

## Síntesis y Caracterización de Catalizadores tipo Hidrotalcita Dopados con Fe<sup>3+</sup> para la Producción de Monoglicéridos y Diglicéridos de Aceite de Soya

William A. Pérez, David A. Echeverri y Luis A. Ríos\*

Grupo Procesos Químicos Industriales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No.52-21, Medellín-Colombia. (e-mail: luis.rios@udea.edu.co, lariospfa@gmail.com)

\* autor a quien debe ir dirigida la correspondencia

*Recibido Jul. 20, 2014; Aceptado Oct. 3, 2014; Versión final recibida Oct. 16, 2014*

---

### Resumen

En este trabajo se sintetizaron hidrotalcitas sustituidas con Fe<sup>3+</sup> con diferentes porcentajes de hierro. Los compuestos fueron calcinados y empleados en la producción de monoglicéridos y diglicéridos a 230°C y usando una relación molar 1:5 de aceite de soya/glicerol. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos-X (XRD), fluorescencia de rayos-X (XRF), análisis gravimétrico (TGA) y desorción con temperatura programada (TPD). El rendimiento de los productos fue determinado mediante cromatografía de gases con detecto de ionización de llama (CG-FID). Adicionalmente, se evaluó la misma reacción utilizando hidrotalcitas sin sustituir. La caracterización de los catalizadores reveló diferencias estructurales y químicas entre las hidrotalcitas sustituidas y sin sustituir. Los compuestos sustituidos con Fe<sup>3+</sup> presentaron mejores rendimientos en la producción de glicéridos que los no sustituidos pero menor selectividad hacia los monoglicéridos.

*Palabras clave: hidrotalcita, monoglicéridos, catalizadores básicos, glicerólisis*

## Synthesis and Characterization of Hydrotalcite Catalysts Doped with Fe<sup>3+</sup> for the Production of Monoglycerides and Diglycerides of Soybean Oil

### Abstract

Hydrotalcites substituted with Fe<sup>3+</sup> at different iron percentages were synthesized. The catalysts were calcined and used in the production of monoglycerides and diglycerides at 230 °C and with a 1:5 molar ratio of soybean oil to glycerol. Catalysts were characterized by x-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence (XRF), gravimetric analysis (TGA) and temperature-programmed desorption (TPD). The product yield was determined by Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC-FID). Additionally, the same reaction was performed using unsubstituted hydrotalcites. The characterization revealed structural and chemical differences between substituted and unsubstituted hydrotalcites. Substituted hydrotalcites showed better yields in the production of glycerides that unsubstituted hydrotalcites but lower selectivity towards monoglycerides.

*Keywords: hydrotalcite, monoglycerides, base catalysts, glycerolysis*

## INTRODUCCIÓN

Actualmente el uso de los monoglicéridos y diglicéridos puros o en mezcla en la industria tanto farmacéutica como alimenticia supone unas condiciones adecuadas del producto para estos fines, como lo es una relación monoglicérido/diglicérido (relación MG/DG) adecuada y un bajo contenido de impurezas en el mismo, lo cual restringe el uso de compuestos catalíticos heterogéneos que han demostrado ser efectivos para esta reacción, lamentablemente contienen sustancias peligrosas como el Rh o el Pb (Corma et al., 2005), que pueden ser lixiviados al producto final. Otras industrias como la de recubrimientos y polímeros tienen como base fundamental la síntesis de resinas alquídicas a partir de monoglicéridos, utilizando aceites vegetales (Cardeño et al., 2013; Ocampo et al., 2014) y catalizadores con Li y Pb, elementos restringidos en muchos países por su toxicidad.

