

**SÍNTESIS DE UNA MACROLACTONA POR MEDIO DE LA ESTERIFICACIÓN  
DEL ACIDO RICINOLÉICO EMPLEANDO CATALIZADORES A BASE DE  
ÓXIDO DE ZINC**

LEIDY NATALY GUERRERO CHACÓN

UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI

2012

**SÍNTESIS DE UNA MACROLACTONA POR MEDIO DE LA ESTERIFICACIÓN  
DEL ÁCIDO RICINOLÉICO EMPLEANDO CATALIZADORES A BASE DE  
ÓXIDO DE ZINC**

LEIDY NATALY GUERRERO CHACÓN

Trabajo de grado para optar el título de Química Pura

Director

Dr. JULIAN URRESTA ARAGON

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2012

UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
2012

AUTOR: LEIDY NATALY GUERRERO CHACÓN, 1990

TITULO: SÍNTESIS DE UNA MACROLACTONA POR MEDIO DE LA  
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO RICINOLÉICO EMPLEANDO CATALIZADORES  
A BASE DE ÓXIDO DE ZINC.

Palabras claves: Esterificación del ácido ricinoléico, lactona, estólios, catalizador,  
impregnación húmeda.

## NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado “síntesis de una macrolactona por medio de la esterificación del ácido ricinoléico empleando catalizadores a base de óxido de zinc” presentado por la estudiante Leidy Nataly Guerrero Chacón para optar por el título de química, fue revisado por el jurado y calificado como

APROBADO

-----

Director

-----

Jurado

## TABLA DE CONTENIDO

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| LISTA DE FIGURAS .....                          | 8  |
| LISTA DE TABLAS .....                           | 10 |
| LISTA DE ACRÓNIMOS .....                        | 11 |
| RESUMEN .....                                   | 12 |
| INTRODUCCIÓN .....                              | 13 |
| 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....             | 1  |
| 2. JUSTIFICACIÓN .....                          | 3  |
| 3. OBJETIVOS .....                              | 4  |
| 4. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES .....           | 5  |
| 4.1 La planta de higuera .....                  | 5  |
| 4.2 Aceite de higuera .....                     | 6  |
| 4.3 Ácido ricinoléico .....                     | 7  |
| 4.4 Lactonas .....                              | 8  |
| Lactonización de hidroxiácidos. ....            | 9  |
| Transesterificación de aceites vegetales. ....  | 11 |
| 4.5 SISTEMAS CATALÍTICOS .....                  | 12 |
| 4.5.1 componentes de un catalizador. ....       | 12 |
| 4.6 TIPOS DE CATALIZADOR .....                  | 13 |
| 4.6.1 Catalizadores ácidos .....                | 13 |
| 4.6.2. Catalizadores básicos .....              | 14 |
| 4.6.3 Catalizadores enzimáticos .....           | 14 |
| 4.7 ÓXIDO DE ZINC COMO SOPORTE CATALÍTICO ..... | 15 |
| 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....                | 18 |

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES .....                                                          | 18 |
| 4.1.1 Impregnación húmeda .....                                                                 | 18 |
| 5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE .....                                                            | 20 |
| Índice de acidez .....                                                                          | 20 |
| 5.3 TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE RICINO .....                                              | 20 |
| 5.4 SÍNTESIS DEL ÁCIDO RICINOLÉICO DERIVADO DEL ACEITE DE RICINO<br>.....                       | 21 |
| 5.5 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN INTRAMOLECULAR. ....                                             | 22 |
| 5.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....                                                  | 22 |
| 5.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier .....                            | 22 |
| 5.6.2 Difracción de rayos X.....                                                                | 22 |
| 5.6.3 Microscopía electrónica de barrido .....                                                  | 23 |
| 5.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN .....                                          | 23 |
| 5.7.1 Caracterización del ácido ricinoléico .....                                               | 23 |
| Espectroscopía de infrarrojo .....                                                              | 23 |
| Resonancia magnética nuclear .....                                                              | 24 |
| 5.7.2 Caracterización de los productos de transesterificación del aceite.....                   | 24 |
| 5.7.3 Caracterización de los productos de reacción de la esterificación<br>intramolecular. .... | 25 |
| Cromatografía de gases .....                                                                    | 25 |
| Resonancia magnética nuclear .....                                                              | 26 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS .....                                                   | 27 |
| 6.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES .....                                                      | 27 |
| 6.2 CARACTERIZACION.....                                                                        | 27 |
| Microscopía de barrido electrónico (SEM) .....                                                  | 31 |

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| Difracción de rayos X .....                    | 34 |
| TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE RICINO ..... | 37 |
| SÍNTESIS DEL ÁCIDO RICINOLÉICO .....           | 43 |
| CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO RICINOLÉICO .....    | 44 |
| Espectroscopía de infrarrojo .....             | 44 |
| Resonancia magnética nuclear .....             | 45 |
| TRANSESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO RICINOLÉICO ..... | 48 |
| 7. CONCLUSIONES .....                          | 58 |
| 8. REFERENCIAS .....                           | 60 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Reacción de ciclación de hidroxiácido a la Lactona. ....                                                 | 1  |
| <b>Figura 2.</b> Estructura del ácido ricinoléico. ....                                                                   | 8  |
| <b>Figura 3.</b> Formación de lactonas a partir de $\gamma$ - hidroxiácidos en medio ácido. ....                          | 9  |
| <b>Figura 4.</b> Formación de lactonas superiores .....                                                                   | 10 |
| <b>Figura 5.</b> Esterificación del ácido linoléico hacia la lactona empleando lipasa como catalizador.....               | 10 |
| <b>Figura 6.</b> Transesterificación del triglicérido con metanol[9]. ....                                                | 11 |
| <b>Figura 7.</b> Formación de la (R)-lactona del ácido ricinoléico usando TFBA.....                                       | 14 |
| <b>Figura 8.</b> Estructura cristalina del óxido de zinc. ....                                                            | 15 |
| <b>Figura 9.</b> Rampa temperatura de calcinación.....                                                                    | 19 |
| <b>Figura 10.</b> Espectro infrarrojo para los sólidos de potasio. ....                                                   | 29 |
| <b>Figura 11.</b> Espectro infrarrojo para los sólidos de bario. ....                                                     | 29 |
| <b>Figura 12.</b> Espectro infrarrojo para los sólidos de Litio. ....                                                     | 30 |
| <b>Figura 13.</b> Micrografía electrónica del soporte catalítico (ZnO).....                                               | 31 |
| <b>Figura 14.</b> Microfotografías electrónicas <b>a)</b> K (1%)/ZnO <b>b)</b> K (2%)/ZnO<br><b>c)</b> K(3%)/ZnO.....     | 33 |
| <b>Figura 15.</b> Microfotografías electrónicas <b>a)</b> Ba (1%)/ZnO <b>b)</b> Ba (2%)/ZnO<br><b>c)</b> Ba (3%)/ZnO..... | 33 |
| <b>Figura 16.</b> Micrografía electrónica de Li/ZnO. ....                                                                 | 34 |
| <b>Figura 17.</b> Difractograma de rayos X para los sólidos de K al 1%, 2% y 3% .....                                     | 36 |
| <b>Figura 18.</b> Difractograma de rayos X para los sólidos de Ba al 1%, 2% y 3%. ....                                    | 36 |
| <b>Figura 19.</b> Difractograma de rayos X para los sólidos de Li al 1% y 2%. ....                                        | 37 |
| <b>Figura 20.</b> Cromatograma de la transesterificación del aceite de ricino con metóxido de sodio.....                  | 38 |
| <b>Figura 21.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Li(1%)/ZnO.....                             | 42 |
| <b>Figura 22.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(1%)/ZnO. ....                             | 43 |
| <b>Figura 23.</b> Espectro infrarrojo del ácido ricinoléico.....                                                          | 45 |
| <b>Figura 24.</b> RMN <sup>1</sup> H del ácido ricinoléico.....                                                           | 46 |
| <b>Figura 25.</b> CG. del ácido ricinoléico. ....                                                                         | 47 |
| <b>Figura 26.</b> CG. Para la transformación del ácido ricinoléico que ocurre empleando el catalizador de Li(1%)/ZnO..... | 50 |



|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 27.</b> CG. Para la transformación del ácido ricinoléico que ocurre empleando el catalizador de K(1%)/ZnO.....                        | 50 |
| <b>Figura 28.</b> Espectro de infrarrojo para la reacción de esterificación del ácido ricinoléico, empleando K(1%)/ZnO como catalizador. ....   | 53 |
| <b>Figura 29.</b> Espectro de infrarrojo para la reacción de esterificación del ácido ricinoléico, empleando Li (1%)/ZnO como catalizador. .... | 53 |
| <b>Figura 30.</b> RMN <sup>1</sup> H del oligómero obtenido con el catalizador de Li (1%)/ZnO.....                                              | 54 |
| <b>Figura 31.</b> RMN <sup>1</sup> H oligómero obtenido con el catalizador de K(1%)/ZnO. ....                                                   | 55 |
| <b>Figura 32.</b> Estólido del ácido ricinoléico. ....                                                                                          | 56 |
| <b>Figura 33.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Li(2%)/ZnO. ....                                                  | 63 |
| <b>Figura 34.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(1%)/ZnO. ....                                                   | 63 |
| <b>Figura 35.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(2%)/ZnO. ....                                                   | 64 |
| <b>Figura 36.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(3%)/ZnO. ....                                                   | 64 |
| <b>Figura 37.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Ba(1%)/ZnO. ....                                                  | 65 |
| <b>Figura 38.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Ba(2%)/ZnO. ....                                                  | 65 |
| <b>Figura 39.</b> CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Ba(2%)/ZnO. ....                                                  | 66 |
| <b>Figura 40.</b> Espectro FT-IR de la formación del oligómero empleando los catalizadores de Bario. ....                                       | 66 |
| <b>Figura 41.</b> Espectro FT-IR de la formación del oligómero empleando el catalizador de Li(2%)/ZnO.....                                      | 67 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Composición de ácidos grasos del aceite de Higuera [4]. .....                              | 6  |
| Tabla 2 Propiedades químicas del ácido ricinoléico. ....                                            | 7  |
| Tabla 3. Parámetros para la preparación de los sólidos catalíticos por<br>impregnación húmeda. .... | 19 |
| Tabla 4. Cantidades empleadas en la transesterificación del aceite de ricino. ....                  | 20 |
| Tabla 5. Contenido de esteres del aceite de ricino[19]. ....                                        | 38 |
| Tabla 6. Asignación tiempos de retención mezcla de ácidos del aceite de<br>ricino[19]. ....         | 47 |
| Tabla 7. Conversión del ácido ricinoléico por transesterificación intramolecular. ..                | 49 |

## LISTA DE ACRÓNIMOS

|                    |                                        |
|--------------------|----------------------------------------|
| CG                 | Cromatograma de gases                  |
| °C                 | Grados centígrados                     |
| DRX                | Difracción de rayo X                   |
| FT-IR              | Espectro de infrarrojo                 |
| KOH                | Hidróxido de potasio                   |
| MEB                | Microscopía de barrido electrónico     |
| NaOH               | Hidróxido de sodio                     |
| RMN <sup>1</sup> H | Resonancia magnética nuclear protónica |
| ZnO                | Óxido de zinc                          |

## RESUMEN

En búsqueda de la síntesis de la macrolactona del aceite de ricino, se lleva a cabo la transesterificación del aceite con metanol en presencia de catalizadores heterogéneos de metales alcalinos y alcalinotérreos soportados en óxido de zinc, se evidencia que hay formación de los ésteres metílicos mas no del compuesto lactonico y que el catalizador impregnado con litio presenta una mejor transformación del aceite hacia el éster en una relación molar alcohol- aceite 9:1 y con 2% de catalizador. El estudio de la reacción de esterificación del ácido ricinoléico permite obtener el estólido del mismo debido a la interacción entre el grupo OH en la posición 12 y la función carboxilo del ácido. Para este fin, se utiliza nuevamente los sólidos obtenidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos tales como: Li, K y Ba soportados en óxido de zinc, con los cuales se obtienen transformaciones importantes, particularmente los sólidos de litio y potasio que permiten conversiones mayores al 90%.

La caracterización de los productos de reacción se lleva a cabo mediante las técnicas de cromatografía de gases, la resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  (RMN $^1\text{H}$ ) y espectroscopia de infrarrojo, las cuales permiten predecir la estructura de la molécula formada.

Por otra parte los respectivos catalizadores, se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) para la identificación de grupos funcionales presentes, difracción de rayos X (DRX) para evidenciar la presencia de las diferentes especies cristalinas y microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología de la partícula obtenida.

## INTRODUCCIÓN

Las Lactonas son estructuras moleculares, tipo ésteres cíclicos que se obtienen por diversos métodos, empleando distintos tipos de catalizadores.

Diferentes estudios de estos tipos de compuestos aseguran que son útiles en la industria de los sabores y fragancias; así como también se ha podido constatar que algunos poseen carácter antitumoral[1].

Esencialmente se obtienen mediante transesterificación intramolecular entre un grupo carboxílico y un grupo hidroxilo presentes en una molécula, empleando diversos catalizadores, en su gran mayoría de tipo ácido, tal como lo reporta *Shiinna*[2] en su trabajo. Por otra parte también se hace uso de catalizadores enzimáticos que hace necesario el control de condiciones tales como el pH[3].

Generalmente la transesterificación de hidroxiácidos conlleva a la formación de lactonas. El aceite de ricino, compuesto en un 90% de ácido ricinoléico, cuya estructura presenta un grupo OH, permite la formación de ésteres cíclicos a diferentes condiciones de temperatura, pH, tiempo, cantidad y tipo de catalizador.

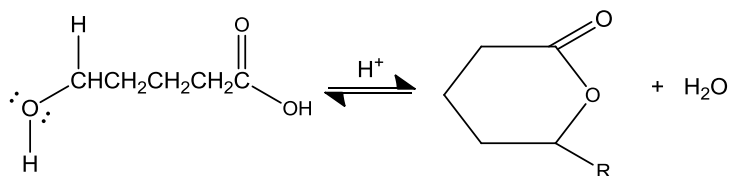
Con el desarrollo de esta investigación, se pretende obtener la lactona del ácido ricinoléico empleando distintos tipos de reacciones, tales como: la ciclación intramolecular del ácido ricinoléico a una temperatura de 100°C y la transesterificación del aceite de ricino con metanol a una temperatura aproximada de 70°C. Para ambos tipos de reacción se utilizan catalizadores de tipo básico soportados en óxido de zinc, preparados por el método de impregnación húmeda.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las lactonas son compuestos tipo ésteres cíclicos que se obtienen mediante esterificación intramolecular a partir de moléculas que contienen grupos carboxílicos e hidroxílicos, las cuales se encuentran en una gran variedad de frutas y son de gran importancia en la industria de los sabores y fragancia e inclusive en la industria farmacéutica.

La esterificación de ácidos grasos es una alternativa para la obtención de lactonas. El aceite de higuera o también conocido como aceite de ricino se obtiene de la planta *Ricinus Communis*, del cual un 90% corresponde al ácido ricinoléico. Este ácido posee un grupo hidroxílico en el carbono 12, el cual lo hace precursor de distintos tipos de reacciones químicas, entre las cuales se puede mencionar la esterificación para obtener lactonas.

Para la reacción de ciclación de hidroxiácidos a la lactona es necesario el empleo de un catalizador ácido o básico, y de esta manera se reportan en la literatura para la síntesis de distintas lactonas diferentes compuestos que incrementan la velocidad de reacción y ayudan a la formación del producto esperado, como son los complejos de rutenio o de rodio, los catalizadores enzimáticos, los ácidos de Lewis entre otros. Sin embargo, cada uno presenta inconvenientes a la hora de ser utilizado y por lo tanto, es necesario adecuar distintas condiciones de reacción para obtener mejores rendimientos.



**Figura 1.** Reacción de ciclación de hidroxiácido a la lactona.

Con el desarrollo de esta investigación, se busca estudiar el efecto que tiene el uso de catalizadores de metales alcalinos y alcalinotérreos soportados en óxido de zinc en la reacción de esterificación cíclica del ácido ricinoléico, determinando diferentes condiciones de reacción en la cual la actividad y la selectividad del catalizador sean las mejores. Para ello, en primer lugar se preparan los sólidos por medio del método de impregnación húmeda, los cuales posteriormente serán empleados en la reacción de esterificación cíclica del ácido.

## 2. JUSTIFICACIÓN

En la búsqueda de nuevos procesos o en la transformación de la materia, la química juega un papel primordial, siendo una de las herramientas útiles para la optimización y generación de nuevos productos, buscando siempre producir el menor desperdicio posible de materia prima y haciendo que los procesos sean lo más amigables con el medio ambiente.

Es así, como en esta propuesta se busca darle un valor agregado a los sólidos catalíticos usados, ya que para su preparación se emplean metales alcalinos y alcalino-térreos que son mucho menos contaminantes que los metales nobles, (catalizadores de más aplicación común) y tienen un precio mucho menor. De igual manera, se busca obtener ésteres cíclicos del ácido ricinoléico, lo cual le da un mayor valor agregado a los productos iniciales. Estos esteres cíclicos conocidos como lactonas y en el caso específico del éster que se investiga se conoce como (E)-13-*n*-HEXILOXACICLOTRIDEC-10-en-ONA (Macrolactona) tiene potenciales aplicaciones como agente antimicrobiano y antitumoral. Finalmente, considerando los productos que se obtendrán durante el desarrollo de esta propuesta, se espera contribuir con la valorización de una materia prima que puede ser de gran beneficio a nivel industrial, ya sea en la industria farmacéutica o la industria de los aromas.



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 *Objetivo General*

Síntesis de una macrolactona, ((E)-13-*n*-HEXILOXACICLOTRIDEC-10-en-ONA) a partir de la esterificación del ácido ricinoléico por medio de catalizadores heterogéneos soportados a base de óxido de zinc.

#### 3.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar los catalizadores de los metales alcalinos y alcalinotérreos (Li, K y Ba) soportados en óxido de zinc mediante el método de impregnación húmeda.
- Evaluar cada uno de los catalizadores en la reacción de esterificación del ácido ricinoléico.
- Verificar el efecto que tiene la temperatura de calcinación sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores soportados preparados.
- Identificar los productos de reacción por medio de RMN<sup>1</sup>H y cromatografía de gases (GC).
- Caracterización de los catalizadores por medio de diferentes técnicas espectroscópicas como FT-IR, DRX y MEB.

