



1. Identificación del proyecto

Código del proyecto: C.I. 2624
Nombre del proyecto: Desarrollo de catalizadores mesoporosos y nanométricos para emplearlos en la reacción de eterificación de la glicerina y obtener poliéteres de glicerol
Nombre del investigador principal: María Helena Pinzón C.
Nombre de los co-investigadores: Julián Urresta, Fiderman Machuca
Fecha de presentación del informe: Marzo de 2013
Fecha de inicio: Septiembre de 2010
Fecha de terminación: Marzo de 2013

2. Resumen

La glicerina como subproducto natural generado durante la reacción de metanólisis de aceites vegetales, se considera un producto valorizable. Una de sus aplicaciones se considera la producción de los poligliceroles y en especial poligliceroles-ésteres (PGE) los cuales están ganando protagonismo en nuevos productos para tensoactivos, lubricantes, cosméticos, aditivos para alimentos, etc. Los PGE presentan propiedades multifuncionales; sin embargo, es importante el control de (i) la longitud de la cadena de poligliceroles, (ii) el grado de esterificación del proceso y (iii) el peso molecular del ácido graso. Los terc-butil éteres de glicerol con alto contenido de di-éteres y sobre todo de tri-éteres, se convierten en una alternativa de disminución de contaminación durante la quema de combustibles.

Un cambio reciente en la producción de PGE es la gran variedad de catalizadores heterogéneos que hay en estudio para su producción. Particularmente por la diversidad de técnicas para la preparación de catalizadores con alta actividad y selectividad. El presente trabajo se direccionó a la síntesis de ZnO nanométrico modificado con Cs, K, Li, Ba y Mg y su evaluación catalítica en la eterificación de glicerina para obtener poliéteres de glicerol.

El trabajo contó con la participación de un profesor de la Escuela de Química, dos profesores de



la Escuela de Ingeniería Química, un estudiante de maestría en Ingeniería Química, un estudiante de pregrado en Química y dos estudiantes de pregrado en Ingeniería Química

3. Informe de resultados

- El método de precipitación controlada resulta adecuado y eficaz para sintetizar sólidos nanoestructurados de óxido de Zn y Mg.
- La naturaleza de la sal precursora del soporte de ZnO influye sobre la morfología de las partículas y aglomerados. La fase cristalina presente tanto en los soportes como en catalizadores sintetizados, independientemente de las variables consideradas es la hexagonal (Zincita).
- El tiempo de reacción no favorece la conversión del glicerol, ni las selectividades hacia DG, TG y PG en la reacción de eterificación usando catalizadores de Ba soportados sobre óxido de Zn obtenido a partir de sales precursoras de nitrato y acetato.
- El uso de metales de carácter básico (elementos del grupo I y II, tales como cesio, potasio, litio, bario y magnesio) influye sobre la reacción de eterificación de glicerol de tal forma que: (i) el aumento en el contenido de metal impregnado en los catalizadores K/ZnO, Ba/ZnO y Mg/ZnO no favorece el rendimiento a DG y TG en la reacción de eterificación de glicerina independientemente de la temperatura de reacción. (ii) Los catalizadores de Ba y Mg soportados sobre ZnO, obtenido a partir de cloruro de Zn, mostraron elevadas conversiones pero bajo rendimiento hacia DG y TG, mientras que se destaca la selectividad de los catalizadores Mg/ZnO en la formación de especies de TG. (iii) Los catalizadores de Ba(1)/ZnO, en los que se usaron las sales precursoras de acetato y nitrato (donde el soporte se calcinó a 450 y 550 °C correspondientemente) y la reacción se realizó a 150 y 250 °C mostraron buena selectividad a DG y PG respectivamente, señalando una fuerte influencia tanto de la temperatura de reacción



como de la naturaleza del precursor. Y por último (iv) Los catalizadores de Li/ZnO y Cs/ZnO tienen una actividad nula cuando se evalúan a una temperatura de reacción de 80 °C.

- Para la reacción de eterificación de glicerol la variable que influye en mayor proporción es la temperatura de reacción. En general, la conversión de glicerol es mejor cuando se utilizan temperaturas superiores a 200 °C. Mientras que las variables de mayor influencia sobre la selectividad son el contenido y tipo de metal.
- Las caracterizaciones realizadas a los catalizadores permitieron evidenciar que: (i) los picos de DRX de los catalizadores estudiados son indexados al óxido de Zn hexagonal – Zincita y la contribución del metal se superpone en algunas de las señales de la Zincita, excepto en el caso del catalizador de Ba/ZnO (Figura 6) que presenta un pico adicional correspondiente a la fase de nitrato de Ba. (ii) El tamaño de los cristallitos tanto para el soporte como para los catalizadores se encuentra entre 60 – 100 nm. (iii) Los resultados de SEM acreditan que la morfología de las partículas del soporte de ZnO cambia cuando se impregna el metal y es diferente para cada uno de los metales.
- Los resultados de caracterización superficial, más explícitamente en cuanto a porosidad, establecieron que el ZnO obtenido por MPC no alcanza a ser mesoporoso. Se sugiere para un estudio posterior evaluar el uso de tensoactivos que mejoran el área superficial y podrían influir en el tamaño de los poros.



Como resultado de los compromisos pactados en la propuesta del proyecto se encuentran:

1. Productos de nuevo conocimiento Tipo A	Artículo sometido a evaluación revista A2
Nombre general:	Ingeniería y Competitividad
Nombre particular	Catalizadores nanoestructurados de ZnO para la eterificación de glicerina
Ciudad y fechas	Cali, Marzo 2013
Participantes:	María, H Pinzón-Cárdenas, Julián, D Urresta-Aragón, Alvaro, H Botina-Silva, Lizzeth, Escobar
Formas organizativas:	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP

2. Producto de nuevo conocimiento Tipo A	Producto de desarrollo
Nombre General:	Universidad del Valle
Nombre Particular:	Catalizador heterogéneo Li/ZnO empleado en la síntesis de ésteres pesados
Ciudad y fechas:	2011
Participantes:	Alvaro Botina, Julian Urresta, Fiderman Machuca
Formas organizativas:	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos – LICAP

3. Formación de recursos humanos	Tesis de pregrado
Nombre particular	EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL MAGNESIO, POTASIO Y BARIO SOPORTADOS EN ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO EN LA REACCIÓN DE ETÉRIFICACIÓN DE GLICERINA
Ciudad y fechas	Cali, 2012.
Participantes	Viviana Andrea Herrera y Andrés Felipe Vélez.
Sitio de información	Biblioteca Central, Dirección Programa Académico Ingeniería Química, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.



4. Formación de recursos humanos	Tesis de pregrado
Nombre particular	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS A BASE DE ÓXIDO DE ZINC, DOPADOS CON PARTÍCULAS METÁLICAS DE BARIO Y POTASIO Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DEL 1,2,3 PROPANOTRIOL
Ciudad y fechas	Cali, 2012.
Participantes	Lizeth Escobar Lara
Sitio de información	Biblioteca Central, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

5. Formación de recursos humanos	Tesis de maestría. Será entregada y sustentada al finalizar el primer semestre académico de 2013.
Nombre Particular	CATALIZADORES DE Li Y Cs SOPORTADOS SOBRE ZnO Y MgO NANOMÉTRICO Y MESOPOROSO PARA LA ETERIFICACIÓN DE GLICEROL
Participantes	Álvaro Hernán Botina Silva
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

6. Formación de recursos humanos	Estudiantes vinculados al programa de semilleros Universidad del Valle (2)
Ciudad y fechas	Cali, 2011
Participantes	Viviana Andrea Herrera Andrés Felipe Vélez
Sitio de información	Dirección Programa Ingeniería Química, Vicedecanatura de Investigaciones Facultad de Ingenierías
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.



7. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento nacional.
Nombre general	VII Simposio Colombiano de Catálisis.
Nombre particular	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO Y MESOPOROSO.
Ciudad y fechas	Cartagena, Septiembre 29, 30 y 1 de Octubre de 2011
Participantes	Julián Urresta, María Helena Pinzón, Lizeth Escobar y Alvaro Botina
Sitio de información	Memorias del evento ISBN: 978-958-8736-16-7, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

8. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento nacional.
Nombre general	VII Simposio Colombiano de Catálisis.
Nombre particular	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS (SODIO, POTASIO, MAGNESIO, BARIO Y LITIO) SOPORTADOS SOBRE OXIDO DE ZINC PARA METANÓLISIS DE ACEITE DE COCO.
Ciudad y fechas	Cartagena, Septiembre 29, 30 y 1 de Octubre de 2011
Participantes	Julián Urresta, Fiderman Machuca y Alvaro Botina
Sitio de información	Memorias del evento ISBN: 978-958-8736-16-7, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

9. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento internacional. Fue aceptado pero no se pudo presentar por falta de recursos para asistir al evento.
Nombre general	Symposium 3D, New Catalytic Materials
Nombre particular	ZINC OXIDE NANOPARTICLES PREPARATION BY CONTROLLED PRECIPITATION AND ITS USE IN CATALYSTS FOR GLYCEROL ETHERIFICATION.
Ciudad y Fecha	Cancún, México. Agosto 12-17 de 2012.
Participantes	Álvaro Hernán Botina Silva, María Helena Pinzón Cárdenas, Julián Diel Urresta Aragón.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.



10. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento internacional.
Nombre general	XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis
Nombre particular	EFFECTO DEL MAGNESIO. POTASIO Y BARIO SOPORTADOS EN ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO SOBRE LA ETÉRIFICACIÓN DE GLICERINA.
Ciudad y fechas	Santa Fé, Argentina. 2 al 7 de Septiembre de 2012.
Participantes	Viviana A. Herrera, Andrés F. Vélez, María H. Pinzón y Julián Urresta.
Sitio de información	Memorias del evento (http://www.unl.edu.ar/cicat2012/), LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

11. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento internacional.
Nombre general	XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis
Nombre particular	SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO) POR MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA A PARTIR DE DIFERENTES SALES Y EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN PARA USO COMO SOPORTE CATALÍTICO.
Ciudad y fechas	Santa Fé, Argentina. 2 al 7 de Septiembre de 2012.
Participantes	Lizeth Escobar Lara, Julián Urresta Aragón, María Helena Pinzón y Alvaro Botina.
Sitio de información	Memorias del evento (http://www.unl.edu.ar/cicat2012/), LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

12. Propuesta de investigación	Propuesta de investigación presentada a convocatoria externa
Nombre general	Convocatoria Nacional No. 569 COLCIENCIAS
Nombre particular	Síntesis y caracterización de óxidos nanométricos tipo ZnO, SiO ₂ y ZrO ₂ y su utilización en la transformación de glicerina en ácido láctico y propilenglicol
Ciudad y fechas	Bogotá, 2012
Participantes	Julián Diel Urresta
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP



13. Propuesta Investigación - Recursos humanos	Participación programa Jóvenes Investigadores e Innovadores – Colciencias
Nombre Particular	p-2011-0790
Participantes	Álvaro Hernán Botina Silva
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

4. Equipos

Los equipos adquiridos durante el desarrollo del proyecto fueron:

Equipo	Apoyo		
	Docencia	Investigación	Extensión
Medidor multiparámetro (pH-metro de electrodo)		x	
Plancha de calentamiento (3)		x	
Horno microondas		x	
Centrífuga		x	
Nevera		x	

5. Impactos

Como producto de la realización de este proyecto se obtuvieron impactos tanto en el ámbito académico, como social y científico. Dentro de ellos cabe mencionar:

Se formaron académicamente estudiantes a nivel de pregrado y posgrado, en quienes la alternativa de continuar en la investigación ha generado grandes expectativas y continuidad.

Desde el punto de vista social se puede extender la aplicación de estos estudios a proyectos más específicos y rigurosos, donde no se utilice el compuesto modelo glicerol sino que directamente la materia prima para la eterificación sea la glicerina cruda obtenida del proceso de producción de biodiesel. Así, se esperaría satisfacer la utilización de la



glicerina cruda como residuo que actualmente no tiene aplicación directa sino que requiere de procesos costosos de refinamiento para posteriores aplicaciones.

Se estableció una metodología adecuada, eficaz y reproducible para la preparación de un soporte catalítico con propiedades nano-estructuradas, que no sólo puede ser utilizado en la reacción de eterificación de glicerina sino en otras reacciones que requieran estas características superficiales del soporte.

DESARROLLO DE CATALIZADORES MEOSOPOROSOS Y NANOMÉTRICOS PARA
EMPLEARLOS EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE GLICERINA Y OBTENER
POLIÉTERES DE GLICEROL

C.I. 2624

INFORME FINAL

UNIVERSIDAD DEL VALLE

Cali, Marzo de 2013

TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. IDENTIFICACIÓN DEL PROYECTO	1
2. RESUMEN	1
3. INFORME DE RESULTADOS	2
3.1 PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS PARA LA PREPARACIÓN DEL SOPORTE DE ÓXIDO DE ZINC	3
3.2 IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE CON LOS METALES	5
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS	6
3.3.1 Caracterización del soporte	6
3.3.2 Caracterización de los catalizadores de Mg/ZnO, K/ZnO y Ba/ZnO	10
Análisis de DRX	10
Análisis de SEM	11
Análisis de FTIR	12
3.3.3 Caracterización de los catalizadores de Li/ZnO y Cs/ZnO	13
Análisis de DRX	13
Análisis de FTIR	14
3.3.4 Caracterización de los catalizadores de Ba/ZnO y K/ZnO	15
Análisis de DRX	15
Análisis de SEM	17
3.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES PARA LA ETERIFICACIÓN DE GLICEROL	19
3.4.1 Catalizadores de Mg, K y Ba soportados sobre ZnO obtenido a partir de la sal precursora de cloruro de Zn	20
Efecto del tipo de metal impregnado sobre la producción de diglicerol y triglicerol	20
Efecto del contenido de metal impregnado sobre la producción de diglicerol y triglicerol	21
Efecto de la temperatura de reacción sobre la producción de diglicerol y triglicerol	22

3.4.2 Catalizadores de Li y Cs soportados sobre ZnO obtenido a partir de la sal precursora de nitrato de Zn	24
Efecto de la temperatura de reacción, el tipo y contenido de metal en los catalizadores sobre la conversión de glicerol durante la esterificación	24
Efecto de la temperatura de reacción y del contenido de metal sobre la selectividad hacia la producción de diglicerol, triglicerol y poligliceroles (PG)	26
3.4.3 Catalizadores de Ba y K soportados sobre ZnO obtenido a partir de las sales precursoras de nitrato de Zn o acetato de Zn	27
Efecto de la sal precursora del soporte sobre el desempeño catalítico en la eterificación de glicerol	29
Efecto del sistema y la temperatura de calcinación del soporte sobre el desempeño catalítico en la eterificación de glicerol	30
Efecto del tipo de metal impregnado en el soporte sobre el comportamiento catalítico en la eterificación de glicerol	30
Efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre el comportamiento catalítico en la eterificación de glicerol	31
3.5 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE DE MgO	31
3.6 CONCLUSIONES GENERALES DEL PROYECTO	34
4. EQUIPOS ADQUIRIDOS	36
5. IMPACTOS	36

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Resultado obtenidos en la síntesis del soporte de ZnO.	3
Tabla 2. Catalizadores metálicos soportados sobre ZnO obtenido a partir de diferentes sales precursoras.	6
Tabla 3. Áreas superficiales del soporte de ZnO preparado.	7
Tabla 4. Condiciones de reacción para la eterificación de glicerol usando catalizadores de Ba/ZnO y K/ZnO.	28
Tabla 5. Conversión de glicerol y selectividad hacia DG, TG y PG obtenidas de la eterificación de glicerol.	29

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Curvas de variación de pH de las sales precursoras durante la síntesis del soporte de ZnO por MPC	4
Figura 2. Curvas de conductividad de las sales precursoras durante la síntesis del soporte de ZnO por MPC	5
Figura 3. Espectro IR del ZnO sintetizado por MPC a partir de cloruro de Zn.	7
Figura 4. Difractogramas de los soportes de ZnO preparados por MPC calcinados en (a) mufla y (b) horno con flujo de O ₂	8
Figura 5. Micrografía del ZnO (a partir del nitrato como sal precursora) calcinado en (a) mufla y (b) horno con flujo de O ₂	9
Figura 6. Difractogramas de los catalizadores de Ba/ZnO, Mg/ZnO y K/ZnO con diferentes contenido de metal	11
Figura 7. Micrografía del soporte y de los catalizadores con un contenido de 0,5% p de metal	12
Figura 8. Espectros IR de los catalizadores Ba/ZnO, Mg/ZnO, y K/ZnO con diferente contenido de metal	13
Figura 9. Difractogramas de los catalizadores de Li/ZnO y Cs/ZnO con diferentes contenido de metal	14
Figura 10. Espectros IR de los catalizadores Li/ZnO y Cs/ZnO con diferente contenido de metal	15
Figura 11. Difractogramas de los catalizadores de K(0,5)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de acetato y nitrato y Ba(1)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de nitrato.	16
Figura 12. Micrográficas de los catalizadores Ba(1)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de acetato y nitrato y K(0,5)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de acetato	18
Figura 13. Cromatograma del glicerol y productos de la reacción de esterificación de glicerol. [A] derivatizante, [B] glicerol, [C] diglicerol, [D] triglicerol y [E] poliglicerol	19

Figura 14. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la reacción de eterificación de glicerol a 250°C, con catalizadores de Ba, Mg o K con un contenido de 0.5%p de metal	20
Figura 15. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la reacción de eterificación de glicerol, con catalizadores de Ba y K ($T_{R(X)} = 250^{\circ}\text{C}$), y Mg ($T_{R(X)} = 150^{\circ}\text{C}$) con un contenido de 0.5%p , 1%p y 2%p de metal soportados sobre ZnO	21
Figura 16. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la reacción de eterificación de glicerol, con catalizadores de K (0,5)/ZnO, Ba(1)/ZnO y Mg(1)/ZnO en función de la temperatura de reacción	23
Figura 17. Conversión de glicerol en función de la temperatura de reacción y del contenido de metal en los catalizadores Li/ZnO y Cs/ZnO	25
Figura 18. Selectividad hacia la producción de DG, TG y PG usando catalizadores Li/ZnO y Cs/ZnO en la reacción de eterificación de glicerol	26
Figura 19. Curva potenciométrica y de conductividad para la síntesis de MgO por el MPC	32
Figura 20. Espectros FTIR para el soporte de MgO sintetizado y comercial	33
Figura 21. Difractograma de MgO sintetizado por MPC	34

