUEL ANTONIO JURADO ORDÓÑEZ

Trabajo de grado como requisito parcial para obtener el título de Químico

Directores

JULIÁN DIEL URRESTA ARAGÓN *Ph.D.*
SONIA XIMENA DELGADO JOJOA *M. Sc.*

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2008

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son de responsabilidad exclusiva de los autores.

Artículo 1° del acuerdo No 324 del 11 de octubre de 1996, emanado del Honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director. _____
Julián Diel Urresta Aragón
Químico Ph.D.

Director. _____
Sonia Ximena Delgado Jojoa
Lic. En Química M.Sci.

Jurado. _____
Luis Alejandro Galeano
Químico M.Sci.

Jurado. _____
Carlos Arturo Córdoba Barahona
Ing. Metalúrgico M.sci.

San Juan de Pasto, Marzo de 2008

Agradecimientos

”Todo lo que fue, todo lo que es comenzó con un sueño”

Quiero dedicar este trabajo de investigación primeramente, a DIOS, por haberme permitido llegar hasta este momento tan importante en mi vida, por guiarme siempre sobre el camino que llega hacia él.

A mis papás Manuel y Lina, por su amor, de quienes lo único que he buscado, es que se sientan orgullosos de mi, siguiendo el ejemplo que ellos me han enseñado. Por ser durante todos estos años la fuerza principal de mis esfuerzos y por toda la confianza que depositaron en mí al aceptar juntos este reto.

A mis hermanos Jenny, Tanita, Tiny, Naito, con quienes he aprendido el valor de la vida, con quienes además de compartir, he aprendido a amar. Dios me dio la oportunidad de crecer rodeado de cuatro personas maravillosas, cada uno de ellas merece todo mi respeto y admiración.

A los niños Dalin, Lina Maria, Manuelito, Nata, Maru y Dianita, por brindarme su alegría durante todo este proceso.

A Napo y Yamile por brindarme su hogar y su familia, gracias por ese amor y confianza, por su compartir y convertirme en un miembro más de su hogar.

Agradezco la confianza en mi depositada, la colaboración y las enseñanzas de mi director Julián D. Urresta. Maestro de quien aprendí la constancia y dedicación a la investigación y a entender la catálisis.

A mi profesora Ximena, por su apoyo, sus sabias palabras, consejos y colaboración, por brindarme su cariño y amistad.

Al Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos -LICAP- de la Universidad del Valle, a los profesores que lo dirigen por permitir incorporarme a su grupo de trabajo, por su recibimiento y colaboración durante mi estadía.

Al grupo de Catálisis de la Universidad del Cauca por su colaboración con la capacitación en cromatografía de gases y los reactivos de silanización.

A mi amigo y compañero de laboratorio, Oscar Andrés Vargas Ceballos. Por su recibimiento y por brindarme su amistad.

Un agradecimiento especial a José Eduardo Caballero, en el laboratorio de análisis industriales de la Universidad del Valle, por su apoyo en la cromatografía de gases.

A Gloria Lasso de Fernández. En el laboratorio de investigaciones de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle. Por su incondicional ayuda y colaboración gracias por todas las enseñanzas brindadas.

Al Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica de la Universidad de Poitiers LACCO, por su ayuda con los DRX y Acidez.

Al laboratorio de Geoquímica en INGEOMINAS Bogota y a su directora Ing. Alicia Montes por su ayuda en el análisis químico.

Al Laboratorio de Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño a su Director y a todos los integrantes.

A mis compañeros de carrera: Jenicita, Clauly, Menita, Jacky, Paola, Diana, William, Oscar, Johana, Melva, Jazmín, Liliana...

A mis jurados los profesores, Alejandro Galeano y Carlos Córdoba, por aceptar juzgar este trabajo y por las sugerencias y disposición para complementar el documento final.

A Nubia por su apoyo, en muchos momentos difíciles y por todo su amor.

A mis primas: Profesora Nivia y Lady J. por su colaboración y ayuda para terminar el documento final.

A Henry por su amistad y sus oraciones.

A Miguel Solarte y a la Profesora Bertha por su confianza.

A todos los profesores que estuvieron en mi formación profesional.

**A Dios
A Mi familia
Y a todos
Los amigos
Que me animaron.**

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	
ABSTRACT	
1. INTRODUCCIÓN	19
2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	
2.1. MONOGLICÉRIDOS	21
2.2. ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS CON GLICEROL	23
2.2.1. Catálisis Enzimática	23
2.2.2. Catálisis Heterogénea	24
2.3. ARCILLAS	28
2.4. ARCILLAS PILARIZADAS	32
3. EXPERIMENTAL	
3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	36
3.1.1. Arcillas Pilarizadas	36
3.1.2. Catalizadores metal soportado sobre arcillas pilarizadas	37
3.1.3. Catalizadores metal soportado sobre arcilla	38
3.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA	38
3.2.1. Análisis de los productos de reacción	39
3.3. CARACTERIZACIÓN	42
3.3.1. Análisis químico	42
3.3.2. Capacidad de intercambio catiónico	42
3.3.3. Difracción de Rayos X	42
3.3.4. Análisis FT-IR	43
3.3.5. Acidez	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. ARCILLAS PILARIZADAS COMO CATALIZADORES	44
4.2. CATALIZADORES METAL SOPORTADO SOBRE ARCILLAS PILARIZADAS	55
4.3. CATALIZADORES METAL SOPORTADO SOBRE ARCILLA	59
5. CONCLUSIONES	63
6. RECOMENDACIONES	64

7. BIBLIOGRAFÍA	65
8. ANEXOS	69

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Esterificación de glicerol y acido láurico	26
Tabla 2. Área superficial en algunas arcillas	30
Tabla 3. CIC en algunas arcillas	31
Tabla 4. Condiciones cromatografía	40
Tabla 5. Rampas temperatura del horno	41
Tabla 6. Parámetros para la cuantificación	41
Tabla 7. Resultado análisis químico	44
Tabla 8. CIC y %CC para arcillas y arcillas modificadas	45
Tabla 9. Efecto del porcentaje de catalizador. Sistema PILC's	49
Tabla 10. Asignación de bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos	50
Tabla 11. Acidez Brönsted y Lewis para EsPIL y SonPIL.	52
Tabla 12. Acidez para Ni/EsPIL y Sn/EsPIL	57
Tabla 13. Efecto del porcentaje de catalizador. Sistema Metal/PILC's	58
Tabla 14. Efecto del porcentaje de catalizador. Sistema Metal/Arcilla	61

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Fracción elemental de una arcilla	28
Figura 2. Estructura de una arcilla	29
Figura 3. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted en arcillas	32
Figura 4. Representación esquemática de la pilarización	33
Figura 5. Polioxocación de Keggin	34
Figura 6. Montaje Evaluación Catalítica	39
Figura 7. DRX Esm y EsPIL	46
Figura 8. DRX Son y SonPIL	47
Figura 9. Espectros TF-IR de arcillas y PILC's	48
Figura 10. Conversión hacia MLG sistema PILC's	49
Figura 11. Espectros Py-IR para Son y SonPIL	51
Figura 12. Esquema modo de acción de los catalizadores en la reacción de Esterificación mediante acidez Brønsted	53
Figura 13. Esquema modo de acción de los catalizadores en la reacción de Esterificación mediante acidez Lewis	54
Figura 14. Conversión hacia MLG sistema Ni/PILC's	55
Figura 15. Conversión Hacia MLG sistema Sn/PILC's	56
Figura 16. Conversión Hacia MLG sistema Ni/Arcilla	60
Figura 17. Conversión hacia MLG sistema Sn/Arcilla	61

LISTA DE REACCIONES

	Pág.
Reacción 1. Glicerolisis de triglicéridos	21
Reacción 2. Esterificación directa del glicerol	21
Reacción 3. Esterificación del glicerol con ácido láurico	38
Reacción 4. Reacción de Silanización	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Comunicaciones	69

GLOSARIO

ARCILLA: Tierra finamente dividida, constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, que procede de la descomposición de minerales de aluminio con tamaño de partícula inferior a 2 μm .

CATALIZADOR: Sustancia que se añade a una reacción química con el fin de facilitarla o llevarla a cabo. Al completarse la reacción el catalizador permanece inalterado.

CLUSTERS: Agregados de óxidos metálicos intercalantes que se forman y se fijan a la superficie.

EMULSIFICANTE: Surfactante cuya función es facilitar la formación de una emulsión (bajando la tensión) y estabilizarla.

INTERCALACIÓN-PILARIZACIÓN: Proceso de intercambio de los cationes interlaminares de compensación por polihidroxidaciones inorgánicas de mayor tamaño.

IMPREGNACIÓN: Procedimiento para preparar catalizadores, mediante la deposición de especies activas en un sólido que actúa como soporte.

MONOGLICÉRIDO: Monoéster del glicerol, el cual tiene dos grupos OH libres sin esterificar.

OLEOQUÍMICA: Se refiere a la transformación de grasas y aceites vegetales y animales, a través de procesos como hidrogenación, esterificación, hidrólisis, entre otros

POLIHIDROXICACIÓN: Oxihidróxido metálico que resulta de la hidrólisis de una sal metálica, produce amplias distancias interlaminares cuando se intercala en un aluminosilicato.

DERIVATIZACIÓN: Proceso por el cual se mejora la volatilidad, estabilidad térmica y en algunos casos la sensibilidad en la detección de algunos compuestos, principalmente los que tienen grupos funcionales polares (hidrógenos activos).

SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA: Se presenta en las cuando se intercambian cationes en las laminas de la arcilla por otros de similar tamaño y diferente carga; dicha sustitución puede ocurrir en las laminas tetraédricas y/u octaédricas generando cargas parciales negativas en la superficie.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA: Se presenta cuando el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida.

RESUMEN

Se modificaron dos arcillas, una sódica (Esm) y una cálcica (Son), mediante la pilarización con aluminio y por impregnación de las arcillas y las arcillas pilarizadas, con Ni y Sn. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de esterificación del ácido láurico con el glicerol para la obtención de monolaurato de glicerol. Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X, capacidad de intercambio catiónico, análisis químico, FT-IR y acidez. Se analizó la influencia de la arcilla de partida, el metal soportado, el soporte utilizado y la cantidad de catalizador empleada en la reacción. Se alcanzaron rendimientos de hasta 34% en 12 horas. Los rendimientos se atribuyen a causas como cantidad de pilares, sitios activos en los catalizadores, entre otras.

Palabras claves: Arcillas pilarizadas, Arcillas pilarizadas soportadas, Catalizadores Ni, Sn, Esterificación, Monolaurato.

ABSTRACT

Two clays were modified, a Na⁺-Clay (Esm) and a Ca⁺²-Clay (Son), by pillaring with aluminium and by impregnation of the clays and the pillared clays, with Ni and Sn. Catalyst were evaluated in the esterification reaction between lauric acid and glycerol to obtain glycerol monolaurate. The catalysts are characterized by X-ray powder diffraction XRD, cation exchange capacity CEC, chemical analysis, FT-IR and acidity. Influence of starting clays, supported metal, support nature and catalyst concentration were studied. Yield as high as 34% have been attained in 12h. Pillar and active sites amount are some of the attributed causes for the attained yields.

Keywords: Pillared clays, Pillared clays supports, Ni, Sn Catalysts, Esterification, Monolaurate,

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los materiales renovables se han constituido en una fuente potencial para la química sostenible o química verde. Los aceites y grasas vegetales son uno de esos recursos, los cuales además, tienen una importancia en la industria química, contando también con su bajo costo y su carácter biodegradable constituyéndolos en una fuente importante para la industria oleoquímica. En este contexto y teniendo en cuenta que algunos procesos pueden conducir a la formación de subproductos, es importante valorizar tanto los productos como los subproductos, en búsqueda de una mejor rentabilidad.

Un ejemplo de esto es el glicerol como producto de la reacción de alcoholisis en la producción actual de biocombustible. Una vía interesante para valorizar el glicerol es la síntesis de monoglicéridos, agentes tensioactivos no iónicos que presentan propiedades específicas para su aplicación en la industria cosmética alimenticia y farmacéutica.

Industrialmente, las vías de producción de los monoglicéridos son la glicerólisis de grasas y aceites y la esterificación directa del glicerol con un ácido graso. Para ambos casos se emplean catalizadores homogéneos (bases fuertes y ácidos fuertes) alcanzando entre un 35 y 40% de rendimiento.

En los últimos años, frente a los problemas tradicionales de la síntesis de monoglicéridos que emplea catalizadores ácidos homogéneos (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , TSA) como son, el gasto elevado de energía, la baja selectividad, corrosión a los equipos y el impacto ambiental producido, se han desarrollado numerosas investigaciones, en búsqueda de vías alternas para la producción de monoglicéridos, incluyendo la biocatálisis y la catálisis heterogénea. Específicamente en esta última se han desarrollado estudios sobre la aplicación de resinas sulfónicas, sistemas mesoporosos, zeolitas, catalizadores soportados, entre otros. Principalmente a las ventajas de utilizar catalizadores sólidos (máscicos o metal soportados) entre las cuales están, selectividad, y la fácil recuperación del medio de reacción, está la de eliminar inconvenientes graves como la contaminación ambiental.

Aunque se han obtenido buenos resultados en la selectividad y las condiciones de temperatura no hayan sido modificadas notoriamente, se continúa en la búsqueda de sistemas sólidos que permitan la optimización del proceso a excelentes resultados industrialmente.

Tanto las arcillas naturales como las pilarizadas presentan un conjunto de propiedades características como alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción, y homogeneidad en la distribución de centros activos (como se deduce de la estructura cristalina), gran área específica y marcada acidez. Por lo tanto estos materiales ofrecen una amplia gama de posibilidades para el diseño o preparación de catalizadores.

Además, este tipo de mineral es de fácil consecución en los suelos colombianos, lo que implicaría una valorización de dichos minerales, en este trabajo se realizó un estudio preliminar de la idoneidad como catalizadores y soportes de dos arcillas naturales, mediante un tratamiento por pilarización e impregnación y su posterior aplicación en la síntesis de monolaurato de glicerol, por medio de la reacción de esterificación.

2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

2.1 MONOGLICÉRIDOS

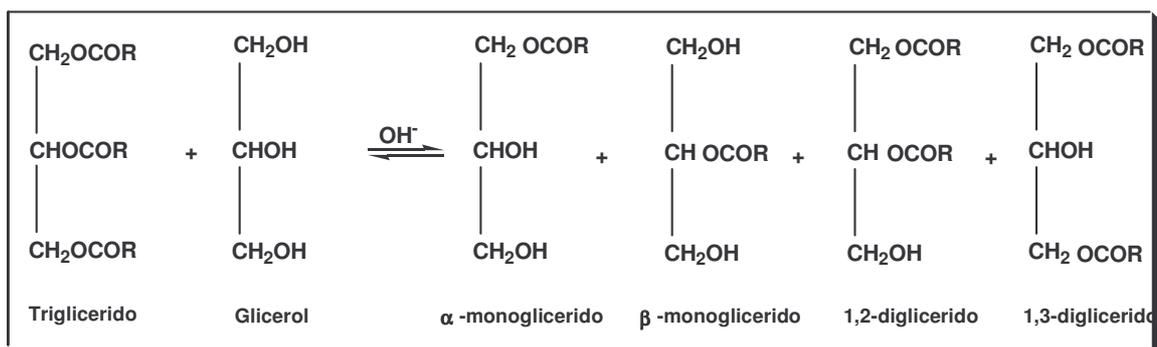
Los monoésteres parciales del glicerol o monoglicéridos hacen parte de un grupo de productos (surfactantes no iónicos) de gran importancia en la industria química, farmacéutica, de alimentos y cosmética en virtud a propiedades fisicoquímicas como el balance hidrofílico/ lipofílico (HLB) en su estructura. Además que, contrario a los surfactantes iónicos, éstos pueden ser ingeridos por el hombre (excepción del monorricinoleato de glicerol) sin producir efectos secundarios, ni irritación en la piel [1].

Industrialmente se preparan por dos vías principales:

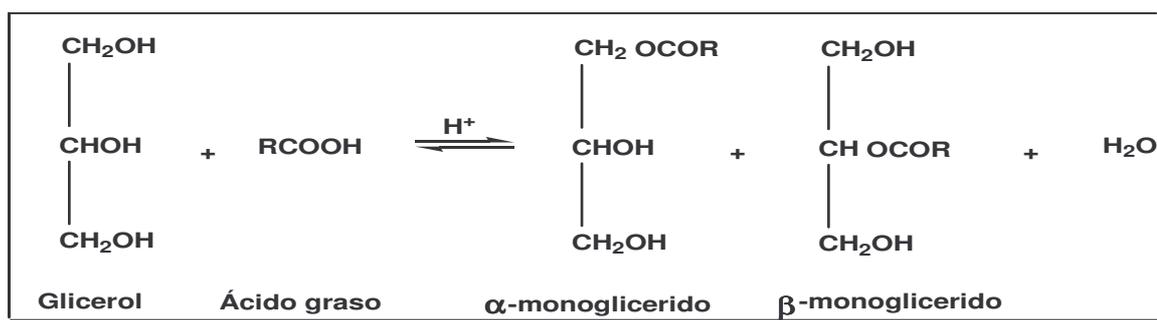
Glicerólisis de triglicéridos o transesterificación. (Reacción 1)

Esterificación directa de un ácido graso con el glicerol. (Reacción 2)

Reacción 1. Glicerólisis de aceites.



Reacción 2. Esterificación de glicerol.