#### 4. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

El uso de hidroxiácidos derivados de aceites vegetales tales como el aceite de ricino, es una fuente de gran acceso a la obtención de lactonas, de esta manera se emplean distintos procesos sujetos a diferentes condiciones para la obtención de la molécula propuesta, la macrolactona. Así, es necesario el uso de catalizadores, ya sean de tipo básico, ácidos o enzimáticos, también es necesario la determinación de otros parámetros como la temperatura, relación molar, porcentaje de catalizador, condiciones de pH, entre otras que se adecuan de acuerdo al tipo de reacción que se quiere llevar a cabo.

##### 4.1 La planta de higuera

La planta de higuera se conoce como la palma Cristi, castor, higuera infernal, tártago, higuera y ricino, siendo un arbusto silvestre, de tallo erguido y hojas palmatirpadas que crece en la mayor parte de las regiones tropicales. Sus semillas son venenosas por lo que no son consumidas directamente sino que son prensadas y sometidas a extracción por disolventes para obtener el aceite[4].

La higuera se cultiva en diferentes zonas climáticas, desde el nivel del mar hasta 2500 m de altura. En climas fríos adquiere un gran desarrollo, lo cual limita su producción debido a su excesivo crecimiento. Es una planta arbustiva que como se dijo, resiste variedad de climas y, casi todos los autores hablan de una sola especie de *Ricinus Communis* y de muchas variedades botánicas con características bien definidas:

Orden: *Euphorbiales*

Familia: *Euphorbiaceae*

Género: *Ricinus*

Especie: *Ricinus Communis*.

Aunque el aceite no es considerado como comestible, posee diferentes usos, a saber:

- ❖ Refinado tiene usos farmacéuticos.
- ❖ En bruto se usa como emulsificante para desinfectantes del hogar, industria y pesticidas.
- ❖ Modificado se emplea como aceite hidráulico, disolventes de pinturas, impregnación de tinturas para textiles y cuero y como fusión de ceras naturales.

## 4.2 Aceite de higuera

Es un líquido amarillento pálido o casi incoloro, viscoso, miscible en alcohol y ácido acético glacial, su densidad a 25°C es 0,9537 g/mL. Debido a su bajo punto de solidificación (-10°C) se puede obtener para el empleo en motores de alta revolución. Está compuesto por ácidos grasos como: palmítico, esteárico, oleico y ricinoléico y en la tabla 1 se muestra la composición del aceite.

**Tabla 1.** Composición de ácidos grasos del aceite de Higuera [4].

| ÁCIDO GRASO        | COMPOSICIÓN<br>(%peso) |
|--------------------|------------------------|
| <b>Palmítico</b>   | 1,09                   |
| <b>Esteárico</b>   | 3,10                   |
| <b>Oléico</b>      | 4,85                   |
| <b>Ricinoléico</b> | 89,60                  |
| <b>Linoléico</b>   | 1,27                   |

Es una de las pocas fuentes de glicéridos naturales, constituido en un 90% por ácido ricinoléico, que forma el triglicérido simple denominado triricinoleína ( $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ ), además contiene pequeñas cantidades de palmitina, estearina y triglicéridos mixtos de los ácidos grasos reportados en la tabla 1.

El aceite de ricino o de higuera es un mono insaturado con grupos hidroxilo en la molécula de triglicérido que permite llevar a cabo reacciones de epoxidación/hidroxilación, hidroformilación, glicerólisis, ozonólisis, entre otras[5]. Permitiendo la obtención de nuevos materiales aplicables a distintos tipos de necesidades.

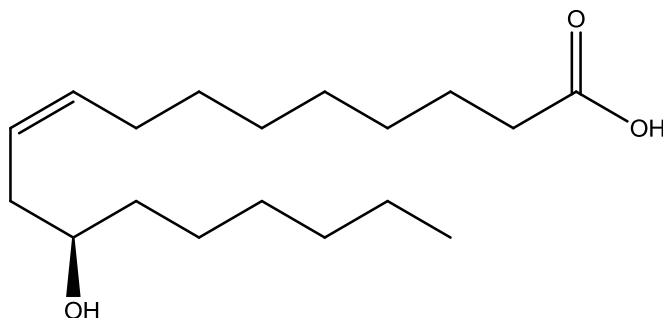
### 4.3 Ácido ricinoléico

Conocido también como ácido 12-hidroxi-(*cis*)-9-octadecenoico, es un líquido viscoso, amarillento, insoluble en agua y soluble en la mayoría de disolventes orgánicos. Su fórmula molecular  $C_{18}H_{34}O_3$ , presenta un punto de fusión de 5.5 °C y una temperatura de ebullición de 245 °C, sus características más específicas se dan a conocer en la tabla 2.

**Tabla 2** Propiedades químicas del ácido ricinoléico.

| Propiedades              |          |
|--------------------------|----------|
| Índice de acidez         | 175 min  |
| Índice de Hidroxilos     | 150 min  |
| Índice de Yodo           | 80-91    |
| Índice de Saponificación | 180 máx. |

El ácido ricinoléico es un derivado del aceite de ricino, que en su estructura posee un doble enlace ubicado en la posición 9 y un grupo hidroxílico en la posición 12.



**Figura 2.** Estructura del ácido ricinoléico.

La presencia del grupo hidroxilo en el ácido ricinoléico confiere al aceite de ricino propiedades especiales tales como: mayor solubilidad en alcoholes, limitada solubilidad en disolventes alifáticos de petróleo, viscosidad y gravedad específica[6].

#### 4.4 Lactonas

Como se mencionó anteriormente, las lactonas son compuestos tipo ésteres cíclicos. Sus propiedades dependen de la amplitud del ciclo, razón por la cual no son estudiadas en conjunto.

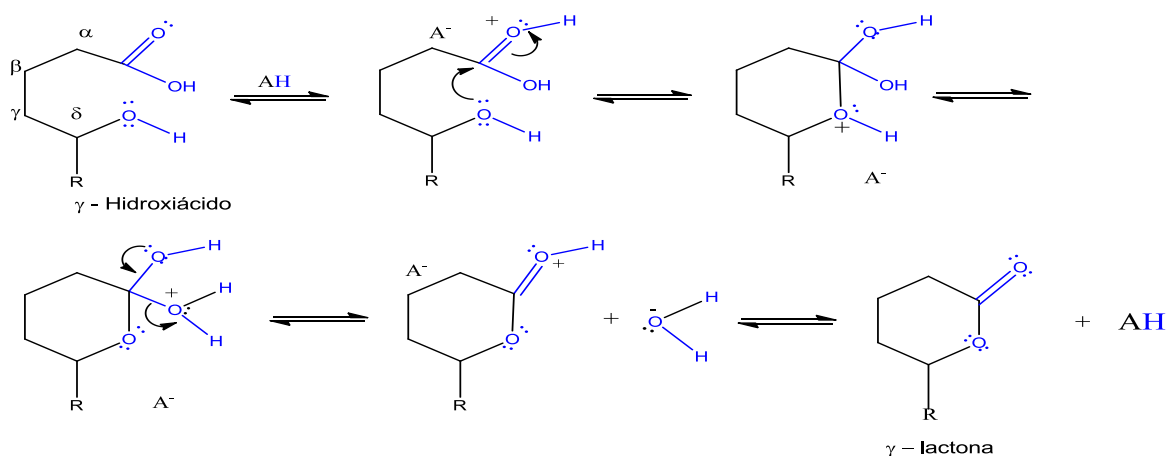
Son compuestos ampliamente utilizados en la industria de los aromas, pero por otro lado también son de gran interés debido a que muchos de estos compuestos poseen gran actividad biológica por lo que son útiles en medicina, también pueden ser empleados como plaguicidas [7].

Diferentes métodos son empleados para su obtención, entre los más comunes están: la esterificación intramolecular; la esterificación directa entre dos funciones oxigenadas; la separación de hidrácidos halogenados de los correspondientes ácidos grasos halogenados; mediante la adición intramolecular de grupos carboxilo de ácidos grasos no saturados y la oxidación de cetonas cíclicas con ácido monopersulfúrico. Generalmente el método más utilizado para la obtención

de lactonas es la esterificación intramolecular a partir de moléculas que contienen grupos carboxílicos e hidroxílicos.

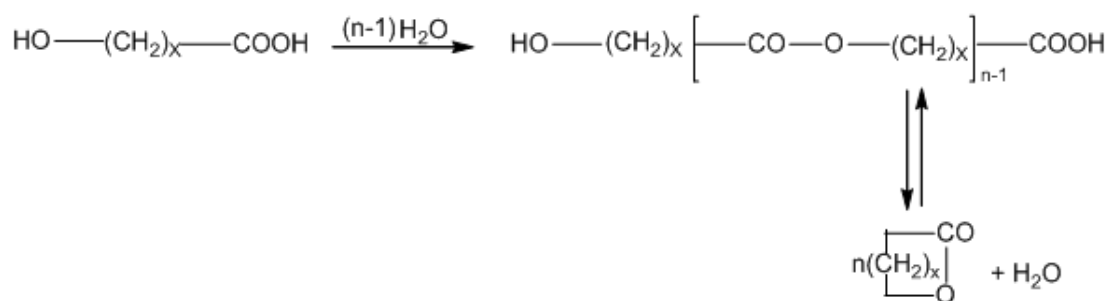
### Lactonización de hidroxiácidos.

Quizá, el método más común para la preparación de lactonas es la ciclación de  $\gamma$  y  $\delta$ -hidroxiácidos. Dichos procesos son catalizados generalmente por ácidos y dan lugar a lactonas estables de 5 y 6 miembros, la figura 3 muestra el mecanismo que conlleva hacia la formación de la  $\gamma$ -lactona.



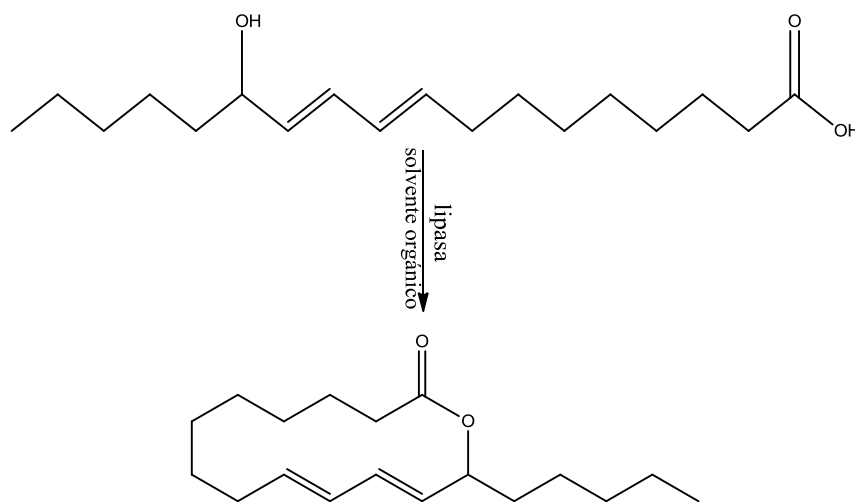
**Figura 3.** Formación de lactonas a partir de  $\gamma$ -hidroxiácidos en medio ácido.

Para la obtención de lactonas superiores, es más frecuente inicialmente la eliminación de agua por reacción intramolecular con formación de estólidos macromoleculares, los cuales pueden transesterificarse a lactonas. En este caso el equilibrio de la transesterificación está desplazado a favor del producto macromolecular más que a la lactona, pero a condiciones adecuadas de temperatura aproximadamente  $270^{\circ}\text{C}$  y alto vacío es posible desplazar el equilibrio hacia las lactonas.



**Figura 4.** Formación de lactonas superiores

Como se mencionó, el uso de ácidos grasos con sustituyentes determinados permiten la formación de lactonas, el desarrollo de diferentes estudios datan del uso de diversidad de catalizadores, pero los más empleados en su mayoría son los de tipo enzimático, la *lipasa* se emplea como catalizador en la esterificación del ácido linoléico en presencia de un disolvente orgánico para la formación de su respectiva lactona, debido a su bajo costo y a que no necesitan de ninguna regeneración de su co-factor [8].

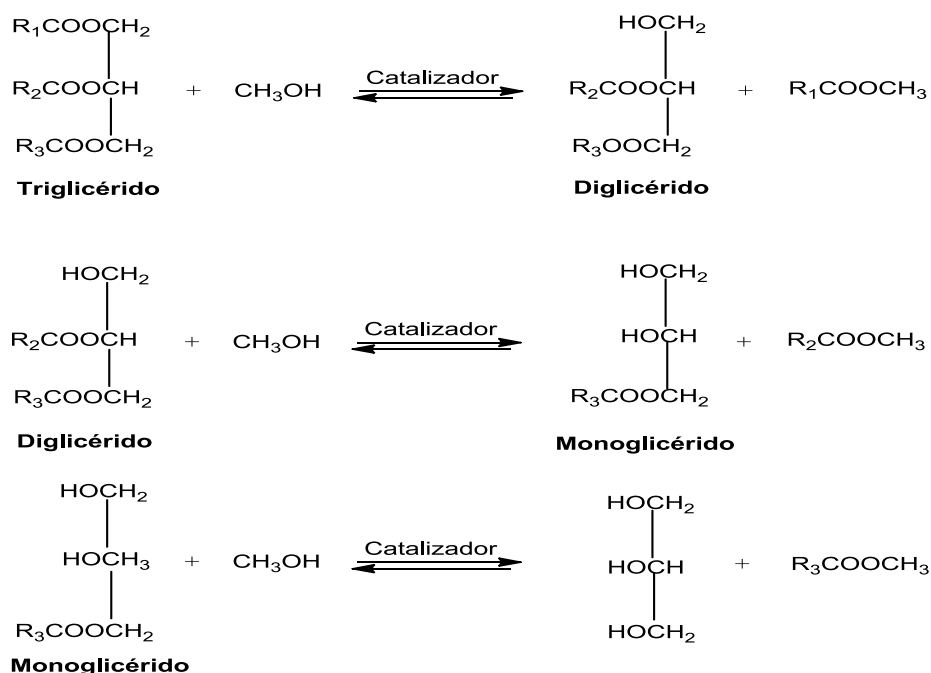


**Figura 5.** Esterificación del ácido 13-hidroxi-cis-9, trans-11-octadecadienoico hacia la lactona empleando lipasa como catalizador.

La figura 5, destaca la ciclación del ácido por medio de la reacción de esterificación, obteniendo un anillo de 13 átomos de carbono con un sustituyente de 5 carbonos.

### Transesterificación de aceites vegetales.

Los aceites vegetales son compuestos orgánicos formados por ácidos grasos, dicha composición permite llevar a cabo la transesterificación de los mismos, permitiendo la obtención de ésteres metílicos, conocidos comúnmente como biodiesel. La transesterificación o alcoholólisis es el resultado de tres tipos de reacciones reversibles, en las cuales el triglicérido se convierte en diglicéridos, luego en monoglicérido y finalmente en glicerina, de esta manera se produce un mol de éster en cada una de las reacciones, en la figura 6 se muestra el proceso de reacción hacia la formación de los ésteres correspondientes.



**Figura 6.** Transesterificación del triglicérido con metanol[9].



Este proceso, generalmente se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido tipo Brönsted, tales como ácido sulfúrico y ácido sulfónico, debido a que proporcionan excelentes rendimientos en ésteres alquílicos. Sin embargo estas reacciones son lentas y requieren temperaturas por encima de los 100°C y un tiempo de reacción superior a 3 horas para completar la reacción.

En las reacciones de transesterificación también es común el uso de catalizadores básicos, de esta manera se destacan el NaOH y KOH, catalizadores de tipo homogéneos que permiten altos porcentajes de conversión, a temperaturas bajas y tiempos de reacción cortos (1hora). Sin embargo, al emplear aceites con alto porcentaje de humedad y ácidos grasos es más eficiente utilizar catalizadores de tipo ácido aunque la reacción sea más lenta.

El uso de catalizadores heterogéneos también es común en las reacciones de transesterificación de aceites vegetales, así pues se reporta como un catalizador efectivo el óxido de estroncio dopado con CaO (SrO/CaO) y con SiO<sub>2</sub> (SrO/ SiO<sub>2</sub>), obteniendo conversiones superiores al 80% a diferentes condiciones de reacción[10].

#### **4.5 SISTEMAS CATALÍTICOS**

Un catalizador es una sustancia química, encargada de incrementar la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido.

##### **4.5.1 componentes de un catalizador.**

Aunque algunos catalizadores se emplean en estado puro, en la mayoría de los casos están formados por diversos componentes, entre ellos:

*El agente activo:* es la sustancia catalítica, y la que produce la aceleración en la reacción química, se pueden emplear conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

*El soporte:* es una sustancia poco activa cuando se emplea en una reacción, se caracteriza por ser de gran superficie específica y porosidad. Generalmente extiende el área del agente activo, aumenta la superficie activa del catalizador, mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efectos de la alta temperatura; por otra parte facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas.

*El promotor:* es una sustancia química que se le agrega al catalizador con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas. Dichos componentes son poco activos o no lo son, pero al ser adicionados a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación.

#### **4.6 TIPOS DE CATALIZADOR**

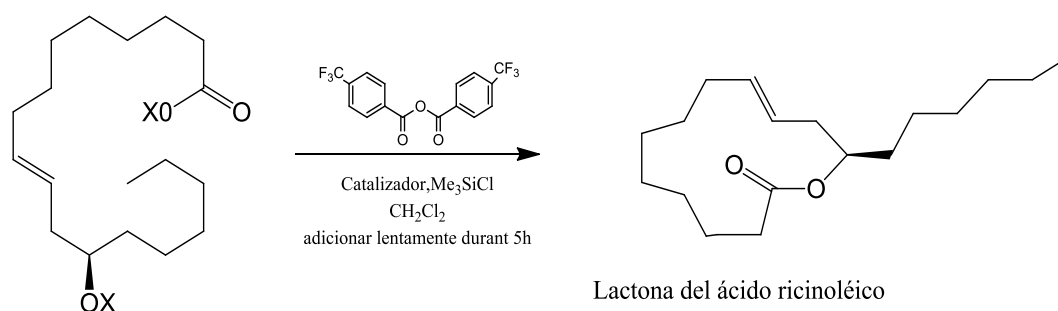
Entre los tipos de catalizadores utilizados para mejorar los rendimientos de la reacción de transesterificación se encuentran: los de tipo ácido, básico y catalizadores enzimáticos.