1. IDENTIFICACIÓN DEL PROYECTO

Código del proyecto: C.I. 2624
Nombre del proyecto: Desarrollo de catalizadores mesoporosos y nanométricos para emplearlos en la reacción de eterificación de la glicerina y obtener poliéteres de glicerol
Nombre del investigador principal: María Helena Pinzón C.
Nombre de los co-investigadores: Julián Urresta, Fiderman Machuca
Fecha de presentación del informe: Marzo de 2013
Fecha de inicio: Septiembre de 2010
Fecha de terminación: Marzo de 2013

2. RESUMEN

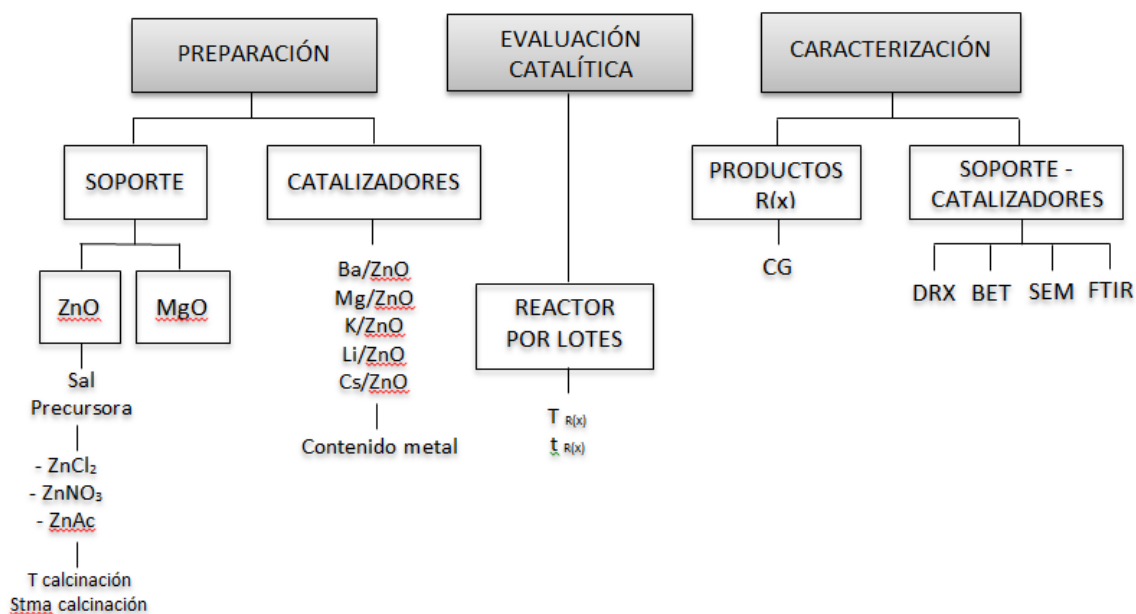
La glicerina como subproducto natural generado durante la reacción de metanólisis de aceites vegetales, se considera un producto valorizable. Una de sus aplicaciones se considera la producción de los poligliceroles y en especial poligliceroles-ésteres (PGE) los cuales están ganando protagonismo en nuevos productos para tensoactivos, lubricantes, cosméticos, aditivos para alimentos, etc. Los PGE presentan propiedades multifuncionales; sin embargo, es importante el control de (i) la longitud de la cadena de poligliceroles, (ii) el grado de esterificación del proceso y (iii) el peso molecular del ácido graso. Los terc-butil éteres de glicerol con alto contenido de di-éteres y sobre todo de tri-éteres, se convierten en una alternativa de disminución de contaminación durante la quema de combustibles.

Un cambio reciente en la producción de PGE es la gran variedad de catalizadores heterogéneos que hay en estudio para su producción. Particularmente por la diversidad de técnicas para la preparación de catalizadores con alta actividad y selectividad. El presente trabajo se direccionó a la síntesis de ZnO nanométrico modificado con Cs, K, Li, Ba y Mg y su evaluación catalítica en la eterificación de glicerina para obtener poliéteres de glicerol.

El trabajo contó con la participación de un profesor de la Escuela de Química, dos profesores de la Escuela de Ingeniería Química, un estudiante de maestría en Ingeniería Química, un estudiante de pregrado en Química y dos estudiantes de pregrado en Ingeniería Química.

3. INFORME DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto así como sus conclusiones parciales y generales acorde con los objetivos propuestos se presentan considerando las etapas correspondientes a: (i) preparación del soporte y determinación de condiciones básicas para su preparación, punto clave y de partida para la preparación de los catalizadores, (ii) impregnación de los metales en el soporte, (iii) caracterización tanto del soporte como de los catalizadores, (iv) evaluación del comportamiento catalítico y determinación de las condiciones adecuadas de reacción de acuerdo a los parámetros de estudio, junto con la oportuna (v) caracterización de los productos de reacción acorde a como se muestra el siguiente esquema:



3.1 PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS PARA LA PREPARACIÓN DEL SOPORTE DE ÓXIDO DE ZINC

El soporte se sintetizó mediante el método de precipitación controlada (MPC) variando la concentración tanto de la sal de Zn como del titulante. Durante este proceso se registra de manera simultánea la variación del pH y la conductividad de la solución. Con base en los perfiles de pH, y el rendimiento se seleccionaron las condiciones más adecuadas para la síntesis del soporte de ZnO.

En la Tabla 1 se presentan las condiciones usadas para la síntesis del soporte utilizando tres sales precursoras (cloruro, nitrato y acetato de Zn), así como también el rendimiento de cada preparación para la obtención de ZnO.

Tabla 1. Resultados obtenidos en la síntesis del soporte de ZnO

Sal Precursora	[Sal Precursora]	[Titulante (NH ₄ OH)]	% Rendimiento
ZnCl ₂	0,34	1	32,57
ZnCl ₂	0,5	1	39,76
ZnCl ₂	1	1	82,56
ZnCl ₂	0,1	1	19,28
ZnCl ₂	0,34	0,6	21,76
ZnCl ₂	0,34	0,8	28,99
ZnCl ₂	0,34	0,3	11,65
ZnAc	0,34	0,07	32,01
ZnAc	0,34	0,2	4,99
ZnAc	0,34	1	41,63
ZnAc	0,34	7,14	15,38
ZnAc	0,34	0,4	6,95
ZnAc	0,34	0,3	5,24
ZnNO ₃	1	1	52,45
ZnNO ₃	0,7	1	67,42
ZnNO ₃	0,4	1	63,48
ZnNO ₃	0,1	1	20,05

Los valores sombreados indican los perfiles escogidos para cada sal precursora

En la Figura 1 se puede evidenciar la presencia de tres etapas durante el proceso. Una zona A (neutralización) en donde se da una variación fuerte para el pH,

ocurriendo la formación de los primeros precipitados, asociados con la neutralización de los iones H^+ . En la zona B (embrionación y nucleación), la variación de pH es suave mostrando un alto consumo de grupos OH^- , aquí empieza la formación de una suspensión coloidal estable y duradera. Por último, se distingue una zona C (formación de complejos superficiales), donde la suspensión se hace más estable y abundante, debido a la formación de complejos superficiales, por la adsorción de iones de Zn^{+2} y ligandos y posterior precipitación.

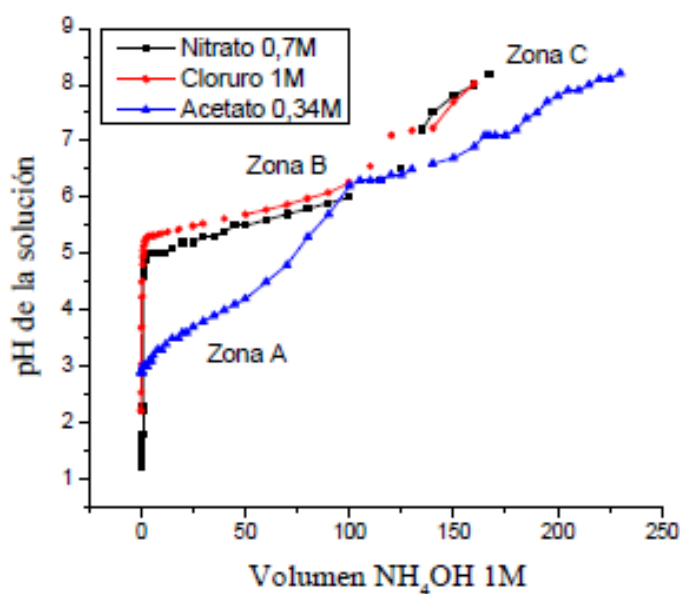


Figura 1. Curvas de variación de pH de las sales precursoras durante la síntesis del soporte de ZnO por MPC

La Figura 2 muestra que al incrementar el volumen de NH_4OH , se presenta un decrecimiento de la conductividad, lo cual se atribuye a un exceso de iones OH^- , al no encontrar más iones dispersos que neutralizar.

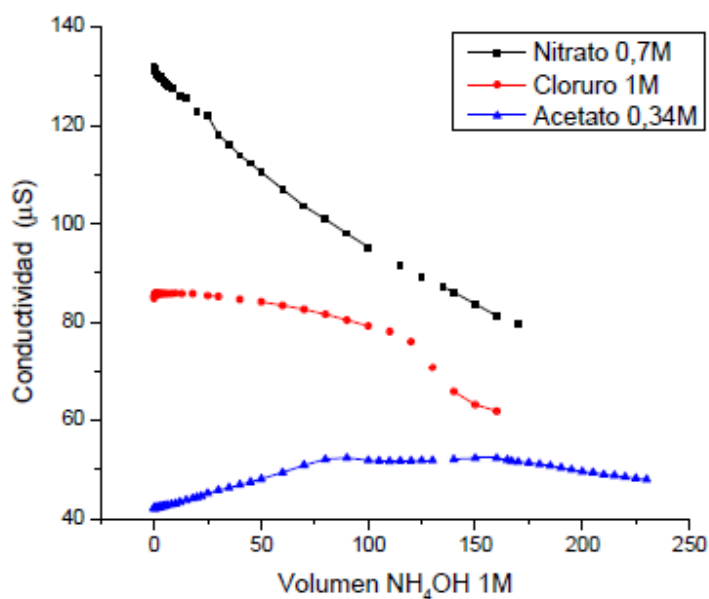


Figura 2. Curvas de conductividad de las sales precursoras durante la síntesis de ZnO por el MPC

3.2 IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE CON LOS METALES

Una vez establecidas las condiciones de preparación del soporte (teniendo en cuenta la naturaleza de la sal precursora de partida) para la preparación de los catalizadores se consideraron como variables el tipo de metal impregnado (Ba, K, Mg, Li y Cs) y la composición del metal en el catalizador (0,5 – 2%p). La incorporación del metal en el soporte se realizó mediante impregnación húmeda.

En la Tabla 2 se presentan los catalizadores preparados, los cuales se designan como M(%)/ZnO, donde M corresponde al metal impregnado y (%) es la composición del metal impregnada en el ZnO.

Tabla 2. Catalizadores metálicos soportados sobre ZnO obtenido a partir de diferentes sales precursores

Catalizador	Sal precursora del ZnO		
	ZnCl ₂	ZnAc	ZnNO ₃
Mg(0,5)/ZnO	x		
Mg(1,0)/ZnO	x		
Mg(2,0)/ZnO	x		
K(0,5)/ZnO	x	x	x
K(1,0)/ZnO	x		
K(2,0)/ZnO	x		
Ba(0,5)/ZnO	x		
Ba(1,0)/ZnO	x	x	x
Ba(2,0)/ZnO	x		
Li(0,5)/ZnO			x
Li(1,0)/ZnO			x
Li(2,0)/ZnO			x
Cs(0,5)/ZnO			x
Cs(1,0)/ZnO			x
Cs(2,0)/ZnO			x

Los catalizadores K(0,5)/ZnO y Ba(1,0)/ZnO, para los cuales el ZnO se sintetizó a partir de las sales de acetato y nitrato, se calcinaron tanto en mufla como en horno con flujo de O₂ a dos temperaturas, 450 °C y 550 °C.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

3.3.1 Caracterización del soporte

Los espectros IR de los soportes de ZnO preparados presentan una banda entre 300-600 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace Zn–O evidenciando la presencia del óxido de zinc. No se observan bandas correspondientes a las sales precursoras, lo que indica que la temperatura de calcinación contribuye a la

reducción de estas sales. La Figura 3 muestra el espectro IR del soporte de ZnO obtenido a partir del ZnCl_2 , donde se evidencia lo anteriormente mencionado. Las bandas correspondientes al enlace Zn–Cl no se observan debido a que se presentan a longitudes de onda por debajo de los 400 cm^{-1} .

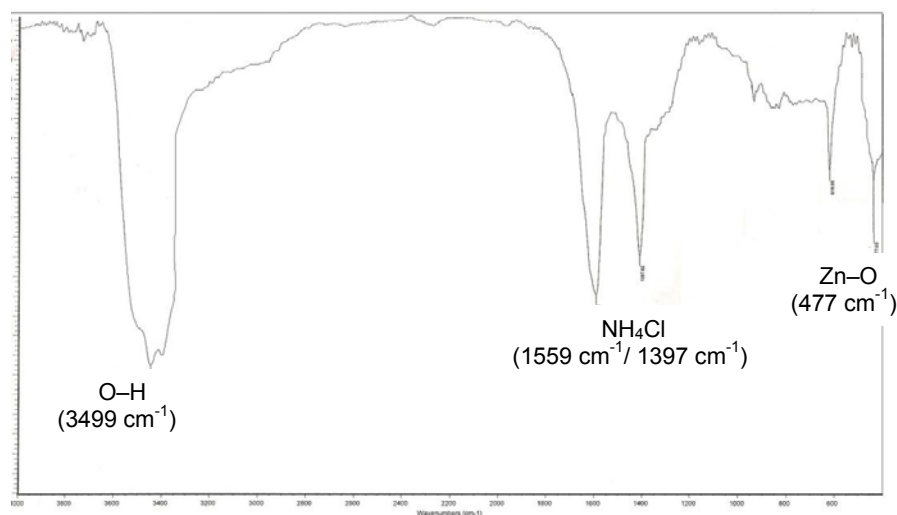


Figura 3. Espectro IR del ZnO sintetizado por MPC a partir de cloruro de Zn

Los resultados de BET muestran áreas superficiales inferiores a $10\text{ m}^2/\text{g}$ (excepto para el soporte obtenido a partir de nitrato de Zn y calcinado en mufla a $450\text{ }^\circ\text{C}$) y tamaños de poro inferiores a $11,8\text{ nm}$ (Tabla 3).

Tabla 3. Áreas superficiales del soporte de ZnO preparado

Area Superficial BET (m^2/g)	Precursor	Instrumento de calcinación	Temperatura de calcinación ($^\circ\text{C}$)
2,93	ZnAc	Mufla	450
3,86	ZnCl_2	Mufla	450
17,28	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Mufla	450
5,67	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Mufla	550
3,91	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Horno	450

En la Tabla 3 se evidencia la diferencia en el área superficial ocasionada por el efecto tanto del equipo como de la temperatura de calcinación. El área superficial se reduce considerablemente al calcinar en horno con flujo de O_2 . La disminución

en el área superficial al calcinar a mayor temperatura podría atribuirse a la destrucción de los poros o a las migraciones superficiales de iones O^{2-} y al probable aumento de tamaño de los cristales por sinterización. La consecuencia de la baja área superficial implica la falta de espacio donde las moléculas se puedan adsorber para promover la reacción. Sin embargo, como se mostrará más adelante se logró comprobar que se consiguen rendimientos para la reacción de eterificación aceptables a pesar de esta baja área superficial.

Los difractogramas de DRX muestran la presencia de zincita. Para el ZnO sintetizado a partir de acetato, nitrato y cloruro de Zn se presenta una morfología acicular ($\Phi_{per.}=92,6nm$ y $\Phi_{par.}=86,4nm$), ($\Phi_{per.}=60,46nm$ y $\Phi_{par.}=55,54nm$) y ($\Phi_{per.}=89,1nm$ y $\Phi_{par.}=90,1nm$) respectivamente y tamaños menores a los del ZnO comercial ($\Phi_{per.}=\Phi_{par.}149,1nm$). La Figura 4 muestra los difractogramas de los soportes de ZnO sintetizados.

Es importante destacar que la correspondencia de los picos para los soportes en los difractogramas con el ZnO tipo zincita indica que no se presentan impurezas y que mediante esta ruta puede obtenerse óxido de zinc en fase hexagonal.

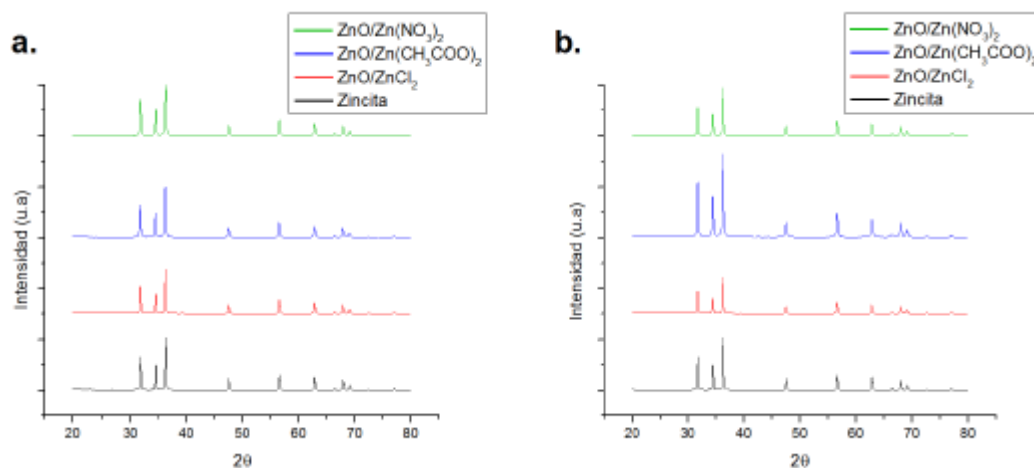


Figura 4. Difractogramas de los soportes de ZnO preparados por MPC calcinados en (a) mufla y (b) horno con flujo de O_2

Mediante la DRX también se establece el tamaño de cristalito y su morfología. Estos resultados evidenciaron una morfología de cristalito circular para las muestras calcinadas en mufla y acicular para las muestras calcinadas en horno y de acuerdo al tamaño del cristalito obtenido mediante el MPC ($\Phi \sim 50 - 90 \text{ nm}$) se pueden obtener soportes nanoestructurados con resultados reproducibles, adicionalmente cabe mencionar que son tamaños menores a los presentados para el ZnO comercial.