Ambas vías de síntesis de monoglicéridos son catalizadas, sea por ácidos fuertes, (esterificación directa de glicerol) o por bases fuertes (transesterificación) [2]. La literatura reporta otras vías de síntesis como la hidrólisis de triglicéridos y la transesterificación con metilésteres de ácidos grasos [3]. En general independiente del proceso, se obtiene al final de la reacción una mezcla de; mono-(35 – 40%), di-(40 – 50), triglicéridos (10 – 15), parte del glicerol que no reaccionó (1 – 7%), residuos de ácido (0.2 - 0.9%), además de posibles subproductos (poliéteres o poliésteres de glicerol), estos valores dependen principalmente del proceso y de las variables manejadas, como la temperatura, agitación, razón molar glicerol ácido y tipo de catalizador.

La producción de monoglicéridos de alta pureza 90% de MG, es complicada y costosa, básicamente por la alta carga energética del proceso y las etapas posteriores de purificación. Se aplica generalmente una destilación molecular con presión reducida (0.001 mmHg). Estos monoglicéridos contienen un 90% del isómero α y un 10% del β .

Así como el glicerol, los monoglicéridos dependiendo de la pureza tiene muchas aplicaciones en la industria cosmética, farmacéutica y de alimentos. Entre las aplicaciones en la industria de alimentos que es donde más se utilizan (60% de la producción mundial) esta su acción como emulsificantes, gracias a su HLB, intervienen en la producción de margarina, pasteles, pan, helados, postres fríos, en concentraciones de 0.3-2% en peso de monoglicerido-40. También se emplean como texturizantes y estabilizantes. [4]

Gracias a que incrementan la permeabilidad de la piel facilitando la absorción de las drogas, así como la formación de películas protectoras hidrofílicas capaces de absorber sustancias polares y solubilizar dermatológicamente compuestos apolares se utilizan en la industria cosmética como aditivos para la formulación de cremas, ungüentos y lociones. [5]

En la industria farmacéutica su atractivo principal es la de formar microemulsiones termodinámicamente estables agua/aceite/agua no tóxicas. Su eficacia como emulsificantes agua/aceite o/y aceite/ agua se debe en parte a la capacidad que poseen de disminuir la tensión superficial entre el agua y distintos lípidos a altas temperaturas. Por lo que se emplean en la formulación de jarabes y otros medicamentos, además de ser excelentes candidatos como liberadores de drogas. [5]. Los monoglicéridos no solo se pueden ingerir, sino que tienen un efecto antimicrobiano, antiviral y antifúngico, útiles para la formación de medicamentos y fármacos. [6]

También se emplean en la industria textil como lubricantes, plastificantes y antiestáticos, propiedades importantes para evitar problemas en el hilado, asegurando la cohesión entre fibras. Los acabados de los hilos, al igual que las tinturas, se aplican en forma de emulsiones acuosas para lo que se usan monoglicéridos como emulsionantes. En la fabricación del PVC se usan para disminuir la fricción interna, entre partículas del polímero, y la fricción externa, del polímero con las líneas de flujo [3]. Aunque los monoglicéridos son surfactantes no iónicos se vuelven aniónicos al ser modificados por sulfonación, y al no ser afectados por aguas duras, se ajustan a la mayoría de propósitos de

limpieza. Los monoglicéridos pueden ser usados para romper emulsiones de aceite/agua, caso que se presenta usualmente en el procesamiento de petróleo. [7]

2.2 ESTERIFICACIÓN DEL GLICEROL CON ÁCIDOS GRASOS

La Esterificación directa del glicerol con ácidos grasos se realiza generalmente a temperaturas elevadas y con agitación constante para promover la miscibilidad de la mezcla, además como en esta reacción se produce agua y es una reacción reversible, es necesario retirar el agua para desplazar el equilibrio hacia los productos. El agua se retira mediante aplicación de vacío, o con un flujo de un gas inerte, destilación, con un agente deshidratante o mediante un tamiz molecular [8].

Para esta reacción se emplean catalizadores ácidos homogéneos, ácidos minerales como el clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico, o también ácidos orgánicos tipo aril sulfónicos (ácido bencensulfónico, ácido *p*-toluensulfónico, naftaleno sulfónico). Los catalizadores homogéneos conducen a obtener buenos rendimientos, sin embargo, presentan una serie de inconvenientes como la corrosión ocasionada en los equipos y líneas de flujo, generación de efluentes residuales elevadamente ácidas, alto consumo energético, y dificultades en la recuperación del catalizador. Por otro lado, hay que decir que los catalizadores homogéneos pueden conducir a reacciones secundarias de dimerización, de oxidación, polimerización, y deshidratación del glicerol en acroleína, o incluso inducir a la degradación de los productos (coloración). [2,8].

Es debido a los problemas generados con la catálisis homogénea en la esterificación del glicerol y buscando mejorar la selectividad hacia el monoderivado (35 – 40%) que se han adelantado numerosas investigaciones aplicando otro tipo de catálisis entre las que se encuentran:

2.2.1 Catálisis Enzimática. La preparación de ésteres grasos mediante catálisis enzimática ha generado la optimización de reacciones en medio no acuoso para la producción de compuestos ampliamente utilizados en la industria alimenticia y farmacéutica. El incremento en el número de patentes y publicaciones en esta área de investigación pone en evidencia la importancia comercial de las enzimas como catalizadores.

Las lipasas son el grupo más ampliamente estudiado en este tipo de reacciones, se han estudiado lipasas inmovilizadas tipo *Novozym SP-435* y *Lypozyme IM*, para la esterificación de glicerol con ácido oleico, a temperaturas entre 20 y 60 °C [9].

Aunque se trabaja con temperaturas muy bajas lo que implica un consumo energético menor sin descomposición térmica de los ácidos grasos se requieren 20 horas más para completar la reacción conversión de (80 – 90%) además de que la selectividad es similar a la obtenida por otras rutas. [9].

NANDI, S. *et al.* [10] realizaron un estudio en la producción de glicéridos de cadena media y monolaurato a partir del aceite de coco mediante reacciones catalizadas por lipasas. Para la esterificación de la fracción de ácido láurico obtenida emplean *Rhizomocur miehei*

(*lypzyme RM IM*) la esterificación se efectuó a 60°C por 8 horas, al final se obtuvieron rendimientos en MLG de 55%.

Así mismo CORTES, A. *et al.* [11] Realizaron una aproximación en la inmovilización de la lipasa *Candida antarctica* sobre dos resinas de intercambio iónico: Lewatit 2431 (resina con grupos funcionales sulfónicos) y Lewatit S 3428 (con grupos funcionales amínicos), en la reacción de esterificación de ácido esteárico con glicerol, y concluyen que la resina Lewatit 2431 presenta mejor retención de la actividad (60%, comparada con la enzima libre) frente a un 35% de la resina Lewatit S 3428. La conversión final a monoestearato de glicerilo para la misma carga en peso de catalizador presenta una disminución del 30% para Lewatit 2431 frente a la enzima libre, mientras que la selectividad no se ve afectada.

La lipasa *Penicillium camembertii* ha sido utilizada en la reacción de esterificación y se asegura que las lipasas tienen rangos de temperatura específicos donde se aumenta la producción de monoglicérido, dependiendo del ácido graso empleado; así para el cáprico (C₁₀) la temperatura crítica es de 20°C, para el láurico (C₁₂), mirístico (C₁₄), oleico (C_{18:1}), linoléico (C_{18:2}) de 30, 40, 0 y -10°C respectivamente y sus resultados reportan porcentaje de selectividad en monoglicérido de hasta 98% a las 32 horas de reacción. [12]

Sin embargo la principal desventaja al emplear este tipo de catalizador, es que se obtienen productos menos puros que los obtenidos por síntesis química (que son más versátiles en el sentido en que las condiciones de proceso se pueden modificar en intervalos más amplios), dicha desventaja se puede entonces asociar con la inhibición del catalizador biológico por los productos y/o los sustratos y de la desactivación térmica del biocatalizador [11].

OTERO, C. *et al.* [12] han estudiado la producción de monoglicéridos sólidos, usando lipasa de *Candida Antarctica*, alcanzando rendimientos de 90%. Esta estrategia requiere el estudio previo de la solubilidad y el punto de fusión del producto de interés en el solvente escogido. La estrategia consiste en operar a baja temperatura, para que el producto se precipite inmediatamente. Así pues la reacción no se revierte y puesto que los monoglicéridos se producen primero, los otros glicéridos tienen una probabilidad limitada de aparecer.

2.2.2 Catálisis Heterogénea. Teniendo en cuenta las ventajas de la catálisis heterogénea como son, la fácil recuperación y reutilización del catalizador, alta selectividad y la posibilidad de los sólidos de participar en procesos continuos, en la última década se ha intensificado el estudio de la catálisis heterogénea, encontrándose buenas perspectivas en zeolitas, resinas de intercambio iónico, y materiales mesoporosos.

Particularmente, DA SILVA-MACHADO, M. *et al.* [13] han empleado tres tipos de catalizadores de tipo zeolítico con distinto tamaño de poro (zeolitas faujasita, mordenita y beta), para la esterificación de glicerol con ácido láurico, obtuvieron excelentes resultados con la zeolita tipo beta con un 20% de conversión y un 68% de selectividad hacia el MLG. Este material exhibió un sistema de canales tridimensionales, poros más grandes, pero lo suficientemente pequeños para que, por efectos de selectividad de forma, se favoreciera la

formación de monolaurato. También presentó un número más bajo de sitios ácidos pero de mayor fortaleza.

POILLOUX, Y. *et al.* [14] demostraron que las resinas de intercambio iónico, Amberlyst 15, 16, 31 y K1461 facilitan la esterificación del glicerol por el ácido oleico y láurico a condiciones suaves como una temperatura de 90°C, obteniendo una selectividad superior al 80% y una conversión casi total con una razón molar glicerol/ ácido = 6. Establecieron que la reacción es dominada por la difusión de los reactivos a los sitios activos al interior de los poros de la resina.

También realizaron estudios empleando óxidos básicos (MgO y ZnO) como catalizadores además de estudiar la influencia de un solvente en el sólido, concluyendo que el óxido de zinc presenta una mayor acidez comparado con otros óxidos, sin embargo se debe adicionar un solvente en una cantidad precisa, que activa la selectividad hacia el monoglicérido [15].

En la tabla 1, se resume algunos catalizadores empleados en la reacción de esterificación del ácido láurico con glicerol, se muestran los rendimientos obtenidos y las condiciones a las cuales se efectuaron la reacción. Los catalizadores incluidos son algunos sólidos un biocatalizador, y se compara con el rendimiento típico obtenido con la catálisis homogénea.

Tabla 1. Algunos catalizadores utilizados en la reacción de esterificación de ácido láurico con glicerol

Catalizador	Rendimiento a MG % másico ^a	Relación molar G:AL	% másico Catalizador	Tiempo de Reacción (h)	Temperatura (°C)	Evacuación de Agua	Investigador [Referencia]
p-Tolueno Sulfónico	44	1:1	0.16	4	112	Evaporación	Bossaert <i>et al.</i> [20]
Lipasa de <i>Candida antarctica</i> (acetonitrilo como solvente)	90	5:1	31 (libre de solvente)	6	5	Tamiz Molecular	Otero <i>et al.</i> [12]
Zeolita Beta	68 S, 20 C	1:1	5	10	100	Flujo de N ₂ 10mL/min	Machado <i>et al.</i> [13]
Amberlyst-31	45.5 32	1:1 3:1	1.5	4	140	N.R.	Pouilloux <i>et al.</i> [14]
ZnO (en {2-metoxietil}₂ eter)	41	1:1	3	16	110	Flujo de N ₂	Pouilloux <i>et al.</i> [15]
Sílica gel recubierta	51	1:1	1.5	8	112	Evaporación	Bossaert <i>et al.</i> [20]
MCM-41^b	93 S, 62 C 94 S, 61 C	1:1	5	8	100	N.R.	Mohino <i>et al.</i> [17]
MCM-41^c	52 62	1:1	5	8 24	100	Flujo de N ₂ 10mL/min	Pérez-Pariente <i>et al.</i> [18]
MCM-41^d	53	1:1	5	8	100	Flujo de N ₂ 10mL/min	Díaz <i>et al.</i> [19]

Abreviaturas: MG = Monoglicérido; G = Glicerol; AL = Ácido Láurico; N.R = No Reporta

^a S = Selectividad másica, C = Conversión molar

^b Funcionalizado con MPTS, MTMS y TMOS

^c Funcionalizado con TMA y HMA, y mejorado con grupo metilo metilo/Si = 0.028

^d Funcionalizado con 0.7TEOS:0.2VTES/CITES:0.1MTES:0.12CTAB:0.27TMAOH:18.8MeOH:77.7H₂O

QUIÑONES, E. y LEDESMA, M. [16] realizaron el estudio de la reacción de esterificación del glicerol con ácido oleico en presencia de catalizadores sólidos tipo cobre o níquel soportados en óxidos de manganeso, lantano, cinc, silicio y aluminio. Los sistemas catalíticos a base de níquel presentaron mejores resultados y el sólido más apropiado para esta reacción fue Ni/Al₂O₃ al 2%, que una conversión del 94% en ésteres con una selectividad hacia el monoglicérido del 54%, en un tiempo de dos horas a 250 °C, con una relación molar glicerol/ácido = 2. El buen comportamiento de este catalizador se debió a su carácter ácido que le permite labilizar la función carbonilo del ácido facilitando la reacción.

Diversos autores han estudiado la efectividad de los sólidos mesoporosos ordenados o MCM-41 en la reacción. MOHÍNO, F. *et al.* [17] modificaron MCM-41 por funcionalización post-síntesis con mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS), metiltrimetoxisilano (MTMS) y tetrametoxisilano (TMOS). PÉREZ-PARIENTE, J. *et al.* [18] funcionalizaron la superficie de estos sólidos con tetrametilamonio (TMA) y hexametilamonio (HMA), y mejoraron su rendimiento con la inserción de grupos metilo. DÍAZ, I. *et al.* [19] funcionalizaron con geles complejas preparadas a partir de tetraetoxisilano (TEOS), viniltriétoxosilano (VTES), clorometiltriétoxosilano (CITES), metiltriétoxosilano (MTES), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), hidróxido de tetrametilamonio (TAMOH), metanol (MeOH) y agua.

Estos tres estudios coinciden en que la cantidad de sitios ácidos sulfónicos influye directamente en la conversión del ácido láurico, y que la selectividad es una función de la naturaleza del grupo orgánico que soporta el sitio ácido. Esto debido a que dicho grupo modifica la hidrofobicidad del catalizador, lo que favorece la adsorción de sustancias polares como el glicerol. Por último, se pone de manifiesto que la estructura ordenada de los catalizadores provee un buen acceso a los sitios activos.

En su estudio BOSSAERT, W. *et al.* [20] realizan la esterificación del glicerol con el ácido láurico empleando zeolitas, resinas sulfónicas y materiales mesoporosos sulfónicos, obtienen con la sílica gel modificada con grupos propilsulfónicos, un 53% de selectividad al monoderivado, con una relación 1:1 glicerol ácido, resultado de un tamaño de poro mayor, que permite la facilidad de acceso a los grupos funcionales superficiales.

Para el caso de arcillas pilarizadas no se ha reportado aun un estudio acerca del empleo de estos materiales como catalizadores en esta reacción, solo se tiene referencia de un trabajo en el que se pilarizó con aluminio una bentonita y se aplicó a la esterificación del glicerol con el ácido oleico a 100°C, relación molar glicerol: ácido = 2. La selectividad encontrada fue de 85%, con una conversión de 16%. [9]

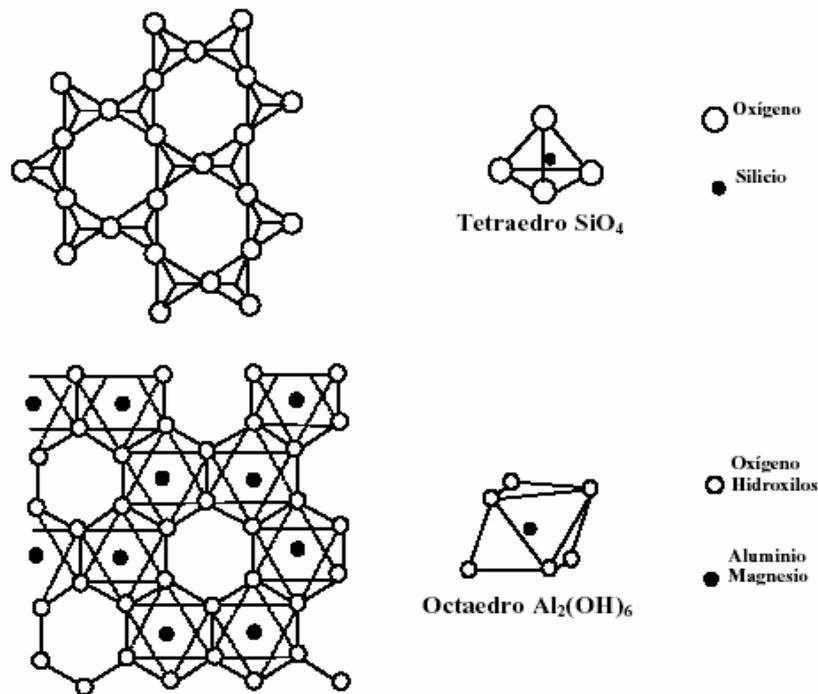
Por otro lado ABRO, S. [8] que ensayó una arcilla motmorillonita intercalada con, titanio encontró una conversión del 25% y selectividad de 44% para el monooleato de glicerol a 90°C. Estos trabajos, destacan la potencialidad el empleo de minerales arcillosos para la reacción.