Uno de los trabajos que se puede mencionar para la obtención de *lactonas* es la reacción de ciclocarbonilación del 2-allyl alcohol en presencia de un sistema catalítico homogéneo  $[Pd(OAc)_2/dppb]$ , en tolueno y en presencia de una mezcla de  $CO/H_2$  produce fácilmente una lactona cíclica de 7 carbonos como producto mayoritario[1]. Sin embargo, aunque se produce la lactona, el precursor no es un ácido carboxílico.

##### **4.6.1 Catalizadores ácidos**

Usualmente se emplean ácidos de Brönsted, generalmente ácido sulfúrico. Los sólidos ácidos han sido ampliamente estudiados y utilizados como catalizadores y soportes catalíticos en la industria química, particularmente en el área de la industria petrolera por muchos años. La transesterificación ácida se realiza en medio anhidro, ya que la presencia de agua conllevaría a la hidrólisis del

triglicérido y no a la transesterificación de éste. En la búsqueda de la formación de lactonas son ampliamente utilizados ácidos de Lewis, considerados una fuente catalítica de gran utilidad para la formación de lactonas, especialmente la lactona del ácido ricinoléico, el trabajo desarrollado por Isamu Shiina[2] da a conocer que este tipo de catalizadores proporcionan altos rendimientos en cuanto a la formación de la lactona a partir de ácidos carboxílicos, especialmente del ácido ricinoléico a distintas condiciones.



**Figura 7.** Formación de la (R)-lactona del ácido ricinoléico usando TFBA

#### 4.6.2. Catalizadores básicos

Los catalizadores básicos son los más utilizados a nivel comercial, proveen mayor velocidad de reacción y son menos corrosivos que los catalizadores ácidos. Los álcalis incluyen hidróxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de potasio entre los más usados.

Distintos sistemas catalíticos se emplean en la obtención de macrolactonas y lactonas, complejos de paladio como  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  [11] son utilizados para la síntesis de lactonas de 4 miembros.

#### 4.6.3 Catalizadores enzimáticos

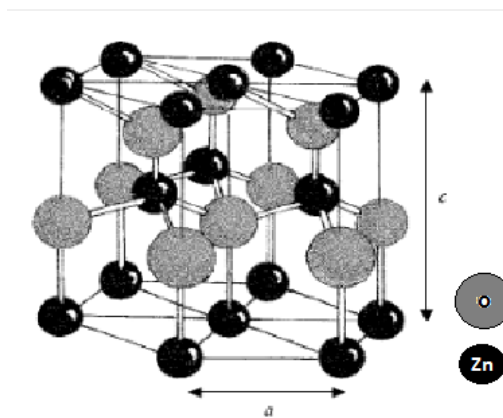
En cuanto a la catálisis enzimática, la producción de lactonas se lleva a cabo utilizando catalizadores biológicos y para tal efecto se usan microorganismos

tales como: *SPORIDIOBOLOS SALMONICOLOR* y *SPORIDIOBOLUS RUINENII*, generando  $\gamma$ -lactonas[3].

Durante la bio-conversión del ácido ricinoléico a gama-decalactona bajo pH controlado, la *Sporidiobolos salmonicolor* produce una sola lactona, mientras que el *Sporidiobolus ruinenni* genera la  $\gamma$ -lactona y la  $\beta$ -lactona. La producción de la  $\gamma$ -dodecalactona empieza una vez se adiciona el sustrato.

#### 4.7 ÓXIDO DE ZINC COMO SOPORTE CATALÍTICO

El ZnO es un material semiconductor, piezoeléctrico con excelentes propiedades térmicas, electrónicas, químicas y ópticas. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos[12], lo que conlleva a generar una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurzita. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. De esta manera, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica se observa en la siguiente figura.



**Figura 8.** Estructura cristalina del óxido de zinc.

Dicha estructura cristalina pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$  ( $C_{6v}^4$ ) y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje  $c$  [13],[14], con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son  $a = 3.253 \text{ \AA}$  y  $c = 5.213 \text{ \AA}$ .

El ZnO ha sido usado en la producción de goma, donde disminuye el tiempo de vulcanización, y como pigmento en la producción de pinturas, así como en la industria farmacéutica, en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares. Pero además de estos usos, también se utiliza como catalizador en diferentes reacciones en particular las de transesterificación.

En cuanto a las reacciones de transesterificación de aceites vegetales, el óxido de zinc ha tenido destacada utilidad como soporte catalítico.

El uso de metales como Li soportado en óxido de zinc para la transesterificación del aceite de soya permite conversiones del 96.3% durante tres horas de reacción en una relación molar alcohol aceite 12:1[15].

El fluoruro de potasio (KF) como agente modificante del óxido de zinc, permite la obtención de un sólido catalítico empleado para transesterificación del aceite de soya, arrojando resultados de conversión mayores a medida que la temperatura de calcinación aumenta, de tal manera permite rendimientos del 87% después de 9 horas de reacción.

La transesterificación del aceite de palma también es catalizada por sólidos formados por metales impregnados sobre ZnO, Ni y Sn soportado en óxido de zinc requieren temperaturas de entre 150-220°C para llevar a cabo la metanolisis

del aceite de palma empleando una relación molar alcohol-aceite 1:6 y un tiempo de reacción de 12 horas[16].

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores empleados fueron de carácter básico, con 1, 2 y 3% (%w/w) del metal soportado en ZnO.

#### 4.1.1 Impregnación húmeda

Los sólidos se prepararon mediante el método de impregnación húmeda, de esta manera se partió del nitrato de cada metal, se preparó una solución a una concentración entre 0.05 y 0.1 M necesaria para depositar las partículas del metal sobre el óxido de zinc utilizado como soporte. Este procedimiento se realizó a una temperatura aproximada de 60 °C, bajo agitación constante con una duración de 1-1:30 horas.



**Fotografía 1.** Preparación del catalizador por impregnación húmeda.

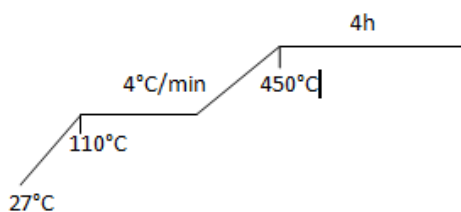
En la tabla 3 se muestran las cantidades tanto de nitrato como de agua empleadas en la preparación de los sólidos catalíticos.

**Tabla 3.** Parámetros para la preparación de los sólidos catalíticos por impregnación húmeda.

|                                  | Ba(1%)                            | Ba(2%) | Ba(3%) | K(1%)            | K(2%)  | K(3%)  | Li(1%)            | Li(2%) |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------|--------|------------------|--------|--------|-------------------|--------|
| Cantidad preparada (g)           | 8                                 | 6      | 6      | 6                | 6      | 6      | 6                 | 6      |
| % de metal impregnado            | 1                                 | 2      | 3      | 1                | 2      | 3      | 1                 | 2      |
| Sal precursora                   | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |        |        | KNO <sub>3</sub> |        |        | LiNO <sub>3</sub> |        |
| Cantidad de sal (g)              | 0.1522                            | 0.2283 | 0.3426 | 0.1522           | 0.3103 | 0.4655 | 0.5960            | 11.920 |
| Concentración de la solución (M) | 0.05                              | 0.05   | 0,05   | 0.05             | 0.05   | 0.1    | 1.73              | 0.25   |
| Volumen de solución (mL)         | 14.55                             | 16.75  | 26.22  | 31.0             | 38.36  | 46.09  | 50                | 70     |

Después de la impregnación el catalizador se secó en un horno a una temperatura de 110 °C durante 12 horas con el fin de evaporar el agua presente.

Finalmente el sólido se calcinó con un flujo de oxígeno de 10 L/hora a una temperatura de 450°C. Para llevar a cabo este proceso se empleó un reactor de cuarzo, que se colocó verticalmente en un horno de calcinación con controlador de temperatura PID (Watrow EZ-Zone™ ST). Durante el proceso se siguió la rampa de temperatura que se muestra en la figura 9.



**Figura 9.** Rampa temperatura de calcinación.



## 5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE

Al aceite utilizado en el desarrollo experimental se le determinó el índice de acidez, para verificar la cantidad de ácidos grasos libres presentes, siguiendo los pasos propuestos en la norma técnica colombiana para la caracterización de grasas y aceites (NTC 218).

### Índice de acidez

Inicialmente se midieron 2g de muestra (aceite de ricino), se disolvieron en una solución etanol/éter etílico (50/50), posteriormente se agregaron unas gotas de fenolftaleína empleado como indicador y finalmente se tituló con una solución alcohólica de KOH previamente estandarizada hasta observar el cambio de color.

## 5.3 TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE RICINO

Para comprobar la actividad catalítica de cada uno de los sólidos, se llevó a cabo la reacción de transesterificación del aceite de ricino con metanol, esto con el fin de lograr la obtención de la macrolactona. En un balón de tres bocas adaptado a un condensador se adicionaron las cantidades necesarias de aceite, metanol y catalizador. El sistema se calentó aproximadamente a 70 °C, permitiendo un reflujo durante 12 horas con agitación constante, finalmente se dejó enfriar el sistema. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases.

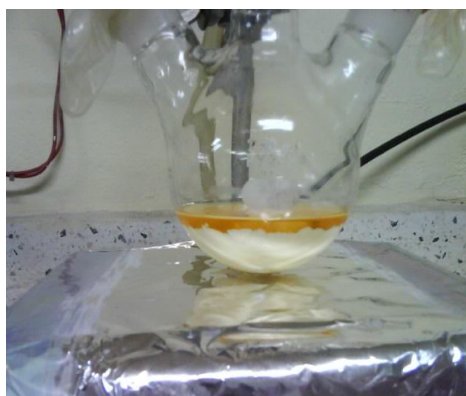
En la tabla 4 se reportan las cantidades empleadas, teniendo en cuenta la relación molar aceite-metanol evaluada.

**Tabla 4.** Cantidades empleadas en la transesterificación del aceite de ricino.

| Relación aceite-metanol | Aceite (mL) | Metanol (mL) | Catalizador (g) |
|-------------------------|-------------|--------------|-----------------|
| 1:6                     | 20          | 4.8          | 0.45            |
| 1:9                     | 20          | 7.5          | 0.50            |

#### 5.4 SÍNTESIS DEL ÁCIDO RICINOLÉICO DERIVADO DEL ACEITE DE RICINO

En un balón de 250 mL de capacidad, se disolvieron 10 g de KOH en 100 mL de metanol, posteriormente se adicionaron 50 mL de aceite de ricino. Al balón se le adaptó un condensador y un sistema de vacío, la mezcla se calentó a reflujo durante 30 minutos. Al terminar la reacción se dejó enfriar hasta la formación de un sólido blanco como se muestra en la fotografía 2.



**Fotografía 2.** Formación del sólido después del calentamiento.

Posteriormente se separó el sólido, se lavó con éter etílico y se disolvió en una solución acuosa de HCl 1.0M fría. Finalmente el ácido obtenido se extrajo con varias porciones de hexano.



**Fotografía 3.** Extracción del ácido graso con hexano.

### **5.5 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN INTRAMOLECULAR.**

Esta reacción se llevó a cabo tomando 5 mL de ácido ricinoléico y el 2% de catalizador, teniendo en cuenta la masa del ácido, las cantidades se adicionaron a un balón de tres bocas conectado a un condensador, la mezcla se calentó a 100 °C durante 48 horas con agitación constante.

### **5.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, difracción de rayos X y microscopía de barrido electrónico.

#### **5.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier**

Por medio de esta técnica se identificaron los grupos funcionales presentes en los sólidos después del proceso de calcinación, teniendo en cuenta las vibraciones de los enlaces formados cuando se irradia luz infrarroja sobre la muestra. Cada análisis de infrarrojo se llevó a cabo en el equipo de infrarrojo con transformada de Fourier marca SHIMADZU, tomando en cuenta la región de 300 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Estos análisis se realizaron en el laboratorio de espectroscopía de la Universidad del Valle.

#### **5.6.2 Difracción de rayos X**

Por medio de esta técnica se identificaron las diferentes fases cristalinas obtenidas en el sólido. Así como también el cambio de la cristalinidad de los sólidos respecto al soporte que se emplea, el cual muestra un patrón de difracción característico.

Los análisis de DRX se llevaron a cabo en un difractómetro X'PERT PRO PAN Analytical, en el laboratorio de difracción del departamento de física de la Universidad del Valle.

El análisis se llevó a cabo teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

Ángulo: 10-90°

Velocidad de barrido: 5°/min

Voltaje de aceleración: 40Kv

Corriente: 50 mA

### **5.6.3 Microscopía electrónica de barrido**

Esta técnica nos permite observar la morfología y el tamaño de los cristales obtenidos, mediante la observación y análisis de superficies. Los análisis se realizaron en el microscopio de barrido electrónico JOEL JSM-6490LV que se encuentra en la escuela de ingeniería de materiales de la Universidad del Valle.

Para este proceso la muestra se agregó en una cinta de carbón y se recubrió con un haz de oro con el fin de generar propiedades conductoras al sólido, esta se sometió a un barrido con electrones acelerados, que permiten observar las figuras tridimensionales semejantes a la forma del sólido analizado.

## **5.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

### **5.7.1 Caracterización del ácido ricinoléico**

Para verificar la formación del ácido se utilizó la técnica de espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, como también se determinó el índice de acidez siguiendo el protocolo de la norma técnica colombiana (NTC) 218.

#### **Espectroscopía de infrarrojo**

Con el propósito de determinar los grupos funcionales característicos del ácido graso obtenido, se realizaron análisis de infrarrojo. Nuevamente los análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de espectroscopía de la Universidad del Valle.

Esta técnica también se empleó para el análisis de los productos obtenidos en la reacción de transesterificación intramolecular del ácido ricinoléico.

## **Resonancia magnética nuclear**

La espectroscopía de RMN se emplea para obtener información física, química, electrónica y estructural de las moléculas. De esta manera el ácido graso obtenido se sometió a dicho análisis, disolviendo una cantidad del mismo en cloroformo deuterado.

### **5.7.2 Caracterización de los productos de transesterificación del aceite.**

Con el fin de evaluar la evolución de la reacción al emplear cada uno de los sistemas catalíticos y determinar la actividad y la selectividad de los sólidos empleados para la formación de la lactona proveniente del aceite de higuera se usó el cromatógrafo de gases Hewlett Packard serie 6890 con detector FID del laboratorio de espectroscopía de la Universidad del Valle.

Las condiciones experimentales para el análisis fueron:

- ♣ Columna capilar: HP-5 de 30m, con una fase polimetilsilano al 5%.
- ♣ Inyector:
  - Splitless 220°C
  - Presión: 12.1 psi
  - Flujo: 103mL/min
- ♣ Columna:
  - Presión: 12.1 psi
  - Flujo: 1 mL/min
  - Inlet: front
  - Detector: back
- ♣ Detector:
  - FID 310°C
  - Flujo de H<sub>2</sub>: 30mL/min
  - Flujo de aire: 300mL/min
- ♣ Horno:

- 70°C (3min)
- Rampa 1: 20°C/min -200°C (2 min)
- Rampa 2: 20°C/min -300°C (10 min)
- ♣ Gas portador: Helio
- ♣ Presión del gas: 12.1 Psi

Es necesario aclarar que antes de la inyección en el cromatógrafo de gases, cada muestra se sometió a un proceso de derivatización, empleando piridina, HDMS y trimetilclorosilano.

### **5.7.3 Caracterización de los productos de reacción de la esterificación intramolecular.**

Los productos de reacción se caracterizaron utilizando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear y Cromatografía de Gases.

#### **Cromatografía de gases**

A continuación se muestran las condiciones que se tuvieron en cuenta para el análisis de cromatografía de gases:

- ♣ Columna: HP5 de 30m, con una fase polimetilsilano al 5%.
- ♣ Inyector: Split                      280°C
- ♣ Detector: 310
- ♣ Horno: 80°C (1min) 230°C (2 min) 300°C (20 min)
- ♣ Gas portador: Helio
- ♣ Presión del gas: 12.1 Psi
- ♣ Flujo: 1.0 mL/min

**Resonancia magnética nuclear**

La espectroscopía de RMN se emplea para obtener información física, química, electrónica y estructural sobre moléculas obtenidas en la reacción de esterificación. En el análisis se utilizó cloroformo deuterado como disolvente para cada una de las muestras, dichos análisis se llevaron a cabo en el equipo de resonancia magnética nuclear del laboratorio de espectroscopía de la Universidad del Valle.

## **6. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS**

### **6.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES**

Empleando el método de impregnación húmeda, se lleva a cabo la preparación de los sólidos catalíticos. De esta manera los nitratos de cada metal se disuelven en una cantidad de agua, observando que cada sal es fácilmente soluble, por eso no hay necesidad de calentamiento o agitación mecánica.

Después de humedecer el soporte, se empieza la impregnación con la solución preparada. Así se evidencia que la temperatura de impregnación no es estable y aunque la agitación es constante a veces es difícil mantenerla a las mismas revoluciones por minuto porque a medida que se calienta se observa la formación de una masa debido a la pérdida del disolvente empleado, en este caso agua. Después de secar la muestra durante 12 horas, se obtiene un sólido blanco, el cual se macera para posteriormente ser calcinado.

La calcinación es el proceso que permite la estabilización y estructuración del catalizador, para ello se empleó un flujo de oxígeno que permite reducir los nitratos a los óxidos de cada metal ya sea BaO, K<sub>2</sub>O o Li<sub>2</sub>O. La temperatura programada fue de 450 °C empleando una rampa de temperatura (véase figura 9) para evitar la degradación del sólido.

Finalmente, se obtuvo un polvo de color blanco, que fue almacenado en un recipiente y posteriormente guardado en un desecador para evitar que la humedad los afecte, evitando así que se humedezcan o se hidraten.