Las micrografías de SEM (Figura 5) muestran las diferencias entre los sistemas calcinados en mufla y horno con flujo de O_2 , un tamaño de partícula mayor se observa cuando el ZnO se calcina en horno. Sin embargo, este ZnO tiene una morfología de partícula más definida y homogénea.

De los análisis de SEM se obtuvo que la morfología de las partículas es diferente dependiendo del tipo de sal precursora utilizada. Se encontraron aglomerados con forma de cubos porosos y octaédricos, aglomerados de forma acicular o de agujas y aglomerados octaédricos compuestos por partículas submicrónicas esféricas para el ZnO obtenido a partir del cloruro, acetato y nitrato de Zn respectivamente.

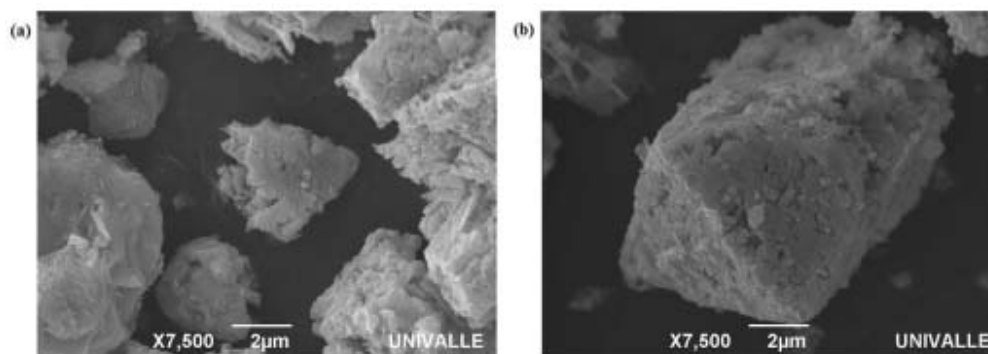


Figura 5. Micrografía del ZnO (a partir del nitrato como sal precursora) calcinado en (a) mufla y (b) horno con flujo de O_2

Los resultados de composición obtenidos por SEM solo muestran dos elementos presentes (zinc y oxígeno), no se detectó la presencia de posibles trazas de

hidrógeno proveniente de Zn(OH)_2 o de cloro que pudo haber quedado al realizar los lavados del soporte de ZnO proveniente de ZnCl_2 con agua y no con dietilamina. Sin embargo, este es sólo un dato puntual pues el área para el análisis se escoge de manera fortuita por el analista, el resultado obtenido repetidas veces garantiza parcialmente que el proceso de lavado, síntesis y calcinación del soporte se llevó a cabo satisfactoriamente.

3.3.2 Caracterización de los catalizadores de Mg/ZnO, K/ZnO y Ba/ZnO

Los catalizadores presentados en esta sección se soportaron sobre ZnO obtenido a partir de la sal precursora de cloruro de Zn y se caracterizaron mediante difracción de rayos – X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Análisis de DRX

La Figura 6 presenta los resultados de DRX de los catalizadores con diferente contenido de metal. Los resultados de DRX de los catalizadores de Ba con diferente contenido de metal, acreditan la presencia a $2\theta=18,93^\circ$ de un pequeño pico debido a la fase de nitrato de Ba, el cual desaparece con la disminución en el contenido de metal y también señales que se superponen con los picos característicos de la fase de ZnO. Los cristallitos de los catalizadores independientemente del metal son esféricos. Sin embargo, el tamaño de los cristallitos es de aprox. 60 – 70 nm para los catalizadores de Ba y Mg pero ligeramente mayor (aprox. 90 nm) para los de K. Los difractogramas de los catalizadores de K y Mg presentan una sola fase, correspondiente al ZnO.

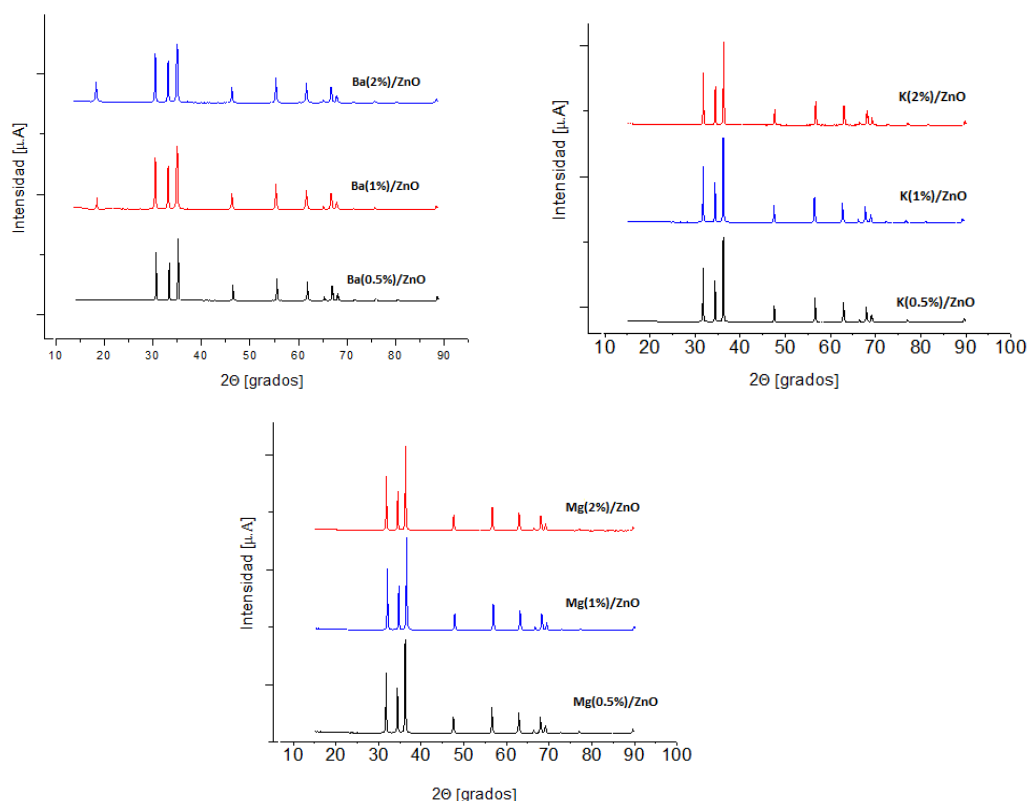


Figura 6. Difractogramas de los catalizadores de Ba/ ZnO, Mg/ZnO y K/ZnO con diferente contenido de metal

Análisis de SEM

La morfología de las partículas del soporte de ZnO cambia cuando se impregna el metal y es diferente para cada uno de los metales como se observa en la Figura 7. En el caso de los catalizadores de K el sólido se presenta más poroso que el soporte, hay menos aglomeraciones de las partículas y la distribución de tamaños de partícula es menos uniforme. Para los catalizadores de Mg al igual que para el soporte se observa la misma tendencia de tamaños y partículas aglomeradas y porosas. Mientras que para los catalizadores de Ba las partículas son menos porosas, para el catalizador de Ba(0,5)/ZnO se observan aglomerados definidos y se presenta un mejor empaquetamiento que disminuye la porosidad lo que permite concluir que se presenta una fuerte interacción entre el metal y el soporte.

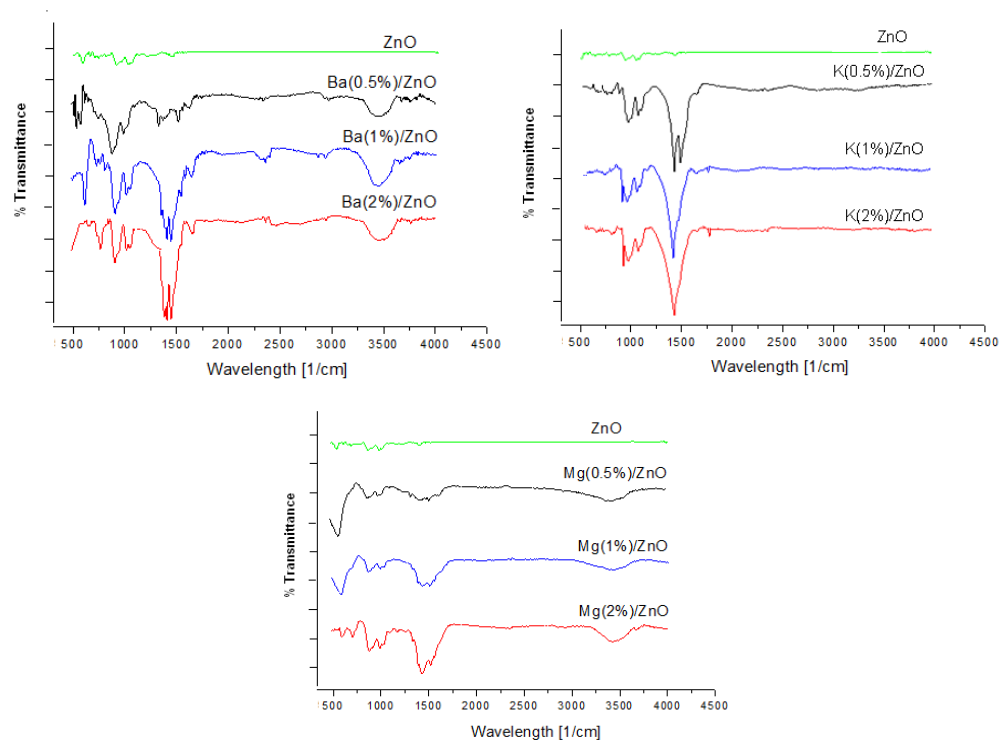


Figura 8. Espectros IR de los catalizadores de Ba/ ZnO, Mg/ZnO y K/ZnO con diferente contenido de metal

3.3.3 Caracterización de los catalizadores de Li/ZnO y Cs/ZnO

Los catalizadores de Li/ZnO y Cs/ZnO con diferente contenido de metal se caracterizaron usando difracción de rayos-X y espectroscopia infrarrojo.

Análisis de DRX

La Figura 9 muestra los resultados de DRX de los catalizadores con diferente contenido de metal. La ausencia de líneas de difracción para las sales precursoras y especialmente de los óxidos de los metales impregnados a bajo contenido se puede atribuir al alto grado de dispersión del metal sobre el soporte. Para los catalizadores de Li/ZnO, se observa que la fase presente corresponde a un óxido de zinc-litio hexagonal.

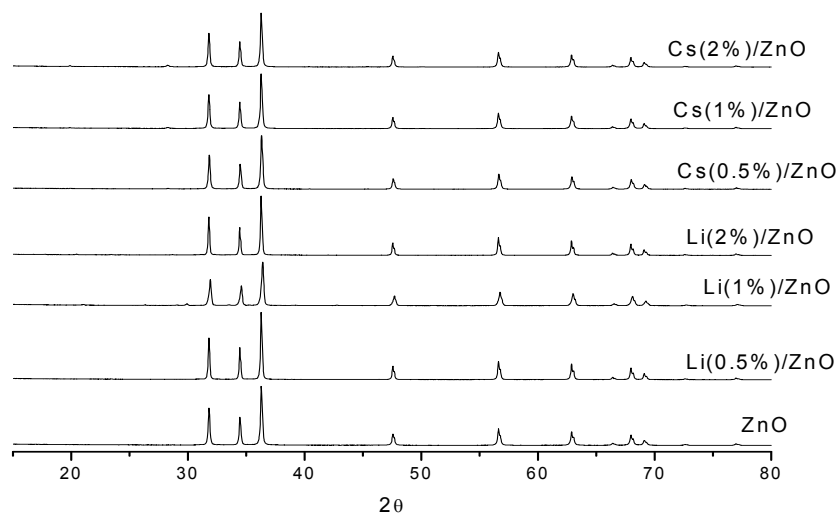


Figura 9. Difractogramas de los catalizadores de Li/ ZnO y Cs/ZnO con diferente contenido de metal

El tamaño de los cristalitos se encontró entre aprox. 60 - 100 nm y la mayoría de estos catalizadores presentaron una forma circular, excepto los catalizadores de Li/ZnO con 0,5 y 1% de contenido de metal que presentan una forma acicular como la del soporte de ZnO. La impregnación de los metales ocasiona un crecimiento en el tamaño de cristalito.

Análisis de FTIR

Los espectros IR (Figura 10) muestran una banda aproximadamente en 3400 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos O–H, correspondiente a agua adsorbida por humedad. Todos los catalizadores de Li y Cs presentan bandas a 1630 y 1383 cm^{-1} , atribuibles a los diferentes tipos de coordinación del ion nitrato. A medida que se incrementa la cantidad de metal en el catalizador, las bandas de las especies se hacen más intensas. Adicionalmente no se observan señales correspondientes a NO_2^- (1550 y 1320 cm^{-1}) indicando que la

descomposición de las sales precursoras es respectivamente en el óxido del metal y no en el nitrito del mismo metal.

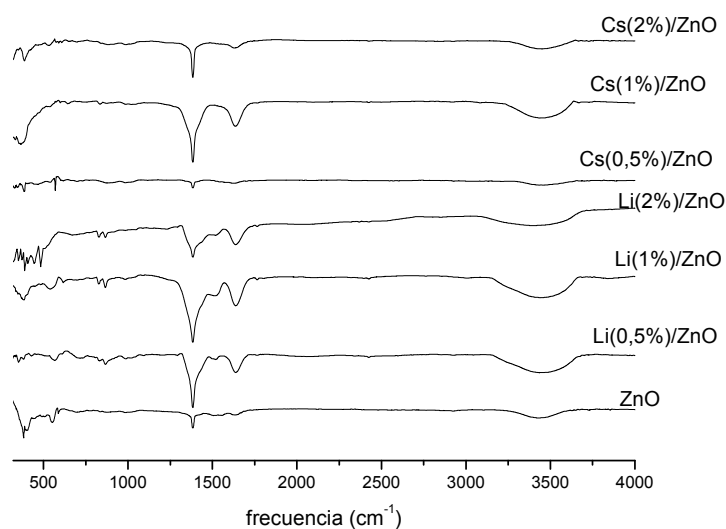


Figura 10. Espectros IR de los catalizadores de de Li/ZnO y Cs/ZnO con diferente contenido de metal

3.3.4 Caracterización de los catalizadores de Ba/ZnO y K/ZnO

Para los catalizadores considerados en esta sección se incluye la caracterización considerando aspectos como el efecto de la sal precursora del soporte de ZnO, el efecto del tipo de metal impregnado (Ba o K) y el efecto de la vía y temperatura de calcinación. Los catalizadores se caracterizaron por DRX y SEM.

Análisis de DRX

En la Figura 11 se pretende establecer el análisis de morfología y tamaño de cristalitos considerando el efecto de la sal precursora de ZnO y el tipo de metal impregnado. El tamaño de los cristalitos depende de la sal precursora del ZnO, los cristalitos obtenidos a partir de la sal de nitrato son más grandes que los obtenidos

a partir del acetato y su forma es acicular y esférica respectivamente. Los picos del difractograma son indexados al óxido de zinc hexagonal, zincita.

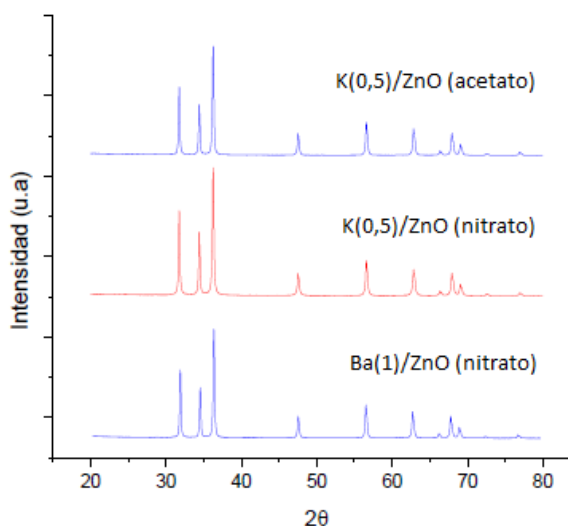


Figura 11. Difractograma de los catalizadores de K(0,5)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de acetato y nitrato y Ba(1)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de nitrato

El uso de K o Ba en los catalizadores evidencia que los metales impregnados no juegan un papel importante en el tamaño de cristalitos de los sólidos sintetizados. A pesar de la impregnación del metal no se observan modificaciones de los picos representativos del ZnO, lo que permite proponer que el metal impregnado se localiza en la superficie del sólido formando pequeños dominios amorfos de óxido o nitratos en lugar de interactuar con la matriz de ZnO.

Al considerar el uso de una mufla o de un horno con flujo de aire para la calcinación del soporte el tamaño de los cristalitos varia, el uso del flujo de aire contrario a lo esperado favorece la sinterización de la estructura cristalina. Así mismo, el calcinar el ZnO a una temperatura mayor (550 °C) no se observó cambio significativo en la intensidad, ancho y posición de los picos (los cuales corresponden en su totalidad a la Zincita) sin embargo, se obtienen cristalitos más

pequeños al calcinar a 450 °C lo cual se debe posiblemente a una mayor sinterización a medida que aumenta la temperatura de calcinación del soporte.