2.3 ARCILLAS

SANTOS, P. de S. [21] define una arcilla, en forma general, como un material terroso, de baja granulometría y que presenta plasticidad cuando es mezclado con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas ($<2\mu\text{m}$) denominadas “minerales de arcilla”, de naturaleza inorgánica, compuesta principalmente por Si^{4+} , Al^{3+} , H_2O y frecuentemente Fe^{3+} y metales alcalinos y alcalino-térreos en pocas cantidades, así como materia orgánica y otros compuestos amorfos.

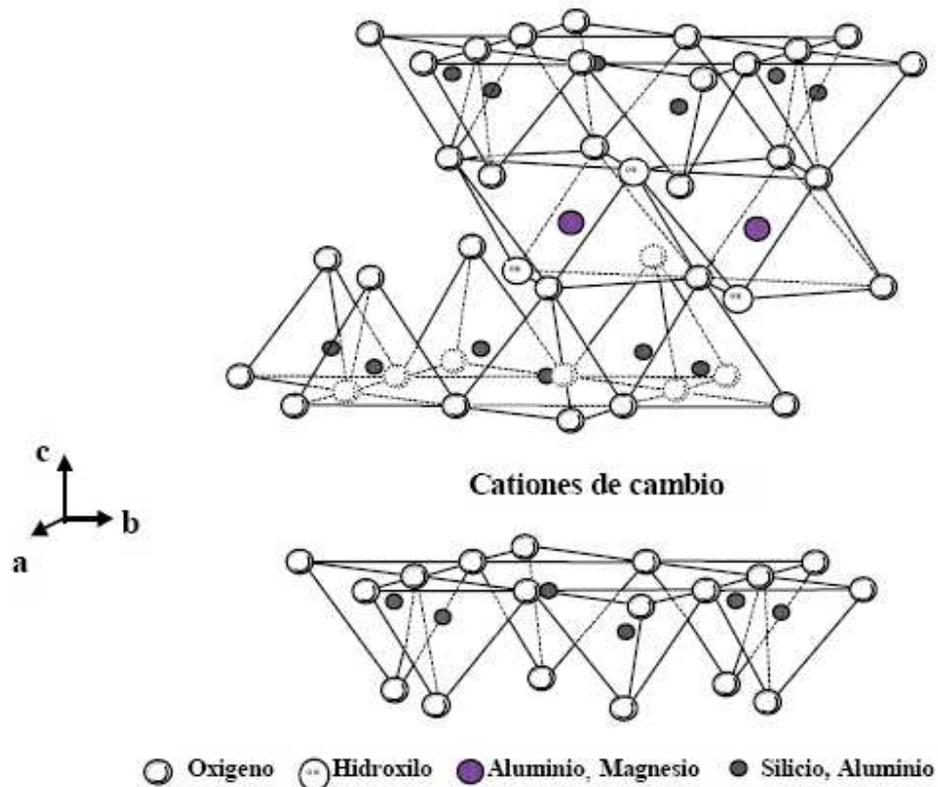
La estructura cristalina de las arcillas está formada por dos grupos: Grupos tetraédricos: de Si^{4+} y ocasionalmente Al^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} y Grupos octaédricos: principalmente de Al^{3+} y ocasionalmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} con un cierto grado de sustitución isomórfica. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando planos (capas) de tetraedros y octaedros (Figura.1).

Figura 1. Fracción elemental de una arcilla.



Cuando un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de un plano tetraédrico y uno octaédrico se denomina de tipo 1:1, de dos tetraédricos y un octaédrico: tipo 2:1. A modo de ejemplo, en la figura 2 se muestra la estructura tipo 2:1 de la montmorillonita.

Figura 2. Estructura de una arcilla tipo 2:1 o T:O:T



Las aplicaciones industriales más importantes de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas, destacándose:

- Pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm)
- Morfología laminar (filosilicatos)
- Sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlamilar (como en la monmorillonita figura 2)

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas de arcilla y agua con elevada proporción sólido/líquido, y son capaces en algunos casos de hincharse, desarrollando propiedades reológicas en suspensiones acuosas. Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa con la entrada en el espacio interlamilar de cationes hidratados débilmente ligados, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta

propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

Para comprender mejor las aplicaciones de las arcillas es importante tener presente sus características. [22].

Superficie Específica o Área Superficial de una Arcilla. Se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g . Dado que la adsorción es un proceso superficial. En la tabla 2 se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de las arcillas.

Tabla 2. Áreas superficiales de algunas arcillas naturales

Arcilla	Área Superficial m^2/g
Caolinita de baja cristalinidad	15
Caolinita de alta cristalinidad	50
Halloysita	60
Illita	50
Esmectita	80 – 300
Sepiolita	100 – 240
Paligorskita	100 – 200

Capacidad de Intercambio Catiónico. Es una propiedad fundamental, principalmente de las esmectitas, y se refiere a la capacidad de intercambiar los cationes fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambios que un mineral puede absorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica de medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina.

En la tabla 3, se muestran algunos ejemplos de la capacidad de intercambio catiónico de diferentes arcillas. Las que presentan mayor capacidad de intercambio catiónico son: la montmorillonita y la vermiculita que son esmectitas de red expandible, mientras que la caolinita y la illita presentan baja capacidad de intercambio catiónico.

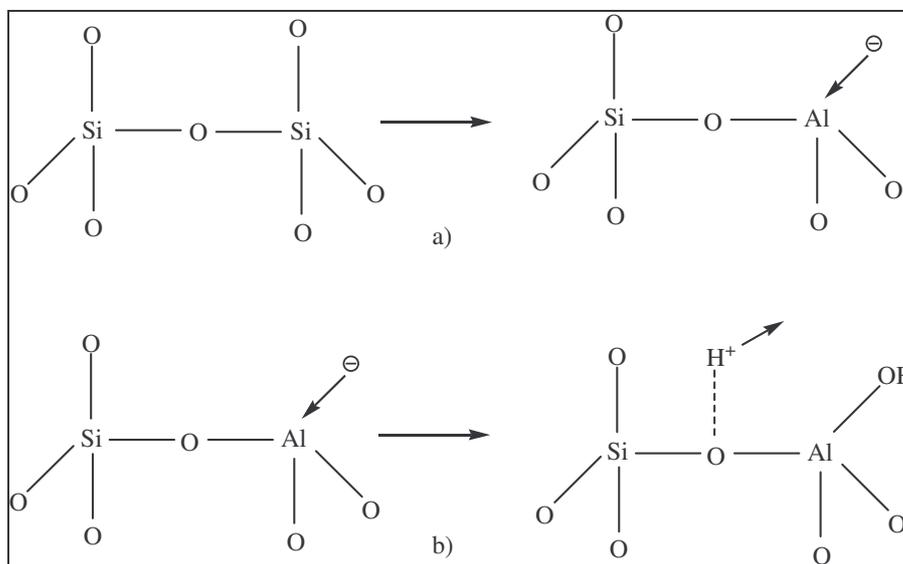
Tabla 3. Capacidad de Intercambio Catiónico de algunas arcillas.

Arcilla	CIC (meq/100g arcilla)
Caolinita	3 – 5
Halloisita	10 – 40
Illita	10 – 50
clorita	10 – 50
vermiculita	100 – 200
Esmectita	80 – 200
Sepiolita - Paligorskita	20 – 35

Hidratación e Hinchamiento. La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. El grado de hidratación del material normalmente está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión – lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas, tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento es menor.

Acidez. La acidez es otra de las propiedades importantes en las arcillas. En ellas se presentan sitios ácidos de Lewis y de Brönsted. En la figura 3, se muestra una representación de la formación de estos sitios ácidos. Los sitios de Lewis se deben a la tetracoordinación del Si^{+4} , que al ser sustituido por Al^{+3} obliga a este último a tetracoordinarse, dejando también un sitio latente para aceptar un par electrónico. Los sitios de Brönsted se forman cuando el par electrónico que se enlaza al sitio de Lewis, un hidroxilo proveniente de una molécula de agua, el ión hidronio se enlaza al átomo de oxígeno adyacente, dejando el sitio susceptible a la liberación de un protón [22].

Figura 3. Representación de la formación de a) Un sitio ácido de Lewis, y b) Un sitio ácido de Brönsted.



En cuanto a las propiedades catalíticas, las arcillas se han usado como soportes de fases activas y se han modificado por medio de pilarización. Se requieren grandes cationes para ser intercambiados por sus iones compensatorios, tales arcillas así modificadas se pueden usar como catalizadores [23, 24]. Además se usan como materia prima en la síntesis de zeolitas y como fuente de alúmina, la que es utilizada como soporte catalítico [25].

2.4 ARCILLAS PILARIZADAS

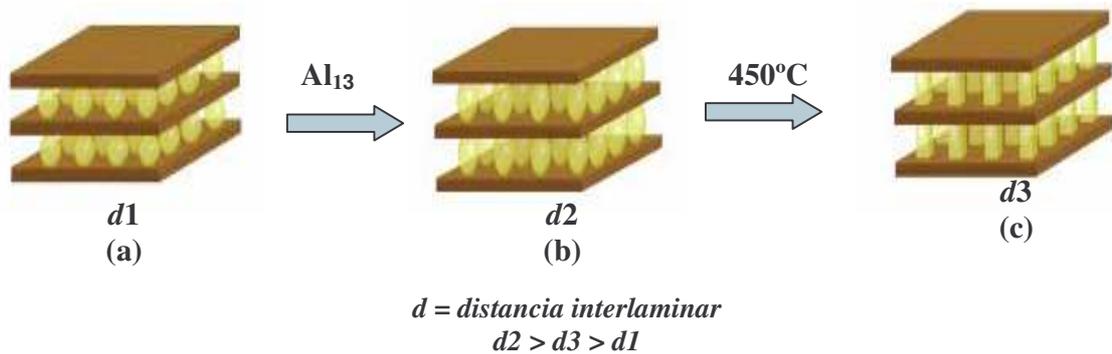
Las arcillas pilarizadas constituyen una de las familias más estudiadas de los nuevos materiales microporosos desarrollados por la ingeniería molecular. Estos sólidos también conocidos como Cross-Linked Smectites (CLS) o Pillared Interlayered Clays (PILC's), se obtienen mediante el intercambio catiónico de los cationes interlaminares (principalmente Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}), presentes en las arcillas naturales, por polihidroxicaciones obtenidos por la hidrólisis de las sales metálicas de Al, Zr, Fe, Cr o Ti. Entre otros. [23-24, 26]. Por calentamiento se produce la deshidratación y deshidroxilación de estos hidroxicaciones, formando clusters del material (en la forma de óxido metálico) que actúan como pilares manteniendo separadas las láminas de la arcilla y generando así una estructura micromesoporosa [27] con un aumento del área superficial, estabilidad térmica y acidez del material original.

Entre los factores que influyen en las propiedades físico-químicas (porosidad, estabilidad térmica, acidez residual) del material pilarizado están: el tipo de hidroxicación utilizado, la concentración del mismo, el pH del medio de reacción, la relación oligocación/arcilla y los

tratamientos térmicos. En cualquier caso tienen la limitación impuesta por la capacidad de cambio catiónico de la arcilla. [24,26].

La figura 4. Esquematiza el proceso de pilarización. Este proceso consiste de dos etapas, primero la incorporación de los cationes de aluminio y luego la formación de los pilares a partir de esos cationes.

Figura 4. Esquema del proceso de pilarización donde se muestra (a) arcilla natural, (b) arcilla intercalada, (c) arcilla pilarizada.



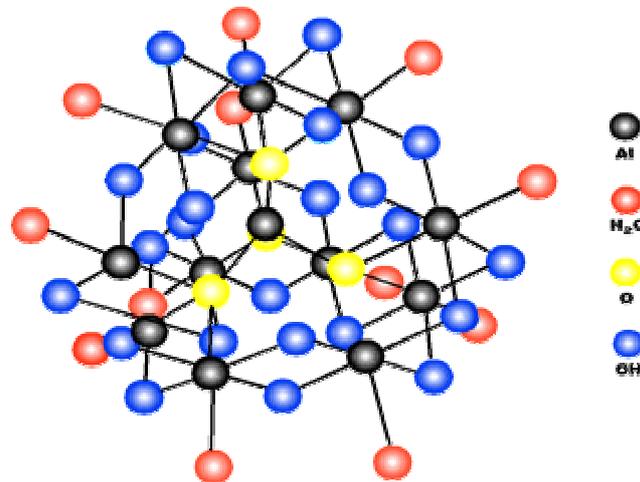
Una vez intercaladas las arcillas es necesario formar los pilares como tal, esto se logra mediante un tratamiento térmico. Al calcar el material intercalado se produce deshidratación y deshidroxilación de los cationes incorporados, formándose pilares compuestos de partículas neutras de Al_2O_3 . Estos pilares unen las láminas de la arcilla con un espacio mayor entre ellas y con mayor fuerza, permitiendo una estabilidad térmica alta. Sin embargo, el aumento de la temperatura de calcinación tiene como consecuencia la destrucción misma de los pilares y por encima de los 700 °C la estructura colapsa.

La pilarización con aluminio sobre esmectitas es el sistema más ampliamente estudiado [28,29]. Numerosas investigaciones se han consagrado a la hidrólisis y la condensación del Al en solución, lo cual ha contribuido a la comprensión del proceso de pilarización, así como al control de la influencia de varios parámetros de síntesis sobre las características del Al-PILC resultante. La aplicación de la espectroscopia RMN a las soluciones permitió establecer la existencia de especies catiónicas tipo Keggin de fórmula $\{\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}^{7+}$ (Figura 5) el cual consta de un tetraedro central de AlO_4^- rodeado de 12 octaedros de hidróxido de aluminio, a las cuales se les atribuye el crecimiento del espaciado basal observado en las arcillas resultantes [28].

El ión de Keggin o también Al_{13} se forma durante una hidrólisis básica de sales de aluminio en solución acuosa, empleándose usualmente NaOH como base y AlCl_3 como sal. En la solución pilarizante es probable encontrar, además del Al_{13} , oligómeros de $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$ ó $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, la concentración de Al_{13} en la solución es dependiente en mayor medida de la relación OH /Al [28]. Para una relación igual a dos se obtiene la mayor concentración de

Al_{13} , la formación de este ión también depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo la hidrólisis, la cual se favorece a temperaturas bajas entre 50 y 60 °C [29].

Figura 5. Polihidroxitación de aluminio Ion de Keggin $\{Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}\}^{7+}$



En la solución hay varios cationes de Aluminio como Al_{13}^{+7} , Al^{+3} y Al_8^{+4} . El intercambio iónico, con los cationes de compensación interlaminares, consiste en una competencia entre éstos y los nuevos cationes. La selectividad para los nuevos cationes depende de la carga y el tamaño, siendo mayor para los cationes con mayor carga, por eso el Al_{13} es el que se intercambia en mayor medida, aunque hay un cierto impedimento por su gran tamaño. De la misma manera, la competencia del Al_{13} es mejor para la incorporación de Aluminio en la arcilla cuando debe competir con cationes Na^+ , que cuando la competencia se da con cationes de mayor carga como el Ca^{+2} . Sin embargo la competencia con estos cationes de mayor carga decrece la fuerza de adsorción de la arcilla, obligando a los cationes nuevos a migrar hacia el interior de la partícula. Por lo tanto, en las arcillas cálcicas, se provee una mejor distribución de los cationes que han de convertirse en los pilares y aumentando el área superficial de la arcilla pilarizada [26].

La pilarización genera un incremento en el área superficial, expone y genera sitios ácidos. La arcilla pilarizada contiene los sitios ácidos de Brönsted y Lewis originales de la arcilla, no ocupados por los cationes de intercambio, y los sitios nuevos originados en los pilares y en los enlaces del Al con los grupos funcionales de la capa. Con el aumento de la incorporación del ión de Keggin en la arcilla se aumentan los sitios ácidos de Brönsted, pues se incrementa el contenido de hidroxilos, pero con la deshidroxilación provocada por el aumento de la temperatura de calcinación se destruye parte de estos sitios ácidos [30].

Características Generales de las PILC's.

Propiedades Ácidas [26,31-32]. En general, las arcillas exhiben sitios ácidos Brönsted asociados a grupos aluminol y silanol, los cuales pueden protonar moléculas y sitios ácidos

tipo Lewis en el aluminio de coordinación IV, aprótico, que puede comportarse como un potencial aceptor de pares de electrones.

Como resultado de la síntesis de arcillas pilarizadas, se produce un aumento en la acidez de la muestra de partida, lo cual ha sido ampliamente estudiado por diversos autores empleando técnicas de adsorción de moléculas como piridina y amoniaco, se ha concluido de estos trabajos que la acidez tipo Brönsted disminuye mientras que la acidez Lewis se incrementa. [33]

Propiedades de Adsorción. Los materiales pilarizados al presentar un área superficial disponible y un volumen de poro desarrollado, son aptos para ser participes en procesos de adsorción. [34-35]. Es así como OGUZHAN, M. *et al.* [36]. reportaron que las arcillas pilarizadas secadas convenientemente, pueden funcionar como tamices moleculares absorbiendo metileno.

Propiedades Catalíticas. Es gracias a la acidez y el área superficial disponible presentada por las PILC's que se han empleado como catalizador en numerosas reacciones de la catálisis. Diversos autores [23,26,37] han estudiado reacciones catalizadas por protones empleando arcillas pilarizadas como: reacciones de craqueo y en química fina como deshidrogenación, hidroxilación, desprotonación, esterificación, epoxidación, alquilación, isomerización, Fischer-Tropsch, reformación de metano, hidrogenación, aromatización.