El rendimiento y selectividad en la síntesis de monoglicéridos y diglicéridos a partir de aceites vegetales, Figura 1, es un punto de partida en el desarrollo de nuevos productos alimenticios, farmacéuticos, cosméticos e industriales (Corma et al., 2005). Comercialmente los métodos para la obtención de monoglicéridos y diglicéridos parten de la reacción de glicerólisis entre un aceite vegetal o metil éster con glicerina, utilizando temperaturas entre los 220-260°C, conjuntamente con altas velocidades de agitación y la adición de catalizadores como el NaOH, KOH, o el Ca(OH)<sub>2</sub> (Echeverri et al., 2013), sin que se logre una selectividad significativa hacia alguno de los productos finales. Se conocen entre 15-20 catalizadores (Sonntag 1982; Echeverri et al., 2011) en la producción glicéridos. Dentro de estos las enzimas han demostrado ser catalizadores muy efectivos y selectivos hacia monoglicéridos, pero su uso a nivel industrial requiere solventes costosos y sistemas de reacción que no favorecen una aplicación práctica de esta tecnología (Noureddini et al., 2004). Se han desarrollado sistemas supercríticos con CO<sub>2</sub> para la obtención de monoglicéridos, obteniendo resultados promisorios (Jackson y King 1997), pero hasta el momento sin ningún éxito a escala industrial.

La glicerólisis es una reacción reversible por tanto es vital poder neutralizar o separar el catalizador al final de la reacción evitando pérdidas por reconversión, las cuales pueden llegar a ser de hasta el 30% en los productos (Sonntag 1982). Esta última característica es un punto a favor para la utilización de la catálisis heterogénea. Cauvel et al. (Cauvel et al., 1997) han desarrollado catalizadores básicos heterogéneos como la MCM-41 funcionalizada con grupos amino, que a bajas temperaturas ha demostrado factibilidad en la obtención de altas relaciones MG/DG a partir de glicidol y ácido laúrico en tolueno a 120°C. Sin embargo, los tiempos empleados para esta reacción se encuentran entre las 6 y 24h, valores alejados de los tiempos alcanzados con catalizadores homogéneos. Barrault et al., (Barrault et al., 2002) han demostrado que el uso de sólidos básicos como el MgO, el CeO<sub>2</sub> y el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> además de los álcalis de MgO dopados con Li y Mg, presentan actividad catalítica para la transesterificación de metil-oleato con glicerol. En estas investigaciones también se ha podido evidenciar un pequeño efecto de selectividad hacia los monoglicéridos, muy similar al obtenido con algunos catalizadores básicos homogéneos. El uso de catalizadores hidróxidos dobles laminares (LDH's) tipo hidrotalcita (HT) tanto en su forma calcinada como hidratada (Corma et al., 2005; Barakos et al., 2008; Wang y Jehng 2011; Álvarez et al., 2012) han demostrado un buen desempeño para el desarrollo en reacciones de transesterificación.

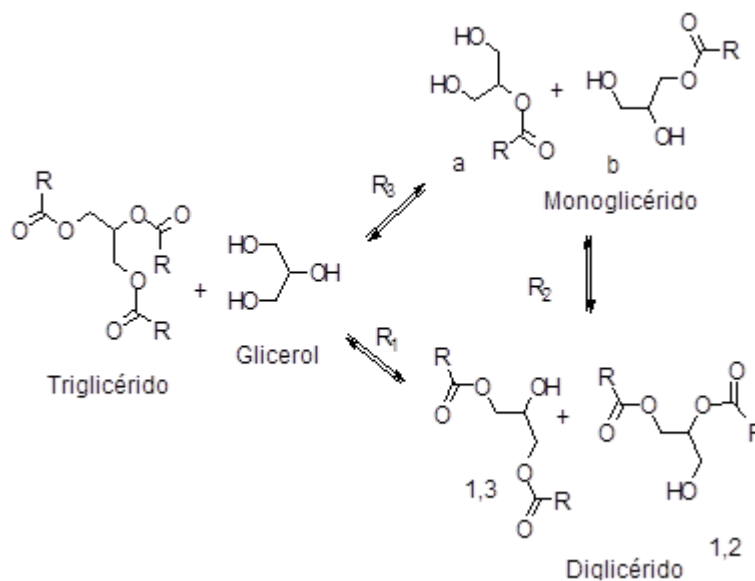


Fig. 1: Reacción de glicerólisis para la producción de glicéridos

Los LDH's son un grupo de compuestos sólidos básicos de ecuación general (1), en los cuales la estructura laminar conformada por el catión divalente (M<sup>2+</sup>) ha sido sustituida parcial e isomorfamente por un catión trivalente (M<sup>3+</sup>) generando una carga parcial positiva (x<sup>+</sup>), la cual se compensa por la presencia de aniones (A).