Análisis de SEM

Para evaluar el efecto de la sal precursora, se comparan los catalizadores Ba(1)/ZnO (acetato) y Ba(1)/ZnO (nitrato) (Figura 12), los cuales exhiben una morfología esférica a diferencia de la morfología acicular que presentaba el soporte de ZnO. Se presentan aglomerados más pequeños y homogéneos que los de los soportes de los que provienen, se destaca una forma octaédrica para los agregados del catalizador Ba(1)/ZnO (nitrato).

El efecto producido por el metal de impregnación se puede evaluar al comparar los catalizadores Ba(1)/ZnO (acetato) y K(0,5)/ZnO (acetato) (Figura 12). En ambos casos se pueden apreciar las pequeñas partículas de dopado, la dispersión en el catalizador de Ba es mayor y no se forman cúmulos sobre la superficie en donde se encuentran, lo cual podría atribuirse a que la concentración de K es menor que la de Ba. La presencia de los metales impregnados no se detecta por el análisis cualitativo de composición (puntual) arrojado por el SEM debido a las concentraciones tan bajas empleadas en la impregnación.

Los resultados de SEM para los catalizadores calcinados en mufla o en horno con flujo de oxígeno a diferentes temperaturas, condujeron a establecer que independientemente del equipo usado para la calcinación la morfología y el tamaño de partícula no se afecta. Sin embargo, el incremento de temperatura se ve reflejado en la formación de aglomerados justificando el proceso de sinterización debido a la mayor temperatura de calcinación, acorde con lo reflejado en los resultados de DRX.

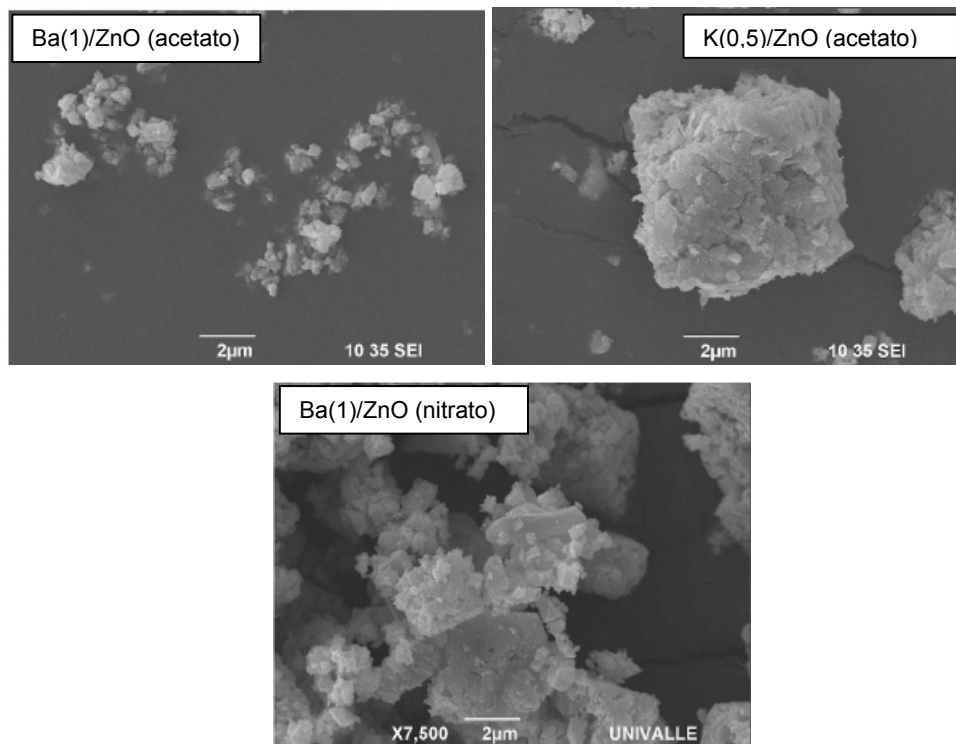


Figura 12. Micrografías de los catalizadores Ba(1)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de acetato y nitrato y K(0,5)/ZnO soportado sobre ZnO obtenido a partir de acetato

Los resultados de SEM para los catalizadores calcinados en mufla o en horno con flujo de oxígeno a diferentes temperaturas, condujeron a establecer que independientemente del equipo usado para la calcinación la morfología y el tamaño de partícula no se afecta. Sin embargo, el incremento de temperatura se ve reflejado en la formación de aglomerados justificando el proceso de sinterización debido a la mayor temperatura de calcinación, acorde con lo reflejado en los resultados de DRX.

3.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES PARA LA ETERIFICACIÓN DEL GLICEROL

Los ensayos de evaluación de los catalizadores se realizaron en un reactor batch a escala de laboratorio. La caracterización de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía de gases (GC), se emplearon los estándares de la materia prima y los productos esperados (glicerina, diglicerol, triglicerol y poligliceroles) para la cuantificación e identificación, ya que lamentablemente no se tuvo acceso a un equipo acoplado de análisis de masas (MS) que permitiera identificar con certeza los productos presentes.

En la Figura 13 se muestra un cromatograma que muestra las señales tanto de los productos esperados (diglicerol, triglicerol y poligliceroles), el reactivo de partida (glicerol) y las señales correspondientes a los derivatizantes empleados en el tratamiento preliminar a los productos para poder analizarlos mediante GC.

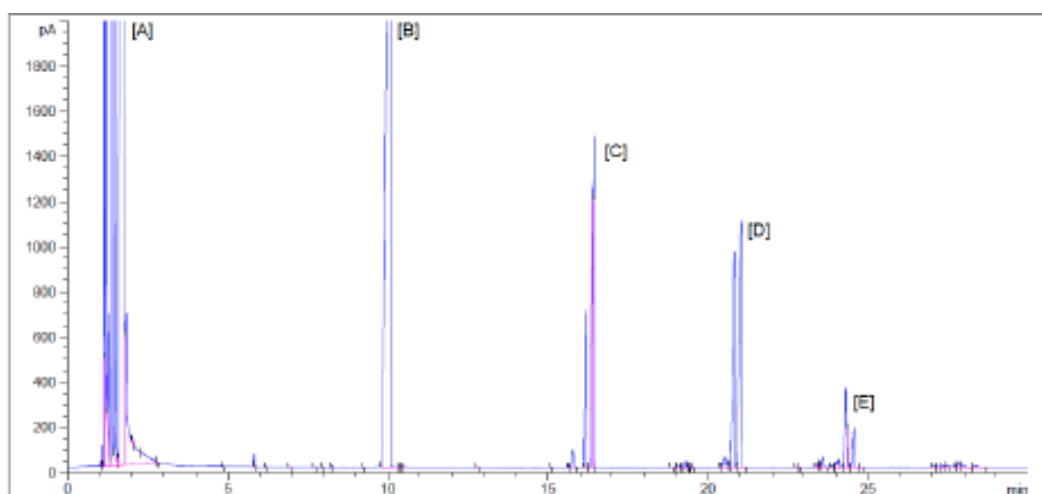


Figura 13. Cromatograma del glicerol y productos de la reacción de eterificación de glicerol. [A] derivatizantes, [B] glicerol, [C] diglicerol, [D] triglicerol y [E] poliglicerol

3.4.1 Catalizadores de Mg, K o Ba soportados sobre ZnO obtenido a partir de la sal precursora de cloruro de Zn

Efecto del tipo de metal impregnado sobre la producción de diglicerol y triglicerol

En la Figura 14 se muestra la conversión y el rendimiento para los catalizadores con una concentración de Ba, K o Mg de 0,5% cuando la reacción de eterificación de glicerina se realizó a 250 °C. Para los catalizadores impregnados con K y Ba se muestran las mejores conversiones en comparación con el catalizador impregnado con Mg. Adicionalmente, el catalizador impregnado con K presenta los mejores rendimientos hacia la formación de especies de DG y TG.

Los resultados evidencian el efecto de la basicidad del metal sobre la conversión del glicerol en la reacción de eterificación. Adicionalmente, se sugiere que el carácter metálico del K influye sobre la selectividad de las especies de DG y TG.

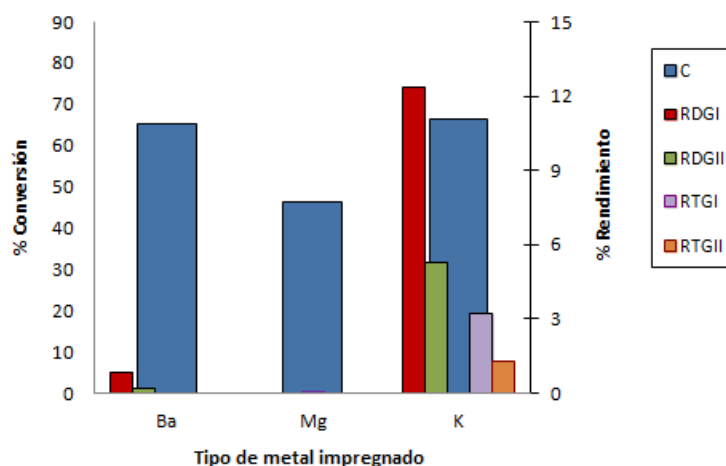


Figura 14. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la reacción de eterificación de glicerol a 250 °C, con catalizadores de Ba, Mg o K con un contenido de 0,5%p de metal

Efecto del contenido de metal impregnado sobre la producción de diglicerol y triglicerol

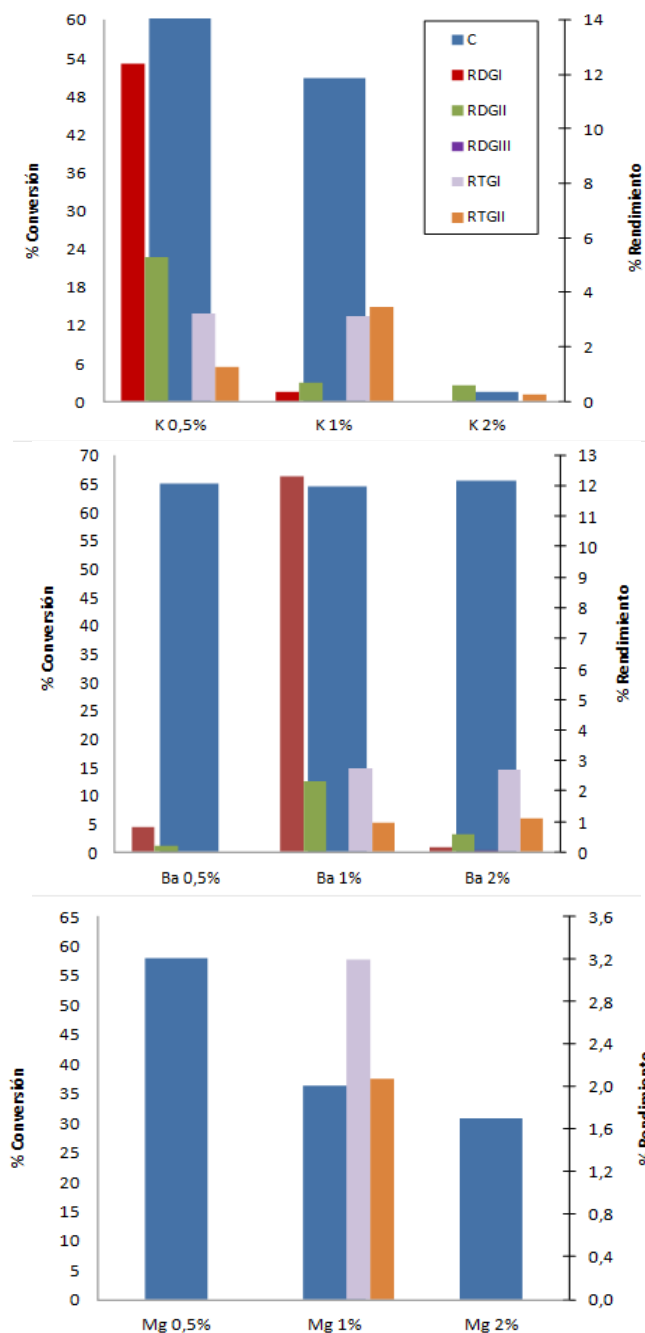


Figura 15. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la eterificación de glicerol, con catalizadores de K y Ba ($T_{R(x)} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), y Mg ($T_{R(x)} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) con un contenido de 0,5%p, 1%p y 2%p de metal soportados sobre ZnO

La Figura 15 muestra los resultados para la reacción de eterificación de glicerina a usando catalizadores de K, Ba o Mg con diferente contenido de metal. Para los catalizadores de K/ZnO se aprecia un decrecimiento en la conversión con el aumento del contenido de metal y a su vez, un aumento en el rendimiento a diglicerol (DG) y triglicerol (TG), contrario a lo establecido en la literatura, el menor contenido de metal favorece tanto la conversión del glicerol como el rendimiento hacia los productos de interés (DG y TG). La conversión del glicerol usando Ba como fase activa en el catalizador, independientemente del contenido de metal, no varía significativamente; sin embargo, el contenido de Ba afecta la selectividad hacia las especies DG y TG. En esta misma figura, la conversión de los catalizadores de Mg/ZnO disminuye con el aumento en el contenido de metal en el catalizador y es importante destacar la selectividad del catalizador Mg(1)/ZnO hacia la formación de TG.

Efecto de la temperatura de reacción sobre la producción de diglicerol y triglicerol

El comportamiento catalítico del K(0,5)/ZnO, Ba(1)/ZnO y Mg(1)/ZnO en función de la temperatura de reacción se presenta en la Figura 16. La conversión durante la eterificación de glicerina para estos catalizadores presenta su mayor valor cuando se emplea la menor temperatura de reacción (80 °C). Sin embargo, para el catalizador de K(0,5)/ZnO el rendimiento a DG y TG es mayor cuando la reacción se realiza a una temperatura de 250 °C. El catalizador de Mg/ZnO es selectivo a la formación de TG cuando la reacción ocurre a 150 °C.

En términos generales acerca del grupo de catalizadores de Mg, Ba y K soportados sobre ZnO obtenido a partir de cloruro de sodio puede establecerse que acorde con los resultados para los catalizadores impregnados con Ba y Mg, se observa que los mejores rendimientos hacia los productos de interés (DG y TG) se obtienen a porcentajes de metal del 1%. Para los catalizadores de K los rendimientos más altos se presentan con un contenido de metal del 0,5%. Los catalizadores impregnados con un 2% de metal no conducen a buenos

rendimientos de DG y TG, esto se podría atribuir a una inhibición de la reacción relacionada probablemente con la sinterización del metal en el catalizador limitando la formación de sitios activos.

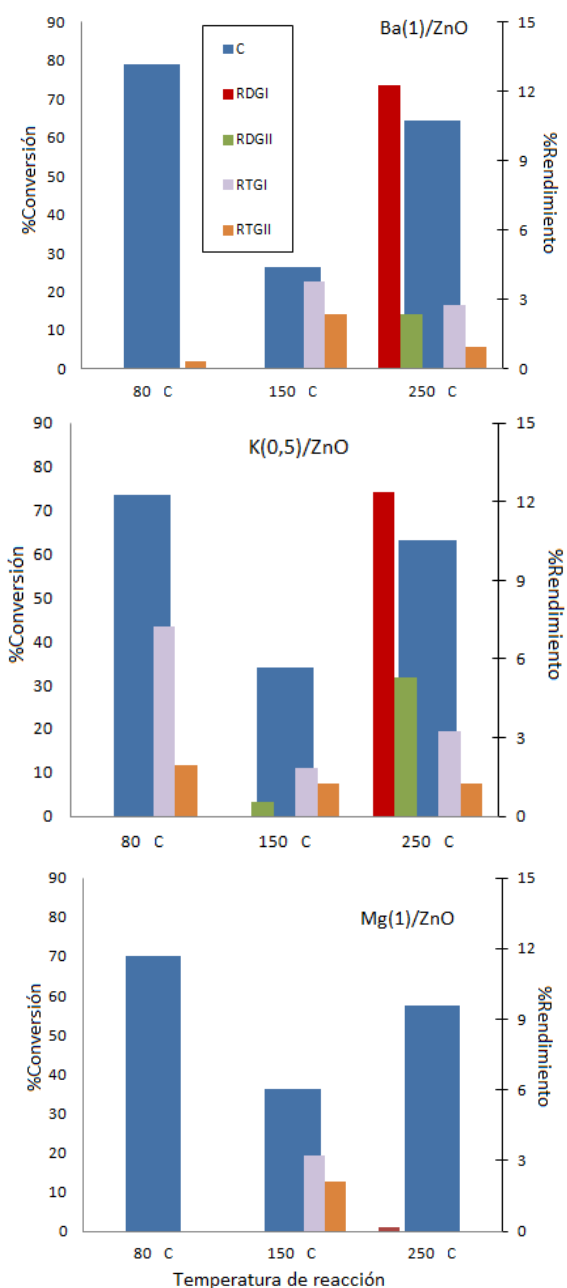


Figura 16. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la eterificación de glicerol, con catalizadores de K(0,5)/ZnO, Ba(1)/ZnO y Mg(1)/ZnO en función de la temperatura de reacción

Los catalizadores estudiados en esta sección, presentan un comportamiento en el cual a menores conversiones globales se observan mayores rendimientos para los productos deseados, excepto para el catalizador de K en el que la mayor conversión total muestra el mayor rendimiento hacia TG especie II.

De acuerdo a los resultados obtenidos para las reacciones homogéneas (resultados no incluidos en este informe), se evidencia el buen desempeño de los catalizadores heterogéneos, ya que mostraron iguales o mejores conversiones que el sistema homogéneo a la misma temperatura de reacción. Adicionalmente se resalta la producción de las especies de TG, resultado que no se obtuvo con los catalizadores homogéneos.