Además del aluminio, la pilarización de arcillas puede ser efectuada con polihidroxidaciones de otros elementos metálicos como Ga, Cr, Ti, Zr, Si, Nb, Tl, Cu. ó mediante la formación de pilares mixtos como por ejemplo Al-Ga, Al-Fe, Al-Cu, Al-Zr, Al-Si, entre otros [26,37].

3. EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En la preparación de los catalizadores se emplearon como material parental dos arcillas, comerciales: de la empresa “*Bentonitas Colombianas Ltda. BENTOCOL*” con reservas en el municipio de Tulúa Valle del Cauca; Sonoita[®] (**Son**) y una esmectita (**Esm**), la cual es también una bentonita con mayor cantidad de Montmorillonita.

3.1.1 Arcillas Pilarizadas PILC's. El procedimiento para la síntesis de arcillas pilarizadas Al-PILC's corresponde a la metodología clásica a partir de soluciones diluidas que comprende:

- i.* Preparación de la solución pilarizante.
- ii.* Intercalación o tratamiento de la arcilla con la solución pilarizante.
- iii.* Pilarización o calcinación.

i. Preparación de la Solución Pilarizante.

Inicialmente se prepara una solución 0,2M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Carlo Erba 99,0%*) adicionando lentamente el sólido al agua que permanece en agitación constante y vigorosa. Sin dejar de agitar se lleva hasta una temperatura de 60°C. Una vez alcanzada esta temperatura y manteniéndola constante se adiciona lentamente y gota a gota una solución 0,2M de NaOH (*Carlo Erba 97,0%*) hasta alcanzar una relación $\text{OH}/\text{Al} = 2,0$ Terminada la adición se deja enfriar y se somete a un proceso de envejecimiento a temperatura ambiente por 20 horas.

En el primer paso, la preparación de la solución metálica corresponde a una solvatación de los iones por parte de las moléculas de agua generando la especie $\{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{+3}$.

Al realizar la adición del hidróxido de sodio la evolución química del precursor consiste en una hidrólisis, donde el catión metálico solvatado sufre una desprotonación por acción de la base presente y comienza la formación de los ligandos hidroxilo para generar el complejo monometálico de aluminio de geometría octaédrica.

El nuevo complejo monometálico formado $\{\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5\}^{+2}$ interactúa con otro igual mediante una reacción de polimerización formando un dímero $\{\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8\}^{+4}$ que contiene dos átomos metálicos unidos por un doble puente “ol” vía condensación por olación. El dímero formado se adiciona a otro monómero generando un trímero $\{\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9\}^{+5}$ el cual pierde un protón y en medio básico libera tres moléculas de agua.

Esta reacción es necesaria para que la siguiente policondensación se lleve a cabo y forme el Ion de Keggin o Al_{13} que es el catión complejo con 13 átomos de aluminio; en el cual un

aluminio ocupa una posición tetraédrica central mientras que los 12 restantes ocupan sitios octaédricos.

ii. Tratamiento de la Arcilla con la Solución Pilarizante.

La solución envejecida se adiciona lentamente y gota a gota a una suspensión al 5% de arcilla en agua, la cual ha sufrido previamente un proceso de hinchamiento (agitación vigorosa a 550 rpm por 14 horas); la adición, se realiza a temperatura de 30°C hasta proveer 20 meqAl/g arcilla. Al final de la adición el sistema se deja en agitación magnética constante y vigorosa por 14 horas más.

Esta etapa corresponde al proceso de intercambio de iones donde los cationes interlaminares de la arcilla son desplazados por el polioxocación Ion de Keggin presente en la solución pilarizante.

Una vez se realizó el proceso de intercalación con la solución pilarizante y con el fin de eliminar el exceso de cloruros y del complejo metálico en exceso, se realizaron lavados por centrifugación (*centrifuga IEC International Equipment Company model 2K*) en periodos de 5min y a 3500 rpm, hasta prueba negativa de cloruros con una solución de AgNO_3 0,1M, (*Sigma Aldrich Company*). El sólido obtenido es secado en un horno por espacio de 16 horas a 60°C. Proceso que garantiza la eliminación lenta de las moléculas de agua tanto de la arcilla como aquellas que están acomplejadas a los metales.

iii. Pilarización o Calcinación.

Finalmente el sólido es macerado y pasado por un tamiz malla 120 (*U.S. Standard*) se somete luego a un proceso de calcinación en un horno (*Thermolyne F21100*) bajo un flujo de 10L/h de oxígeno industrial (*CRYOGAS 98,0%*) con una rampa de temperatura así:

0,5 horas a 150°C y 2,5 horas a 450°C

El proceso de calcinación tiene como objetivo la deshidratación y deshidroxilación de los oligómeros de aluminio que son convertidos en partículas neutras de Al_2O_3 . El equilibrio en el balance eléctrico es mantenido por protones que surgen de la reacción de conversión del aluminio. Para obtener los dos sólidos: **SonPIL** y **EsPIL** respectivamente.

3.1.2 Catalizadores Soportados sobre Arcilla Pilarizada. Se realizó la impregnación de especies metálicas Ni y Sn sobre la arcilla pilarizada mediante impregnación por adsorción en disolución. Para esto se prepararon dos soluciones 0,1M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich Company 99,0%*) y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Carlo Erba 98,0%*).

Se prepararon los catalizadores al 2,0% del metal en peso, para esto se pesan 9,8 g de EsPIL y SonPIL las cuales son humedecidas con agua y permanecen en agitación magnética vigorosa; mientras se adiciona gota a gota la cantidad necesaria de solución de la respectiva sal metálica para obtener el porcentaje establecido.

Una vez finalizada la adición se evapora el solvente, sometiendo el sistema a calentamiento a 60°C, hasta la obtención de una pasta, que se lleva a un horno de secado donde permanece por 12 horas a 110°C.

El sólido seco es macerado y tamizado a malla 120; se somete a calcinación empleando las mismas condiciones que para el material pilarizado.

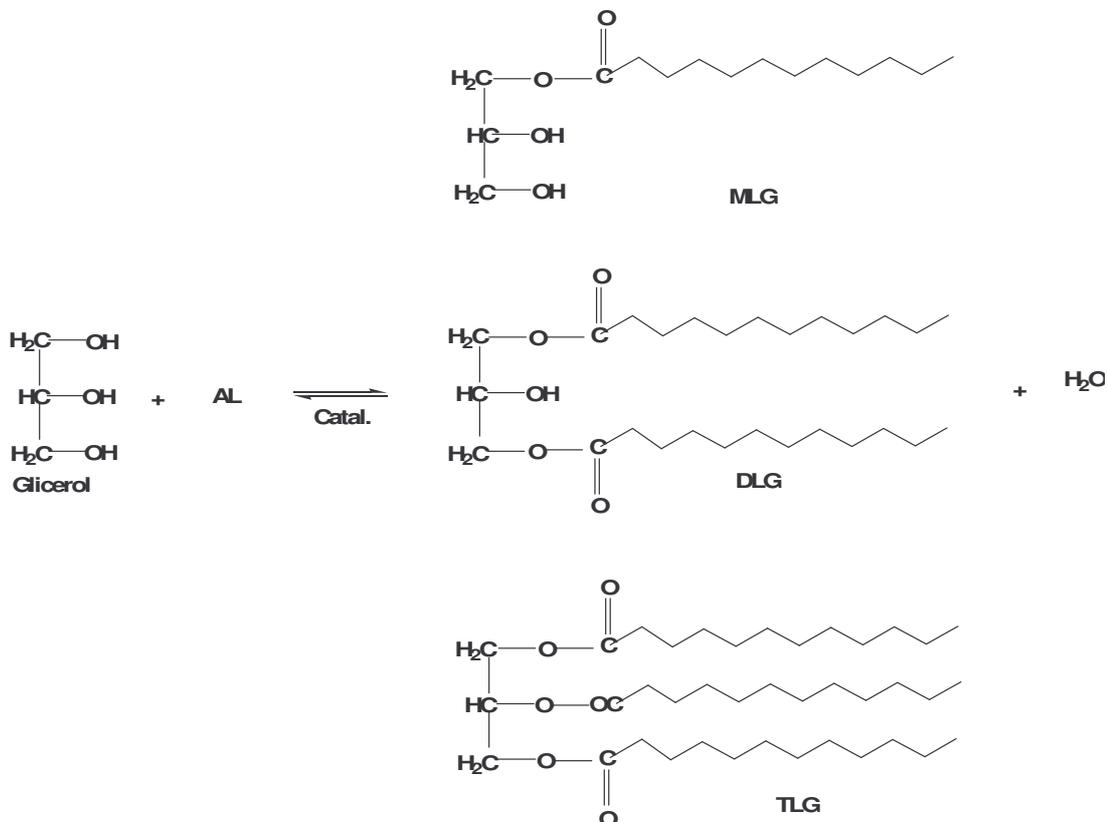
Los sólidos obtenidos en esta etapa son: **Ni/SonPIL**, **Ni/EsPIL**, **Sn/SonPIL**, **Sn/EsPIL** respectivamente.

3.1.3 Catalizadores soportados sobre Arcilla. Se efectuó el proceso descrito en el apartado anterior variando solamente el soporte, que para este caso, corresponde a las arcillas naturales Son y Esm. Se obtuvieron 4 sólidos que se denominarán: **Ni/Son**, **Ni/Esm**, **Sn/Son**, **Sn/Esm**, respectivamente.

3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se evaluó la actividad catalítica de los sólidos obtenidos en la reacción de Esterificación de glicerol (*Fischer*, 99,7%) con ácido Láurico (*Across Organics*, 99,0%) (Reacción 3.)

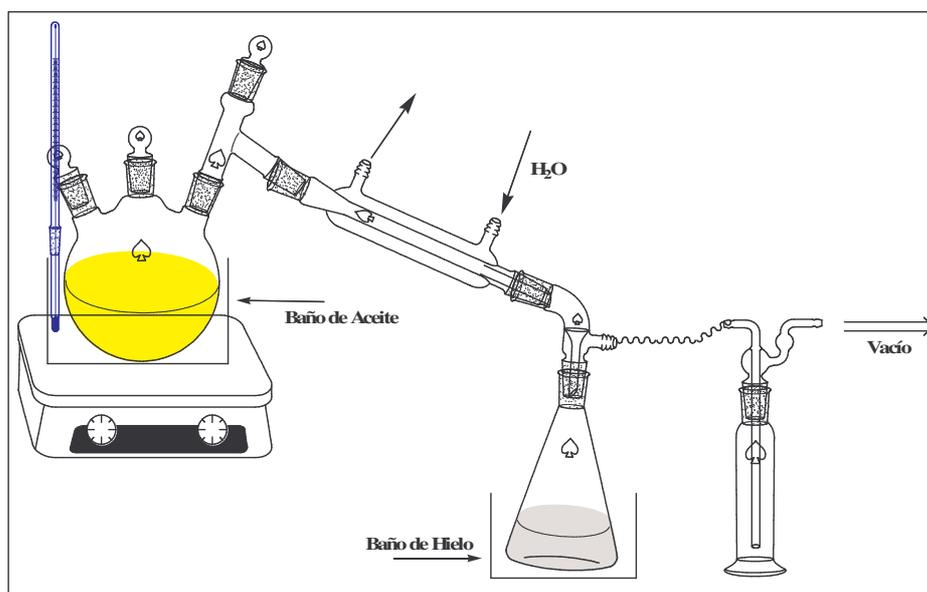
Reacción 3. Reacción de Esterificación del glicerol con ácido Láurico.



La figura 6. Ilustra el montaje para la reacción. La temperatura de reacción se fija a 100°C, mediante el calentamiento con un baño de aceite. Una temperatura baja pero suficiente para que el agua que se forme se evapore; para arrastrar el vapor de agua y garantizar que la reacción no se revierta se genero un vacío de 40KPa.

Los reactivos son colocados en el balón de reacción y una vez alcanzada la temperatura de reacción, se adiciona el catalizador en relaciones de 2,0 y 4,0 % de sólido sobre la masa total del sistema, esto con el fin de determinar la mejor relación catalizador : reactivos.

Figura 6. Montaje para la evaluación catalítica.



El conjunto permanece en agitación magnética constante y el agua producida es evacuada por medio del vacío aplicado 40KPa. Con el fin de desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos. Las condiciones de operación son las siguientes.

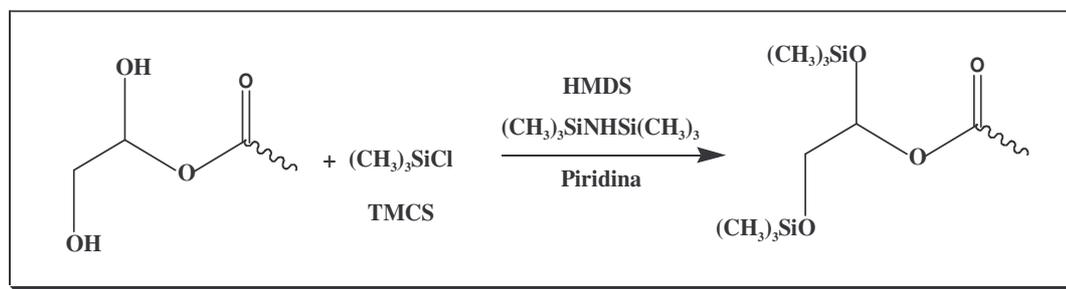
- Temperatura de Reacción: 100°C
- Cantidad de Glicerol: 3,50g
- Cantidad de Ácido Láurico: 5,16g
- Razón molar Glicerol/Ácido: 1,5
- Masa de Catalizador: 0,17g
- Agitación: 550rpm
- Tiempo de Reacción: 12h

3.2.1 Análisis de los Productos de Reacción. Al final de la reacción, la mezcla resultante se analizó mediante la técnica analítica cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Hewlett Packard 6890, provisto de un detector FID, (asignado al Laboratorio

de Análisis Industrial de la Universidad del Valle), en el cual se separan los productos de reacción y se relacionan sus áreas con la cantidad presente en la muestra.

Debido a las dificultades para el análisis cromatográfico, como es la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los compuestos involucrados y el material de la columna cromatográfica y a los altos puntos de ebullición de los productos, es necesario realizar un tratamiento previo de derivatización por silanización, que consiste en transformar los analitos en especies más volátiles (reacción 4), mediante la protección de los grupos OH mediante la reacción con hexametildisilazano (HMDS) y trimetilclorosilano (TMCS) [8].

Reacción 4. Reacción de silanización.



Para esto se tomó entre 20 – 30mg de muestra seguido de la adición de 400µL de piridina; una vez solubilizada la muestra mediante agitación, se adicionan 210µL HMDS y 110µL de TMCS, a esta mezcla se le añaden 2,5 mg de n-dodecano como estándar interno, se deja en reposo por 15 minutos y luego se centrifuga a 2800 rpm durante 20 minutos. El sobrenadante se conserva para el análisis por CG.

El Cromatógrafo está provisto de una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y fase estacionaria de 5% fenil–metil–siloxano con un espesor de 0,25µm. Las condiciones para el análisis se resumen en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Condiciones de análisis cromatográfico.

Condiciones Análisis Cromatográfico	
Temperatura del inyector	300°C
Temperatura del detector	320°C
Flujo de aire	350mL/min.
Flujo de hidrógeno	30 mL/min.
Make –up	45mL/min.
Gas transportador	Helio
Flujo en columna	2mL/min.
Split	50 : 1
Volumen de inyección	0,4 µL

Tabla 5. Rampa de temperatura del horno.

Rata (°C/min.)	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
	100	1
10	170	2
15	230	3
10	300	18

Se determinó el porcentaje de conversión de ácido Láurico hacia el monoderivado MLG, relacionando el área de los compuestos con la cantidad presente en la muestra mediante curvas de calibración con estándares Glicerol (*Fisher 99,7%*), Ácido Láurico (*Across Organics 99,7%*), α - MLG (*Merck 99,9%*) y n-Dodecano como estándar interno. El análisis por regresión lineal se hizo con la relación de masa del analito al estándar interno y la relación de las áreas de los mismos (como variables independientes).

En la tabla 6. Se muestran los tiempos de retención de los compuestos analizados y los valores de la pendiente (m), las intersecciones con el eje (b), y el valor de ajuste (R^2).

Tabla 6. Parámetros para la cuantificación.

Componente	Tiempo de retención (min)	m	b	R^2
n - dodecano	3,6	---	---	---
Glicerol	4,5	0,5953	0,0926	0,9292
Acido Láurico	8,7	0,5873	2,4980	0,8127
α - MLG	14,7	1,4375	-0,3573	0,9684
Dilaurato ⁺	23,3	---	---	---

+ Aunque no se uso un patrón el dilaurato se identifico por espectroscopia de masas

Para la cuantificación en porcentaje de MLG se emplean las ecuaciones de ajuste lineal y la siguiente relación.

$$\% \text{ ML} = \frac{\frac{m_{\text{ML}}}{m_{\text{SI}}}}{\frac{m_{\text{G}}}{m_{\text{SI}}} + \frac{m_{\text{AL}}}{m_{\text{SI}}} + \frac{m_{\text{ML}}}{m_{\text{SI}}}} \times 100$$

Donde:
m = masa del analito, mg
ML = Monolaurato.
AL = Acido Láurico.
G = Glicerol.
SI = Estándar Interno.