### **6.2 CARACTERIZACION.**

#### **Análisis de infrarrojo**

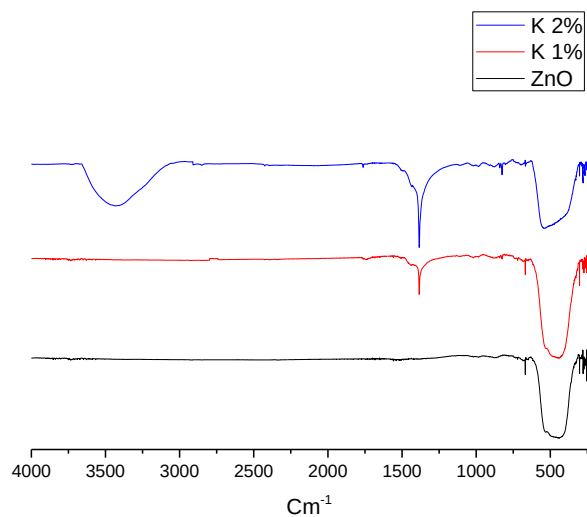
Los sólidos preparados se analizaron inicialmente por FT- IR, antes y después de ser calcinados.



Después del proceso de calcinación, se puede constatar que la banda característica de vibración del grupo O-H debido al agua, disminuye su intensidad, y la de los nitratos es menos visible debido a que se logra la transformación hacia los óxidos del metal. Se observa una banda de gran intensidad en el rango comprendido entre  $400\text{-}600\text{cm}^{-1}$ , característica de las vibraciones provenientes del Zn-O[17].

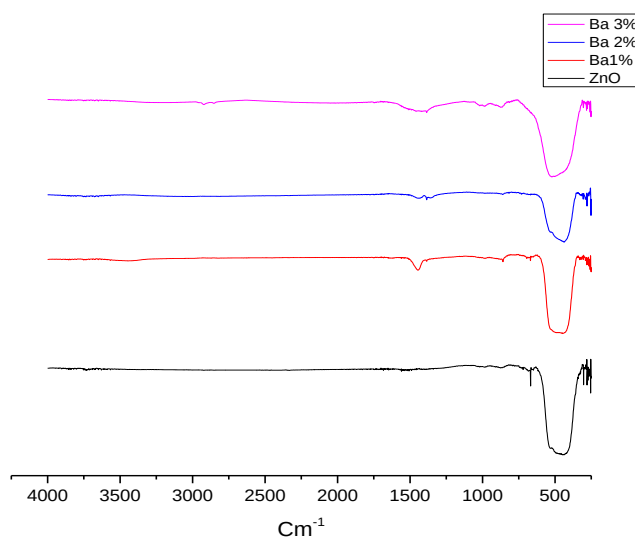
En las figuras 10,11 y 12 se muestran los espectros infrarrojo de los sólidos después del proceso de calcinación, en la mayoría de las muestras se presenta una banda de absorción intensa a  $1384\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración del enlace N-O de los nitratos provenientes de las sales precursoras[17].

Por otro lado, el sólido impregnado con el 2% de potasio, presenta una banda poco intensa alrededor de  $3400\text{cm}^{-1}$ , característica de la tensión O-H proveniente del agua que se empleó como solvente en el proceso de impregnación. De la misma manera, se evidencia una banda de baja intensidad a  $829\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación de los iones  $\text{NO}_3^-$ , así mismo aun es evidente la banda propia de los nitratos del metal. La presencia de la banda característica de las tensiones O-H da a entender que la temperatura de calcinación no fue adecuada o que el proceso tuvo algún error, conllevando de esta manera a la disminución del poder catalítico del sólido, debido principalmente a la presencia de enlaces entre el metal y nitratos, impidiendo de esta forma que esté disponible para un ataque a la función carboxilo. Para el caso, esto se puede atribuir a que la temperatura de calcinación fue inferior a los  $450^\circ\text{C}$ , indicándonos que se necesitan temperaturas un poco más elevadas para una buena eliminación de los nitratos.



**Figura 10.** Espectro infrarrojo para los sólidos de potasio.

Por su parte los catalizadores de Bario al 2% y 3%, presentan una disminución en la intensidad de la banda de los nitratos, es claro que esta casi desaparece, pero también es evidente que no se observan bandas que correspondan a sus respectivos óxidos, que deberían observarse alrededor de  $669.5\text{ cm}^{-1}$ .

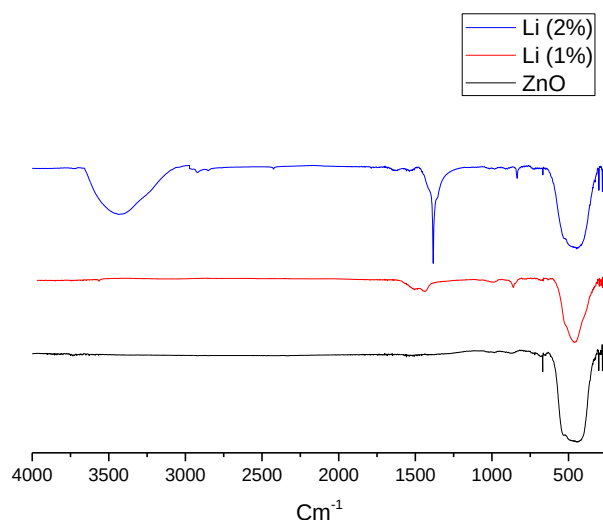


**Figura 11.** Espectro infrarrojo para los sólidos de bario.

En la figura 12 se muestra el espectro infrarrojo para los catalizadores preparados a partir de nitrato de litio, la evidencia de la banda característica de las tenciones O-H, es quizá el resultado de que la temperatura de calcinación fue un poco baja, pero también es necesario aclarar que éste es un material muy higroscópico que no permite un fácil manejo, por tanto va a ser difícil pese a que esté unido al soporte, controlar el nivel de humedad que genere.

Por otra parte, a medida que se aumenta el porcentaje de metal impregnado, la intensidad de la banda presente a  $3400\text{cm}^{-1}$  es mayor, de esta manera es más evidente el problema que genera tener un precursor tan higroscópico.

Finalmente para los sólidos de litio, es claro que aunque las bandas no sean de gran intensidad, si representan la formación de los óxidos de cada metal, de esta manera: para el sólido de litio la banda se presenta a  $1028.5\text{cm}^{-1}$  propia de las interacciones Li-O. Pero para es sólido impregnado con el 2% del metal aun es evidente la banda propia del nitrato.

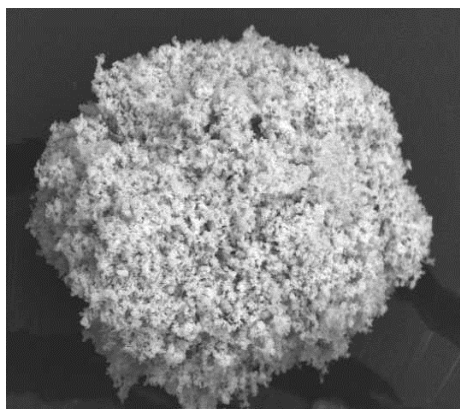


**Figura 12.** Espectro infrarrojo para los sólidos de Litio.

### **Microscopía de barrido electrónico (SEM)**

El uso de la técnica de barrido electrónico permite observar la morfología tanto del óxido de zinc como de los sólidos preparados debido a la acción de la impregnación húmeda del metal sobre el soporte.

La figura 13 muestra la micrografía de barrido electrónico del soporte, de esta manera se observa que el ZnO no tiene una estructura compacta, más bien se presenta como una aglomeración de partículas porosas.



**Figura 13.** Micrografía electrónica del soporte catalítico (ZnO)

Cuando se lleva a cabo la impregnación húmeda del óxido con las sales de cada metal, se observa que la forma del ZnO cambia, se ve más compacto y con una estructura más definida, en algunos casos. Dependiendo del metal que se impregne la estructura del soporte se presenta de diferente manera.

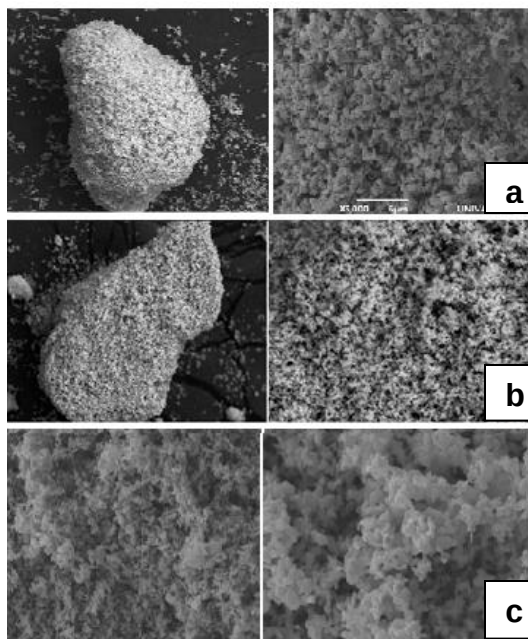
Las figuras 13, 14 y 15 muestran la forma compacta de los sólidos de K, Ba y Li respectivamente, se observan distintos cambios, pero un cambio representativo es evidente en la morfología del sólido de litio soportado en el óxido de zinc.

Aunque se observan ciertos cambios al modificar el metal impregnado sobre el soporte, no es de gran evidencia los cambios ocurridos en la morfología del sólido

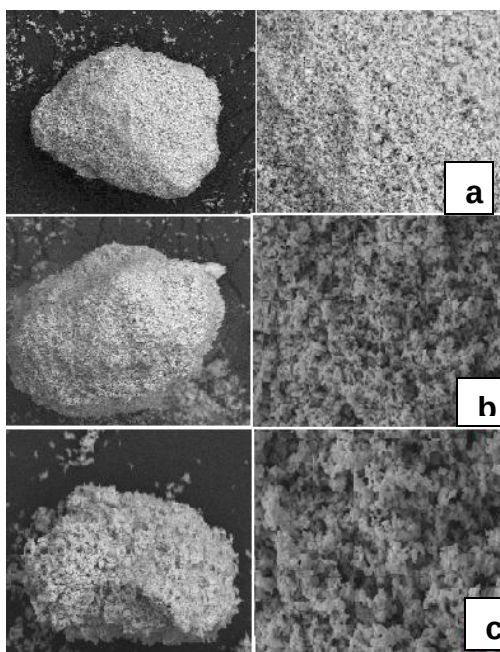
cuando se aumenta o se disminuye la cantidad de metal impregnado sobre el ZnO.

En la figura 14 se muestra la micrografía del catalizador de potasio, en ella se observan imágenes de una superficie porosa e irregular, eso sí diferente a la morfología del soporte. Este comportamiento puede estar ligado a la efectividad del catalizador, ya que por un lado, hay una interacción del metal sobre el soporte, lo cual modifica la densidad electrónica tanto del potasio (metal) como del soporte (óxido de zinc) y por otro, hay una modificación de la superficie y de la forma de la partícula obtenida, la cual sigue siendo porosa y el potasio puede ser en sí mismo un sitio activo del catalizador. Lo que en definitiva se observa es una menor efectividad del sólido de potasio que los sistemas preparados a base de litio.

Los sólidos de bario se muestran con una estructura más compacta que los demás sólidos preparados, se observa una estructura rocosa, con ciertas aglomeraciones superficiales además de presentar una reducción del espacio entre las mismas moléculas.

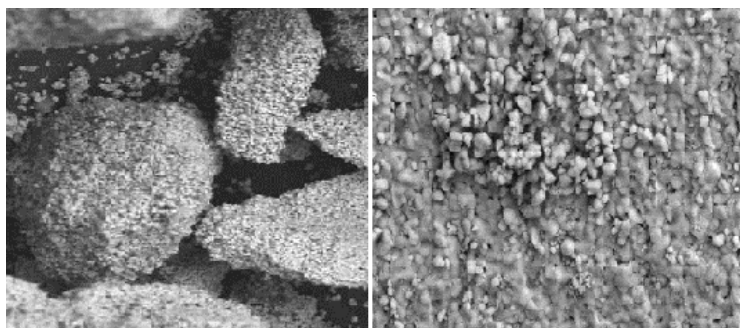


**Figura 14.** Microfotografías electrónicas **a)** K (1%)/ZnO **b)** K (2%)/ZnO **c)** K(3%)/ZnO.



**Figura 15.** Microfotografías electrónicas **a)** Ba (1%)/ZnO **b)** Ba (2%)/ZnO **c)** Ba (3%)/ZnO.

Los sólidos constituidos por litio, presentan una modificación representativa en su forma, se muestran superficialmente como aglomerados más definidos, donde la porosidad del soporte ya no es tan evidente.



**Figura 16.** Micrografía electrónica de Li/ZnO.

Con el aumento de la cantidad de litio impregnado, no se evidencia ninguna diferencia específica en su morfología, de igual manera se presenta como partículas más definidas y no como aglomerados porosos. De esta manera se puede decir que el litio es uno de los mejores agentes modificantes del ZnO o que la cantidad de solución impregnada permite que las partículas se acomoden mejor a los espacios libres en el óxido para generar una estructura más compacta y con mejor apariencia. Otra razón a este comportamiento quizá se deba al tamaño del átomo de litio, ya que al ser más pequeño que los átomos de potasio y bario respectivamente, permiten que se acomode mejor sobre la estructura del óxido de zinc e incluso puede penetrar dentro de la misma debido a su porosidad.

### **Difracción de rayos X**

Mediante la técnica de DRX se pretende determinar las fases cristalinas de los sólidos catalíticos preparados, en las figuras 17, 18 y 19 se muestran los difractogramas de rayos X tanto para el óxido de zinc como para los sólidos preparados. En cada una de las figuras se observan picos de gran intensidad los

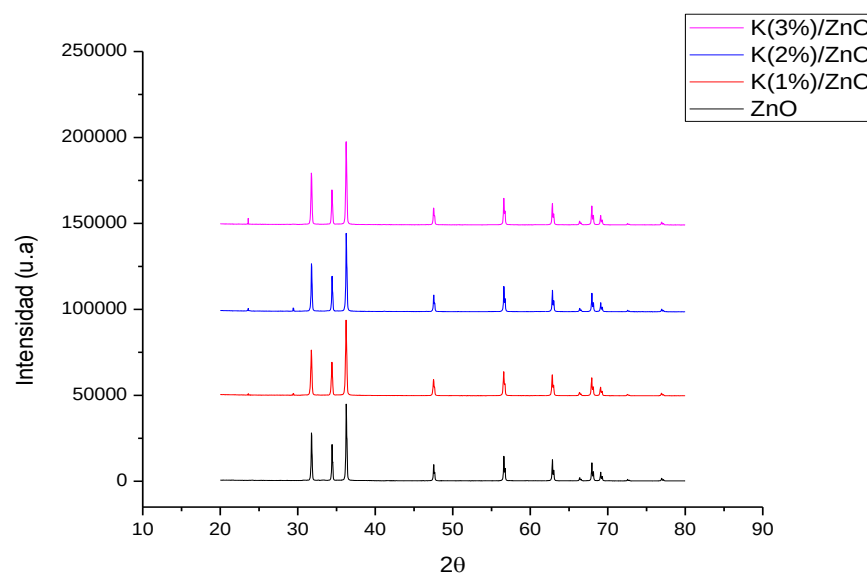
cuales se otorgan al óxido de zinc y tienen ángulos de incidencia de 31.8°, 34.4°, 36.3°, 47.6°, 56.8°, 63.2°, 68.1° y 69.2°.

Después del proceso de impregnación del óxido de zinc, no se observan cambios representativos en las líneas de difracción específicas de él, esto se otorga a la baja cantidad de metal impregnado, permitiendo una fácil dispersión sobre la superficie del soporte.

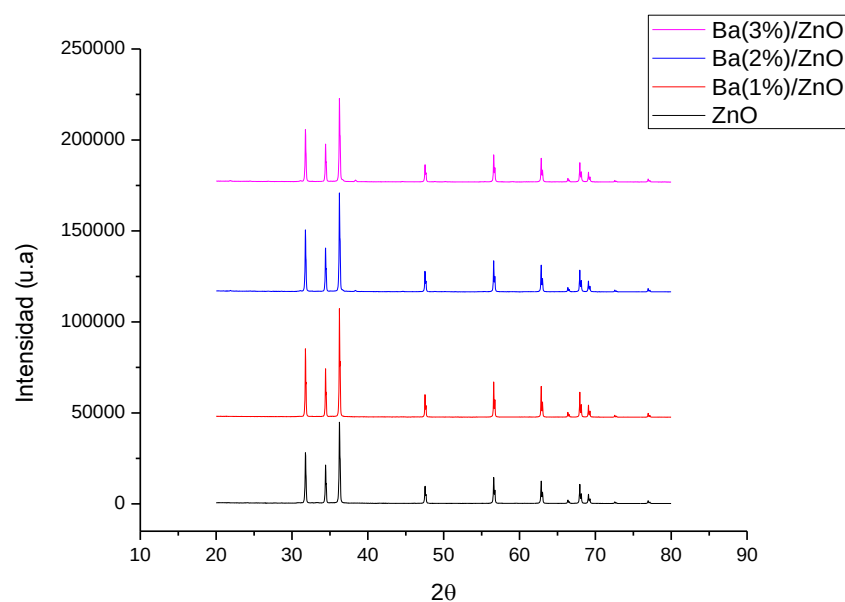
En la figura 17 se observan dos señales a 23.6° y 29.5° diferentes a las del soporte, esto debido a la formación de los óxidos de potasio formados después de la calcinación del sólido. De igual manera se observa que en el sólido impregnado con 2% del metal la señal se hacen un poco más intensas, debido a la mayor cantidad de sal impregnada, pero no se puede concluir que a mayor cantidad de metal mayor cantidad de óxido formado, porque en el sólido impregnado con el 3% del metal, el ángulo a 29.5° no es evidente o mejor dicho no tiene una gran intensidad, quizá tal vez porque al momento de la impregnación las moléculas de nitrato de potasio no se dispersaron sobre toda la superficie del soporte, impidiendo de esta manera llevar una buena activación del sólido en el proceso de la calcinación.

En cuanto a los catalizadores formados por litio y óxido de zinc, para el sólido impregnado con el 2% se observan algunas señales diferentes a las del ZnO, con intensidades bajas, asumiendo nuevamente que se da la formación del óxido de litio. Constatando esto con los espectros infrarrojo que muestran una señal a 1030.5 cm<sup>-1</sup> características del óxido de litio.