3.4.2 Catalizadores de Li y Cs soportados sobre ZnO obtenido a partir de la sal precursora de nitrato de Zn

Efecto de la temperatura de reacción, el tipo y contenido de metal en los catalizadores sobre la conversión de glicerol durante la eterificación

La Figura 17 muestra el efecto sobre la conversión de glicerol durante la eterificación, como una función tanto de la temperatura de reacción como del contenido de metal para los catalizadores Li/ZnO y Cs/ZnO. La mejor actividad la presenta el catalizador de Li/ZnO cuando la reacción ocurre a 220 °C y a su vez, el mayor valor de actividad se presenta cuando este catalizador contiene 1%p de Li. Los catalizadores de Li/ZnO y Cs/ZnO evaluados a la temperatura de reacción de 80 °C no presentan actividad para la reacción de eterificación de glicerol, mientras que cuando se utiliza 150 °C, como temperatura de reacción, estos mismos catalizadores presentan un comportamiento exponencial para la conversión del glicerol a medida que aumenta el contenido de metal en ellos. Es claro, para ambos grupos de catalizadores, el aumento en la actividad a medida que incrementa la temperatura de reacción para cada uno de los contenidos de metal empleado.

El aumento en la actividad al incrementar el contenido de metal en el catalizador podría atribuirse a la presencia de un mayor número de sitios básicos en el catalizador, activos para la reacción estudiada. Sin embargo, en el caso del catalizador Li(1)/ZnO adicionalmente podría sugerirse un efecto de la dispersión del metal en la superficie del catalizador que favorece la accesibilidad a los sitios activos. Tanto en los catalizadores de Li/ZnO como en los de Cs/ZnO se establece el papel fundamental de la temperatura para mejorar la conversión del glicerol. En cuanto al tipo de metal utilizado, los resultados demuestran que son más activos los catalizadores que contienen Li que los que contienen Cs, cabe mencionar que el Li tiene un mayor carácter metálico que el Cs.

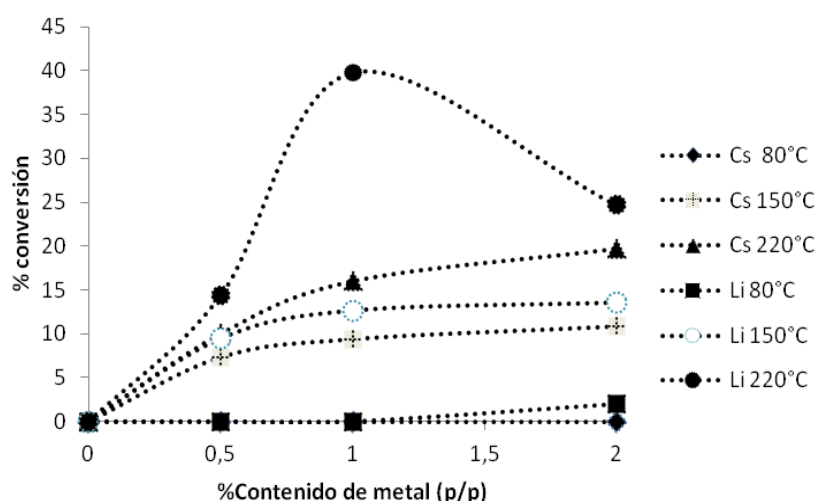


Figura 17. Conversión de glicerol en función de la temperatura de reacción y del contenido de metal en los catalizadores Li/ZnO y Cs/ZnO

Como se observa en la Figura 18, para el catalizador Li(0,5)/ZnO, se observó que al incrementar la temperatura de reacción se logra incrementar la selectividad hacia DG, pero simultáneamente por encima de 150 °C disminuye considerablemente la selectividad hacia TG; con este catalizador no se logró obtener PG. A diferencia del Li(1)/ZnO que presentó el mejor desempeño de toda la serie, se observó que al incrementar la temperatura de reacción se logra beneficiar la selectividad hacia TG y PG; este catalizador se considera altamente selectivo hacia la formación de DG.

Efecto de la temperatura de reacción y del contenido de metal sobre la selectividad hacia la producción de diglicerol, triglicerol y poligliceroles (PG)

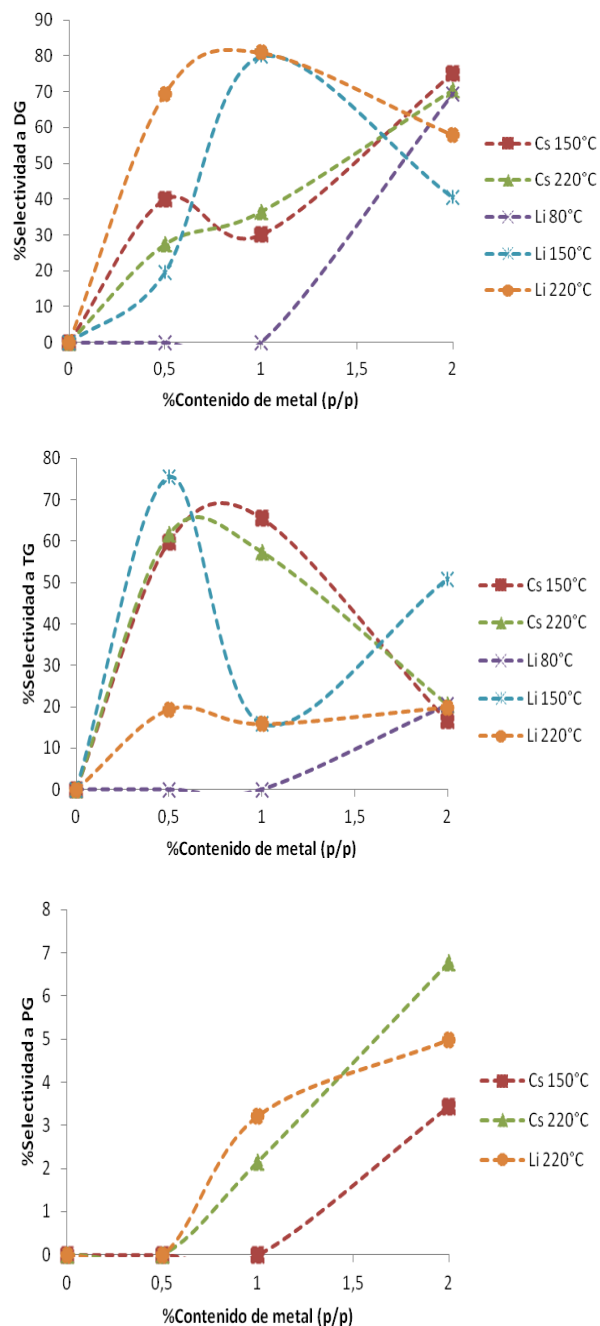


Figura 18. Selectividad hacia la producción de DG, TG y PG usando catalizadores Li/ZnO y Cs/ZnO en la reacción de eterificación de glicerol

Para el catalizador Cs(0,5)/ZnO (Fig. 18) se observa que al incrementar la temperatura de reacción se logra disminuir la selectividad hacia DG y a la vez en un incremento de la selectividad hacia TG. Mientras que para el catalizador de Cs(1)/ZnO, el incremento de la temperatura de reacción conlleva a un ligero aumento de la selectividad hacia DG, con una disminución en la selectividad hacia TG. Pero manteniendo casi constante la selectividad hacia otros productos. Un comportamiento diferente presenta el catalizador Cs(2)/ZnO, en donde el incremento de la temperatura de reacción ayudo a incrementar la selectividad hacia TG y PG. A pesar de lo anteriormente mencionado, este catalizador sigue siendo altamente selectivo hacia la formación de DG.

En cuanto al tipo de metal utilizado en estos dos sistemas se puede inferir que los catalizadores de Li/ZnO son los más activos y que el único catalizador que presentó actividad a 80°C fue el catalizador Li(2)/ZnO. Sin embargo, para los catalizadores Li/ZnO la selectividad no siempre se favorece con el incremento de la temperatura. Se puede inferir que la actividad de los catalizadores de Li/ZnO se ve influenciada por el desarrollo de sitios activos debido a la descomposición de la sal precursora, esto a su vez, permite explicar las diferencias en selectividad, puesto que al existir más sitios activos sobre el catalizador se puede generar una saturación de ellos, ocasionando que las especies tengan dificultad para adsorberse, a diferencia de los catalizadores de Cs/ZnO.

3.4.3 Catalizadores de Ba y K soportados sobre ZnO obtenido a partir de las sales precursoras de nitrato de Zn o acetato de Zn

En esta etapa del trabajo se evaluaron los catalizadores B/ZnO y K/ZnO teniendo en cuenta como variables (adicional al tipo de metal): el tipo de sal precursora del soporte, el equipo y temperatura de calcinación, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. En la Tabla 4 se establecen las condiciones de reacción asumidas para el desarrollo de esta etapa del proyecto.

Tabla 4. Condiciones de reacción para la eterificación de glicerol usando catalizadores de Ba/ZnO y K/ZnO

Reacción	Catalizador	Temperatura de Reacción	Tiempo de Reacción
1	ZnAc, Ba1%, Mufla, 450°C	80°C	6h
2	ZnAc, Ba1%, Mufla, 450°C	150°C	6h
3	ZnAc, Ba1%, Mufla, 450°C	150°C	24h
4	ZnAc, Ba1%, Mufla, 450°C	250°C	6h
5	Zn(NO ₃) ₂ , Ba 1%, Mufla, 450°C	80°C	6h
6	Zn(NO ₃) ₂ , Ba 1%, Mufla, 450°C	150°C	6h
7	Zn(NO ₃) ₂ , Ba 1%, Mufla, 450°C	250°C	6h
8	Zn(NO ₃) ₂ , Ba 1%, Mufla, 450°C	250°C	24h
9	ZnAc, K 0.5%, Horno, 450°C	80°C	6h
10	ZnAc, K 0.5%, Mufla, 450°C	150°C	6h
11	ZnAc, K 0.5%, Mufla, 450°C	250°C	6h
12	Zn(NO ₃) ₂ , K 0.5%, Horno, 450°C	80°C	6h
13	Zn(NO ₃) ₂ , K 0.5%, Horno, 450°C	150°C	6h
14	Zn(NO ₃) ₂ , K 0.5%, Horno, 450°C	250°C	6h
15	Zn(NO ₃) ₂ , K 0.5%, Horno, 550°C	250°C	6h
16	ZnAc, Ba 1%, Horno, 450°C	150°C	6h
17	Zn(NO ₃) ₂ , K 0.5%, Mufla, 550°C	150°C	6h
18	Zn(NO ₃) ₂ , Ba 1%, Mufla, 550°C	150°C	6h

Algunas reacciones se realizaron durante 24 horas pues se observó una buena conversión de glicerol hacia los productos esperados y por tal razón se buscaba conocer si dicho rendimiento o selectividad mejoraba al aumentar el tiempo de reacción.

La conversión del glicerol y la selectividad a cada uno de los productos de reacción se presenta en la Tabla 5, teniendo en cuenta las condiciones de reacción mencionadas en la Tabla 4.

Tabla 5. Conversión de glicerol y selectividades hacia DG, TG y PG obtenidas de la eterificación de glicerol

Reacción	% Conversión	% Diglicerol	% Triglicerol	% Poliglicerol
1	30,9	0	0	0
2	12,1	92,7	0	0
3	43,0	2,5	2,6	0
4	29,7	0	0	0
5	67,12	0	0	0
6	3,0	0	0	0
7	40,3	18,9	0	0
8	81,19	14,8	1,5	0
9	57,73	0	0	0
10	14,40	0	0	0
11	72,88	14,73	1,11	0
12	49,44	0	0	0
13	67,60	0	0	0
14	77,06	0	0	0
15	57,53	7,23	0	0
16	63,70	0	0	0
17	57,85	0	0	0
18	65,93	0	0	91,06

Efecto de la sal precursora del soporte sobre el desempeño catalítico en la eterificación de glicerol

Se tiene resultados diferentes al evaluar el efecto de la sal precursora sobre la reacción de eterificación de glicerol. Por un lado, se observa una mayor conversión y selectividad hacia los productos deseados al emplear los catalizadores sintetizados a partir de acetato de Zn para las reacciones a temperatura de 150°C (reacciones 2 y 6). Y por otra parte, se evidencia un mejor desempeño de los catalizadores provenientes del nitrato de Zn para reacciones llevadas a 250°C (reacciones 4 y 7), lo cual conduce a establecer que la diferencia en selectividad y actividad catalítica depende más de la temperatura de reacción, que de la sal precursora del soporte en sí.

Efecto del sistema y la temperatura de calcinación del soporte sobre el desempeño catalítico en la eterificación de glicerol

Al comparar las reacciones 2 y 16, en las cuales los catalizadores empleados fueron calcinados a 450°C en mufla y horno con flujo de O₂ respectivamente, se evidencia que el sistema de calcinación influye en los resultados obtenidos en la eterificación. A pesar de la alta conversión alcanzada en la reacción 16, las selectividades hacia DG, TG y PG son nulas. Calcinar el soporte en mufla favorece la producción de DG a pesar de reaccionar menor cantidad de glicerol, lo cual puede relacionarse con el resultado de dispersión derivado de los análisis DRX.

El efecto de la temperatura de calcinación se evidencia al comparar las reacciones 6 y 18, en las que los catalizadores se calcinaron a 450 °C y 550 °C respectivamente. El catalizador calcinado a mayor temperatura (reacción 18) presenta un mejor comportamiento catalítico, que podría relacionarse con el mayor tamaño de partícula y la homogeneidad de los aglomerados que favorece tanto la conversión de glicerol como la selectividad hacia PG.

Efecto del tipo de metal impregnado en el soporte sobre el comportamiento catalítico en la eterificación de glicerol

Para evaluar el efecto del tipo de metal se comparan las reacciones 2 y 10 y las reacciones 4 y 11. Para el primer par de reacciones el catalizador impregnado con Ba presenta un mejor comportamiento catalítico y para el segundo par de reacciones el mejor desempeño lo exhibe el catalizador impregnado con K, lo cual no permite concluir acerca del efecto producido por el tipo de metal. Sin embargo, dicha diferencia podría atribuirse a la temperatura de reacción, una mejor actividad para el catalizador impregnado con Ba a menores temperaturas de reacción mientras que a temperaturas mayores se favorece el funcionamiento del catalizador que contienen K.

Efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre el comportamiento catalítico en la eterificación de glicerol

Para establecer el efecto de la temperatura de reacción se consideran dos grupos de reacciones; las reacciones 1 a 4 en las que se destacan la conversión y selectividad de las reacciones realizadas a 150°C (reacciones 2 y 3), las reacciones 5 a 8 en la que se destaca la reacción 7 realizada a una temperatura de 250°C. Para las reacciones 9 a 11 la temperatura a la que se obtuvo mejores resultados fue a 250°C. Finalmente, las reacciones 12 a 1 no presentaron ningún producto de interés. Del análisis de los resultados obtenidos para los grupos de reacciones mencionados, se puede concluir que la temperatura de reacción afecta la actividad catalítica de los sólidos sintetizados y por consiguiente los productos obtenidos. Así mismo, de los catalizadores soportados sobre ZnO procedente de acetato de Zn como sal precursora, la impregnación con Ba exhibe mejores resultados a una temperatura de reacción de 150 °C mientras que los catalizadores que contienen K funcionan mejor a una temperatura más alta (250 °C) y finalmente el catalizador sintetizado sobre el soporte preparado a partir de la sal precursora de nitrato exhibe los mejores resultados a 250 °C.

El efecto del tiempo de reacción se establece comparando las reacciones 2 y 3 por un lado y por otro lado las reacciones 7 y 8. La conversión de glicerol aumenta a mayor tiempo de reacción, pero la selectividad hacia éteres de glicerol disminuye y de forma drástica para el primer par de reacciones. Lo cual podría atribuirse a factores que no se analizan en este trabajo, como la vida útil y/o estabilidad de los catalizadores sintetizados.

3.5 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE DE MgO

El soporte de MgO se sintetizó por el método de precipitación controlada (MPC), utilizando como sal precursora $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en una concentración 0,7 M. El agente titulante fue NH_4OH 1M, realizándose a temperatura ambiente. Durante este

proceso se registran de manera simultánea la variación del pH y la conductividad de la solución.

La figura 19 muestra la curva potenciométrica y de conductividad para la solución de nitrato de magnesio 0,7M, evidencia que al adicionar NH_4OH como titulante el comportamiento es similar al conseguido por la solución de zinc, en donde se forman tres regiones (neutralización, embrionación y nucleación y formación de complejos superficiales) dependiendo el cambio de pH en función del volumen de titulante consumido.

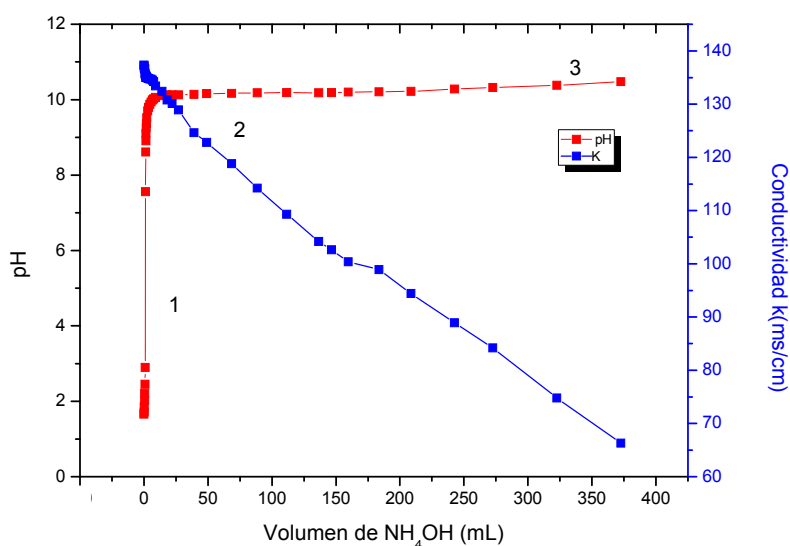


Figura 19. Curva potenciométrica y de conductividad para la síntesis de MgO por el MPC

Durante la preparación del MgO la diferencia destacable con respecto a la síntesis del ZnO , es en la segunda zona, donde el cambio moderado y lento del pH se debe a un alto consumo de iones OH^- .