Para obtener una idea del error experimental asociado a la reproducibilidad de las reacciones y el análisis cromatográfico se replicó, tres veces, una reacción escogida al azar, la desviación estándar de los resultados es de 1,33%.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante análisis químico, capacidad de intercambio catiónico CIC, absorción en el infrarrojo, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa.

3.3.1 Análisis Químico por Absorción Atómica. La determinación de los diferentes elementos presentes en el material natural como en el modificado por pilarización se hizo con un protocolo establecido y validado en el Laboratorio de geoquímica de INGEOMINAS Bogotá. Empleando un espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer 3110 Analyst 300.

Las muestras fueron preparadas mediante una digestión ácida para esto se pesaron 0,050g de muestra pulverizada y tamizada a una malla 80 en un recipiente plástico a la cual se le agregó 4 mL de HF al 40% y 1mL de HNO₃ concentrado, se tapa el recipiente se deja reaccionar durante una noche y se agita otro tiempo mas, la muestra se calienta entonces a baño maría durante 30min , se enfría y posteriormente se agregan 50 mL de una solución saturada de ácido bórico, se tapa el recipiente se agita y se deja reposar durante 60 min. Transcurrido ese tiempo se somete a dilución con agua destilada y desmineralizada. La concentración de los elementos metálicos Al, Si, Ca, Na, Fe, Mg, K, Ti, Mn fue entonces leída en el equipo de AA.

3.3.2 Capacidad de Intercambio Catiónico CIC. La capacidad de intercambio catiónico inicial y/o residual se determinaron por el método del acetato de amonio. En el Laboratorio de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis -GIMFC- de la Universidad de Nariño las muestras del material natural y pilarizado, fueron puestas en contacto durante 12 h con una solución de acetato de amonio 2,0M, pH=7,2, relación 15mL Sln/g de muestra, en reflujo y agitación constante, pasado este tiempo se cambia la solución de acetato por la misma cantidad de la solución fresca y se deja en agitación por 5 h. El exceso de sal es removido por lavados consecutivos con agua destilada hasta un valor de la conductividad de 10 – 20 μ S/cm. El material obtenido se seca a temperatura ambiente, luego se somete al análisis Micro-Kjeldahl, que consiste en recoger el NH₃ generado por la adición de NaOH 10,0N y arrastre de vapor sobre la muestra durante 40min, el amoniaco es recogido mediante burbujeo en 100 mL de solución de ácido bórico al 4% utilizando como indicador verde de bromocresol. Finalmente esta solución de color verde-azul es valorada con ácido sulfúrico 0,02N estandarizado hasta el viraje a un color amarillo tenue.

3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX). La determinación del valor de la distancia interlamina d, en el plano (001) del material arcilloso sirve como herramienta para confirmar si el proceso de pilarización fue llevado a cabo exitosamente.

Se determino el valor de distancia interlaminar en un difractoro Bruker-AXS D5005 asignado al Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica -LACCO- de la Universidad de Poitiers (Francia) equipado con un ánodo de Cu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.55406\text{\AA}$), monocromador en grafito y detector de centelleo. Las condiciones del análisis fueron:

- Adquisición 2θ entre $2-15^\circ$
- Tamaño de Paso: 0.1°
- Tiempo de adquisición: 10 seg por paso

La muestra en polvo es colocada directamente sobre el portamuestras y luego ajustada hasta obtener una superficie lo mas homogénea posible.

3.3.4 Análisis FT-IR. Se realizó en el laboratorio de espectroscopia de la Universidad del Valle. Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de fourier Shimadzu 3800 con un rango de barrido entre 4000 y 400 cm^{-1} se hizo mediante la técnica de pastillas de KBr, utilizando una porción de 1% de la muestra a analizar en una prensa a 5 toneladas durante 2 min.

3.3.4 Acidez. Se empleo la espectroscopia de reflectancia difusa para investigar las vibraciones estructurales de los materiales, durante la adsorción de una molécula básica (para este caso la Piridina) sobre los sitios ácidos de los materiales. El equipo utilizado fue un Thermo Nicolet NEXUS en el Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica -LACCO- la muestra es prensada junto con el KBr para generar la pastilla que es sometida a un pretratamiento que incluye: mantenerla 12 horas a 400°C bajo flujo constante de aire, posteriormente se lleva a temperatura ambiente y se pone en contacto con piridina en fase de vapor para que conforme se aumenta la temperatura y se cuenta con una estabilidad en el vacío, sean registrados los espectros.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se discute en esta sección los resultados obtenidos en la conversión hacia el MLG aplicando tres series de catalizadores como son: Arcillas pilarizadas, Arcillas pilarizadas y soportadas y por ultimo Arcillas metal soportadas. Se analiza para cada caso la influencia del tipo de arcilla (Esm ó Son), porcentaje másico (2% y 4%), especie metálica soportada (Ni ó Sn) y tipo de soporte (arcilla ó arcilla pilarizada).

4.1 ARCILLAS PILARIZADAS COMO CATALIZADORES

Se estudia en esta sección los resultados de conversión hacia MLG para los materiales modificados vía intercalación pilarización.

Análisis Químico de las Arcillas Empleadas

Una de las principales variables para la síntesis de arcillas pilarizadas es la composición química del material de partida que influye en la incorporación del agente pilarizante. En la tabla 7. Se presenta los resultados del análisis químico por absorción atómica tanto de las arcillas de partida como de las modificadas.

Tabla 7. Resultado análisis químico.

Componente	% en masa			
	Son	SonPIL	Esm	EsPIL
Al ₂ O ₃	17,95	24.12	16.56	22.42
SiO ₂	52,01	52,31	52,97	52,64
CaO	1,18	0,34	0,66	0,27
Na ₂ O	0,65	0,52	1,79	0,46
Fe ₂ O ₃	6,52	6,52	7,42	7,42
MgO	2,16	1,63	2,45	1,87
MnO ₂	0,08	0,08	0,08	0,08
K ₂ O	0,59	0,58	0,52	0,52
TiO ₂	0,80	0,72	0,75	0,68

De la tabla 7, se observa que los principales cationes de intercambio son el Ca⁺² en la arcilla Son y Na⁺¹ en la arcilla Esm. Esta diferencia en el tipo de cationes de compensación tiene una implicación directa en la incorporación del macrocatión de Keggin así como en la distribución de los pilares en la arcilla pilarizada.

Los resultados del análisis químico ponen en evidencia como primera instancia que el proceso de intercambio catiónico es el responsable de la incorporación del agente pilarizante y se observa que el contenido de sodio y calcio se reducen en un 74 y 71%

respectivamente, además de un incremento en el contenido de aluminio para el material modificado EsPIL y SonPIL, dicho incremento esta dentro de los valores reportados en la literatura (5-6%) para el caso de arcillas intercaladas y pilarizadas con aluminio[26] lo que indica que efectivamente se realizó una inserción del agente pilarizante dentro de la estructura de la arcilla, que posiblemente generaría un eventual aumento en la distancia interlamina así como de los sitios ácidos en el material.

Según FIGUERAS, F. [33] la incorporación de un polioxocación como el Al_{13} en un material arcilloso cuyo catión de compensación sea el sodio permitirá el ingreso de mayor cantidad al interior de la estructura, esto a que el macrocatión compite con privilegio frente a cationes de baja carga como en este caso. Sin embargo la distribución de pilares ocurrirá de mejor manera en una arcilla cálcica debido a que al salir los cationes de mayor carga las fuerzas de adsorción decrecen y se obliga a los cationes entrantes a migrar hacia el interior de la estructura.

Como se dijo, el mecanismo de intercambio catiónico es el responsable de la incorporación del agente pilarizante dentro de la arcilla es por esto que la determinación del valor de la Capacidad de intercambio de Cationes (CIC) y la del porcentaje de carga compensada (%CC), se emplean para evaluar la eficiencia en el proceso de inserción del agente pilarizante entre las laminas de arcilla.

La CIC nos da una idea de la cantidad aproximada de cationes de compensación ubicados en la interlámina de la arcilla, mientras que el %CC, da idea de la cantidad de sitios de intercambio que fueron bloqueados o inhabilitados por la sustitución de los cationes originales por las especies policatiónicas de la solución pilarizante. El porcentaje de carga compensada (%CC), se determino a partir de la siguiente ecuación:

$$\%CC = \frac{(CIC_A - CIC_R)}{CIC_A} \times 100$$

Donde CIC_A corresponde a la CIC de la arcilla natural y CIC_R es la CIC del material modificado.

En la tabla 8, se resumen los valores de CIC y %CC para las arcillas de partida como para las modificadas.

Tabla 8. CIC y %CC para arcillas y arcillas pilarizadas.

Muestra	CIC meq/100g	%CC
EsM	68,0	---
EsPIL	46,5	31,6
Son	68,0	---
SonPIL	50,3	26,0

Se observa inicialmente que las dos arcillas naturales presentan el mismo valor de CIC lo que indica que tienen la misma capacidad para la inserción de agentes pilarizantes, sin embargo el valor de CIC residual y el %CC muestran que el material Esm es el que presenta una mejor inserción del agente pilarizante al igual que lo descrito por FIGUERAS, F. [33] que es más fácil una sustitución de los cationes de cambio en una arcilla sódica que en una cálcica como lo son las arcillas empleadas en esta investigación

Además del análisis químico, la determinación de CIC, para comprobar el proceso de modificación por intercalación-pilarización se realizó un análisis mediante las técnicas de DRX y FT – IR.

Análisis DRX

La figura 7, muestra el difractograma para el material de partida Esm en el cual se observa una reflexión asignada al plano $d001$ situada en un ángulo de difracción a $8,7^\circ$ con un valor $d = 10,5\text{\AA}$ que aumenta a $18,5\text{\AA}$ desplazándose a un ángulo menor de $5,2^\circ$ para el caso del material modificado EsPIL.

Para el caso de la arcilla Son (Figura 8), la reflexión $d001$ se localiza en un ángulo de difracción a $6,5^\circ$ con un valor $d = 11,5\text{\AA}$ que aumenta a $17,5\text{\AA}$ y se desplaza a un ángulo inferior de $5,2^\circ$ para el caso de SonPIL.

Figura 7. DRX Esm y EsPIL.

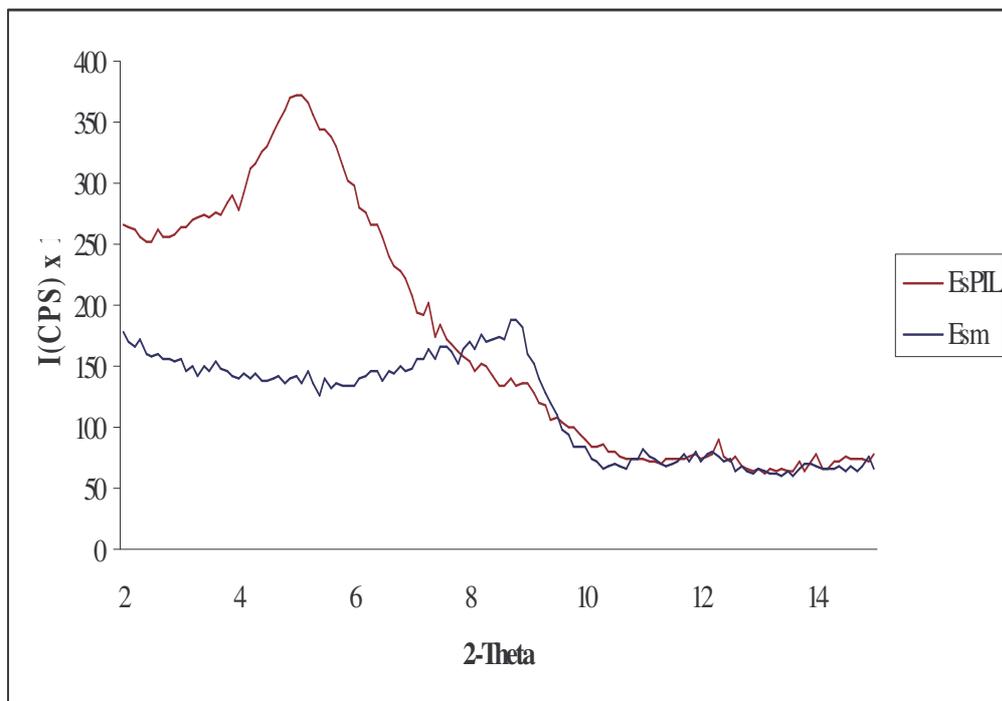
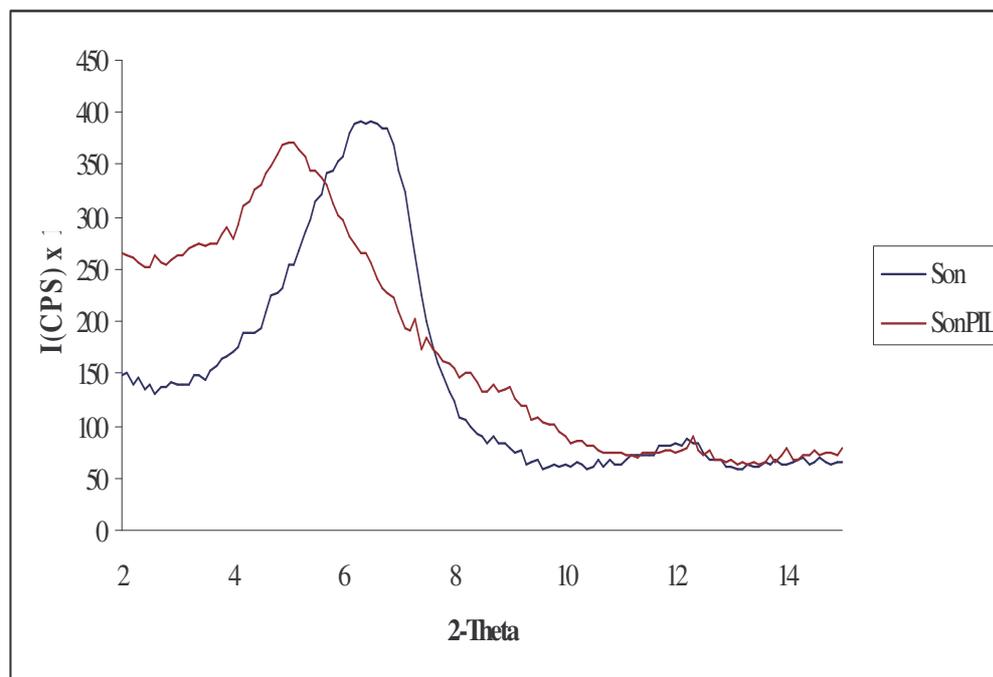


Figura 8. DRX Son y SonPIL



El aumento del valor d_{001} para los materiales modificados indica que el proceso de pilarización fue efectivo, además que el incremento en el contenido de aluminio debe a la formación de pilares y la forma del pico de difracción fuerte y pronunciada para los materiales modificados indica un posible ordenamiento de los pilares dentro de las láminas.

Análisis FT - IR

Los espectros infrarrojos para las arcillas naturales y modificadas se presentan en la figura 9. Estos espectros presentan bandas características de absorción situadas entre los $3000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ y entre $500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ de acuerdo a lo reportado en la literatura para el caso de arcillas y arcillas pilarizadas [27,30,34,38,39].

Los espectros presentan las bandas características de un mineral arcilloso; en la región entre los 3000 y 3400 cm^{-1} se observa una banda ancha que corresponde a las vibraciones de tensión de los hidroxilos asociados mediante enlaces puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua interlamina cuya banda de deformación se observa entre los 1600 cm^{-1} esta banda según la literatura corresponde a las moléculas de agua absorbidas entre las laminas.

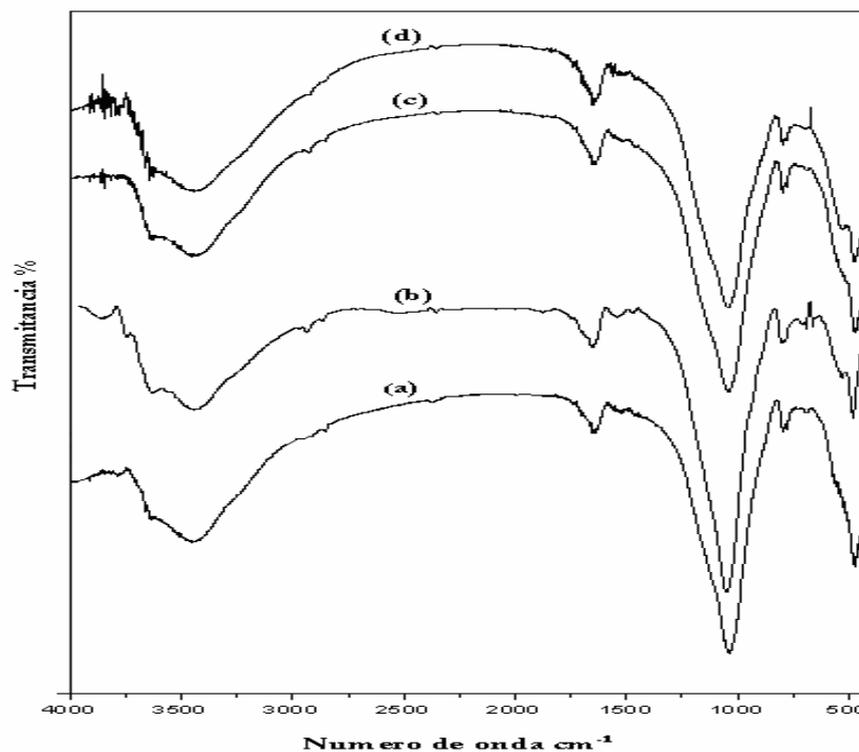
BOURAS, O. [34] sugiere que la banda situada en la región de los $3400 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ con un pico intenso y un hombro a 3625 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} son característicos de las arcillas

montmorilloníticas y que corresponde a las vibraciones de elongación de los grupos OH de la capa octaédrica coordinada a 1Al y 1Mg (3640 cm^{-1}) ó a 2Al (3620 cm^{-1}).