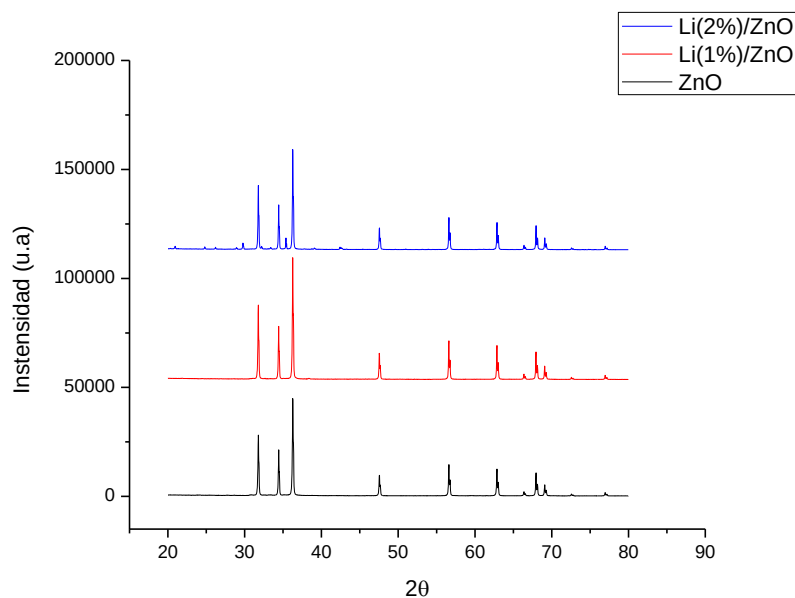




**Figura 17.** Difractograma de rayos X para los sólidos de K al 1%, 2% y 3%



**Figura 18.** Difractograma de rayos X para los sólidos de Ba al 1%, 2% y 3%.



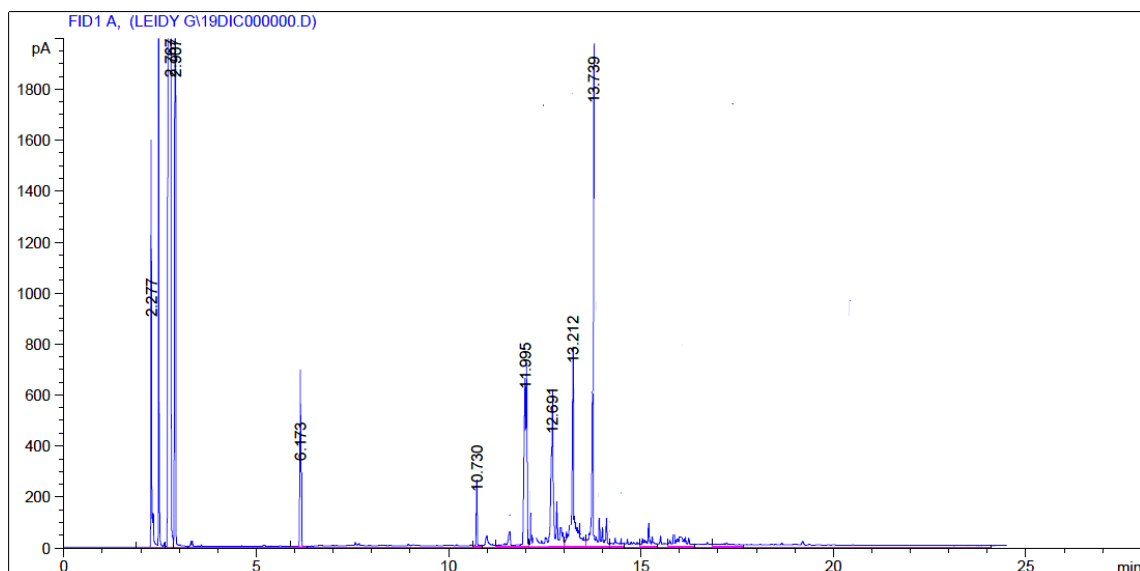
**Figura 19.** Difractograma de rayos X para los sólidos de Li al 1% y 2%.

### TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE RICINO

La transesterificación de aceites vegetales con metanol, conllevan generalmente a la formación de ésteres metílicos, el aceite de ricino es una de las materias primas para la obtención de dichos compuestos. En este proceso se somete el aceite al contacto con metanol y el catalizador para la transformación hacia el biodiesel y la producción de glicerina.

La reacción de transesterificación del aceite de higuera se lleva a cabo en medio homogéneo, empleando metóxido de sodio como catalizador, de esta manera se parte de una referencia en la transformación del aceite a ésteres metílicos que permitan comparar con la transformación ocurrida con los sólidos heterogéneos preparados. La figura 20 muestra cromatograma del ricinoleato de metilo formado con metóxido de sodio, caracterizado mediante cromatografía de gases.

Es necesario aclarar que la reacción de transesterificación se desarrolla teniendo en cuenta la relación molar alcohol/aceite 1:6 [18].



**Figura 20.** Cromatograma de la transesterificación del aceite de ricino con metóxido de sodio.

De esta manera, se observa un pico importante a un tiempo de retención de 13.739 minutos, asignado a la formación del éster del  $C_{18:1-OH}$  con una conversión del 84,38%, el pico obtenido a un tiempo de retención de 6.173 minutos se asigna a la glicerina formada en el transcurso de la reacción y que no se logró separar del éster metílico. En la tabla 5 se muestran los compuestos correspondientes a cada pico del cromatograma.

**Tabla 5.** Contenido de esteres del aceite de ricino[19].

| Tiempo (min) | Compuesto             |
|--------------|-----------------------|
| 6,173        | Glicerina             |
| 10,73        | Palmitato de metilo   |
| 11,996       | Estearato de metilo   |
| 12,691       | Oleato de metilo      |
| 13,212       | Linoleato de metilo   |
| 13,739       | Ricinoleato de metilo |

La evaluación de los sólidos catalíticos se lleva a cabo con las cantidades descritas en la sesión experimental, debido a la temperatura alcanzada (70 °C), mayor a la temperatura de ebullición del metanol es necesario el uso del condensador para evitar la pérdida del alcohol. Así mismo, la agitación del sistema es constante para permitir la difusión del catalizador por toda el área del balón hasta conseguir una mezcla bien homogenizada.

Al terminar la reacción con los sólidos preparados, no se observa la formación de las dos fases correspondientes a los ésteres y la glicerina, contrario a la reacción que se lleva a cabo con metóxido de sodio, siendo este un indicio que la reacción no fue total aunque el tiempo empleado fueran 12 horas o que el sólido no genera gran actividad en la catálisis de la transesterificación del aceite. Este hecho se constata más adelante por medio de la cromatografía de gases, donde se observa que hay presencia de los ésteres, pero las áreas obtenidas a los distintos tiempos de retención nos dan a pensar que las transformaciones no son completas y por tanto su conversión y rendimiento son mínimos.

Por otro lado, no se observa un sistema totalmente líquido, como era de esperarse, más bien se tiene una fase un tanto viscosa, generada por la presencia de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos que no han reaccionado completamente para la producción de los ésteres y la lactona.

Como una fuente para la obtención de la macrolactona, inicialmente se lleva a cabo la transesterificación del aceite de ricino, de esta manera se busca un porcentaje de lactona como producto principal y el porcentaje restante de ésteres metílicos, ya que gracias a la composición del aceite y las interacciones electrónicas con el catalizador habría una posibilidad de llevar a cabo el proceso, así, aparte de la transesterificación entre el aceite y el metanol, se pretendía generar una esterificación intramolecular del ácido ricinoléico, componente principal de aceite de higuera, activada por los sólidos catalíticos sintetizados,

aunque se obtuvieron los esteres no se observan señales diferentes a la de ellos, ya que al comparar los cromatogramas de los productos de reacción con el cromatograma de referencia se ve la formación de los ésteres, más no de la lactona, puesto que de haber indicios de la formación de la lactona la señal de esta se verá a un tiempo de retención menor, debido a la polaridad de la molécula.

La transesterificación del aceite de ricino empleando los sólidos catalíticos preparados, muestra que no hay una transformación significativa en la formación de los ésteres metílicos y mucho menos en la formación de la lactona. Aunque la caracterización del aceite de ricino evidencia una cantidad de ácidos libres acordes a los de la literatura (no mayor al 1.5%) se atribuye que este porcentaje de ácido grasos inhibe la acción del catalizador, motivo por el cual no se logra la transformación completa de los triglicéridos.

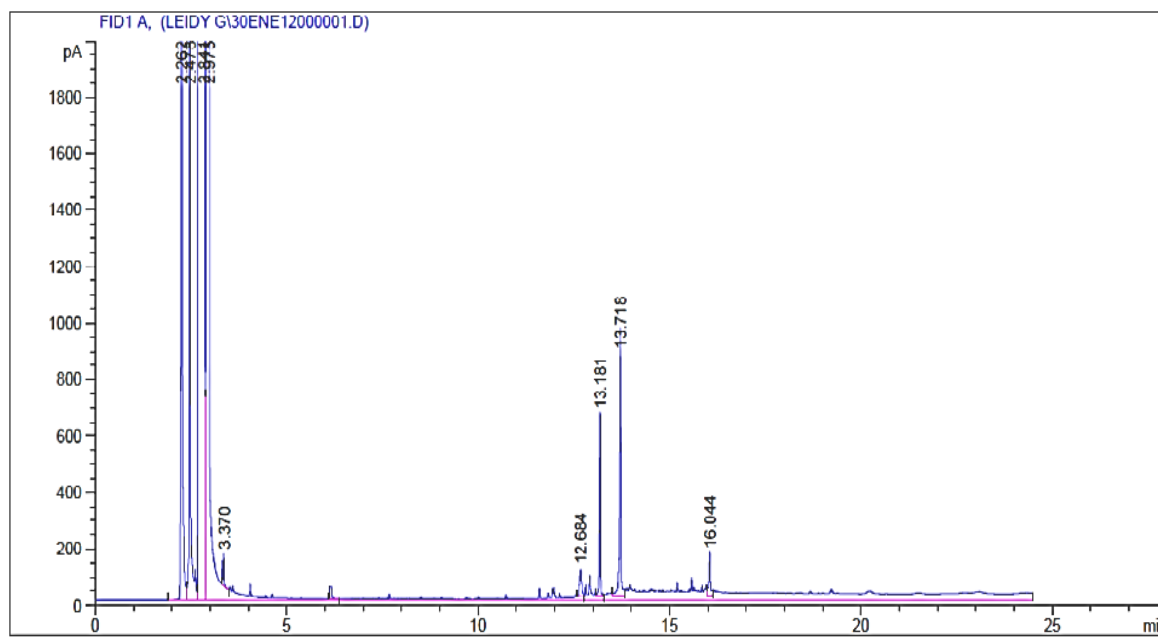
Este tipo de reacciones están limitadas por distintos factores tales como: la calidad de la materia prima, la temperatura, la relación molar alcohol/ aceite y la cantidad y el tipo de catalizador[20]. De esta manera las distintas condiciones de reacción empleadas muestran la influencia de los distintos parámetros en el rendimiento, la conversión y cinética de la reacción de transesterificación del aceite.

Como se mencionó anteriormente uno de los parámetros que se tuvo en cuenta para la transesterificación catalizada del aceite de ricino fue la variación de la relación molar etanol-aceite (ver tabla 4). El aumento de la cantidad de alcohol permite observar un aumento mínimo en la conversión del aceite hacia los ésteres metílicos, pero un aumento mayor en la relación alcohol-aceite conlleva a que la solubilidad de la glicerina formada se incremente, pues al permanecer en solución se desplaza nuevamente el equilibrio hacia la izquierda bajando el rendimiento de los ésteres, aun así la relación molar alcohol- aceite 9 : 1 exhibe mejores resultados.

Anteriormente se citó, que la cantidad y el tipo de catalizador también influye en una reacción. En la transesterificación de aceites vegetales, el uso de catalizadores heterogéneos básicos conlleva a la formación de ésteres, pero no se lleva a cabo la transformación total de los mismos, generalmente los sólidos básicos actúan atacando el ion alcóxido al grupo carboxílico del triglicérido de la molécula, llevando a cabo la formación de un intermediario tetraédrico que luego reacciona con el metanol en el caso común para producir el ion alcóxido y la protonación del intermediario. Finalmente se da un reordenamiento del intermediario, produciendo un éster y un diglicerido.

Siendo así, no todos los catalizadores actuarán de la misma manera ya que aunque el ataque se da por interacciones electrónicas de los electrones libres del oxígeno en el metal al cual está ligado, de ahí que los sólidos preparados generen sitios básicos más o menos activos para este tipo de reacción.

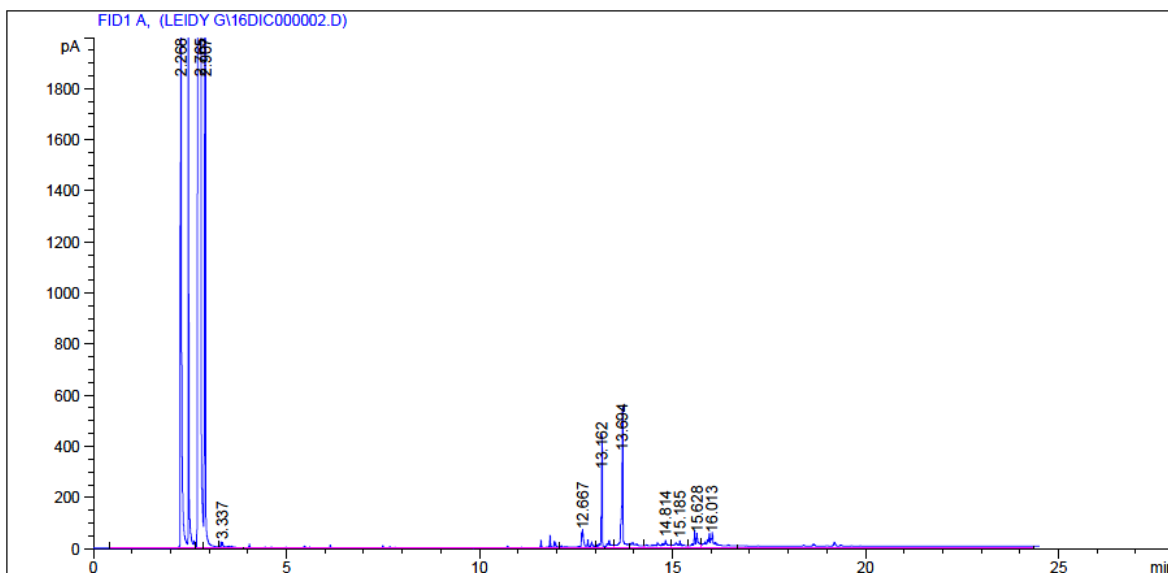
La transesterificación del aceite empleando los catalizadores de Li conlleva a una mejor conversión de éste hacia la formación de ésteres comparando con los demás sólidos preparados y a su vez el Li (1%)/ZnO proporciona mejores resultados que el sólido impregnado con el 2% del metal, debido a que a medida que se incrementa la cantidad del metal de 1 a 2 %, puede haber una saturación de la superficie del soporte (en metal), así que los átomos de Li comienzan a estorbar unos a otros, impidiendo que se transforme efectivamente las moléculas de ácido.



**Figura 21.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Li(1%)/ZnO.

El catalizador de potasio impregnado con 1% del metal presenta mejor actividad catalítica que los de 2% y 3%. En la figura 22 se muestra la transformación del aceite en ésteres metílicos empleando K(1%)/ZnO como catalizador, teniendo en cuenta las relaciones molares descritas anteriormente.

Las figuras 21 y 22 exponen los cromatogramas de gases para la transesterificación del aceite de ricino, en cada una se observa la presencia de tres picos principalmente, que al compararlos con ricinoleato de metilo que se obtuvo con el metóxido de sodio, confirma que se forma el oleato y linoleato de metilo y como producto principal en el caso común, ricinoleato de metilo, este con mayor área, debió a la composición del aceite (ver tabla).



**Figura 22.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(1%)/ZnO.

Por otro lado, las transformaciones ocurridas empleando los catalizadores de bario son prácticamente nulas.

### SÍNTESIS DEL ÁCIDO RICINOLÉICO

En búsqueda de la lactona a partir del aceite de ricino, fue necesario obtener inicialmente el ácido ricinoléico, para llevar a cabo la esterificación intramolecular de éste, empleando cada uno de los sólidos catalíticos. Así pues, se hace reaccionar una solución de KOH metanólica concentrada con una cantidad de aceite de ricino, el KOH, actúa como catalizador de la reacción de saponificación que permite la obtención de la sal de los triglicéridos que hacen parte del aceite, esencialmente del ácido ricinoléico que forma un 90% de la composición total. Una vez se obtiene el sólido éste se somete a un lavado con éter-etílico anhidro, esto con el fin de remover la trazas de aceite sin reaccionar y la glicerina formada. El uso de una solución de HCl acuosa 1M., permite la disolución de la sal, la solución resultante se trata con hexano para extraer el *ácido ricinoléico*, como se mencionó anteriormente debido a la composición química del aceite de ricino (ver



tabla 1), el ácido extraído no es totalmente puro, en él se encuentra ácido Linoléico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido esteárico[21].

### **CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO RICINOLÉICO**

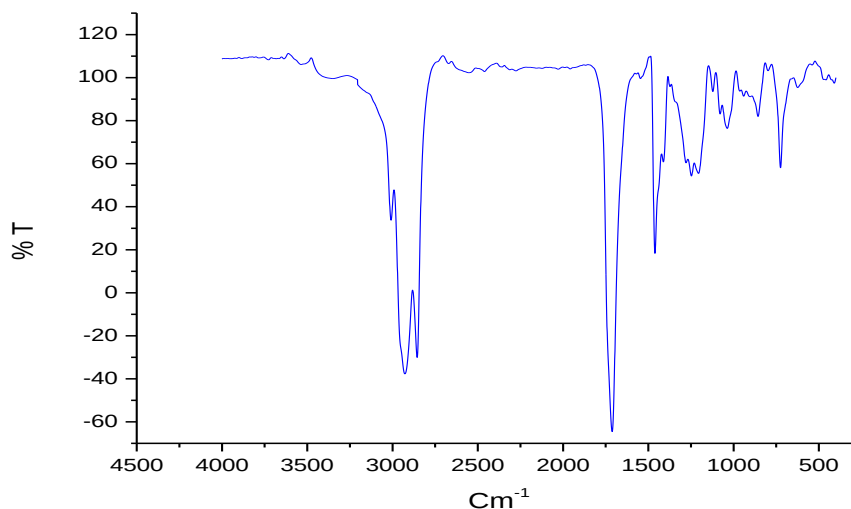
El ácido obtenido se caracteriza determinando el índice de acidez, también se utiliza la espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

Siguiendo los parámetros de la norma técnica colombiana (NTC 218), se determina el índice de acidez del ácido preparado, de esta manera el ácido ricinoléico presenta una acidez de 200 g KOH/g muestra, que acorde a los valores estipulados no debe ser menor a 178 g KOH/g muestra. Los valores no serán tan exactos porque vale la pena resaltar que el ácido no es 100% puro.