En la Figura 20, la presencia de una frecuencia menor a 400 cm^{-1} en el espectro de FTIR, evidencia la presencia de MgO , debido a la deformación del enlace Mg-O . Adicionalmente se observa la presencia de una frecuencia en 1415 y 1323 cm^{-1}

correspondiente al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace N–O, presente en los iones residuales de NO_3^- , de esta forma se debe incrementar la temperatura o el tiempo de calcinación. Las frecuencias aproximadamente en 3400 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos O–H, correspondiente a agua adquirida por humedad, mientras que la frecuencia alrededor de 3700 cm^{-1} a las vibraciones de tensiones de los grupos O–H, que corresponden al $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Las frecuencias entre 1630 y 1383 cm^{-1} , se atribuyen a los diferentes tipos de coordinación del ion nitrato.

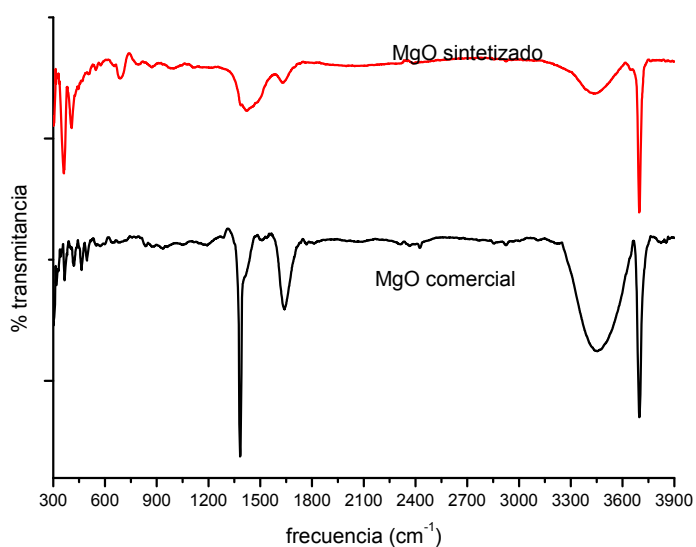


Figura 20. Espectros FTIR para el soporte de MgO sintetizado y comercial

El difractograma del soporte de MgO (Figura 21), confirma la obtención de este óxido, en un sistema cúbico correspondiente a Periclasa (grupo espacial $Fm - 3m$), cuya morfología fue circular y un tamaño de cristalito menor de 60 nm , otorgando el carácter nanométrico para este soporte.

Durante la síntesis del soporte de MgO se logró obtener un rendimiento del 16% con respecto a la sal precursora utilizada y una eficiencia del 52% para la formación del óxido.

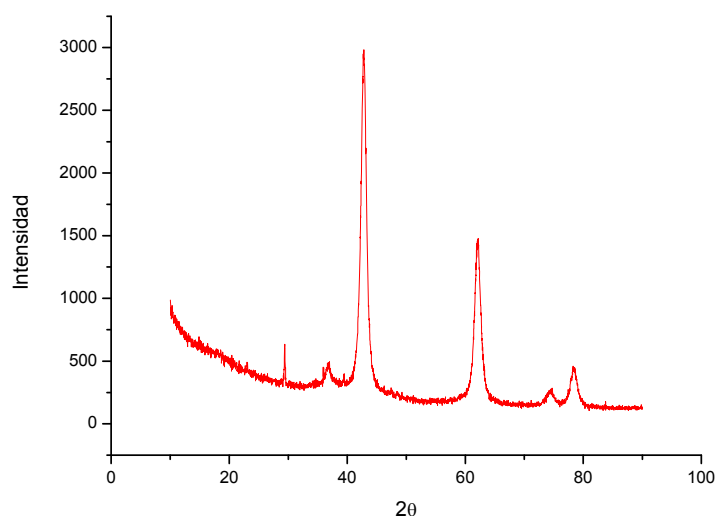


Figura 21. Difractograma de MgO sintetizado por MPC

3.6 CONCLUSIONES GENERALES DEL PROYECTO

- El método de precipitación controlada resulta adecuado y eficaz para sintetizar sólidos nanoestructurados de óxido de Zn y Mg.
- La naturaleza de la sal precursora del soporte de ZnO influye sobre la morfología de las partículas y aglomerados. La fase cristalina presente tanto en los soportes como en catalizadores sintetizados, independientemente de las variables consideradas es la hexagonal (Zincita).
- El tiempo de reacción no favorece la conversión del glicerol, ni las selectividades hacia DG, TG y PG en la reacción de eterificación usando catalizadores de Ba soportados sobre óxido de Zn obtenido a partir de sales precursoras de nitrato y acetato.
- El uso de metales de carácter básico (elementos del grupo I y II, tales como cesio, potasio, litio, bario y magnesio) influye sobre la reacción de eterificación de glicerol de tal forma que: (i) el aumento en el contenido de metal impregnado en los

catalizadores K/ZnO, Ba/ZnO y Mg/ZnO no favorece el rendimiento a DG y TG en la reacción de eterificación de glicerina independientemente de la temperatura de reacción. (ii) Los catalizadores de Ba y Mg soportados sobre ZnO, obtenido a partir de cloruro de Zn, mostraron elevadas conversiones pero bajo rendimiento hacia DG y TG, mientras que se destaca la selectividad de los catalizadores Mg/ZnO en la formación de especies de TG. (iii) Los catalizadores de Ba(1)/ZnO, en los que se usaron las sales precursoras de acetato y nitrato (donde el soporte se calcinó a 450 y 550 °C correspondientemente) y la reacción se realizó a 150 y 250 °C mostraron buena selectividad a DG y PG respectivamente, señalando una fuerte influencia tanto de la temperatura de reacción como de la naturaleza del precursor. Y por último (iv) Los catalizadores de Li/ZnO y Cs/ZnO tienen una actividad nula cuando se evalúan a una temperatura de reacción de 80 °C.

- Para la reacción de eterificación de glicerol la variable que influye en mayor proporción es la temperatura de reacción. En general, la conversión de glicerol es mejor cuando se utilizan temperaturas superiores a 200 °C. Mientras que las variables de mayor influencia sobre la selectividad son el contenido y tipo de metal.
- Las caracterizaciones realizadas a los catalizadores permitieron evidenciar que: (i) los picos de DRX de los catalizadores estudiados son indexados al óxido de Zn hexagonal – Zincita – y la contribución del metal se superpone en algunas de las señales de la Zincita, excepto en el caso del catalizador de Ba/ZnO (Figura 6) que presenta un pico adicional correspondiente a la fase de nitrato de Ba. (ii) El tamaño de los cristallitos tanto para el soporte como para los catalizadores se encuentra entre 60 – 100 nm. (iii) Los resultados de SEM acreditan que la morfología de las partículas del soporte de ZnO cambia cuando se impregna el metal y es diferente para cada uno de los metales.
- Los resultados de caracterización superficial, más explícitamente en cuanto a porosidad, establecieron que el ZnO obtenido por MPC no alcanza a ser mesoporoso. Se sugiere para un estudio posterior evaluar el uso de tensoactivos que mejoran el área superficial y podrían influir en el tamaño de los poros.

4. EQUIPOS ADQUIRIDOS

Los equipos adquiridos durante el desarrollo del proyecto fueron:

Equipo	Apoyo		
	Docencia	Investigación	Extensión
Medidor multiparámetro (pH-metro de electrodo)		x	
Plancha de calentamiento (3)		x	
Horno microondas		x	
Centrífuga		x	
Nevera		x	

5. IMPACTOS

Como producto de la realización de este proyecto se obtuvieron impactos tanto en el ámbito académico, como social y científico. Dentro de ellos cabe mencionar:

Se formaron académicamente estudiantes a nivel de pregrado y posgrado, en quienes la alternativa de continuar en la investigación ha generado grandes expectativas y continuidad.

Desde el punto de vista social se puede extender la aplicación de estos estudios a proyectos más específicos y rigurosos, donde no se utilice el compuesto modelo glicerol sino que directamente la materia prima para la eterificación sea la glicerina cruda obtenida del proceso de producción de biodiesel. Así, se esperaría satisfacer la utilización de la glicerina cruda como residuo que actualmente no tiene aplicación directa sino que requiere de procesos costosos de refinamiento para posteriores aplicaciones.

Se estableció una metodología adecuada, eficaz y reproducible para la preparación de un soporte catalítico con propiedades nano-estructuradas, que no sólo puede ser utilizado en la reacción de eterificación de glicerina sino en otras reacciones que requieran estas características superficiales del soporte.

Como resultado de los compromisos pactados en la propuesta del proyecto se encuentran:

1. Productos de nuevo conocimiento	Artículo sometido a evaluación revista A2
Nombre general:	Ingeniería y Competitividad
Nombre particular	Catalizadores nanoestructurados de ZnO para la eterificación de glicerina
Ciudad y fechas	Cali, Marzo 2013
Participantes:	María, H Pinzón-Cárdenas, Julián, D Urresta-Aragón, Alvaro, H Botina-Silva, Lizzeth, Escobar
Formas organizativas:	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP

2. Producto de nuevo conocimiento Tipo A	Producto de desarrollo
Nombre General:	Universidad del Valle
Nombre Particular:	Catalizador heterogéneo Li/ZnO empleado en la síntesis de ésteres pesados
Ciudad y fechas:	2011
Participantes:	Alvaro Botina, Julian Urresta, Fiderman Machuca
Formas organizativas:	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos – LICAP

3. Formación de recursos humanos	Tesis de pregrado
Nombre particular	EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL MAGNESIO, POTASIO Y BARIO SOPORTADOS EN ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE GLICERINA
Ciudad y fechas	Cali, 2012.
Participantes	Viviana Andrea Herrera y Andrés Felipe Vélez.
Sitio de información	Biblioteca Central, Dirección Programa Académico Ingeniería Química, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

4. Formación de recursos humanos	Tesis de pregrado
Nombre particular	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS A BASE DE ÓXIDO DE ZINC, DOPADOS CON PARTÍCULAS METÁLICAS DE BARIO Y POTASIO Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DEL 1,2,3 PROPANOTRIOL
Ciudad y fechas	Cali, 2012.
Participantes	Lizeth Escobar Lara
Sitio de información	Biblioteca Central, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

5. Formación de recursos humanos	Tesis de maestría. Será entregada y sustentada al finalizar el primer semestre académico de 2013.
Nombre Particular	CATALIZADORES DE Li Y Cs SOPORTADOS SOBRE ZnO Y MgO NANOMÉTRICO Y MESOPOROSO PARA LA ETERIFICACIÓN DE GLICEROL
Participantes	Álvaro Hernán Botina Silva
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

6. Formación de recursos humanos	Estudiantes vinculados al programa de semilleros Universidad del Valle (2)
Ciudad y fechas	Cali, 2011
Participantes	Viviana Andrea Herrera Andrés Felipe Vélez
Sitio de información	Dirección Programa Ingeniería Química, Vicedecanatura de Investigaciones Facultad de Ingenierías
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

7. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento nacional.
Nombre general	VII Simposio Colombiano de Catálisis.
Nombre particular	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO Y MESOPOROSO.
Ciudad y fechas	Cartagena, Septiembre 29, 30 y 1 de Octubre de 2011
Participantes	Julián Urresta, María Helena Pinzón, Lizeth Escobar y Alvaro Botina
Sitio de información	Memorias del evento ISBN: 978-958-8736-16-7, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

8. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento nacional.
Nombre general	VII Simposio Colombiano de Catálisis.
Nombre particular	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS (SODIO, POTASIO, MAGNESIO, BARIO Y LITIO) SOPORTADOS SOBRE OXIDO DE ZINC PARA METANÓLISIS DE ACEITE DE COCO.
Ciudad y fechas	Cartagena, Septiembre 29, 30 y 1 de Octubre de 2011
Participantes	Julián Urresta, Fiderman Machuca y Alvaro Botina
Sitio de información	Memorias del evento ISBN: 978-958-8736-16-7, LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

9. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento internacional. Fue aceptado pero no se pudo presentar por falta de recursos para asistir al evento.
Nombre general	Symposium 3D, New Catalytic Materials
Nombre particular	ZINC OXIDE NANOPARTICLES PREPARATION BY CONTROLLED PRECIPITATION AND ITS USE IN CATALYSTS FOR GLYCEROL ETHERIFICATION.
Ciudad y Fecha	Cancún, México. Agosto 12-17 de 2012.
Participantes	Álvaro Hernán Botina Silva, María Helena Pinzón Cárdenas, Julián Diel Urresta Aragón.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

10. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento internacional.
Nombre general	XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis
Nombre particular	EFFECTO DEL MAGNESIO. POTASIO Y BARIO SOPORTADOS EN ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO SOBRE LA ETÉRIFICACIÓN DE GLICERINA.
Ciudad y fechas	Santa Fé, Argentina. 2 al 7 de Septiembre de 2012.
Participantes	Viviana A. Herrera, Andrés F. Vélez, María H. Pinzón y Julián Urresta.
Sitio de información	Memorias del evento (http://www.unl.edu.ar/cicat2012/), LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

11. Productos de divulgación	Trabajo presentado en evento internacional.
Nombre general	XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis
Nombre particular	SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO) POR MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA A PARTIR DE DIFERENTES SALES Y EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN PARA USO COMO SOPORTE CATALÍTICO.
Ciudad y fechas	Santa Fé, Argentina. 2 al 7 de Septiembre de 2012.
Participantes	Lizeth Escobar Lara, Julián Urresta Aragón, María Helena Pinzón y Alvaro Botina.
Sitio de información	Memorias del evento (http://www.unl.edu.ar/cicat2012/), LICAP.
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

12. Propuesta de investigación	Propuesta de investigación presentada a convocatoria externa
Nombre general	Convocatoria Nacional No. 569 COLCIENCIAS
Nombre particular	Síntesis y caracterización de óxidos nanométricos tipo ZnO, SiO ₂ y ZrO ₂ y su utilización en la transformación de glicerina en ácido láctico y propilenglicol
Ciudad y fechas	Bogotá, 2012
Participantes	Julián Diel Urresta
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP

13. Propuesta Investigación - Recursos humanos	Participación programa Jóvenes Investigadores e Innovadores – Colciencias
Nombre Particular	p-2011-0790
Participantes	Álvaro Hernán Botina Silva
Formas organizativas	Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos - LICAP.

Se anexan a este informe los certificados y documentos soporte de los compromisos pactados.



MARIA HELENA PINZON CARDENAS <maria.pinzon@correounivalle.edu.co>

[I y C] Envío recibido

1 mensaje

Comunicaciones ingeniería <inycompe@univalle.edu.co>

13 de marzo de 2013 08:10

Para: Maria Helena Pinzon Cardenas <maria.pinzon@correounivalle.edu.co>

Estimado Autor:

Confirmamos la correcta recepción del artículo "Catalizadores nanoestructurados de ZnO para la eterificación de glicerina" postulado por usted para ser considerado dentro del proceso de evaluación de la Revista Ingeniería y Competitividad. Gracias al sistema de gestión de revistas online que usamos podrá hacer el seguimiento de su artículo a través del proceso editorial identificándose en el sitio web de la revista:

URL del manuscrito:

<http://revistaingenieria.univalle.edu.co/index.php/inycompe/author/submission/337>

Nombre de usuario/o: mpinzon

Si tiene cualquier pregunta no dude en contactar con nosotros/as. Gracias por tener en cuenta esta revista para difundir su trabajo.

Reciba un cordial saludo,

Fiderman Machuca
Revista Ingeniería y Competitividad

Equipo Editorial Ingeniería y Competitividad
<http://ingenieria.univalle.edu.co/revistaingenieria>

CONTRATO DE CESIÓN DE DERECHOS

Entre los suscritos, a saber, por una parte **IVÁN ENRIQUE RAMOS CALDERÓN**, mayor de edad y vecino de Cali (Valle), identificado con cédula de ciudadanía No. 14.989.446 expedida en Cali, quien en calidad de Rector, actúa en nombre y representación legal de la **UNIVERSIDAD DEL VALLE**, quien en adelante y para todos los efectos se denominará el CESIONARIO, por una parte, y por la otra **JULIAN URRESTA , FIDERMAN MACHUCA Y ALVARO BOTINA SILVA**, mayores de edad y domiciliados en Cali (Valle), identificados como aparece al pie de sus firmas, quienes son los inventores del objeto "**CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS**" y que en adelante se denominarán los CEDENTES, hemos acordado celebrar el presente Contrato de Cesión total de Derechos Patrimoniales que se regirá por la Decisión Andina 486 de 2000, Acuerdo 023/03 C.S. y demás disposiciones Nacionales y Supranacionales que regulan la materia y en especial por las siguientes cláusulas. **PRIMERA. Objeto.-** Los CEDENTES manifiestan que de manera voluntaria y gratuita realizan la cesión total a favor del CESIONARIO de los derechos patrimoniales que a ellos les corresponden del desarrollo denominado "**CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS**" sobre el cual se iniciará el trámite correspondiente a la solicitud de obtención de patente de invención ante la Superintendencia de Industria y Comercio. **PARAGRAFO.-** Las partes convienen que esta cesión corresponde al **cien por ciento (100%)** del total de los derechos patrimoniales derivados o que se deriven de la explotación comercial y económica de la invención "**CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS**". **SEGUNDA. Determinación y alcance del objeto.-** Los derechos que a través de este contrato se ceden incluyen todos los derechos patrimoniales, es decir transformación, promoción, difusión, explotación comercial y divulgación de la invención, tanto en el campo Nacional como Internacional y son otorgados sin ninguna limitación en cuanto a territorio se refiere. Así mismo, esta cesión se da por todo el término de duración establecido en la legislación Nacional y Supranacional para los derechos de propiedad industrial que se obtengan a través del trámite de solicitud de patente de invención, bien sea solicitudes nacionales o por la vía del PCT, en el territorio Colombiano y en el extranjero. **TERCERA. Derechos Morales.-** La cesión de los derechos señalados en las cláusulas anteriores, no implican la cesión de los derechos morales sobre el desarrollo denominado: "**CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS**", dado que estos derechos son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables, por tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de los CEDENTES. **CUARTA. Elaboración y Responsabilidad.-** Los CEDENTES manifiestan que el desarrollo denominado: "**CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS**" objeto del presente contrato, es original que son sus





inventores exclusivos y fue desarrollado, sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, por tanto el desarrollo es de su exclusiva autoría y detentan la titularidad del mismo, la cual ceden en virtud del presente contrato, **PARÁGRAFO.-** En caso de presentarse cualquier tipo de reclamación o acción por parte de un tercero en cuanto a los derechos de propiedad industrial sobre el desarrollo denominado **“CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS”** los CEDENTES asumirán toda la responsabilidad y saldrán en defensa de los derechos aquí cedidos. Por tanto, para todos los efectos del presente acuerdo el CESIONARIO actúa como tercero de buena fe, no existiendo impedimento de cualquier naturaleza para la concesión de los derechos previstos en este contrato, respondiendo así por cualquier acción de reivindicación, plagio u otra clase de reclamación que al respecto pudiera sobrevenir. **QUINTA. Autorizaciones.-** EL CESIONARIO se encuentra facultado para solicitar la protección de patente de invención en Colombia o en el exterior con las formalidades legales respectivas. **SEXTA. Obligaciones de las Partes.-**