Entre los $700 - 1300\text{ cm}^{-1}$ se localiza la banda mas intensa del espectro; correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace tipo Si - O - Si.

En la región de bajas frecuencias del espectro este se hace complejo debido al solapamiento de las bandas de deformación de los grupos hidroxilos octaédricos y tetraédricos y los espectros del material modificado no presentan una diferencia significativa con relación al material de partida. Se observa un pequeño hombro cercano a los 600 cm^{-1} que puede atribuirse a la vibración del enlace Al-O de coordinación tetraédrica. Esta observación fue reportada inicialmente por KLOPROGGE, J. [26], para una esmectita pilarizada con aluminio.

Figura 9. Espectros FT-IR de arcillas naturales y pilarizadas (a) *Esm*; (b) *EsPIL*; (c) *Son*; (d) *SonPIL*



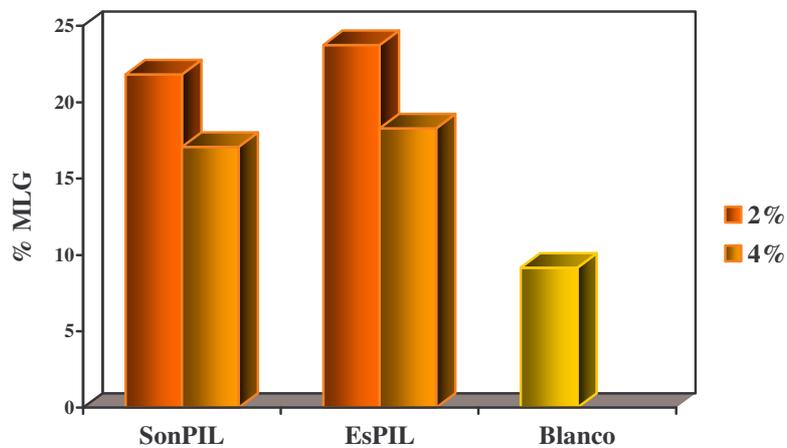
Otro aspecto que se puede mencionar y que ha sido reportado por otros autores en la literatura, es que en el material pilarizado se incrementa la intensidad de la banda de deformación de la molécula de agua cercana a los 1600 cm^{-1} que ha sido relacionada a moléculas residuales del complejo Al_{13} . [38,39]

Influencia del Tipo de Material

Los resultados obtenidos para la esterificación del glicerol con el ácido láurico, empleando como catalizador las arcillas pilarizadas EsPIL y SonPIL, se muestran en la figura 10.

Se observa inicialmente que los materiales pilarizados presentan una notable actividad catalítica, frente a la reacción no catalizada, se observa además que el material pilarizado EsPIL presenta mejor rendimiento hacia el MLG, lo que se atribuye a un incremento en el área superficial disponible, acidez, y tamaño de poro, resultado de la pilarización.

Figura 10. Conversión hacia MLG sistema arcillas pilarizadas.



Influencia en el Porcentaje de Catalizador

El rendimiento hacia la producción de monolaurato disminuye al aumentar el porcentaje másico de catalizador, cuando se utilizan las arcillas pilarizadas EsPIL y SonPIL (tabla 10), se evidencia un efecto fuerte del catalizador presente en la reacción.

Tabla 9. Efecto del porcentaje másico de catalizador. Sistema PILC's

Sistema	% másico	
	2%	4%
EsPIL	23,75	18,29
SonPIL	21,82	17,08

Para ambos casos EsPIL y SonPIL se obtiene un valor mayor de MLG cuando se emplea menor cantidad esto indica que la actividad del sistema catalítico en la reacción de esterificación es dependiente de la masa del sólido empleado con la tendencia 2% > 4%. Tendencia ya observada en investigaciones previas a este trabajo en el grupo de investigación, donde se estableció que a mayor cantidad de catalizador empleado se

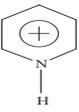
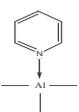
favorece la formación del diglicérido y de otros productos lo que indica un aumento en la actividad acompañada de una disminución en la selectividad [9].

Los sitios ácidos de Brönsted y Lewis son formados en la galería de pilares, en la superficie expuesta y en la conjunción de los pilares con la superficie. Según VARMA, R. [40] las arcillas tienen defectos estructurales en los límites de las láminas. Estos defectos generan sitios Brönsted y Lewis en la superficie exterior. Sin embargo estos sitios no son tan fuertes ni se presentan en igual cantidad que al interior de las láminas. Lo que sugiere que la reacción debe ocurrir en mayor proporción al interior del catalizador, es decir en la galería de pilares y no en la superficie externa.

Teóricamente la reacción de esterificación puede ser realizada en presencia de sólidos con una acidez tanto Lewis como Brönsted, y teniendo en cuenta que el proceso de modificación por pilarización busca incrementar la acidez de las arcillas es interesante conocer la contribución de cada una en la acidez total de los sistemas que se están manejando. Para tal efecto se hace necesario emplear una técnica instrumental como la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT), empleando como molécula sonda la piridina, la cual se utiliza ampliamente para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido. Su basicidad permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas.

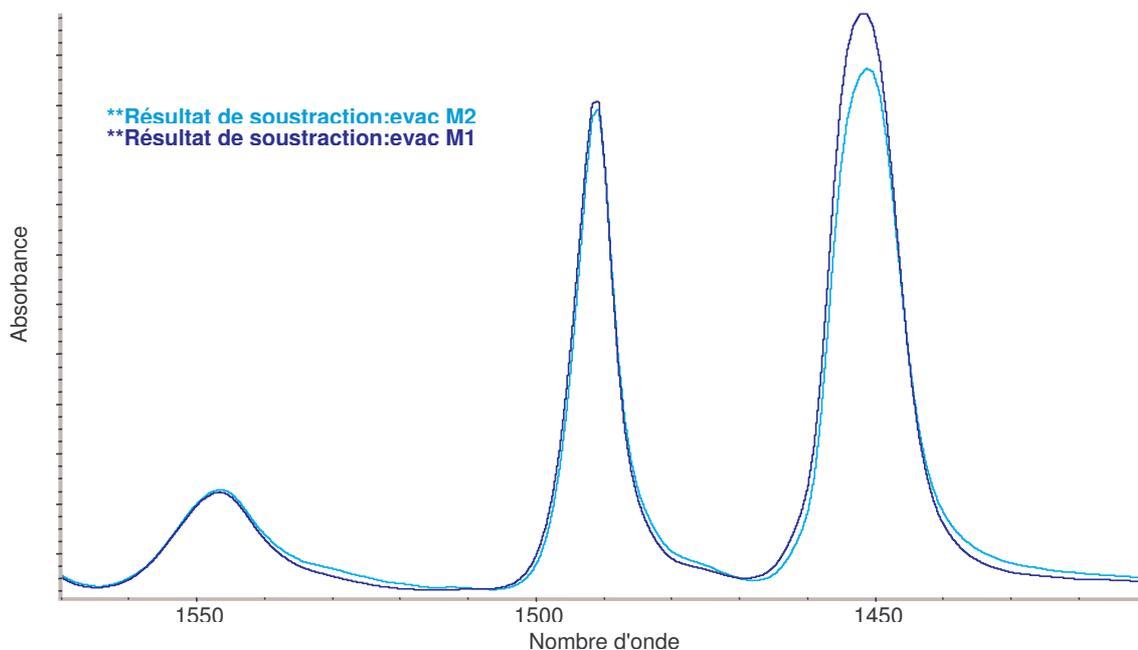
Para tal fin la muestra desgasificada es puesta en contacto con la piridina en fase de vapor; las moléculas del adsorbato entran en contacto con el sólido y reaccionan con los sitios ácidos de éste a diferentes temperaturas. Posteriormente y después de la etapa de desorción se registran los espectros en la región $1400 - 1700\text{cm}^{-1}$ donde aparecen las señales de la piridina en su forma adsorbida sobre los dos tipos de acidez. (Tabla 10).

Tabla 10. Asignación de bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos.

Centro	Uniones	Bandas características
Brönsted	Protonación para formar el ion piridinium PyH ⁺ 	1535 - 1550
Lewis	Interacción del par de electrones del nitrógeno con centros deficiarios de la red Py-M 	1447 - 1600

En la figura a continuación se presentan los espectros Py-IR a 100°C para los materiales modificados.

Figura 11. Espectros Py-IR para SonPIL (M1) y EsPIL (M2).



Los espectros muestran tres picos característicos debidos a las vibraciones de tensión de los enlaces C-C de la piridina. [41] El pico a $1447-1449\text{cm}^{-1}$ es asignado a la adsorción de la piridina en un sitio ácido de Lewis; el pico en la región $1544 - 1545\text{cm}^{-1}$ es característico a la adsorción de piridina sobre un sitio ácido de Brönsted, así como el pico a 1490cm^{-1} que es común para la adsorción de piridina en ambos sitios ácidos (Brönsted y Lewis).

De los espectros se concluye, que ambos materiales presentan notable acidez tanto Brönsted como Lewis; según la forma e intensidad de las señales se observa que el material SonPIL es el que presenta una mayor cantidad de sitios ácidos.

En la tabla 11, se muestra numéricamente el comportamiento ya observado por ambos sistemas en los espectros infrarrojos, pero de esta manera se podrá visualizar claramente las diferencias entre ambos, además de evaluar el comportamiento que exhiben estos sólidos frente a la temperatura ya que ambos son calcinados y utilizados en la reacción a una temperatura determinada.

Tabla 11. Acidez Brönsted y Lewis para EsPIL y SonPIL.

T° de desorción °C	Acidez(μmol /g)			
	EsPIL		SonPIL	
	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis
amb	16	137	19	146
100	20	99	26	110
150	19	87	26	85
250	7	59	11	64
300	0	35	0	41

A 100°C que es la temperatura de reacción, los materiales modificados EsPIL y SonPIL presentan valores altos de acidez con una pequeña diferencia entre ellos. Se observa que los sólidos presentan un incremento de la acidez Brönsted cuando se realiza la desorción de piridina a esta temperatura, incremento que decrece al incrementar la temperatura a 150°C para el material EsPIL mientras para la SonPIL, se mantiene constante; con respecto a la acidez Lewis esta disminuye en ambos casos.

De la presencia y fortaleza de los sitios ácidos en estos dos sistemas catalíticos, se puede inferir que ambos sistemas exhiben una acidez dominante tipo Lewis y que dicha acidez disminuye conforme se aumenta la temperatura, pero es más estable frente a ese factor que la acidez Brönsted.

En las figuras 12 y 13, se propone según ZULUAGA, M. [9] un modo posible de acción de acción de los diferentes procesos que intervienen en el curso de la reacción de esterificación del glicerol con el ácido láurico a través de una catálisis heterogénea con este tipo de sólidos que exhiben una acidez tanto Brönsted como Lewis.

En la figura 12 se muestra, el ciclo catalítico vía Brönsted el cual consta de 7 etapas que incluyen: 1. Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador. 2. Protonación del grupo carbonilo por el sitio Brönsted de la arcilla. 3. Ataque nucleofílico del glicerol. 4. Formación del intermediario tetraédrico. 5. Transferencia protónica entre átomos de oxígeno. 6. Eliminación de agua. 7. Regeneración del sitio Brönsted en el catalizador y difusión del producto a la fase fluida.

En la figura 13, se muestra, el ciclo catalítico vía Lewis, el cual consta de 7 etapas que incluyen: 1. Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador. 2. Adsorción del ácido láurico en el sitio Lewis de la arcilla. 3. Ataque nucleofílico del glicerol. 4. Formación del intermediario tetraédrico. 5. Transferencia protónica entre átomos de oxígeno. 6. Eliminación de agua. 7. Regeneración del sitio Brönsted en el catalizador y difusión del producto a la fase fluida.

Figura 12. Esquema del modo de acción de los catalizadores en la reacción de esterificación mediante acidez Brönsted.

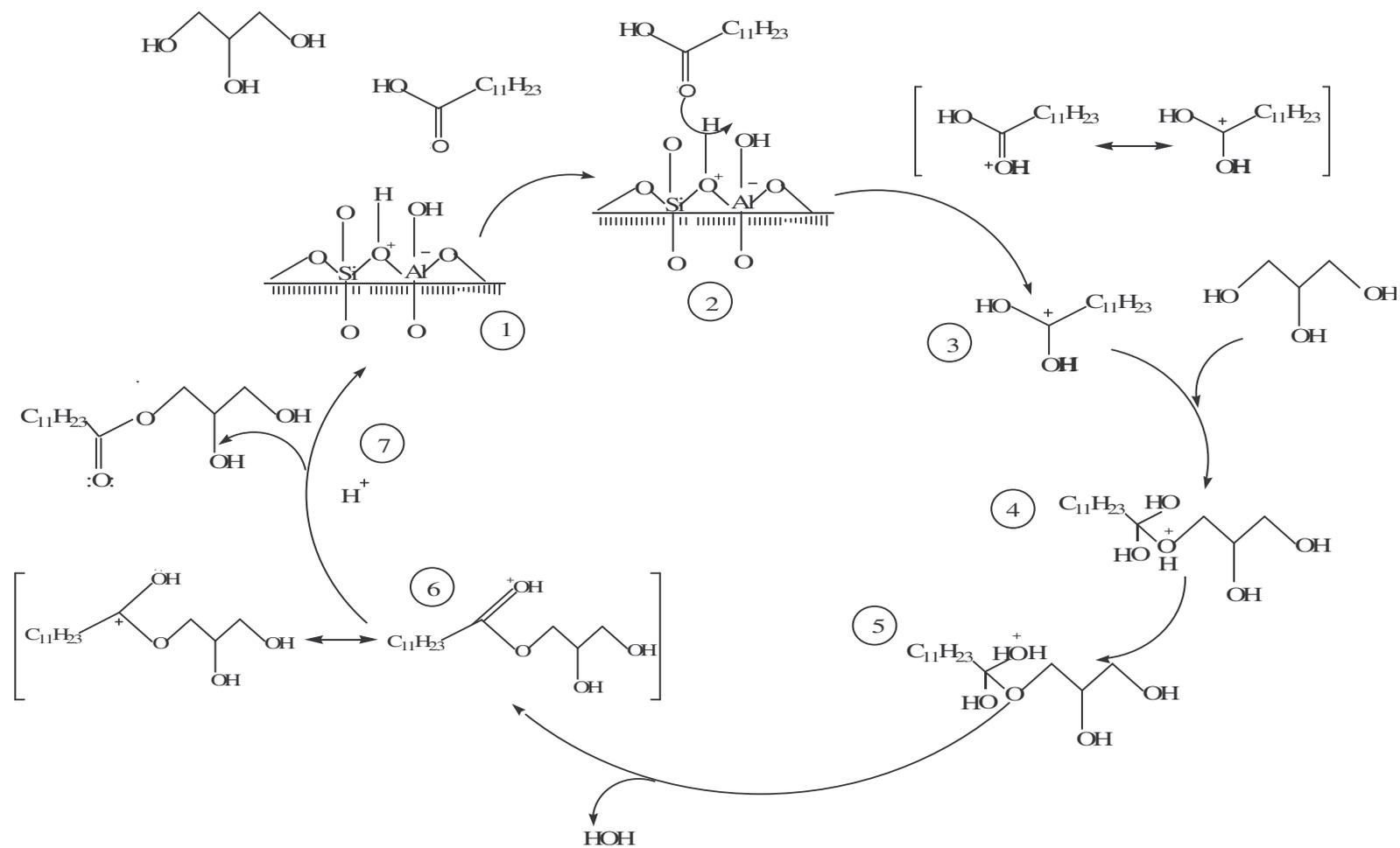
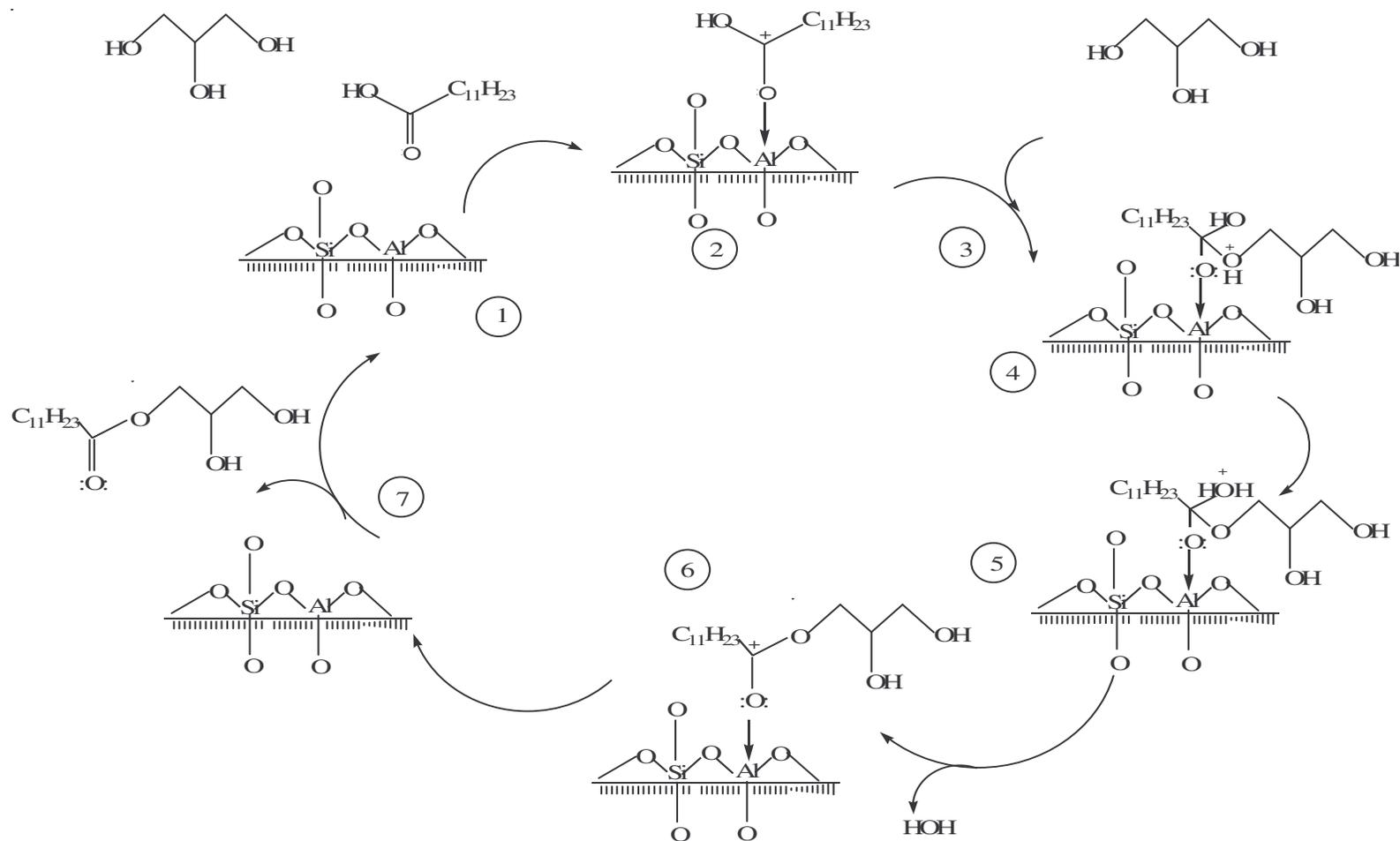


Figura 13. Esquema del modo de acción de los catalizadores en la reacción de esterificación mediante acidez Lewis.