Las hidrotalcita y sus productos calcinados (óxidos mixtos) se han utilizado en reacciones de transesterificación para la producción de biodiesel y otros derivados. Barakos et al. (Barakos et al., 2008) evaluaron la transesterificación del aceite de algodón con metanol para la producción de biodiesel. En su estudio se puede apreciar que la aplicación de LDH's tipo hidrotalcita generan pequeñas cantidades de monoglicéridos y diglicéridos con selectividad marcada hacia los monoglicéridos, a temperaturas cercanas a los 200°C. Corma et al., (Corma et al., 1998) evaluaron la glicerólisis de metil oleato con glicerina, obteniendo rendimientos cercanos al 80% hacia monoglicéridos usando hidrotalcitas calcinadas y rehidratadas. Los óxidos mixtos obtenidos a partir de la calcinación de hidrotalcitas a temperaturas superiores a los 450°C e inferiores a los 600°C, han demostrado un mejor desempeño como catalizadores básicos que su contraparte no calcinada (Xie et al., 2006). La adición de un tercer elemento ha demostrado ser un factor relevante en el comportamiento catalítico de estos compuestos (Macala et al., 2008). Esta investigación evaluó la reacción de glicerólisis de aceite de soja y glicerol, usando como catalizador los productos calcinados de hidrotalcitas con diferentes relaciones molares Mg/Al y su comparación con productos calcinados de hidrotalcitas Mg/Al parcialmente sustituidas con Fe<sup>3+</sup>, determinando los efectos estructurales y catalíticos generados por la variación Mg/Al y la inclusión de Fe<sup>3+</sup> en la estructura de la hidrotalcita.

## METODOLOGÍA

### *Preparación del catalizador*

Muchas técnicas han sido desarrolladas para la síntesis de LDH's tipo hidrotalcita, Para esta síntesis se utilizó el método de súper saturación (Cavani et al., 1991). Para la síntesis se prepararon 50ml de soluciones acuosas con iones Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> a partir de sus nitratos, obteniendo hidrotalcitas con relaciones molares Mg/Al de 2.5, 3.0 y 3.5 y designadas como HTMg/Al-2.5, HTMg/Al-3.0 y HTMg/Al-3.5 respectivamente. Se prepararon 50ml de soluciones acuosas con iones Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup> para los catalizadores dopados con hierro manteniendo la relación molar [Mg/(Al+Fe) = 3.0] con un remplazo molar de los cationes Al<sup>3+</sup> por cationes Fe<sup>3+</sup> de 2% - 4% - 8% que se designaron como HTFe 2%, HTFe 4%, y HTFe 8% respectivamente. Cada solución fue depositada gota a gota sobre una solución buffer pH 9.5, preparada a partir de 8.97ml de NaOH 1N y 50ml de NaHCO<sub>3</sub> 0.5N, aforada a 100ml y fuertemente agitada usando agitación magnética. Una solución de NaOH 1N fue agregada gota a gota simultáneamente sobre el buffer compensando la pérdida de OH<sup>-</sup> generada por la formación de la hidrotalcita. Al final se obtuvo un precipitado blanco para las HTMg/Al y amarillo pálido para las HTFe, las cuales se filtraron al vacío y se secaron a 100°C por 6 horas. La agitación fue realizada utilizando un agitador de alta turbulencia de forma prismática que impide la deposición por decantación del producto formado. Los sólidos se maceraron se caracterizaron por XRF y DRX. Las muestras se sometieron a calcinación por 10 horas a 500°C obteniendo un polvo muy fino correspondiente a los óxidos mixtos, con los que se realizaron las pruebas catalíticas en la reacción de glicerólisis, Los productos calcinados fueron designados como HTcMg/Al y HTcFe y se caracterizaron por TPD-CO<sub>2</sub> y Área BET.