1. Del CESIONARIO: **a)** Mantener informados a los CEDENTES respecto a los tramites de solicitud y obtención de patentes de invención y de las negociaciones o cualquier clase de relación contractual que implique la obtención de utilidad económica sobre el objeto **“CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS”** **b)** Reconocer y remunerar a los CEDENTES de acuerdo a lo reglado por el Estatuto de Propiedad Intelectual de la Universidad del Valle por cada acto que implique una explotación comercial directa o indirecta de la invención. **c)** Reconocer y dar publicidad a los derechos morales de los inventores sobre el objeto. **d)** Fomentar y estimular el desarrollo de investigaciones y los consecuentes procesos de protección de derechos de propiedad industrial al interior de la Entidad. 2. De los CEDENTES: **a)** Prestar colaboración efectiva para la redacción de las reivindicaciones de la solicitud de patente, el examen de patentabilidad y la contestación a oposiciones, en caso que se presenten. **b)** Responder por cualquier acción de reivindicación, plagio u otra clase de reclamación que al respecto pudiera sobrevenir. **SÉPTIMA. Divulgación y Comercialización.-** EL CESIONARIO, posterior a la presentación de la respectiva solicitud de obtención de patente, se obligan a llevar a cabo todos los actos o gestiones que según su criterio tiendan a obtener la mayor promoción, difusión, explotación comercial y divulgación de la invención, tanto en el campo nacional como internacional, gestiones con las que Los CEDENTES deberán prestar su mayor colaboración cuando así sea solicitada por EL CESIONARIO, para cuyo efecto Los CEDENTES autorizan a EL CESIONARIO y/o sus representantes o concesionarios con los cuales tengan una vinculación contractual vigente para que utilicen sus nombres o demás datos en la forma en que EL CESIONARIO lo estime conveniente. **OCTAVA. Exclusividad.-** Los CEDENTES manifiestan que los derechos sobre el desarrollo denominado **“CATALIZADOR HETEROGÉNEO Li/ZnO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE ÉSTERES PESADOS”**, no han sido cedidos con antelación y que sobre ellos no pesa ningún gravamen ni limitación en su uso o utilización. **NOVENA. Solución de**





Controversias.- Los conflictos que surjan durante la vigencia del presente contrato, se solucionaran preferiblemente mediante los mecanismos de la conciliación y transacción. **DECIMA. Cláusula Compromisoria.-** Las divergencias que surjan con ocasión del presente contrato y de las obligaciones derivadas del mismo, se solucionaran, si llegaren a fracasar los mecanismos antes contemplados, a través de un Tribunal de Arbitramento constituido para el efecto por la Cámara de Comercio de la ciudad de Cali, dentro de los quince (15) días hábiles siguientes a la presentación de la petición por cualquiera de las partes contratantes, y cuyos costos serán asumidos por partes iguales tanto por los CEDENTES como por EL CESIONARIO. El Tribunal estará integrado por dos (2) árbitros especialistas en el tema objeto del presente contrato y fallarán el Laudo que resulte en derecho. **DECIMA PRIMERA. Gastos.-** Los gastos que llegare a ocasionar el presente contrato correrán a cargo de EL CESIONARIO. **DECIMA SEGUNDA. Domicilio Contractual.-** Las partes contratantes estipulan como domicilio contractual la ciudad de Santiago de Cali.

En constancia de lo anterior, se firma en Cali el 13 de abril de 2011.

IVÁN ENRIQUE RAMOS CALDERÓN
C.C. 14.989.446
CESIONARIO

FIDERMAN MACHUCA MARTÍNEZ
C.C.
CEDENTE



ALVARO BOTINA SILVA
C.C. 1088245273
CEDENTE





[Handwritten signature]

JULIÁN DIEL URRESTA ARAGÓN
C.C.
CEDENTE

03 141283

DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL RECONOCIMIENTO

En Santiago de Cali, el 25/04/2011 a las 05.09 p.m., el escrito que antecede fue presentado personalmente por:

ALVARO HERNAN BOTINA SILVA

Quien exhibió:
C.C.: No. 1085245273

quien ademas declaro que su contenido es cierto y verdadero y que la firma y la huella que en el aparecen son suyas

[Handwritten signature]
El Compareciente

[Fingerprint]

[Handwritten signature]
HOLMES RAFAEL CARDONA MONTAÑA
NOTARIO



**EL DIRECTOR DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE**

CERTIFICA QUE:

Que la Profesora **MARÍA HELENA PINZÓN CÁRDENAS** con cédula de ciudadanía No.63.361.403, dirigió el trabajo de grado de la Escuela de Ingeniería Química relacionada a continuación:

Tesis: Evaluación del efecto del magnesio, potasio y bario soportados en óxido de zinc nanométrico en la reacción de eterificación de glicerina.

Estudiantes: Viviana Andrea Herrera Cabrera
Andrés Felipe Vélez Belálcazar

Fecha sustentación: 15 de marzo de 2012

Santiago de Cali, a los 14 (catorce) días de marzo de 2013.



JUAN MANUEL BARRAZA BURGOS
Director
Escuela de Ingeniería Química

Maria/



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA**

**EL SUSCRITO DIRECTOR DEL
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
CERTIFICA QUE:**

El Profesor **JULIAN D. URRESTA ARAGON** identificado con Cédula de Ciudadanía No. 16'709.216, del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, dirigió el siguiente Trabajo de Grado:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS A BASE DE ÓXIDO DE ZINC, DOPADOS CON PARTÍCULAS METÁLICAS DE BARIO Y POTASIO Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DEL 1,2,3 PROPANOTRIOL", presentado por la estudiante **LIZETH ESCOBAR LARA** código 0523275, graduada en el 2012.

Para su validez, este certificado debe llevar la firma y sello de la Directora del Programa Académico.

Dada en Santiago de Cali, a los 11 días del mes de Marzo de 2013.



UNIVERSIDAD DEL VALLE
Facultad de Ciencias
Naturales y Exactas
Programa Académico de Química
Director

Alejandro Ortiz G.

ALEJANDRO ORTIZ GONZALEZ
Director
Programa Académico de Química

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

PROPUESTA DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN
FORMATO DE EVALUACIÓN

Nombre y Código del Estudiante ALVARO Botina

Director MARIA Helena Pinzón C.

La propuesta esta formulada adecuadamente con respecto a los siguientes ítems

	SI	NO
1. El título	<u>X</u>	
2. El objetivo general	<u>X</u>	
3. Los objetivos específicos	<u>X</u>	
4. Marco teórico	<u>X</u>	
5. Justificación	<u>X</u>	
6. Metodología	<u>X</u>	
7. Bibliografía	<u>X</u>	
8. Presupuesto	<u>X</u>	
9. Fuentes de financiación	<u>X</u>	
10. Cronograma	<u>X</u>	

Usted recomienda que la propuesta de trabajo de investigación sea APROBADA ?

Solamente después que haya hecho las correcciones marcadas en el texto.

Observaciones adicionales:

*Solicito que por favor cuando envíen una propuesta para evaluación incluya una constancia del director del proyecto que ya ha leído y revisado el texto, porque este presenta muchos errores que el director si hubiera revisado previamente los habría hecho corregir.
Lo devuelvo para que haga las correcciones respectivas*

Evaluator Alberto Bolívar R. FECHA Junio 14-2012

Alberto Bolívar R.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

PROPUESTA DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN
FORMATO DE EVALUACIÓN

Nombre y Código del Estudiante Alvaro Bobana
Director Dr. Helena Pinzon

La propuesta esta formulada adecuadamente con respecto a los siguientes ítems

	SI	NO
1. El título	X	
2. El objetivo general	X	
3. Los objetivos específicos	X	
4. Marco teórico	X	
5. Justificación	X	
6. Metodología	X	
7. Bibliografía	X	
8. Presupuesto	X	
9. Fuentes de financiación	X	
10. Cronograma	X	

Usted recomienda que la propuesta de trabajo de investigación sea APROBADA ?

Observaciones adicionales:

modificaciones menores.

Evaluator [Signature] FECHA jun 12/2012

**EL DIRECTOR DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE**

CERTIFICA QUE:

Que la Profesora **MARÍA HELENA PINZÓN CÁRDENAS** con cédula de ciudadanía No.63.361.403, dirigió el programa de Semilleros a los estudiantes de la Escuela de Ingeniería Química relacionados a continuación:

Viviana Andrea Herrera Cabrera código 200810050
Andrés Felipe Vélez Belalcázar código 200640776

Nombre asignatura	código asignatura	Periodo
Pasantia I	999034M-01	Febrero - junio de 2011
Pasantía II	999046M-01	Agosto – diciembre de 2011

Santiago de Cali, a los 14 (catorce) días de marzo de 2013.



JUAN MANUEL BARRAZA BURGOS
Director
Escuela de Ingeniería Química

Maria/



VII Simposio Colombiano de Catálisis

Septiembre 29, 30 y 1 de Octubre de 2011

Cartagena, Colombia



Cartagena de Indias 15 de agosto 2011

Asunto: Confirmación aceptación de presentación trabajos VII SICCAT 2011

Sres;

Julian Urresta, Fiderman Machuca y Alvaro Botina. Universidad del Valle

La Sociedad Colombiana de Catálisis (SoCCAT), miembro de la Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis (FISOCAT) y la Universidad de Cartagena (UdeC) en el marco del año Internacional de la Química, tienen el gusto de invitar a profesores, estudiantes, profesionales y demás relacionados con el área de la catálisis y ramas afines a participar en el VII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS (VII SICCAT), 1ª. Reunión de Química Fina y catálisis homogénea, eventos que se realizarán los días 29, 30 de Septiembre y 1 de Octubre de 2011 en la Sede del Claustro de la Merced de la Universidad de Cartagena (Centro Histórico), Cartagena, Colombia.

Estamos muy contentos y honrados de que usted este como uno de los presentadores de nuestro simposio. Los detalles de su conferencia son los siguientes:

Sesión: Catálisis para la obtención de nuevos combustibles

Sesión Código: NCPC-9

Preferencia Tema: Presentación poster

Título: Caracterización de catalizadores alcalinos y alcalinotérreos (sodio, potasio, magnesio, bario y litio) soportado sobre óxido de zinc para metanólisis de aceite de coco

Fecha: Jueves 29 de septiembre 2011

Hora: Primera Sesión de carteles **Catálisis para la obtención de nuevos combustibles**

Coordina: Sonia Giraldo (UIS), Alfonso Ramírez (UNICAUCA)

NC-PP-01 NC-PP10

Hora: 14:00 p.m a 15:00 p.m

Lugar: Claustro San Agustín Paraninfo

Si usted tiene alguna pregunta acerca de su presentación, por favor póngase en contacto con cexlicatuc@unicartagena.edu.co.

Una vez más, nos gustaría agradecerles sinceramente por su contribución y esperamos darle la bienvenida a VII SICCAT en Cartagena.

Le saluda atentamente,

Assoc. Prof. Aida Liliana Barbosa L, Ph.D

Presidente (e) Sociedad Colombiana de Catálisis

Coorganizador VII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS (VII SICCAT),



VII Simposio Colombiano de Catálisis

Septiembre 29, 30 y 1 de Octubre de 2010

Cartagena, Colombia



Cartagena de Indias 15 de agosto 2011

Asunto: Confirmación aceptación de presentación trabajos VII SICCAT 2011

Sres;

Autores Maria Helena Pinzon, Lizeth Escobar y Alvaro Botina

La Sociedad Colombiana de Catálisis (SoCCAT), miembro de la Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis (FISOCAT) y la Universidad de Cartagena (UdeC) en el marco del año Internacional de la Química, tienen el gusto de invitar a profesores, estudiantes, profesionales y demás relacionados con el área de la catálisis y ramas afines a participar en el VII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS (VII SICCAT), 1ª. Reunión de Química Fina y catálisis homogénea, eventos que se realizarán los días 29, 30 de Septiembre y 1 de Octubre de 2011 en la Sede del Claustro de la Merced de la Universidad de Cartagena (Centro Histórico), Cartagena, Colombia.

Estamos muy contentos y honrados de que usted este como uno de los presentadores de nuestro simposio. Los detalles de su conferencia son los siguientes:

Sesión: Catálisis para la obtención de nuevos combustibles

Sesión Código: SCyFCPC-3

Preferencia Tema: Presentación poster

Título: Síntesis y caracterización de óxido de Zinc nanométrico y mesoporoso

Fecha: Viernes 30 de septiembre 2011

Hora: Primera Sesión de carteles Sesión de carteles Síntesis de Catalizadores y Fundamentos de Catálisis

Coordinan: Edgardo Meza (UdeC) Johannys Ochoa (U del Atlántico)

SCyFCPC 01- SCyFCPC-10

Hora: 14:00 p.m a 15:00 p.m

Lugar: Claustro San Agustín Paraninfo

Si usted tiene alguna pregunta acerca de su presentación, por favor póngase en contacto con cexlicatuc@unicartagena.edu.co.

Una vez más, nos gustaría agradecerles sinceramente por su contribución y esperamos darle la bienvenida a VII SICCAT en Cartagena.

Le saluda atentamente,

Assoc. Prof. Aida Liliana Barbosa L, Ph.D

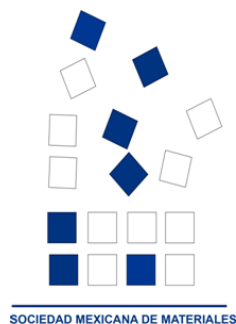
Presidente (e) Sociedad Colombiana de Catálisis

Coorganizador VII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS (VII SICCAT),

>> Resultados de la búsqueda

Nueva búsqueda	1 resultados encontrados.	Página 1 / 1	<< >>
» ISBN:	978-958-8736-16-7		
Título:	Memorias del VII Simposio Colombiana de Catálisis. SICCAT- 2011		
Autor:	Barbosa López, Aida Liliana Villa, Aida Luz (Editor Literario) Ramírez, Alfonso (Editor Literario) Del Río Amador, Eduardo (Compilador) Rueda, César (Compilador)		
Editorial:	Universidad de Cartagena		
Materia:	Química y ciencias afines		
Publicado:	2012-01-20		
NºEdición:	1		
Idioma:	Español		

.....			
Nueva búsqueda	1 resultados encontrados.	Página 1 / 1	<< >>



SOCIEDAD MEXICANA DE MATERIALES, A.C.

Mexico DF, June 14th, 2012

Alvaro Hernan Botina Silva
Universidad del Valle

I am pleased to inform you that your contribution "**ZINC OXIDE NANOPARTICLES PREPARATION BY CONTROLLED PRECIPITATION AND ITS USE IN CATALYSTS FOR GLYCEROL ETHERIFICATION**" by *Alvaro Hernan Botina Silva, María Helena Pinzón Cárdenas, Julián Diel Urresta Aragón, Lizeth Escobar Lara, Viviana Andrea Herrera, Andrés Felipe Vélez*, has been **accepted** to be presented in the symposium **3D, New Catalytic Materials** at the XXI International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 12 - 17, 2012.

The presentation has been accepted in the **Poster Presentation** modality. Remember that in order that your abstract is included in the program book you must preregister before June 29th, 2012.

Organizer of the Symposium
"New Catalytic Materials"

EFFECTO DEL MAGNESIO, POTASIO Y BARIO SOPORTADOS EN ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO SOBRE LA ETÉRIFICACIÓN DE GLICERINA

Viviana A. Herrera, Andrés F. Vélez, María H. Pinzón* y Julián Urresta
Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Procesos – LICAP, Universidad del Valle, Cali (Colombia)
*maria.pinzon@correounivalle.edu.co

Introducción

La glicerina es uno de los subproductos de la transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiesel, cuya producción ha incrementado recientemente. Así mismo, la éterificación del glicerol genera compuestos con propiedades multifuncionales y una amplia gama de usos, uno de los más sobresalientes es convertirse en una alternativa ambientalmente amigable durante la quema de combustibles [1,2]. Un cambio reciente en la producción de poliglicérol es la gran variedad de catalizadores heterogéneos que hay en estudio para su producción [1-5].

La actividad del ZnO se incrementa al impregnarlo con nitratos de metales alcalinos como Ba, Mg, Na, K y Sr incluso en otras aplicaciones diferentes a la éterificación del glicerol, como por ejemplo la reacción de transesterificación de aceite de soja, donde se reportan conversiones del orden del 48,7% luego de 24 horas de reacción a 260°C [6].

El propósito de este trabajo es evaluar el comportamiento catalítico de sólidos de naturaleza básica (K, Mg y Ba) soportados sobre óxido de zinc nanométrico, para la reacción de éterificación de glicerina a diferentes temperaturas de reacción y teniendo en cuenta el tipo y contenido de metal impregnado.

Experimental

Preparación de los catalizadores. El soporte se preparó por el método de precipitación controlada en el cual se usó una solución 1M de cloruro de zinc a la que se le ajustó el pH a 2.34 con ácido nítrico (Panreac, 66%) y se tituló con hidróxido de amonio 1M (agente precipitante) bajo agitación constante. Luego de dejar en reposo durante 2 días y lavar el precipitado con agua destilada, se lavó con una solución 0.05M de dietilamina durante 5 días con el fin de remover los cloruros en exceso. Por último se secó durante 12 horas a 110 °C y se calcinó a 400 °C durante 4 horas.