De acuerdo al valor de la acidez, se esperarí, que la arcilla SonPIL presentara valores mayores de conversión hacia el monolaurato sin embargo ocurre todo lo contrario, pues se obtiene mayores valores al emplear el material EsPIL. Al respecto se puede decir que un número mayor de sitios ácidos, no resulta en una mayor actividad catalítica. Por lo cual se debe considerar el número de sitios ácidos accesibles y no el número total de sitios ácidos, es decir, la cantidad de sitios ácidos con los que realmente pueden interactuar los reactivos.

Entonces una disminución en el numero de sitios ácidos accesibles al emplear mayor cantidad de catalizador podría atribuirse a que posiblemente, se este presentando una limitación difusional. La presencia de limitaciones difusionales internas podría atribuirse a características del catalizador. La arcilla EsPIL debería presentarlas por la mayor cantidad de pilares y una distribución menos favorable. Sin embargo, este comportamiento se presenta también en SonPIL, lo cual podría estar influenciado por limitaciones externas, dependientes de la velocidad de agitación y de las propiedades reológicas de la suspensión.

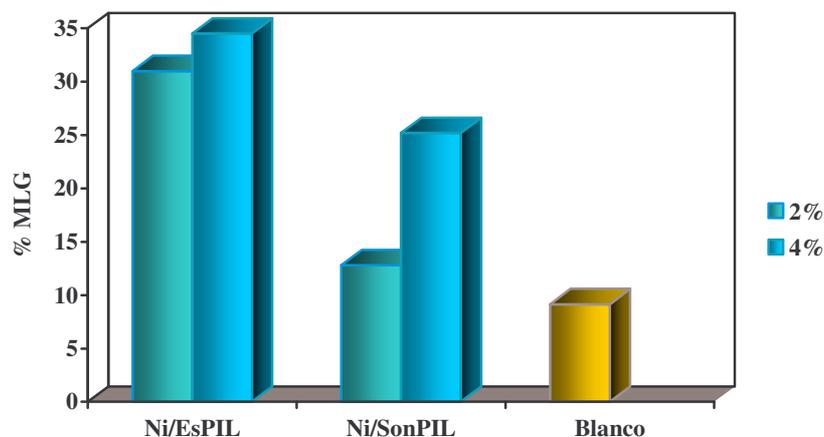
4.2. CATALIZADORES METAL SOPORTADO SOBRE PILC's

Para tratar de incrementar aún más la actividad de los sólidos evaluados, se emplea a las arcillas pilarizadas como soportes, en donde se les va a adicionar partículas metálicas (Ni y Sn), las cuales son activas para la reacción de esterificación, se analiza la influencia del soporte, arcillas pilarizadas EsPIL y SonPIL, cantidad de catalizador empleado y del metal soportado. Los resultados se agrupan gráficamente de acuerdo al metal soportado, (figuras 14 y 15).

Influencia de la Naturaleza del Soporte.

En la figura 14, se presentan los resultados de conversión a MLG obtenidos, empleando el sistema Ni / PILC's. Es evidente que el soporte EsPIL arrojó mayores rendimientos hacia MLG que SonPIL.

Figura 14. Conversión hacia MLG sistema Ni/PILC's



Teniendo en cuenta, los resultados de distancia interlamina para las arcillas pilarizadas (sección 4.1), se explicaría el comportamiento de los catalizadores soportados de níquel, al presentar la arcilla EsPIL una distancia interlamina mayor, es posible que una mayor cantidad de níquel se alojara dentro de la galería de pilares, generando mayor cantidad de sitios activos, mientras que para la arcilla SonPIL no ocurre esto y el níquel quedaría impregnado solo en la superficie.

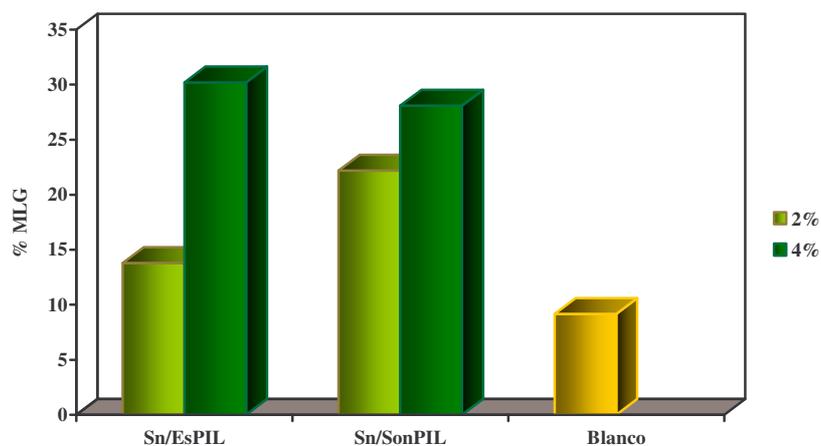
El comportamiento catalítico de Ni/EspIL, se explica en función de la capacidad de adsorción del soporte, en función de las propiedades del metal, es decir en función de una mayor reactividad así como a su habilidad para enlazarse a los grupos funcionales que posee el soporte.

Según SPAG, K. *et al* [42] y VICENTE, M. *et al* [43] manifiestan que al soportar un metal en un material pilarizado, este se enlaza a la superficie del soporte mediante un mecanismo de anclaje (anchor/grafting) que es una relación química entre el precursor metálico y los grupos funcionales del soporte que para este caso serían los hidróxidos de las laminas de arcilla o eventualmente a sitios activos presentes en los pilares lo que implica una reorganización en la esfera de coordinación de los respectivos cationes.

Para el material Ni/SonPIL, los porcentajes de conversión son bajos con relación a su homólogo y mucho más bajos en relación a los valores obtenidos al emplear solo el soporte por lo cual, se diría que la impregnación del níquel en la sonoita pilarizada no mejora las propiedades del sólido, las inhibe, esto podría atribuirse a diferentes factores como bloqueo parcial de los sitios activos, pérdida o cambio en la estructura cristalina, o a una disolución de los pilares, efectos reportado por VICENTE, M. y LAMBERT, J-F. [44].

El comportamiento para la serie de catalizadores de Sn soportado en arcilla pilarizada es similar a los obtenidos empleando los catalizadores de níquel soportado en arcilla pilarizada, se muestran los resultados en la figura 15.

Figura 15. Conversión hacia MLG sistema Sn/PILC's



Las posibles modificaciones ya mencionadas [44], explicarían el comportamiento de los catalizadores de Sn/PILC's, ya que para estos sistemas se presentan valores más bajos de conversión que empleando, solo el soporte como catalizador.

La reacción en los catalizadores Metal/EspIL debería ocurrir al interior de la galería de pilares, mientras que los catalizadores Metal/SonPIL, la reacción debería llevarse a cabo en la región cercana al límite exterior de las láminas de la arcilla, esto disminuirá la producción del monolaurato. Así que la reacción se favorece si los sitios activos, originados con la impregnación del metal, tienen una mayor accesibilidad como en metal/EspIL. Sin embargo es necesario considerar que se podrían presentar sitios de diferente actividad de acuerdo a las interacciones del metal con la arcilla, debido a diferentes grupos funcionales y su distribución en el soporte.

Siendo la efectividad de la impregnación una variable importante, y teniendo en cuenta que los catalizadores fueron preparados a un 2% en peso del metal, se recomendaría emplear una técnica instrumental para determinar la cantidad exacta del metal y así observar algún efecto del soporte.

En cuanto a los valores de acidez de los catalizadores se tiene que al impregnar las arcillas pilarizadas descende el valor de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. En la tabla 12, se presentan los valores de acidez para los catalizadores de Ni y Sn empleando como soporte el material EspIL

Tabla 12. Acidez para Ni/EspIL y Sn/EspIL.

T° de desorción °C	Acidez(μmol /g)			
	Ni/EspIL		Sn/EspIL	
	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis
amb	13	122	14	125
100	15	94	17	93
150	14	83	15	84
250	6	56	7	56
300	1	37	0	36

Se observa que a 100°C que es la temperatura de reacción hay una disminución en los valores de acidez tanto Brönsted como Lewis en comparación a la acidez en el soporte (sección 4.1) lo que indica que el metal está ejerciendo modificaciones en el soporte, debido, a un posible bloqueo de sus zonas internas efectuado por los complejos formados lo cual genera la imposibilidad de acceder a los sitios ácidos del sólido.

Influencia del Porcentaje Másico de Catalizador

Al considerar la influencia del porcentaje de catalizador en la reacción (tabla 13), se observa que los catalizadores Metal/Arcilla Pilarizada presentan un comportamiento lineal

con sinergismo directo al incrementar la cantidad de catalizador se incrementa también la cantidad de monolaurato.

Tabla 13. Efecto del porcentaje másico de catalizador en la conversión hacia MLG. Sistema Metal/Arcilla pilarizada.

Sistema	% másico	
	2%	4%
Ni/EsPIL	31,0	34,5
Ni/SonPIL	12,8	25,2
Sn/EsPIL	13,0	30,0
Sn/SonPIL	22,2	28,1

La conversión a monolaurato empleando como catalizador 2% de Ni/SonPIL en la mezcla de reacción no es muy alta (12.8%), y al incrementar la cantidad de catalizador es comparable con la menor obtenida empleando el sistema Ni/EsPIL. Esto sugiere que hay una mayor accesibilidad a los sitios activos en el catalizador Ni/EsPIL, mientras que para Ni/SonPIL es probable que una baja distribución de sitios activos o un posible bloqueo de las zonas internas impida el acceso a ellos, manifestándose en el porcentaje de conversión.

Para los catalizadores de estaño se observa un comportamiento similar a los de níquel, sin embargo teniendo en cuenta el porcentaje de rendimiento hacia monolaurato se observa que al utilizar un 2% de catalizador los valores están por debajo de los obtenidos empleando solo el soporte (23.7 y 21.8%), lo que se explicaría a partir lo expuesto en la literatura acerca de un bloqueo de los poros [44]. Además se debe tener en cuenta que el estaño tiende a formar conglomerados por lo que generaría una menor dispersión en el soporte y que dichos conglomerados ocasionan un bloqueo hacia el interior del soporte.

Influencia de la Especie Metálica

Para los catalizadores Metal/PILC's que contiene níquel (tabla 13), se observan los mejores resultados de conversión. El comportamiento catalítico de estos se explica en función de las propiedades del metal, es decir en función de una mayor reactividad, así como la habilidad para enlazarse a los grupos funcionales del soporte.

Además de lo anteriormente mencionado también se debe tener en cuenta el tamaño del metal que para este caso el Ni < Sn lo que indica que a menor tamaño del catión hay una mejor incorporación de metal en el soporte y que posiblemente además de la impregnación en la superficie también haya parte de metal dentro de la estructura en las galerías internas favoreciendo la formación de sitios activos. Sin embargo se recomienda para trabajos posteriores se utilice además del níquel y estaño otro metal, o mas grande o de menor tamaño para efectos de comparación.

Otro posible factor que afecta la impregnación y para explicar los resultados es el precursor de la especie metálica, en este caso para el níquel se empleó un nitrato, mientras que para el estaño un cloruro; el cloruro es un posible envenenador del catalizador, y posiblemente no se eliminó completamente en el proceso de calcinación.

4.3. CATALIZADORES METAL SOPORTADO SOBRE ARCILLA

En esta sección se empleó las arcillas sin modificar como soporte a especies metálicas Ni y Sn. Se analiza la influencia del soporte, Esm y Son, la influencia de la cantidad de catalizador empleado y del metal soportado. Los resultados se agrupan gráficamente de acuerdo al metal soportado, figuras 16 y 17.

Influencia de la Naturaleza del Soporte

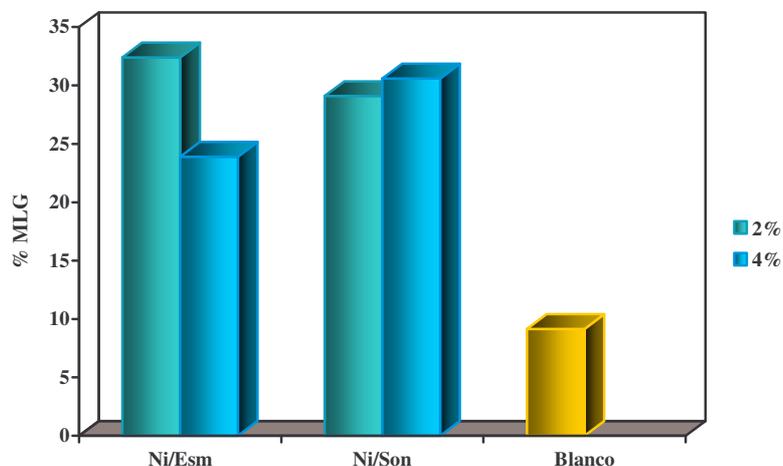
Los cationes de intercambio de las arcillas no solo determinan la facilidad con la que nuevas especies ingresen al espacio interlamilar, sino que afectan también su capacidad de hinchamiento. Según VARMA, R. [40]. La capacidad de una arcilla para hincharse depende de la solvatación de los cationes y de la carga de la lámina. Las arcillas con cationes univalentes se hinchan más fácilmente, esta facilidad disminuye con el aumento en la valencia de los cationes interlaminares. En concordancia con lo expuesto en la literatura, se evidenció una mayor dificultad de hinchamiento de la arcilla cálcica (Son), comparado con la sódica (Esm). La humectación de la arcilla sódica, previa a la preparación del catalizador, requirió aproximadamente dos veces la cantidad de agua que la preparación de la arcilla Son.

La capacidad de intercambio catiónico y la capacidad de hinchamiento podrían relacionarse entonces con la incorporación de los metales en la arcilla. La arcilla Esm retiene más fuertemente el metal incorporado, por lo cual tendrá una mayor cantidad de este, mientras que la arcilla Son una menor cantidad de metal pero con una mejor distribución.

En nuestro caso para el Ni y Sn soportado sobre Esm y Son acorde a lo descrito por GONZÁLES, E. y MORONTA, A. [45]. Los metales pueden encontrarse de forma elemental y en forma de óxidos. Los óxidos de los metales pueden formar unos pilares que contribuyen al aumento del área superficial y al tamaño de poro.

En la figura 16. Se presenta el porcentaje máximo de conversión hacia MLG. Empleando catalizadores soportados de níquel sobre arcilla, los catalizadores a partir de arcilla Esm arrojaron mayores rendimientos a monolaurato.

Figura 16. Conversión hacia MLG sistema Ni/arcilla.