#### **Espectroscopía de infrarrojo**

Los ácidos carboxílicos, generalmente presentan dos absorciones características en el IR, que hacen fácil la identificación del grupo  $\text{-CO}_2\text{H}$ . La región comprendida entre  $2500$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la absorción del grupo O-H, por otro lado el grupo C=O absorbe alrededor de los  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

La figura 23 representa el espectro de infrarrojo para el ácido ricinoléico, en el que se observa la banda de estiramiento del OH a  $3440\text{ cm}^{-1}$ , a los  $3008\text{ cm}^{-1}$  se observan los estiramientos  $=\text{CH}$ , de la misma manera los estiramientos  $-\text{CH}-$  alcano se representan por las señales presentes a  $2927$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$ , por otro lado la banda definida a  $1711\text{ cm}^{-1}$  hace referencia a las vibraciones de tensión del enlace C=O, es importante destacar la banda presente a los  $721\text{ cm}^{-1}$  propia de las deformaciones de los metilenos, finalmente las bandas de las flexiones simétricas del grupo  $\text{CH}_2$  se presentan a  $1462\text{ cm}^{-1}$ .



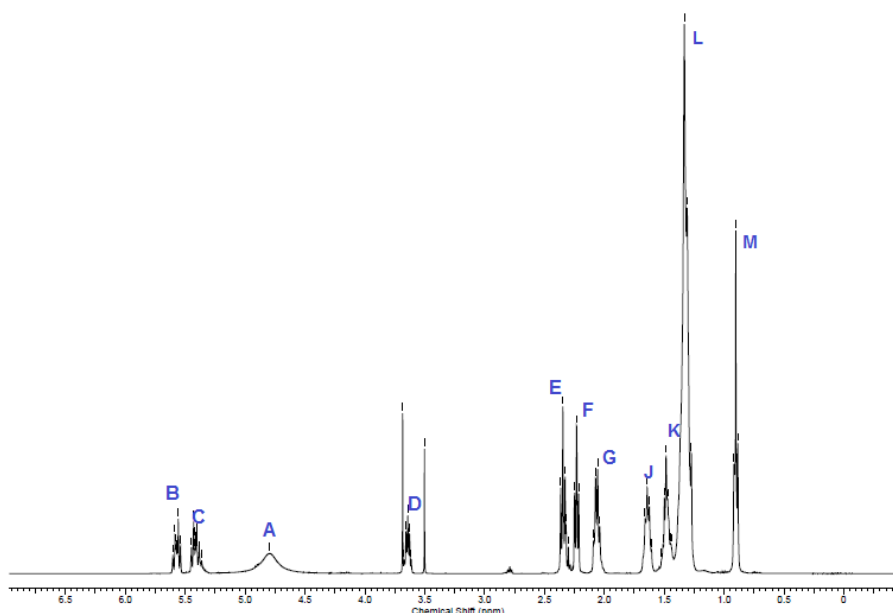
**Figura 23.** Espectro infrarrojo del ácido ricinoléico.

### Resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN dan información acerca de la estructura que presentan las moléculas. La figura muestra el espectro RMN  $^1\text{H}$  con integraciones del ácido ricinoléico sintetizado, en esta se observan señales que se asignan de la siguiente manera:

Marcada con la letra A) (4.79ppm), se atribuye al protón del OH unido al C12 de la molécula del ácido ricinoléico, B) 5.43-5.58 ppm propia del protón del C9, C) 5.39-5.42 ppm representa el protón del C10, D) 3.61-3.64 ppm propia del protón que acompaña al carbono 12 modificado por el OH ahí presente, E) 2.3-2.34 ppm corresponde a los protones del carbono adyacente al carbonilo, F) 2.21-2.23 ppm producidas por el protón del C11, G) 2.03-2.05 ppm propia del H del C8, J) 1.6-1.67 ppm, señal proporcionada por los hidrógenos del C3 de la molécula, K), 1.48 ppm generada por los protones del C13, L) 1.25-1.33 ppm representa la señal de los protones de los  $\text{CH}_2$ , M) 0.88-0.90 ppm característica del metilo de la cadena del ácido graso.

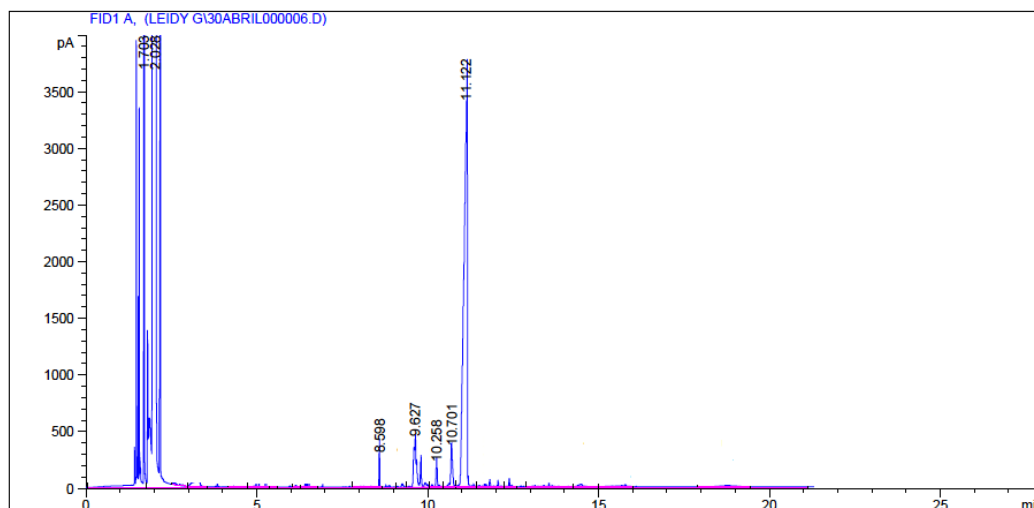
Las señales presentes a 3.60 ppm y 3.50 ppm se asumen como impurezas del ácido, es decir, se tiene en cuenta nuevamente que hay una mezcla de compuestos debido a la composición del aceite empleado para la síntesis del mismo.



**Figura 24.** RMN<sup>1</sup>H del ácido ricinoléico.

En el espectro de RMN<sup>1</sup>H del ácido ricinoléico resalta la proximidad del grupo hidroxilo al doble enlace, la señal de los protones olefínicos se divide, con la señal de campo bajo asignada al protón en C9 y la señal de campo alto al protón en C10 [22].

El ácido ricinoléico sintetizado en el proceso, también se evalúa por cromatografía de gases, de esta manera se identifican los diferentes tiempos de retención a los que aparece el ácido ricinoléico como tal y los demás ácidos grasos que forman parte del aceite de ricino, empleado como fuente principal de obtención de este producto. En la figura 25 se representa el cromatograma de gases del ácido ricinoléico sintetizado.



**Figura 25.** CG. del ácido ricinoléico.

Se observa un pico principal a un tiempo de retención de 11.122 minutos propio del ácido ricinoléico, así mismo se puede identificar picos con áreas significativas a 10.701, 10.258, 9.627 y 8.598 minutos proporcionados por los demás componentes del aceite de higuera, en la tabla 6 se muestran las correspondencias de cada tiempo de retención tomando en cuenta los datos reportados por GARCIA-COTA, T., en su trabajo “*Purificación de biodiesel obtenido del aceite de ricinus*”.

**Tabla 6.** Asignación tiempos de retención mezcla de ácidos del aceite de ricino[19].

| Tiempo | Ácido             |
|--------|-------------------|
| 8,588  | ácido palmítico   |
| 9,627  | ácido esteárico   |
| 10,258 | ácido oleico      |
| 10,701 | ácido linoléico   |
| 11,122 | ácido ricinoléico |

## TRANSESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO RICINOLÉICO

Como segunda medida en la búsqueda de la macrolactona a partir del aceite de ricino, se lleva a cabo la esterificación del ácido ricinoléico preparado anteriormente.

La reacción se lleva a cabo empleando los sólidos catalíticos preparados, a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  con una variación de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura, con el fin de eliminar fácilmente el agua producida como subproducto durante la transformación del ácido y no generar una hidrólisis en el proceso. Nuevamente la agitación constante permite la difusión del catalizador por toda el área del balón, así, el tiempo de reacción fueron 48 horas.

Durante el proceso, se observa cambio en el color y la viscosidad, el ácido ricinoléico es un compuesto líquido y de color amarillo, mientras que los productos obtenidos son más viscosos y de colores más oscuros.



**Fotografía 4.** Productos de la transesterificación intramolecular del ácido ricinoléico.

Antes y después de la reacción se lleva a cabo la determinación del índice de acidez para el ácido y los productos obtenidos, lo que permite observar el cambio que sufre el ácido ricinoléico que inicialmente presenta un índice de acidez de 200 gKOH/gmuestra, los productos de reacción presentan un índice de acidez mucho

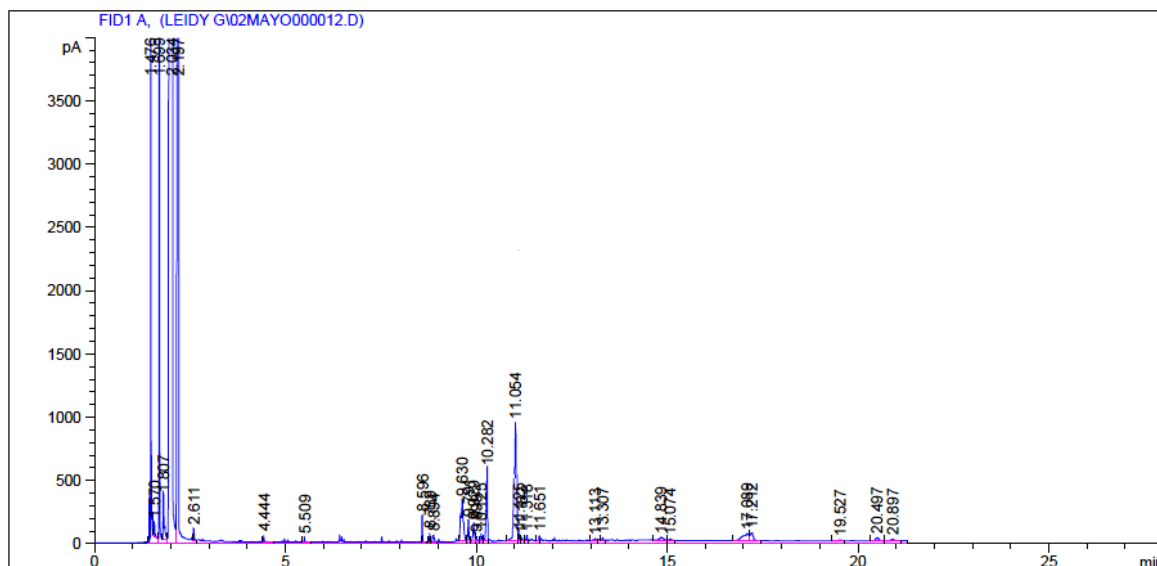
menor que el ácido, de esta manera se puede intuir que hay cambio, aunque no es total, pues de ser así el índice de acidez sería cercano a cero y en los productos se tiene valores de 86.5 gKOH/gmuestra para el producto que se obtiene con Li(1%)/ZnO y 90.51 gKOH/gmuestra para el que se tiene con K(1%)/ZnO, de esta manera se demuestra que no hay una transformación total del sistema.

Nuevamente la cromatografía de gases se emplea para verificar el cambio ocurrido al reaccionar el ácido en presencia del catalizador básico. Con el uso de esta técnica, se determina la conversión del ácido hacia el nuevo producto, en la tabla 7 se muestran los porcentajes de conversión que arroja el uso de cada sólido catalítico.

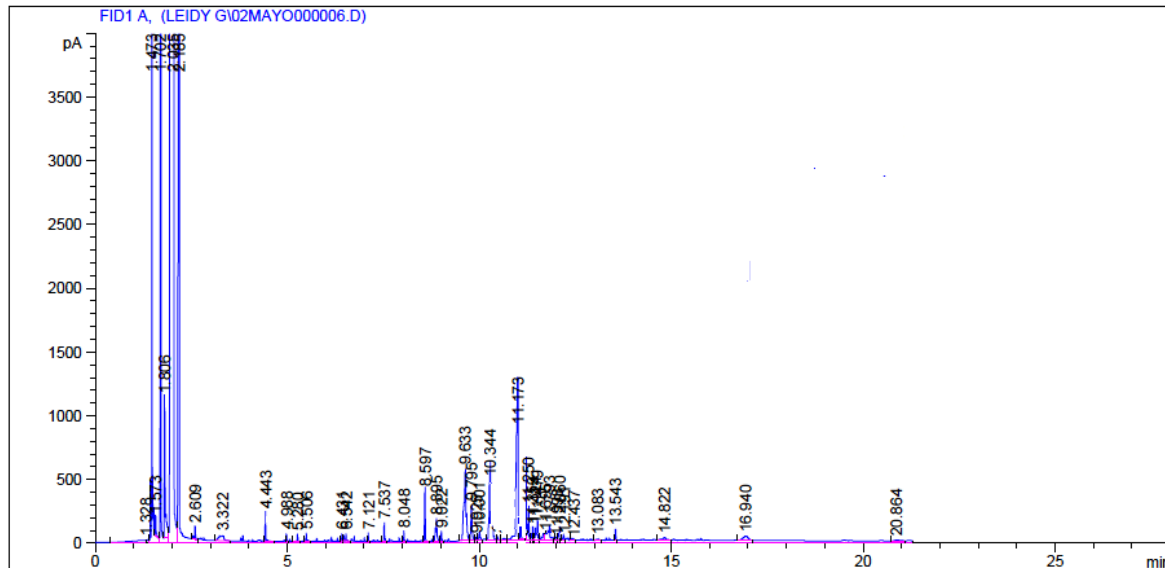
**Tabla 7.** Conversión del ácido ricinoléico por transesterificación intramolecular.

| <b>Catalizador</b> | <b>%conversión</b> |
|--------------------|--------------------|
| Li 1%              | 95,68              |
| Li 2%              | 63,8               |
| K 1%               | 90,45              |
| K 2%               | 20,74              |
| K 3%               | 13,91              |
| Ba 1%              | 22,24              |
| Ba 2%              | 23,36              |
| Ba 3%              | 47,68              |
| ZnO                | 0                  |
| Blanco temperatura | 0                  |

Al analizar los datos, se observa que los catalizadores constituidos por Li y K, con un porcentaje del 1% del metal impregnado presentan mejor actividad, pues proporcionaron conversiones mayores al 90%. Las figuras muestran los cromatogramas empleando los catalizadores de Li y K soportados sobre el óxido de zinc respectivamente.



**Figura 26.** CG. Para la transformación del ácido ricinoléico que ocurre empleando el catalizador de Li(1%)/ZnO.



**Figura 27.** CG. Para la transformación del ácido ricinoléico que ocurre empleando el catalizador de K(1%)/ZnO.

Tanto en la figura 26 como en la 27, se observa la aparición de nuevos picos con áreas pequeñas, es evidente que hay una transformación debido a que el pico del ácido ricinoléico presenta una leve disminución en su área, de esta manera ratifica el cambio ocurrido.

Al comparar los cromatogramas representados en las figuras 25 y 26 se nota que el pico del ácido linoléico que aparece a un tiempo de retención de 10.701 minutos, después de la reacción desaparece, esto debido que también ocurre la esterificación intermolecular de éste con las moléculas del ácido ricinoléico pero en una mínima proporción.

Sin embargo, esta técnica no permite determinar que producto se formó, en primer lugar debido a que no se cuenta con estándares que proporcionen dicha información y por otro lado, porque se asume que la molécula no se ciclo, sino que se unió con otras moléculas de ácido ricinoléico, mediante una transesterificación intermolecular para la formación de estólidos macromoleculares o poliésteres lineales oligoméricos, así pues, el nuevo producto será imposible identificarlo por esta técnica debido a que su masa molecular aumenta y las condiciones cambian. Por otra parte es posible que la muestra se quede en el inyector, por lo cual no hay respuesta de un nuevo pico que permita identificar el producto. Aunque para el caso común esta técnica no es de gran utilidad, la formación del estólido se verifica más adelante mediante los espectros de infrarrojo y los RMN<sup>1</sup>H.

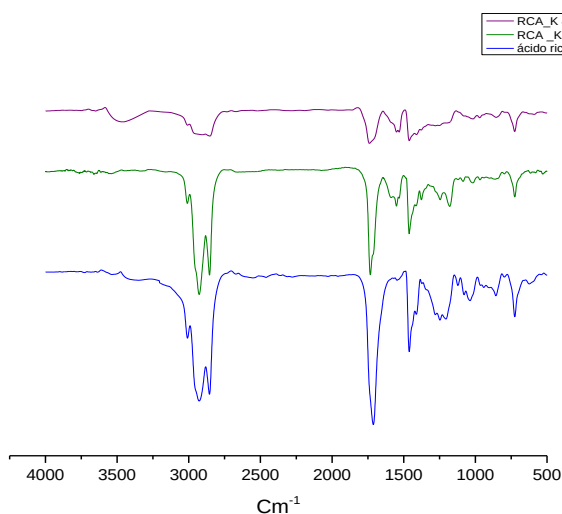
Efectivamente, la caracterización de los productos por espectroscopia infrarroja, permite diferenciar los cambios ocurridos al ácido ricinoléico después de cumplir la reacción. La pérdida de agua, genera la formación de enlaces C-O entre las moléculas de ácido ricinoléico, es por eso que se evidencia la banda característica de un éster, asumiendo la unión de tres moléculas. El ataque del catalizador al carbono carbonilo del ácido por las interacciones electrónicas, permite que el



grupo hidroxilo de otra molécula de ácido se una a éste, generando el compuesto macromolecular.