Una vez obtenido el soporte de ZnO, se impregnaron las sales de los metales. El proceso de impregnación se realizó por vía húmeda a partir de los nitratos de los metales correspondientes (K, Mg o Ba). Se prepararon soluciones de las sales metálicas en el intervalo 0.004 a 1M y se usaron volúmenes de agua desionizada entre 40 y 50 mL, de tal manera que el caudal de impregnación estuviera entre 0.04 - 0.05 L/h. Se prepararon catalizadores con 0.5, 1 y 2% de metal. Este procedimiento se realizó a una temperatura de 60 °C y 200 rpm. Los sólidos se secaron (110°C) durante 12 horas y se calcinaron bajo flujo de oxígeno (10 L/h) a 400 °C durante 4 horas.

Evaluación Catalítica: El sistema usado para las reacciones fue un reactor por lotes de 100 mL con tres bocas esmeriladas, agitación y flujo continuo de nitrógeno. Para todas las reacciones se usaron 5 mL de glicerina grado USP (Fischer Scientific, 99.6%), un porcentaje de catalizador de 2%p (0.125 g) y una velocidad de agitación de 300 rpm. Las temperaturas de reacción empleadas fueron de 80 °C, 150 °C y 250 °C y el tiempo de reacción fue de 12 horas. Los productos de la reacción se pretrataron por medio de sililación [7], con el fin de obtener compuestos de menor punto de ebullición que los éteres de glicerol y realizar el correspondiente análisis de cromatografía de gases para cuantificar los diglicérols y triglicérols.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la conversión de la glicerina y el rendimiento a diglicéridos y triglicéridos para los catalizadores con un contenido de Ba, K o Mg de 0.5% cuando la reacción se realizó a 250 °C. Para los catalizadores impregnados con K y Ba se observan las mejores conversiones en comparación con el catalizador impregnado con Mg. Adicionalmente, el catalizador impregnado con K presenta los mejores rendimientos hacia la formación de especies de DG y TG. Acorde a lo establecido por Ruppert et al. [5], los resultados evidencian el efecto del carácter básico del metal sobre la conversión de la glicerina. Adicionalmente, se sugiere que el carácter metálico del K influye sobre la selectividad hacia las especies de DG y TG.

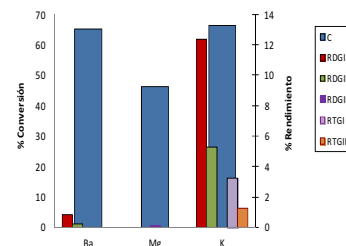


Figura 1. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la reacción de éterificación de glicerol a 250 °C, con catalizadores de Ba, Mg o K con un contenido de 0.5%p de metal a un contenido de 1% de metal; cabe resaltar que el catalizador Mg(1%)/ZnO es selectivo a la producción de TG.

El efecto de la temperatura de reacción se presenta en la Figura 3. El comportamiento del catalizador de K(0.5)/ZnO es similar al del catalizador Ba(0.5%)/ZnO, la mayor conversión se obtiene a la menor temperatura de reacción. Al aumentar la temperatura de reacción la conversión disminuye pero nuevamente aumenta cuando la temperatura es de 250°C. Para las especies I y II de DG, se encuentra de manera general que el rendimiento aumentó con el incremento de la temperatura. En el

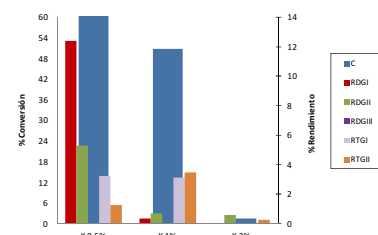


Figura 2. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la reacción de éterificación de glicerol a 250 °C, con catalizadores de K con un contenido de 0.5%p, 1%p y 2%p de metal

caso del catalizador de Mg, el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de glicerina es el mismo que para los catalizadores de K y Ba, pero como se mencionó anteriormente el catalizador de Mg es selectivo a la producción de TG y este rendimiento solo se observa a una temperatura de reacción de 150°C.

Los análisis de CG evidenciaron, en la mayoría de los casos, la presencia de poliglicérols de cadena más larga que los DG y TG.

Figura 3. Conversión (C) y rendimiento (R) a DG y TG durante la reacción de éterificación de glicerol a 80 °C, 150 °C y 250 °C con catalizadores de K con un contenido de 0.5%p de metal.

Importancia

El tipo de metal influye sobre la conversión y rendimiento a DG y TG durante la éterificación de glicerina, la basicidad del metal es un aspecto importante; el K presenta el mejor comportamiento. La conversión de la glicerina se favorece cuando los catalizadores tienen un bajo contenido de metal (0.5%) y la reacción se realiza a baja temperatura de (80°C) mientras que el rendimiento a DG se favorece a mayor temperatura.

Referencias

- Klepáčová K., Mravec D. y Bajus M. *Appl. Catal. A: General* 294, 141 (2005).
- Frusteri F., Arena F. *Appl. Catal. A: General* 367, 77 (2009).
- García-Sancho C., Moreno-Tost R., M Merida-Robles J., Santamaría-Gonzales J., Jimenez A. y Maireless P. *Catalysis Today* 167, 84 (2011).
- Barraut J., Clacens J. y Pouilloux Y. *Top. Catal.* 27, 137 (2004).
- Ruppert A., Meeldijk J., Kuipers B., Erné B., Weckhuysen B. *Chem. Eur. J.* 14, 2016 (2008).
- Yang Z. y Xie W. *Fuel Process. Technol.* 88, 631 (2007).
- Richter M., Krisnandi K., Eckelt R., Martin A. *Cat. Communications* 9, 2116 (2008).

Síntesis de Óxido de Zinc (ZnO) por método de precipitación controlada (MPC) a partir de diferentes sales y efecto de la temperatura de calcinación para uso como soporte catalítico.

Lizeth Escobar Lara¹, Julián Urresta Aragón^{1*}, María Helena Pinzón² y Alvaro Botina².

¹Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

²Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

*julian.urresta@correounivalle.edu.co

Introducción

Las nanopartículas de ZnO se han convertido en uno de los óxidos metálicos más ampliamente estudiados, debido a sus características multifuncionales y a las diversas opciones de modificar sus propiedades controlando su tamaño y morfología., dichas partículas pueden ser sintetizadas por métodos como precipitación[1], descomposición térmica[2] y síntesis hidrotérmica[3]. Los sólidos sintetizados en este proyecto se prepararon a partir de ZnO obtenido por MPC empleando Acetato, Cloruro y Nitrato de Zinc como sales precursoras. Este trabajo evalúa el efecto, tanto de la temperatura como del instrumento utilizado para la calcinación en la morfología y tamaño de cristalito. Los sólidos se caracterizaron empleando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), área superficial específica (BET) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

Experimental

Se sintetizó ZnO por MPC utilizando como sales precursoras ZnCl_2 1M, ZnAc 0,34M y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,7M disueltas en agua destilada acidulada con HNO_3 , empleando como titulante NH_4OH 1M. Todos los reactivos empleados fueron grado analítico. Durante la precipitación se registró simultáneamente el valor de pH y la conductividad específica.

La suspensión resultante se dejó en reposo por 5 días y posteriormente se hicieron 6 lavados. Se secó a 110°C durante 12 horas y se calcinó en horno tubular a 450°C y 550°C por 7 horas con flujo de oxígeno 10L/h a una velocidad de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ y en mufla a iguales condiciones de velocidad, temperaturas y tiempo. Finalmente, los sólidos se caracterizaron por BET, SEM, FT-IR Y DRX.

Resultados y Discusión

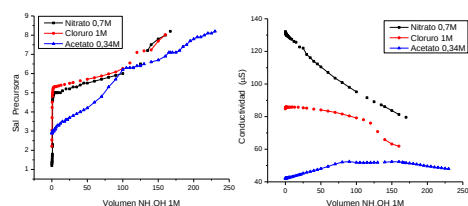


Figura 1. Curvas de pH y conductividad MPC para los 3 precursores.

La figura 1, muestra la curva de variación de pH y conductividad específica de las sales precursoras, se puede evidenciar la presencia de tres etapas durante el proceso. Una zona A (neutralización) en donde se da una variación fuerte para el pH, ocurriendo la formación de los primeros precipitados, asociados con la neutralización de los iones H^+ . En la zona B (Embrionación y nucleación), la variación de pH es suave mostrando un alto consumo de grupos OH^- , aquí empieza la formación de una suspensión coloidal estable y duradera. Por último se distingue una zona C (Formación de complejos superficiales), donde la suspensión se hace más estable y abundante, debido a la formación de complejos superficiales, por la adsorción de iones de Zn^{+2} y ligandos y posterior precipitación superficial.

En cuanto a la conductividad específica, se puede observar que al incrementar el volumen de NH_4OH , se presenta un decrecimiento de esta, lo cual se atribuye a un exceso de iones OH^- , al no encontrar más iones dispersos que neutralizar.

El BET muestran áreas superficiales inferiores a $10\text{m}^2/\text{g}$, con un tamaño de poro inferior a $11,8\text{nm}$.

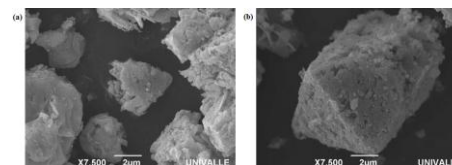


Figura 2. SEM de ZnO calcinado en (a)Mufla y (b)Horno

En SEM (figura 2) se observan las diferencias entre los sistemas calcinados en horno y mufla. Es posible apreciar un tamaño de partícula mayor para el ZnO calcinado en horno, sin embargo este tiene una morfología de partícula más definida y homogénea.

Los FT-IR presentan una banda entre $300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración del enlace Zn-O, evidenciando la presencia de ZnO. No se observan bandas

correspondientes a las sales precursoras, lo que indica que la temperatura de calcinación contribuye a la reducción de estas sales.

El DRX evidencia la presencia de zincita. Para los sólidos sintetizados a partir de acetato, nitrato y cloruro se presenta morfología acicular ($\Phi_{\text{per.}}$ 92,6nm y $\Phi_{\text{par.}}$ de 86,4nm), ($\Phi_{\text{per.}}$ 60,46nm y $\Phi_{\text{par.}}$ de 55,54nm) y ($\Phi_{\text{per.}}$ 89,1nm y $\Phi_{\text{par.}}$ de 90,1nm) respectivamente. Tamaños menores a los del ZnO comercial ($\Phi_{\text{per.}}$ = $\Phi_{\text{par.}}$ 149,1nm). Igualmente se evidencia que el tamaño de cristalito en el ZnO calcinado a menor temperatura (450°C) es menor que el calcinado a mayor temperatura (550°C) y que la ausencia de oxígeno durante la calcinación favorece el menor tamaño.

Importancia

Se logró sintetizar ZnO nanométrico de menor tamaño que el comercial mediante medios químicos, evaluando efecto de temperatura e instrumento de calcinación.

Referencias

- Trindade, T., Dejesus, J.D.P., Obrien, P. "Preparation of zinc-oxide and zinc-sulfide powders by controlled precipitation from aqueous-solution" J. Mater. Chem. 1994, 4, pp. 1611–1617.
- Martínez, M. "Spherical and rod-like zinc oxide microcrystals: morphological characterization and microstructural evolution with temperature" J. Mater. Sci. 1992, 27, pp. 3756–3762.
- Ohara, S. y colab. "Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions" Solid State Ionics. 2004, 172, pp. 261–264.



20123100117551

PCB

Bogotá, D.C., 29-10-2012

Señor
Julián Diel Urresta
Universidad del Valle
CALLE 13 N 100 – 00
Cali – Valle del Cauca

Respetado Doctor:

El Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, COLCIENCIAS, recibió el proyecto 110656933674 para participar en la Convocatoria Nacional No. 569 de 2012, para la conformación de un banco de proyectos elegibles de CTel a continuación se permite remitir el concepto del panel de expertos del proyecto. "Síntesis y caracterización de óxidos nanométricos tipo ZnO, SiO₂ y ZrO₂, y su utilización en la transformación de la glicerina en ácido láctico y propilenglicol.", presentado por la Universidad del Valle.

"Los miembros del panel evaluador consideran que, aunque el proyecto realmente no es novedoso sí involucra un tema de interés y de aplicación en el desarrollo actual de la Catálisis Heterogénea. Adicionalmente, aunque los proponentes no poseen una productividad científica (artículos internacionales) elevada, sí representan un buen equipo investigador. Evidentemente el proyecto tiene pertinencia socio-económica y los recursos solicitados se ajustan a los objetivos propuestos; sin embargo, el problema no se enfoca con precisión y no se formula hipótesis, los objetivos son muy generales y se refieren a acciones metodológicas, lo cual proporciona poca información sobre los alcances reales del proyecto. Por otra parte, los evaluadores creen que hay un desbalance de las dos instituciones proponentes en lo referente a las responsabilidades de ejecución del proyecto: se estima que la Universidad del Valle posee aproximadamente 80% de las responsabilidades. Finalmente, con respecto a los compromisos del proyecto, es poco probable concretar las publicaciones propuestas debido a que el tema de investigación no es novedoso y la propuesta presenta ciertas deficiencias metodológicas."

Como resultado de este proceso, el proyecto no fue considerado como elegible por parte del panel de expertos y por ende no se incluyó en la lista del Banco de Elegibles de Proyectos de la Convocatoria.

YCN



Libertad y Orden

Departamento Administrativo de
Ciencia, Tecnología e Innovación

Colciencias

República de Colombia

**Prosperidad
para todos**

Esta determinación no incide en futuras decisiones sobre otros proyectos que consideren proponer a COLCIENCIAS. Quedamos dispuestos a atender sus solicitudes y le invitamos a seguir presentando propuestas de investigación que contribuyan al desarrollo del conocimiento en Colombia.

Cordial Saludo,

Vilma Avila Segura

Directora de Fomento a la Investigación (E).

(Elaborado por AMREY)

Miguel Tobar Carrizosa

Gestor del Programa Nacional de
Ciencias Básicas

VRIN-501-1195

Santiago de Cali, 16 de agosto de 2011

Doctor

JAIME RESTREPO CUARTAS

Director General

Departamento Administrativo de Ciencia,
Tecnología e Innovación "COLCIENCIAS"
Bogotá

Asunto: Carta de Aval Institucional convocatoria 525 año 2011

Atento saludo:

En calidad de Vicerrectora de Investigaciones y delegada para efectos de la convocatoria de la referencia, mediante oficio R-0920 del 08 de agosto emitido por el Representante Legal de la Universidad del Valle, me permito presentar y avalar a **Alvaro Hernan Botina Silva** identificado (a) con cédula de ciudadanía No. 1,085,245,273, expedida en la ciudad de Pasto bajo la modalidad Tradicional.

El (la) candidato (a) presentado (a) aspira a realizar una beca pasantía como joven investigador en el Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos - LICAP de la Universidad para desarrollar la propuesta titulada: **Evaluación y Catacterización de Catalizadores Soportados sobre ZnO Mesoporoso y Nanométrico para la Eterificación de Glicerina**, bajo la dirección del tutor (a) Maria Elena Pinzón Cardenas.

En consecuencia y de conformidad con los términos de referencia, la Universidad del Valle se compromete a financiar una contrapartida del 20% del valor de la beca pasantía.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente,



CAROLINA ISAZA DE LOURIDO

Vicerrectora de Investigaciones
C.C. 31.287.121 de Cali



[Volver a propuestas](#)

La institución **Universidad Del Valle - Univalle** quien diligencia la propuesta, debe tener en cuenta el número **p-2011-0790**, para cualquier solicitud. cuando su propuesta se encuentre completa por favor imprima esta pantalla como soporte del proceso.

Datos básicos

Propuesta	p-2011-0790
Modalidad	Tradicional
Institución	Universidad Del Valle - Univalle
Programa de Colciencias	Ciencias Básicas
Nro de JI solicitados	1
Número de hojas de vida	1
Número de perfiles	1
Número de instituciones participantes	1

Grupos Participantes y Lineas participantes

Nombre	Grupo	Línea
Universidad Del Valle - Univalle	Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos	Oleoquímica

Información financiera (solicitada)

Nombre	Porcentaje Aporte	Valor en pesos	Tpo. Vinculación	Girar recursos
Aporte Colciencias	80 %	\$ 15425280		
Universidad Del Valle - Univalle	20 %	\$ 3856320	Tradicional	Si
Total	100%	\$ 19281600		

Todos los Jóvenes registrados en la Propuesta

Nombre	Cédula	Edad	Fecha de Graduación	Profesión	Perfil	Ensayo (Descripción del plan de trabajo)	Tutor	Promedio notas de pregrado	Certificado de idioma inglés	¿Tiene los documentos requeridos?
ALVARO HERNAN BOTINA SILVA	1085245273	25	2011-04-16	Ingeniería Química	Magister Ingeniería Química	Plan de trabajo # 1	Maria Helena PINZON CARDENAS	3.92	null Puntaje: null	Sí

Perfiles

Magister Ingenieria Quimica
Estudiante de maestria en Ingeniería Química con conocimientos y habilidades en catálisis heterogénea (preparación evaluación y caracterización de catalizadores)

Ensayo - Plan de trabajo

Plan de trabajo: Plan de trabajo # 1
El grupo LICAP ha trabajado en la síntesis de catalizadores a base de zinc y estaño aplicado a reacciones de transesterificación, así como en el uso de silico-aluminatos para la esterificación del glicerol. En estos momentos se vislumbra la necesidad de sintetizar, evaluar catalíticamente y caracterizar sistemas mesoporosos y nanométrico de óxido de zinc para la eterificación de glicerina. La propuesta sustenta la importancia académica e industrial de estudiar la reacción de eterificación del glicerol primeramente en presencia de sólidos mesoporosos a base de óxido de zinc, modificado con cesio, potasio, litio, bario y magnesio, que permitan controlar el grado de eterificación, así como sus condiciones de reacción.

Actividades del plan de trabajo Plan de trabajo # 1

Actividad	Fecha de Inicio	Fecha de finalización	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Síntesis de catalizadores	2012-01-01	2012-03-15	74											

Evaluación de catalizadores y caracterización de productos de reacción	2012-03-16	2012-09-16	184
Caracterización de catalizadores	2012-09-17	2012-12-31	105

Duración de plan de trabajo en días **365**

[Volver a propuestas](#)