### *Glicerólisis*

Se utilizó aceite de soya refinado y glicerol grado USP en una relación molar 1:5 aceite/glicerol. La reacción se llevó a cabo en reactores de vidrio de 3 bocas a 240°C con agitación mecánica, a una velocidad de agitación de 300rpm, en atmosfera inerte de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación del aceite. Los reactivos se llevaron en una primera etapa a 180°C antes de agregar el catalizador permitiendo la evaporación de trazas de agua que podrían reconstituir los catalizadores a su forma hidratada (Taviot y Leroux 2006). También fue necesario el acondicionamiento de un condensador después de los 200°C que evitara la evaporación del glicerol manteniendo las concentraciones adecuadas para la reacción. Se colectaron muestras de 1ml a partir de los 30 minutos de haber agregado el catalizador a la mezcla y después cada hora hasta su finalización en un tiempo total aproximado de 5 horas. Las muestras se enfriaron a temperatura ambiente rápidamente para evitar el desplazamiento de la reacción hacia los reactivos y se homogenizaron con 1ml de isopropanol. Aproximadamente 20mg de la muestra fue silanizada con N, N Trisfluorometil amina a 70°C por 1 hora. Se adiciono un estándar interno de tetradecano en isopropanol a cada muestra antes de analizarlas por cromatografía de gases en un equipo Agilent 7890A usando una columna DB5 x 30m y un detector FID (IUPAC 1991).

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

### Difracción de rayos X

Las muestras analizadas con diferentes relaciones molares Mg/Al Figura 2, presentaron las reflexiones características (Zhiqiang Yang 2007) para los materiales LDH tipo hidrotalcita, las cuales fueron: (003) a 10°, (006) a 22°, (009) a 35° y (110) a 62°. Se observó una disminución en el la intensidad (003) a medida que la relación Mg/Al aumentaba; esta señal representa la distancia interlaminar. El aumento en esta señal está relacionado con un aumento en la distancia interlaminar, este fenómeno se atribuye a la baja de la carga laminar causada por la disminución de los cationes Al<sup>3+</sup>, lo cual a su vez reduce la cantidad de aniones intercalantes de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, permitiendo el incremento de la distancia interlaminar por perdida del blanqueamiento de este anión (Di Cosimo et al., 1998) sin embargo esta variación no es significativa entre las HTMG/AL comparada con los resultados obtenidos para las HTFe dopada. Al parecer la presencia de Al, genera pequeñas distorsiones en la red cristalina, las cuales se pueden observar por baja resolución de los picos de difracción entre los ángulos 30°-50°, lo cual puede ser explicado por la aparición de interacciones Al-O-Al que varían la configuración octaédrica natural de la brucita. La reflexión (110) a 60° que da cuenta de la distancia catión-catión presenta un comportamiento similar.

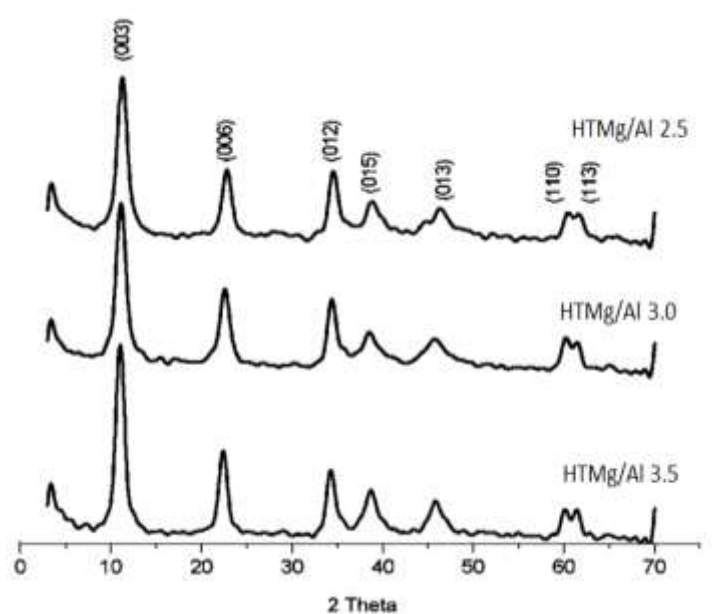


Fig. 2: DRX Para hidrotalcitas no sustituidas con diferentes relaciones molares Mg/Al = (2.5, 3.0 y 3.5)