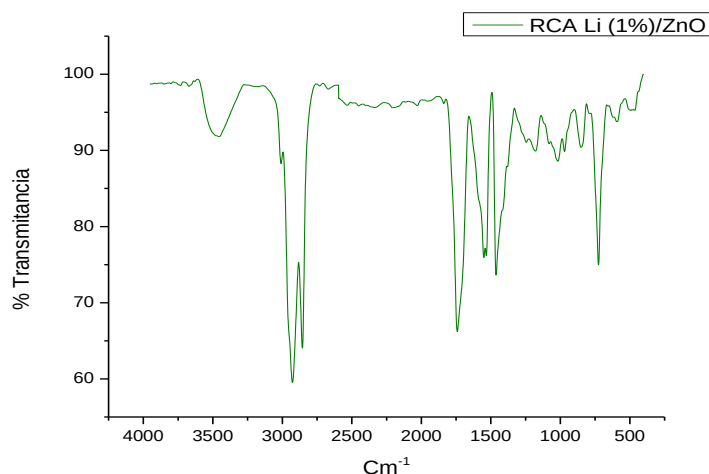
En las figura 28 y 29 se muestra los espectros de infrarrojo para los compuestos formados empleando los catalizadores de K(1%)/ZnO y Li(1%)/ZnO respectivamente. El catalizador de potasio conlleva a una conversión del 90%, los espectros muestran bandas alrededor de los  $1735\text{cm}^{-1}$  propia del enlace C=O de los ésteres, así mismo, se genera una banda característica de las tensiones C-O-C a  $1550\text{cm}^{-1}$ , es evidente que la unión de las moléculas se lleva a cabo por los grupos hidroxilos de la molécula, razón por la cual no se afectan las bandas propias de las tenciones =C-C. El aumento de la intensidad de la banda a  $725\text{cm}^{-1}$ , propia de los tensiones  $(-\text{CH}_2)_n$  se debe al aumento del número de carbonos ( $\text{CH}_2$ ) por la unión de tres moléculas. Por otra parte, se puede observar la aparición de una banda a  $3451.16\text{cm}^{-1}$ , la cual se asigna a las vibraciones de tensión del O-H presente en la molécula del ácido ricinoléico.

La figura 28 permite apreciar que una vez se completan las 36 horas de la reacción, la banda característica de las vibraciones de tensión del grupo O-H no es evidente, debido a que aún hay gran cantidad de ácido sin reaccionar.



**Figura 28.** Espectro de infrarrojo para la reacción de esterificación del ácido ricinoléico, empleando K(1%)/ZnO como catalizador.

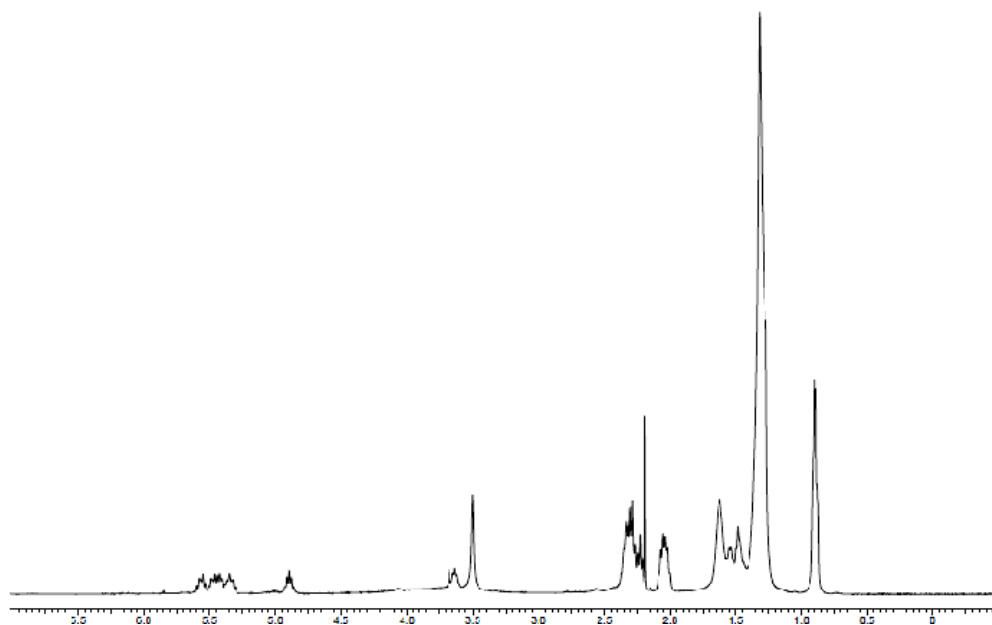
La figura 29, muestra el espectro infrarrojo del oligómero producido empleando el catalizador de Li(1%)/ZnO. Se observa que la transformación es más completa, lo que se ratifica con el valor de la conversión reportado en la tabla 6 y con el índice de acidez. Al compararla con el espectro anterior se observa que la banda propia de las vibraciones de tensión del grupo C=O se corre un poco, aparece a  $1741\text{ cm}^{-1}$ , de igual manera se presenta la banda típica del grupo OH a  $3458.82\text{ cm}^{-1}$  y la de los enlaces C-O-C a  $1551.12\text{ cm}^{-1}$ .



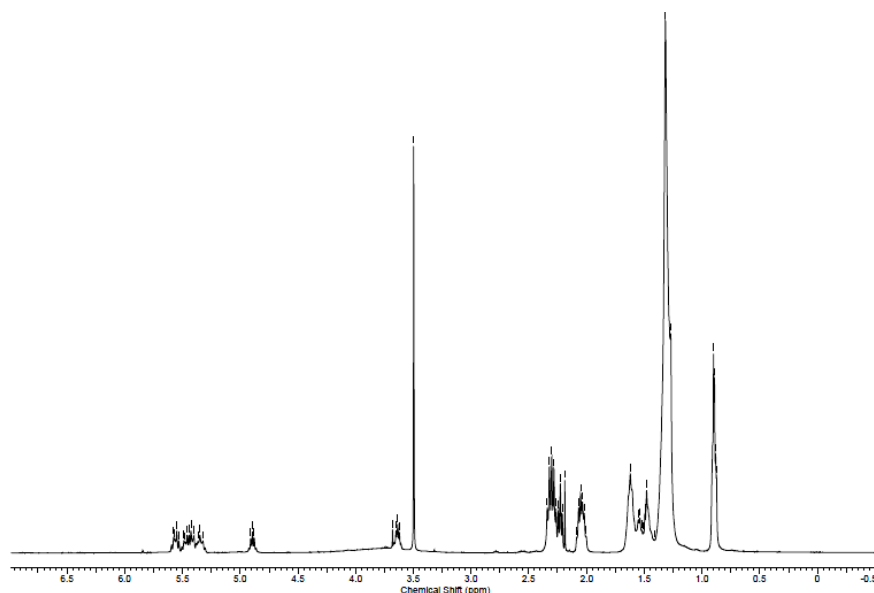
**Figura 29.** Espectro de infrarrojo para la reacción de esterificación del ácido ricinoléico, empleando Li (1%)/ZnO como catalizador.

Con los espectros de resonancia magnética nuclear se tratará de corroborar la formación de la macromolécula, la disolución de la muestra en cloroformo deuterado permite llevar a cabo el análisis de cada compuesto.

La función OH del ácido ricinoléico proporciona un sitio útil para llevar a cabo la esterificación, donde el producto resultante es el estólido. El tratamiento de las señales detectadas, permite identificar la formación de un compuesto constituido por tres moléculas de ácido ricinoléico en su mayoría, aunque también es posible la interacción de las moléculas de ácido ricinoléico con otros ácidos tales como el ácido linoléico pero en menor proporción, razón por la cual se explica la eliminación de la señal del ácido en los cromatogramas de gases.



**Figura 30.** RMN $^1\text{H}$  del oligómero obtenido con el catalizador de Li (1%)/ZnO



**Figura 31.** RMN<sup>1</sup>H oligómero obtenido con el catalizador de K(1%)/ZnO.

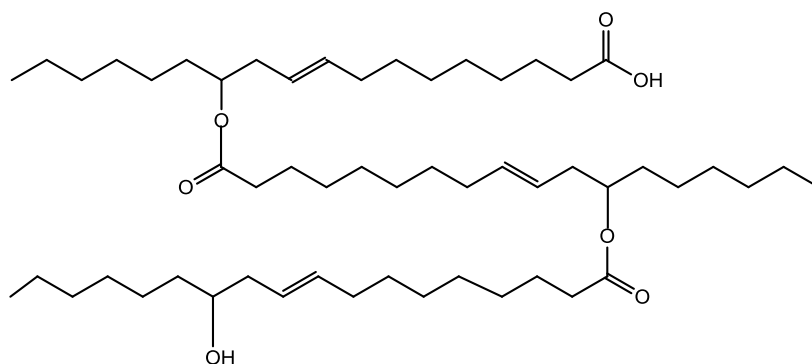
Un análisis detallado de los espectros de RMN obtenidos, proporciona información acerca de la transformación del ácido. Se nota que la señal que representa el protón del OH del carbono 12 es menos intensa, esto explica la unión de las moléculas y la pérdida de agua durante la reacción. Las señales representativas de los demás protones de la molécula no sufren gran cambio, por lo que se reitera la formación del compuesto gracias al OH y el grupo COOH de los ácidos grasos.

Aunque los cambios generados no son tan evidentes es importante resaltar las señales presentes a 3.5ppm y 3.7ppm, en el ácido no se presentan con gran intensidad y se consideran como impurezas refiriéndose al hecho de los demás componentes del aceite, pero en la molécula formada con el catalizador de litio (figura 29) se evidencia que la señal a 3.7 ppm desaparece y la de 3.5 ppm se ve con mayor área, el hecho se atribuye a que al ser consideradas señales representativas de otros ácidos, estén presentes debido a la esterificación de ellos mismo o de ellos con el ácido ricinoléico. En cuanto a la acción del catalizador de potasio, se ve una transformación en el área de la señal presente a 3.5 ppm, el

aumento en su área de igual manera se asume al hecho de la esterificación de los otros ácidos, aunque también se consideran como impurezas, pues no afectan a la estructura de la molécula.

La acción del catalizador permite la esterificación del OH presente en el C12 generando un carbocatión que es atacado por la unidad COOH de otra molécula de ácido graso. La molécula se estabiliza con la pérdida de agua. Nuevamente las fases activas del catalizador permiten la unión de otra molécula de ácido graso para la formación del producto final.

La figura 32 muestra la estructura de la molécula obtenida después del análisis de los RMN<sup>1</sup>H. Es necesario anotar que con los dos catalizadores proporcionan la misma molécula, la diferencia está en que el Litio permite una mayor transformación que el potasio debido a que en este sólido posee una mejor interacción con el soporte, debido a su tamaño (más pequeño) lo cual hace que pueda ligarse más fuertemente al oxígeno presentando un enlace propiamente dicho, principal fase activa del catalizador que permite el desarrollo de la reacción y además, se puede evidenciar con las señales que se generan en el espectro infrarrojo para el Li-O.



**Figura 32.** Estólido del ácido ricinoléico.

Nuevamente el tipo de catalizador tiene gran influencia en la reacción de esterificación. Se obtuvieron mejores resultados con los catalizadores impregnados con el 1% del metal a excepción de los sólidos de bario, debido a que un incremento en la cantidad de metal impregnado produce aglomeraciones de las partículas y por lo tanto es más la cantidad de nitratos que están sin reaccionar, bloqueando los sitios activos del catalizador que permiten el progreso de la reacción.

Es importante destacar, que la esterificación de hidroxiácidos conlleva a la formación de lactonas, sin embargo es fundamental el uso de disolventes apropiados con fin de evitar la formación de oligómeros que se generan como intermediarios antes de la ciclación de la molécula. Esto no quiere decir que la reacción no se haya completado, más bien es necesario el uso de diferentes condiciones para llevar a cabo la ciclación. Cantidades pequeñas de sustrato favorece la esterificación intramolecular, debido a que se inhibe la competencia entre grupos reactivos de moléculas de sustratos diferentes[8], de ahí la importancia de emplear un disolvente.

Un punto clave de resaltar es que debido a que no se cuenta con estándares de los ácidos que permitan una identificación acertada de cada uno de los picos en la cromatografía de gases, el uso de un espectrómetro de masas hubiera sido una herramienta valiosa a la hora de identificar mejor cada producto que se obtiene en la transesterificación del aceite y porque no en la esterificación del ácido, dando de esta manera una mejor idea de la formación de la lactona o de los oligómeros del ácido.

## 7. CONCLUSIONES

- ♦ La esterificación del ácido ricinoléico empleando sólidos básicos como catalizadores, conlleva a la formación de estóolidos macromoleculares debido a que se generan interacciones intermoleculares y no intermoleculares para la formación de la lactona.
- ♦ La formación del oligomero se lleva a cabo principalmente por el grupo hidroxilo de una molécula de ácido con un grupo COOH de otra molécula activada por los sitios básicos de cada catalizador.
- ♦ El catalizador de litio impregnado con el 1% del metal generan mayor conversión hacia la formación de los oligómeros, producto de la formación de óxidos que permiten las interacciones electrónicas capaces de activar la reacción de esterificación del ácido.
- ♦ Un aumento en la cantidad de metal impregnado genera menos actividad catalítica, debido a que es necesario el uso de más nitratos, produciendo aglomeraciones que impiden la reacción total de ellos para la formación de los óxidos.
- ♦ La transesterificación del aceite de ricino empleando metanol no es una vía adecuada para la producción de la lactonas, debido a que la interacciones producidas conllevan a la formación de los esteres metílicos y no de la lactona.
- ♦ Los espectros infrarrojos de los sólidos catalíticos, muestran la banda característica de los nitratos, por lo que es evidente que la temperatura de calcinación no es apropiada durante el proceso, pues no permite la descomposición total de las moléculas hacia los óxidos esperados.
- ♦ La inactividad de los sólidos de bario se atribuye a las bajas interacciones del metal con el soporte durante el proceso de impregnación.
- ♦ El aumento en la cantidad de metal impregnado no proporciona mejores resultados tanto en la transesterificación del aceite como en la esterificación

del ácido graso, debido a que a mayor cantidad de nitrato impregnado mayor es la posibilidad de que la temperatura de calcinación sea menos efectiva en el proceso de la obtención de las fases activas del sólido.

- ♦ Las micrografías electrónicas permiten definir que la impregnación de los metales sobre el óxido de zinc genera cambios en su morfología, mas no es posible determinar con exactitud la forma que adquiere cada sólido.



## 8. REFERENCIAS

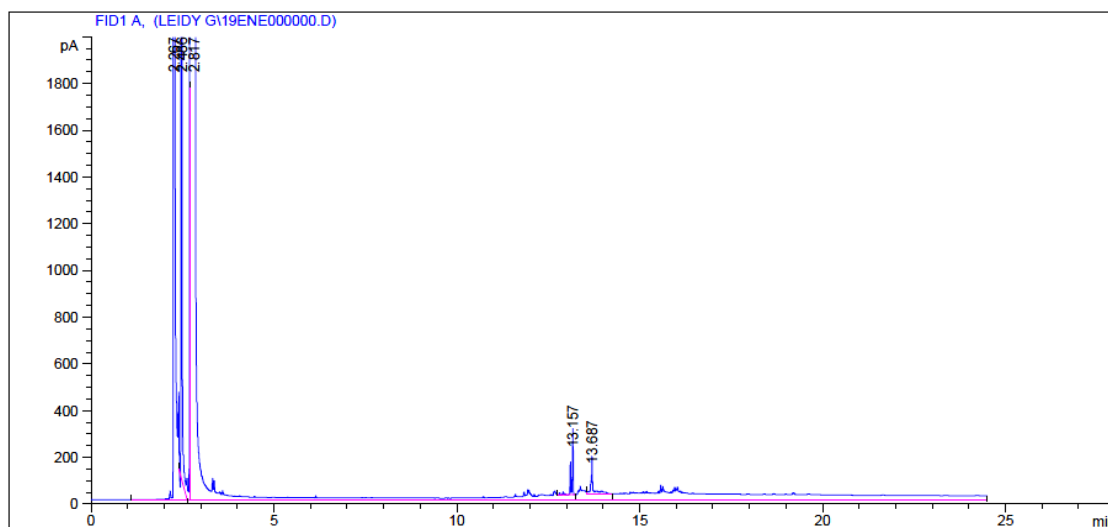
1. **VASAPOLLO, G., MELE G., and El Ali, B.** (2003). *"Catalytic and selective synthesis of lactones and bis-lactones by palladium acetate/1,4-bis(diphenylphosphino)butane system under syngas conditions"*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 204-205, p. 97-105.
2. **ISAMU, S.** (2004). *"An effective method for the synthesis of carboxylic esters and lactones using substituted benzoic anhydrides with Lewis acid catalysts"*. Tetrahedron. Vol. 60, p. 1587-1599.
3. **FERON, G., DUFOSSE, L., PIERARD, E., BONNARME, P., LE QUERER, J., SPINNLES H.** (1996). *"Production, Identification, and Toxicity of g-Decalactone and 4-Hydroxydecanoic Acid from Sporidiobolus spp"*. in American Society for Microbiology. p. 2826-2831.
4. **LOAIZA ROMERO, F.E.** *"Cinetica de la reacción de transesterificación del aceite de Higuera en la Obtención de Biodiesel"*.
5. **MAZO, P., RIOS, L. A. and ESTENOZ, D.** (2009). *"Síntesis y caracterización de espumas flexibles de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor maleinizado"*. Polímeros. Vol. 19, p. 149-154.
6. **CARDONA V., GONZALES, S.M., CARDEÑO, A., RÍOS, F.** (2010). *"Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda. Estudio de las principales variables del proceso"*. VITAE. Vol. 17, p. 128-137.
7. **HOU, C.J., ET AL.** (2008). *"Synthesis of macrocyclic lactones with methoxysulfonyl side chain"*. Chinese Chemical Letters. Vol. 19, p. 403-405.