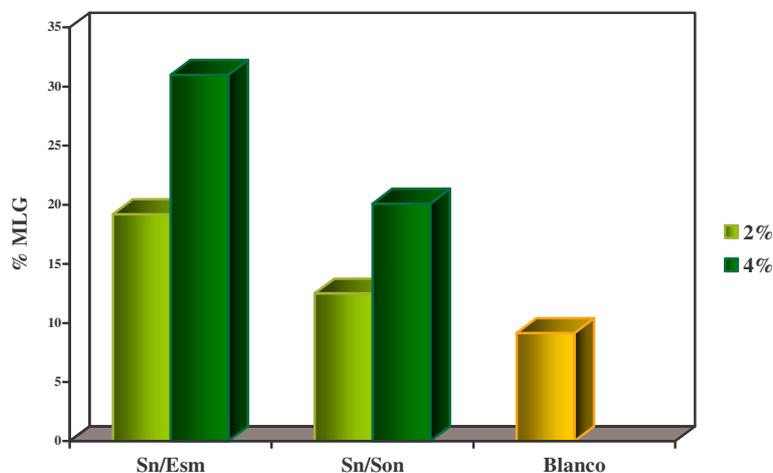


La mayor incorporación de metal y la formación de pilares de óxidos metálicos, en el espacio interlaminar de la arcilla Esm, podrían explicar los valores obtenidos de conversión en las reacciones cuando se emplean los catalizadores soportados. Puesto que a mayor incremento de sitios activos mayor es el porcentaje de conversión hacia la reacción, así mismo una mejor distribución en los sitios activos facilita la reacción en ellos. Para el caso del sistema Ni/Son una cantidad mayor de catalizador no se traduce en un aumento en la conversión. También, es posible que la interacción de la arcilla Esm con los metales, promueva la formación de sitios más activos que los que se forman con la arcilla Son.

Para el caso de la sonoita se obtienen resultados más bajos, esto podría deberse a que factores como el grado de hinchamiento y a que el catión de cambio es el calcio se tendrá menos acceso al interior de la arcilla y por lo tanto una menor impregnación, o posiblemente a que los sitios ácidos activos generados sean más fuertes en la Esm que en la Son.

Para la serie de catalizadores de Sn soportado en arcilla los resultados se muestran en la figura 17, al igual que los sistemas evaluados, se obtienen los mejores resultados con los derivados de la arcilla Esm.

Figura 17. Conversión hacia MLG sistema Sn/Arcilla



Para los sistemas de estaño soportado en arcilla los rendimientos de conversión hacia monolaurato son bajos, en comparación con los del níquel soportado en arcilla, se manifiesta considerablemente la diferencia entre la especie metálica a soportada.

Influencia del Porcentaje Másico de Catalizador

En la tabla a continuación se resume los valores de conversión hacia el monolaurato empleando diferente cantidad de catalizador.

Tabla 14. Efecto del porcentaje másico de catalizador en la conversión hacia MLG. Sistemas Metal/arcilla

Sistema	% másico	
	2%	4%
Ni/Esm	32,4	23,9
Ni/Son	29,1	30,6
Sn/Esm	19,2	31,0
Sn/Son	12,5	20,1

En el caso del catalizador Ni/Son la conversión a monolaurato no presenta diferencias con el incremento del catalizador, este resultado sugiere que se podrían estar presentando limitaciones difuncionales externas. Sin embargo, es posible a que también se produzca alguna limitación en los poros del catalizador. Para el catalizador Ni/Esm por el contrario, la conversión desciende al incrementar la cantidad de catalizador, efecto observado en los sistemas tipo arcillas pilarizadas y que se atribuyó a un incremento en la actividad asociado a una disminución de la selectividad. En cuanto a los sistemas en los cuales el Sn es la especie metálica. Se observa un patrón lineal de comportamiento respecto a la cantidad de catalizador empleado, comportamiento observado también para los catalizadores de estaño

soportado en arcillas pilarizadas, confirmando que la reacción de esterificación se ve fuertemente afectada por la cantidad de catalizador presente en el medio de reacción.

Influencia de la Especie Metálica

Al igual que los catalizadores de la sección anterior, resulto ser que los del níquel presentan mejor desempeño catalítico.

Según la especie metálica soportada se debe considerar el intercambio de cationes, según FIGUERAS, F. [33], es más fácil introducir al espacio interlaminar un catión de mayor valencia y sacar uno de valencia menor. En nuestro caso, los precursores de los metales soportados contienen los iones Ni^{+2} y Sn^{+2} , y por lo tanto sería más fácil introducir ambos cationes en una arcilla cuyo catión de intercambio sea de menor carga como el sodio. Teniendo en cuenta los efectos combinados de intercambio catiónico y de fuerza de adsorción de las arcillas, el contenido de metal soportado debería ser: $\text{Ni/Esm} > \text{Sn/Esm} > \text{Ni/Son} > \text{Sn/Son}$ sin embargo los resultados de conversión corresponden a: $\text{Ni/Esm} > \text{Ni/Son} > \text{Sn/Esm} > \text{Sn/Son}$. Esto posiblemente a que el níquel presenta una mayor facilidad para su distribución en el soporte al ser de tamaño menor o debido a que genera sitios más activos que los del estaño, ó a efectos como los expuestos en sección anterior acerca del precursor del metal.

5. CONCLUSIONES

- La modificación de las arcillas naturales Esm y Son fue efectiva, mediante el proceso de Intercalación-Pilarización, Obteniendo materiales que exhiben un aumento en la distancia interlaminar y en su acidez, factores importantes frente a la reacción de esterificación del glicerol con el ácido láurico en comparación a la reacción no catalizada.
- Los catalizadores evaluados presentan actividad en la reacción de esterificación del glicerol con el ácido láurico, favoreciendo la conversión hacia el monoderivado, como resultado de sus propiedades fisicoquímicas.
- Los resultados promisorios obtenidos frente a la reacción blanco, confirman la actividad de los catalizadores bajo condiciones suaves; la reacción logro ser efectuada sin el empleo de solventes, a una baja temperatura, sin utilizar un exceso de alcohol y con la ventaja adicional que da la remoción del catalizador del medio de reacción por simple filtración.
- Tanto las arcillas pilarizadas como las naturales resultaron ser efectivas como soporte de especies metálicas de Ni. y Sn, los valores de conversión hacia MLG son similares para ambos casos, por lo que se pensaría que el proceso de intercalación-Pilarización no es necesario, sin embargo se debe tener en cuenta la estabilidad térmica de cada catalizador, siendo las PILC's mas estables térmicamente que las arcillas naturales, propiedad fundamental para un catalizador.
- La impregnación resultó ser más efectiva con la especie metálica de níquel, una buena dispersión en el soporte y la formación de sitios más activos permitió obtener mejores resultados en la conversión hacia el MLG.
- Con respecto al catalizador Ni/EsPIL se puede decir que es un sólido apropiado para este tipo de reacciones por que se obtienen los productos de esterificación y esto es debido a que posee el carácter ácido necesario para labilizar la función carbonilo y permitir un ataque nucleofílico hacia este, para la formación del MLG.
- Para los catalizadores tipo arcilla pilarizada PILC's se evidencio la influencia de la cantidad de catalizador sobre la conversión hacia los ésteres, es así que al emplear un porcentaje másico del 4%, se favorece la formación del diglicérido y de otros productos lo que indica un amento en la actividad acompañada de una disminución en la selectividad.

6. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta investigación se propone continuar con el estudio de las arcillas modificadas, para observar su comportamiento frente a otras variables que incluyen:

- Evaluar la reacción a una temperatura superior, para observar como afecta esta variable la actividad de los sistemas catalíticos en la reacción.
- Hacer un seguimiento al curso de la reacción en un lapso mayor de tiempo para conocer la tendencia de la curva y el punto en el cual la conversión se hace máxima.
- Estudiar el efecto al variar la cantidad de metal soportado.
- Completar la caracterización de los catalizadores empleando otras técnicas analíticas como: BET, TPD-NH₃, MEB, ICPS.
- Reutilizar los sistemas catalíticos para evaluar como varia su actividad conforme se recicla el sólido.
- Evaluar el comportamiento catalítico de los catalizadores en otras reacciones orgánicas dentro de la línea de oleoquímica.
- Emplear otra técnica de preparación de las arcillas pilarizadas en donde se disminuya la cantidad de solvente requerido.
- Conocer el comportamiento de otros minerales arcillosos en la reacción.
- Emplear un compuesto organo-metálico como precursor del estaño con el fin de corroborar lo concluido en este trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ABRO, S.** *Reactions D'esterification et de Transesterification Selectives du Glycerol en Presence de Catalyseurs Solides*. Poitiers, 1996 142p. Thèse (Docteur Chimie Apliquée) Ecole Superieure D'Ingénieurs de Poitiers.
- BAYLEY, A.** *Aceites y Grasas Industriales*. 2ª ed. Barcelona: Reverté, 1951 807-810, 819-826.
- BELKADEM, F.** et al. *Adidity and Catalitic Properties of the Alkyltion of Aromatics of PILCs with Mixed Pillars Prepared from two Different Bentonites*. *Applied Catalysis A: General*. 298(2006)188-193.
- BOSSAERT, W.** et al. *Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides*. *Journal of Catalysis* 182(1999)156-164.
- BOTERO, J.** et al. *Studies of the Hydrolysed Aluminum Chloride solution: Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous Solutions*. *Journal Physical Chemical*. 84(1980) 2933-2939.
- BOURAS, O.** *Proprietes Adsorbantes D'argiles Pontees Organofhiles: Synthese et Caracterisation*. Limoges. 2003, 155p. These (Docteur chimie et microbiologie de l'eau) Ecole doctorale Sciences technologie et santé. Université de Limoges.
- CENTI, G., PERATHONER, S.** *Catalysis by Layered Materials: A review*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 107 (2008)3-15.
- COELHO, A. C., SANTOS, P. de S., SANTOS, H. de S.** *Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – uma Revisão*. *Química Nova*, Vol.30, 5(2007)1282-1294.
- CORTÉS, A. MORA, R. VARGAS, J.** *Inmovilización de Lipasa: Estudio de la actividad Catalítica en la Esterificación de Ácidos Grasos*. Tesis de grado Ing. Química, Universidad Nacional de Colombia. 2005 reporte.
- DIAZ, I.** et al. *Influence of the Alkyl Chain Length of HSO₃-R-MCM-41 on the Esterification of Glycerol with Fatty Acids*. *Microporous and mesoporous Materials* 80(2005)33-42
- DOMÍNGUEZ, J. M., SCHIFTER, I.** *Las Arcillas el Barro Noble*. Fondo de la Cultura Económica, S.A. de C.V.; México D.F. 1992.
- ENGSTRÖM, S., PETERSSON, T. y NYQUIST, H.** *Cubic Phases for Studies of Drug Partition into Lipid Bilayers*. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 8(1999)243–254.

FIGUERAS, F. *Pillared Clays as Catalysts* *Catalysis Reviews Science and Engineering* 30(1988)458-495.

GIL, A., VICENTE, M. A., KORILI, S.A. *Effect of the Si/Al Ratio on the Structure and Surface Properties of Silica-Alumina-Pillared Clays.* *Journal of Catalysis* 229(2005)119-126.

GONZÁLES, E., MORONTA, A. *The dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene Catalysed by a Natural and an Al-Pillared Clays Impregnated with Cobalt Compounds: A Comparative Study.* *Applied Catalysis A: General* 267(2004)47-58.

GUERRA, D. L. et al. *Influência da Temperatura de Formação do Íon de Keggin no Processo de Pilarização de Esmectitas.* *Eclética Química.* Vol. 30 4(2005) 27-32.

GUERRA, D. L. et al. *Influência da Razão Al/argila no Processo de Pilarização de Esmectita.* *Cerâmica* 52(2006) 200-206

JIANG Y-X. et al. *Preparation and properties of Al-PILC Supported SO_4^{2-}/TiO_2 Superacid Catalyst.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 213(2004)231-234.

KKARLHEINZ, H. *Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials* *Pure and Applied Chemistry.* 72 (2000) 1255.

KARLESKIND, A. *Manuel des Corps Gras.* Paris TEC & DOC Lavoisier 1992 787p.

KIRK, R. E., OTHMER, D. F.; *Encyclopedia of Chemical Technology.* 4^a edition, John Wiley & Sons; New York 1993 381-395.

KLORPOGGE, J. T. *Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clays Catalysts: A Review.* *Journal of porous materials.* 5(1998)5-21.

LIBERMAN S. et al. *A review of Monolaurin and Lauric Acid. Natural virucidal and Bactericidal agents.* *Alternative &Complementary Therapies.* December 2006.

LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. *Argilas Pilarizadas – una Introdução.* *Química Nova* 22(1999)104-109

MACHADO, M. D a SILVA et al. *Selective Synthesis of Glycerol Monolaurate with Zeolites Molecular Sieves.* *Applied Catalysis A: General* 203(2000)321-328.

MOHÍNO, F. et al. *Síntesis Selectiva de Monoésteres de Glicerina y Acidos Grasos Empleando Catalizadores Mesoporosos Ácidos.* Instituto de Catalisis y Petroquímica. Madrid, Memorias de la reunión de la sociedad Española de Catálisis. Alicante. España 2001(SECAT01)

NANDI, S., GANGOPADHYAY, S. y GHOSH, S. *Production of Medium Chain Glycerides and Monolaurin from Coconut Acid Oil by Lipase-Catalyzed Reactions.* Journal of Oleo Science JOS Vol. 53, 10(2004)497-501.

OGUZHAN, M., KAFA, S., YIGIT, N. *Al-Pillared Clays for Cottonseed Oil Bleaching: An Optimization Study.* Journal Of the American Oil Chemists' Society. JAOCS Vol. 28 8(2005)599-602.

OTERO C. et al. *Emulsifiers from solid and liquid polyols: different strategies for obtaining optimum conversions and selectivities.* Journal of molecular Catalysis B: Enzymatic 11(2001)883-892.

PEREZ-PARIENTE. J. et al. *Selective Synthesis of Fatty Monoglycerides Using Functionalised Mesoporous Catalysts.* Applied Catalysis A: General 254(2003)173-188

POUILLOUX, Y. et al. *Reaction of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Ion – Exchange Resins: Preparation of Monoglycerides.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 149(1999)243-254.

POUILLOUX, Y., MÉTAYER, S., BARRAULT, J. *Synthesis of Glycerol Monoctadecanoate from Octadecanoic acid and Glycerol. Influence of Solvent on the Catalytic Properties of Basic Oxides.* Academie des Sciences IIC, Chimie 3(2000)589-594

QUIÑONES, E. y LEDESMA, M. *Reacciones de Esterificación del Glicerol con Acido Oleico en Presencia de Catalizadores Soportados tipo Cu o Ni en Oxidos de Manganeso, Lantano, Cinc, Silicio, y Aluminio.* Popayán, 2001 78p. Trabajo de grado (Químico). Departamento de Química, Universidad del Cauca

REDDY, C., NAGENDRAPPA, G., PRAKASH, J. *Surface Acidity Study of Mn⁺ - Montmorillonite Clay Catalysts by FT-IR Spectroscopy: Correlation with Esterification Activity.* Journal of Catalysis 2007.

SALERNO, P., MENDIOROZ, S. *Preparation of Al-Pillared Montmorillonite from Concentrated Dispersion.* Applied Clay Science 162(2002)1-9.

SANTOS, P. de S. *Tecnologia de Argilas,* Vol. 1. Editora Universidade de São Paulo. São Paulo. 1975.

SPAG, K. et al. *CO Hydrogenation with Co Catalysts Supported on Porous Media.* Journal of Molecular Catalysis: A Chemical 167(2001)81-89.

TABAK, A. et al. *Characterization and Pillaring of a Turkish Bentonite (Resadiye).* Journal of Colloid and Interface Science. 313(2007)5-11.

VANHOVE, C. *Reactions de Transesterification Selective du Glycérol par des Esteres Méthyliques en Presence D'oxides Basiques.* Poitiers, 1999 167p. Thèse (Docteur Chimie Apliquée) Ecole Supérieure D'Ingénieurs de Poitiers.

VARGAS, O. *Preparación y Evaluación de Catalizadores tipo Arcillas Modificadas para la Obtención de Monoglicéridos.* Cali.2007 53p.trabajo de grado (Ingeniero Químico) Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Valle.

VARMA, R. S. *Clays and Clays-Supported Reagents in Organic Synthesis* Tetrahedron 58(2002)1235-1255.

VICENTE, M., GANDÍA, L. M., GIL, A. *Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays.* Catalysis Reviews Science and Engineering. 42 (2000)145-212.

VICENTE M. et al. *Preparation and Characterization of Mn and Co-Supported Catalysts Derived From Al-Pillared Clays and Mn- and Co- Complexes.* Applied Catalysis A: General 267(2004)47-58.

VICENTE M., LAMBERT J-F. *Synthesis of Pt Pillared Nanocomposite Catalysts from [PtII(NH₃)₄Cl₂] precursor.* Physica Chemistry Physica 3(2001)4843-4852.

ZULUAGA, M. *Síntesis de Arcillas Pilarizadas y su Aplicación en la Obtención de Monooleato de Glicerol vía Esterificación.* Popayán 2005 116p. trabajo de grado (Químico) Departamento de Química. Universidad del Cauca.

ANEXOS

Anexo A. Comunicaciones

Póster

- JURADO, M. A. & URRESTA, J. Síntesis de Monolaurato de Glicerol por esterificación sobre arcillas modificadas. *V Simposio Colombiano de Catálisis*. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química- Sociedad Colombiana de Catálisis. Bucaramanga, 11-13 Octubre 2007.

Ponencia

- JURADO, M. A. Arcillas Pilarizadas como catalizadores en la esterificación del glicerol. *Encuentro sur-occidente de catálisis*. Universidad de Nariño. Red Sur occidente de Catálisis. San Juan de Pasto, 26-27 Abril 2007.
- JURADO, M. A. Arcillas modificadas como catalizadores en la síntesis de monoglicéridos, preparación del monolaurato de glicerol. *VIII Congreso Nacional Estudiantil de Química Pura y Aplicada*. ASOCESQUI – Universidad del Valle. Santiago de Cali, 31 Octubre y 1-2 Noviembre 2007.