Para los espectros DRX de las HTFe Figura 3, la presencia de un 2% del total de moles del catión M<sup>+3</sup> incrementan la cristalinidad de la hidrotalcita debido al bajo ensanchamiento mostrado por las reflexiones (003). Sin embargo a medida que la cantidad de Fe<sup>+3</sup> aumenta en la estructura cristalina, las reflexiones se ensanchan con disminución de su intensidad indicando una pérdida general de la estructura cristalina, que se hace más evidente en las reflexiones (110) y (113). Aplicando la ecuación de Scherrer ( $D = k \lambda / (B \cos \theta)$ ) donde D es el distancia a medir,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  es el ángulo de difracción, y k es la constante de Scherrer, se obtuvieron los valores para los parámetros de celda **c** y **a** (ver tabla 1) correspondientes a la distancia interlaminar y a la distancia intercatiónica respectivamente.

Tabla 1: Parámetros de celda para las hidrotalcitas. Las distancias fueron obtenidos mediante la ecuación de Scherrer

Muestra	Distancia interlaminar* (Å)	Distancia intercatiónica* (Å)
HTFe 2%	12.01	4.14
HTFe 4%	8.76	3.00
HTFe 8%	6.93	2.60
HTMg/Al 3.0	7.04	3.01

En la Tabla 1, se observó que a medida que aumenta la cantidad de cationes Fe<sup>3+</sup> incorporados en la HTFe, la distancia interlaminar (*c*) se reduce, este fenómeno se puede atribuir al aumento de la densidad de carga laminar, que a bajas concentraciones genera una repulsión tanto en los iones magnesio como aluminio, pero que al aumentar su cantidad, la cercanía entre los cationes Fe<sup>3+</sup> es más fuerte por hallarse en mayor proporción, comprimiendo la estructura laminar, y reduciendo tanto la distancia interlaminar como la distancia intercatiónica. Carja et al. (Carja et al., 2002), atribuyó la disminución del parámetro *a* por la incorporación de Fe<sup>2+</sup> al menor valor del radio de Shannon para este elemento, el cual es de 0.61 Å comparado con el magnesio que es de 0.72 Å, sin embargo esto al parecer no aplica para los cationes Fe<sup>3+</sup>, en la cual el aluminio hexa-coordinado se reporta con un radio de Shannon de 0.53 Å, mientras el Fe<sup>3+</sup> tiene un valor de 0.64 Å y en la cual se observa tabla 1, que a concentraciones mayores de Fe<sup>3+</sup> el parámetro *a* es menor llegando a 2.60 Å para la HTFe 8% mientras se reporta 3,01 Å para la HTMg/Al, ambas con una relación molar total M<sup>2+</sup>/ M<sup>3+</sup> = 3.0.

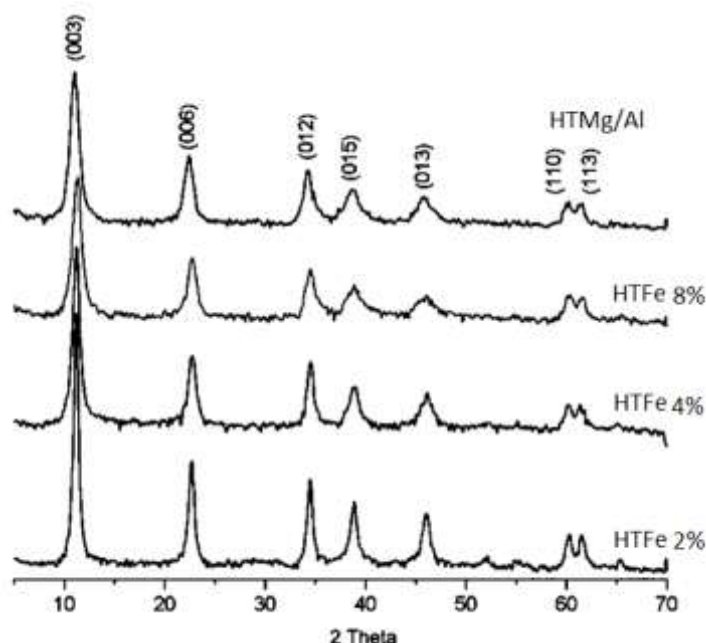


Fig. 3: DRX Para HTFe con Mg/(Al+Fe) = 3.0 y sustituciones isomorfas del Al<sup>3+</sup> por Fe<sup>3+</sup> al 2%, 4% y 8%.