8. **GARGOURI, M., DROUET, P. and LEGOY, M.-D.** (2002). "*Synthesis of a novel macrolactone by lipase-catalyzed intra-esterification of hydroxy-fatty acid in organic media*". Journal of Biotechnology. Vol. 92, p. 259-266.
9. **LOTERO, E., YIJUN L., LOPEZ, D., KAEWTA, S., BRUCE, D., GOODWIN, J.** (2005). "*Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*". Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 44, p. 5353-5363.
10. **CHEN, C.-L., ET AL.,** (2012). "*Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts*". Bioresource Technology. Vol. 113, p. 8-13.
11. **QING, F.-L. and JIANG, Z.-X.** (2002). "*Synthesis of trifluoromethylated  $\gamma$ - and  $\beta$ -lactones through the palladium-catalyzed cyclocarbonylation*". Journal of Fluorine Chemistry. Vol. 114, p. 177-180.
12. **YANG, Z. and XIE, W.** (2007). "*Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals*". Fuel Process Tech. Vol. 88, p. 631-638.
13. **WOLL, C.** (2007). "*The chemistry and physics of zinc oxide surfaces*". Progress in Surface Science. Vol. 82, p. 55-120.
14. **JEONG, S., PARK, S., LEE, B.** (2008). "*Study on the doping effect of Li-doped ZnO film*". Thin Solid Films". Vol. 516, p. 5586-5589.
15. **XIE, W., YANG, Z. and CHUN, H.** (2007). "*Catalytic Properties of Lithium-Doped ZnO Catalysts Used for Biodiesel Preparations*". Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol 46, p. 7942-7949.
16. **URRESTA, J., RAMIREZ, A., MARTINEZ, C.** (2004). "*Alcoholisis del aceite de palma para obtencion de esteres*". Revista Palmas. Vol. 25, p. 365 - 369.

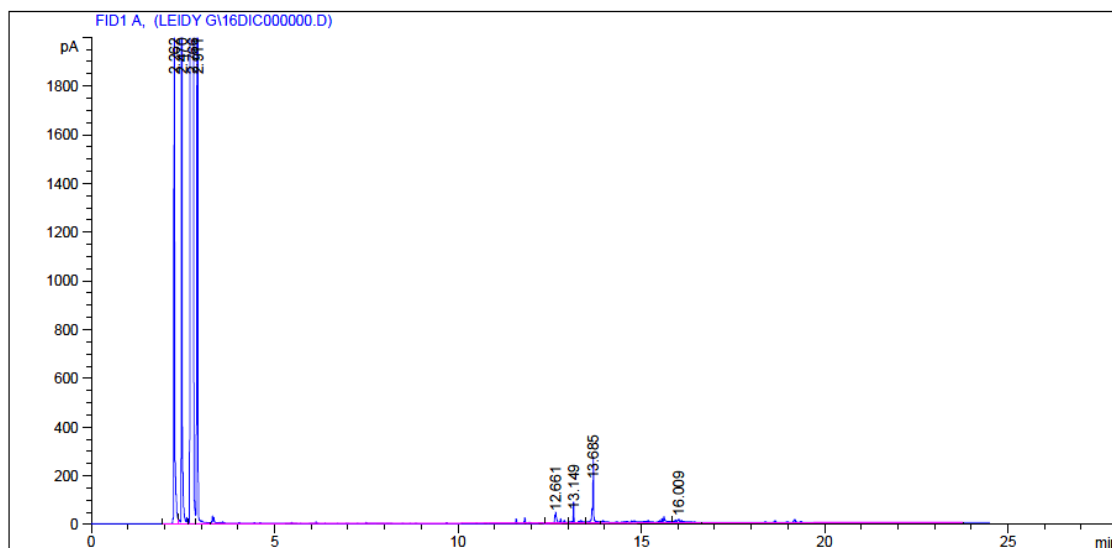
17. **NAKAMOTO, K.** (1970). *"Infrared spectra of inorganic and coordination compound"*. Jhon Wiley, New York, parte II.
18. **GARCIA-COTA, T.d.N.J., REYES, Y., LÓPEZ, T.** (2009). *"Purificación de biodisel obtenido del aceite de ricinus"*. Superficies y Vacio. Vol. 22, p. 20-23.
19. **GUERRERO, C., OSORIO, I., SIERRA, F.** (2010). *"Evaluacion del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de higuera"*. Ingenieria e Investigación. Vol. 30, p. 52-61.
20. **FREEDMAN, B., PRYDE, E., MOUNTS, T.** (1984). *"Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetales oils"*. J. Am. Oil Chem. Soci. Vol. 61, p. 1638-1643.
21. **BORSOTTI, G., ET AL.** (2001). *"Synthesis of phosphatidylcholines containing ricinoleic acid"*. Tetrahedron. Vol. 57, p. 10219-10227.
22. **KEN JIE, M.S.F.A.C.A.K.L.** (1993). *"Confirmation of the carbon chemical shifts of ethylenic carbon atoms in 9-methyl ricinoleate and methyl ricinoleate"*. Natural Prod. Vol. 3, p. 65-69.

## ANEXOS

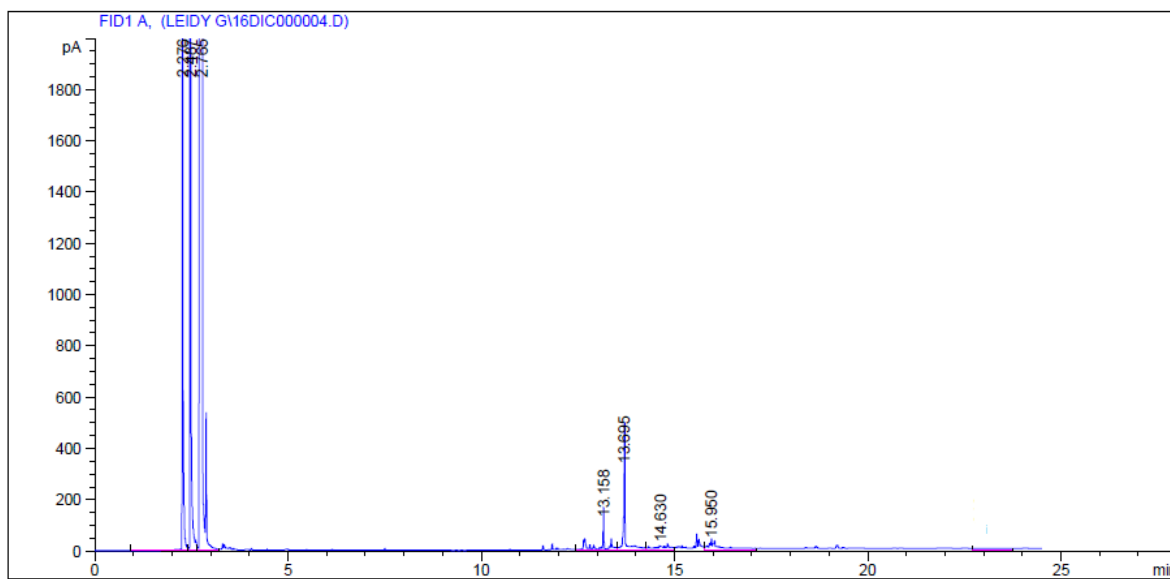
### CROMATOGRAMAS DE GASES PARA LAS DISTINAS REACCIONES



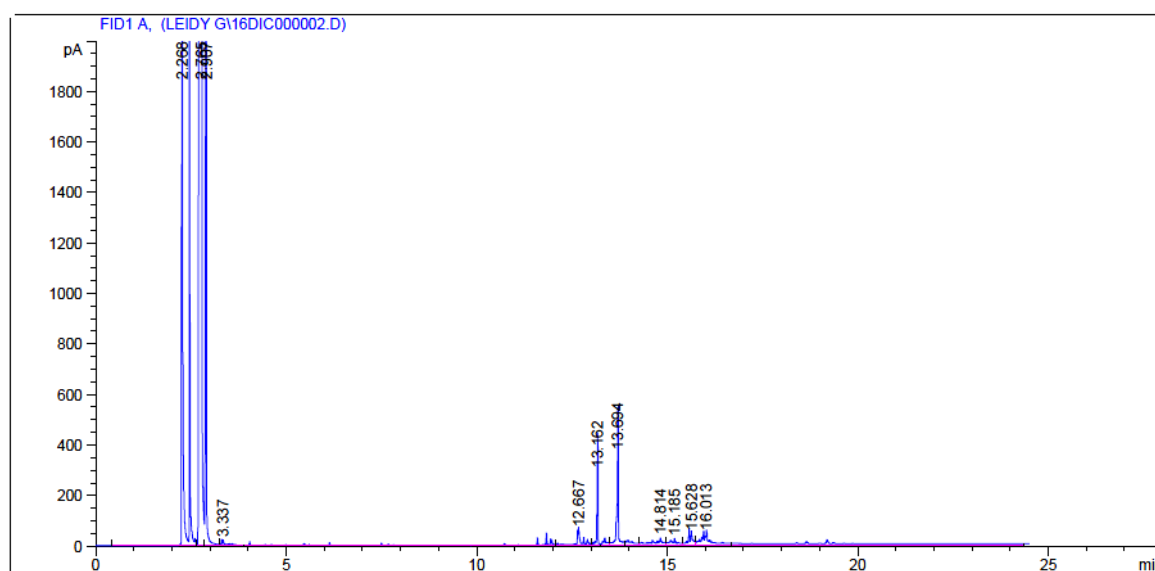
**Figura 33.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Li(2%)/ZnO.



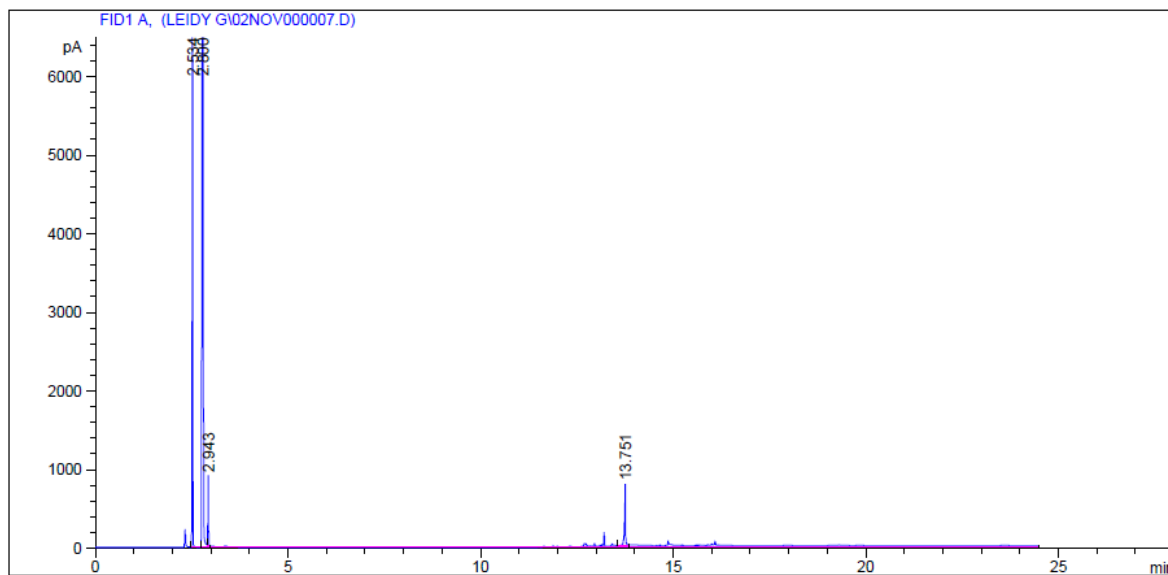
**Figura 34.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(1%)/ZnO.



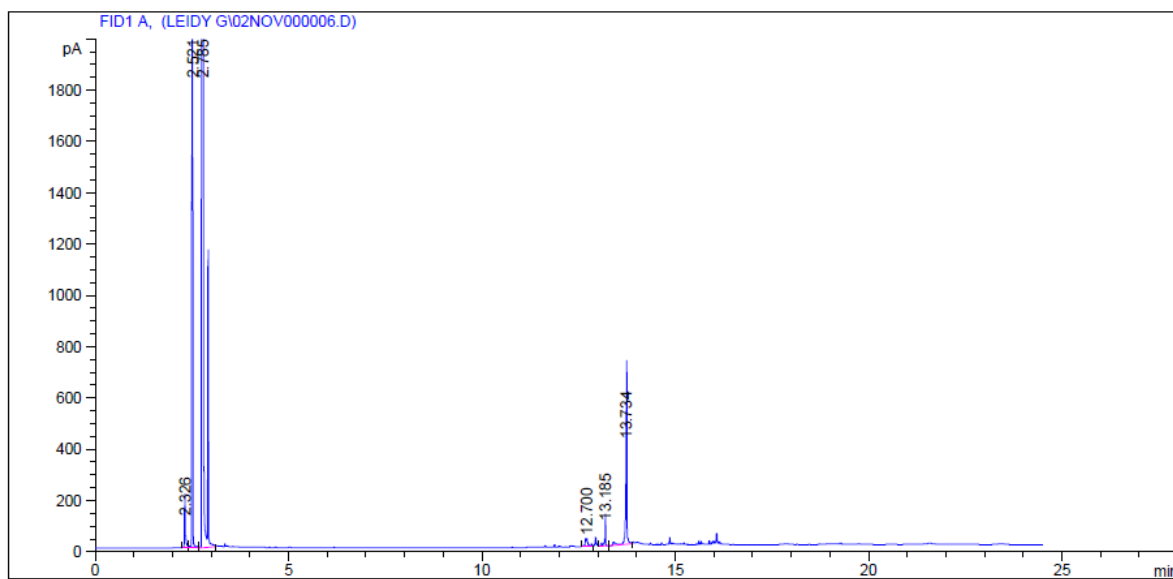
**Figura 35.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(2%)/ZnO.



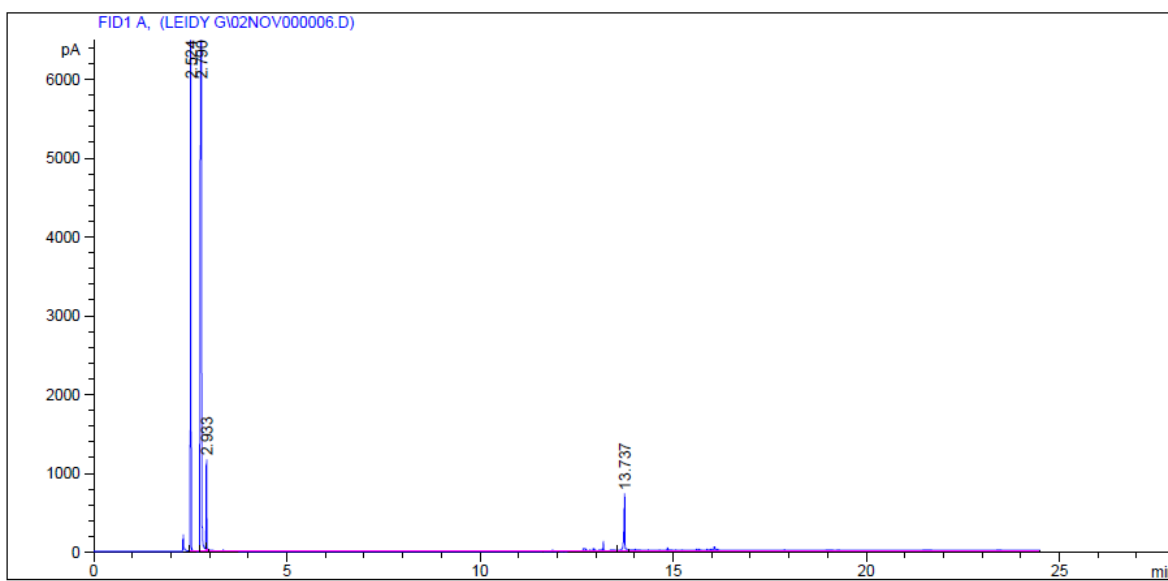
**Figura 36.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando K(3%)/ZnO.



**Figura 37.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Ba(1%)/ZnO.

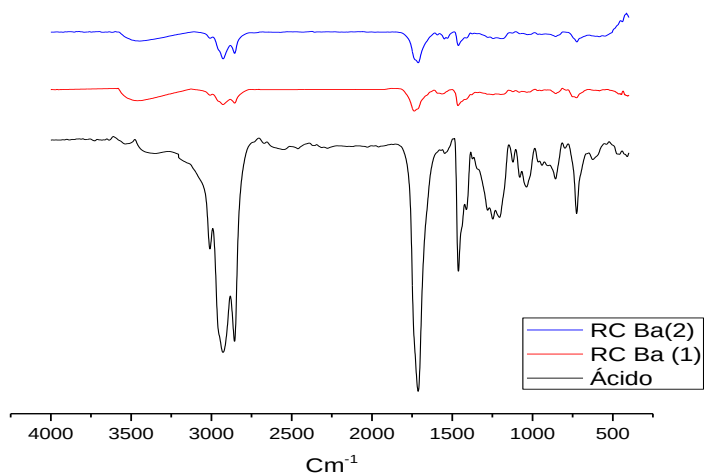


**Figura 38.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Ba(2%)/ZnO.

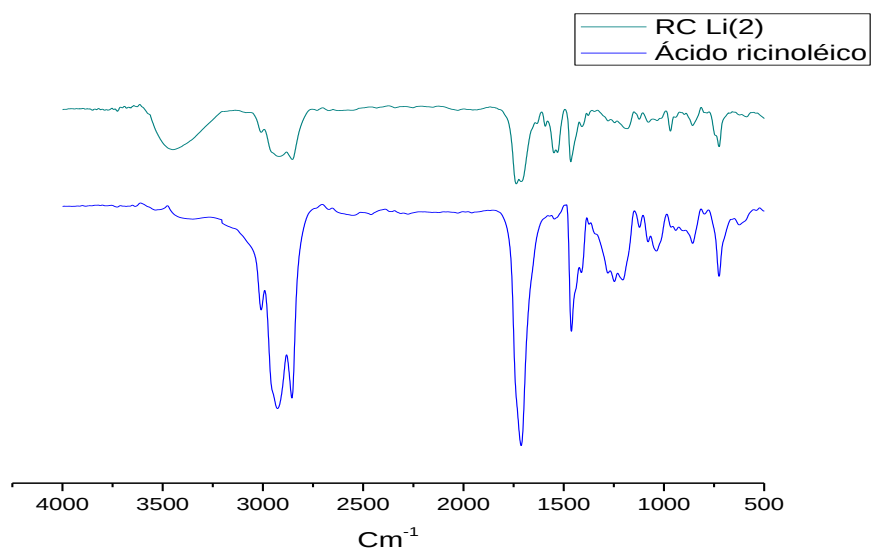


**Figura 39.** CG de la transesterificación del aceite de ricino empleando Ba(2%)/ZnO.

Espectros de infrarrojo para transformación ocurrida con los catalizadores de Ba y Li.



**Figura 40.** Espectro FT-IR de la formación del oligómero empleando los catalizadores de Bario.



**Figura 41.** Espectro FT-IR de la formación del oligómero empleando el catalizador de Li(2%)/ZnO