#### Análisis de Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los resultados de la XRF Tabla 2, junto con los resultados DRX, demostraron la incorporación del catión Fe<sup>3+</sup> a la estructura laminar. Las proporciones de este en los compuestos sintetizados estuvieron dentro de lo esperado. Conjuntamente con los resultados obtenidos por DRX se asegura una incorporación isomorfa del Fe<sup>3+</sup> en la estructura cristalina tipo brucita.

Tabla 2: Resultados de análisis XRF

Compuesto	Fracción molar de cationes	% molar = mol Fe <sup>3+</sup> / mol(Al <sup>3+</sup> +Fe <sup>3+</sup> )
HTFe 2%	Mg <sub>0.74</sub> Al <sub>0.23</sub> Fe <sub>0.006</sub>	2.54
HTFe 4%	Mg <sub>0.73</sub> Al <sub>0.24</sub> Fe <sub>0.011</sub>	4.33
HTFe 8%	Mg <sub>0.74</sub> Al <sub>0.23</sub> Fe <sub>0.023</sub>	9.09

#### Análisis de Desorción Térmica Programada de CO<sub>2</sub> (TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada o TPD, usando la molécula sonda CO<sub>2</sub>, se ha aplicado en muchos casos para determinar la densidad y fuerza de los centros básicos en óxidos mixtos derivados de hidrotalcita (Di Cosimo et al., 2000; Aramendía et al., 2003; Díez et al., 2003), Según como la molécula de CO<sub>2</sub> se adsorba en el sólido se ha identificado tres formas de alcalinidad, La primera originada por la presencia sitios débiles ocasionados por la presencia de aniones básicos OH<sup>-</sup> (Brönsted) la segunda de alcalinidad o media por aniones Metal-O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Lewis), para estas dos formas los estudios realizados de estas especies permiten la adsorción de CO<sub>2</sub> en forma de bicarbonatos y carbonatos ligados en forma bidentada (Di Cosimo et al., 1998; Prinetto et al., 2000). La tercera zona correspondiente a sitios de alcalinidad fuerte

correspondiente a iones de baja coordinación  $O_2^-$  en los cuales el  $CO_2$  está ligado en forma monodentada. En la figura 5, se registró la señal para el análisis TPD para la HTcMg/Al-3.0 y para la HTcFe después del tratamiento de deconvolución ajustado para curvas tipo Voigt (Vogman 2010).

Se observó una pequeña zona entre los 100-200°C en la cual existe una señal de muy baja intensidad, la cual corresponde a la salida de  $CO_2$  no adsorbido que quedó atrapado en la estructura cristalina y que no pudo eliminar el pretratamiento con  $N_2$  para ambos cromatogramas. Entre 200-300° se observa una señal más intensa que la anterior la cual puede estar ligada a desorción de  $CO_2$  de grupos bicarbonato para la HTcMg/Al 3.0 pero que no fue detectada para la HTcFe 8%. A continuación se observó una señal intensa que corresponden a desorción de  $CO_2$  bidentado ubicadas para la HTcMg/Al 3.0 a 359°C y para HTcFe 8% a 336.8 °C. Se pudo determinar (ver tabla 3,) que el aporte a la alcalinidad total de esta señal es el mismo para las dos muestras. La disminución en 23°C para el máximo de esta señal en HTcFe 8%, indica una leve disminución en la fortaleza de estos sitios de alcalinidad media. Este fenómeno se repite para la siguiente señal de alcalinidad fuerte (reducción de 10.3°C), en la cual se observa además un importante incremento (del 100%) en la cantidad de sitios de alcalinidad fuerte cuando se incorpora Fe a la estructura (HTcFe 8%). Estos desplazamientos han sido reportados en hidrotalcitas calcinadas intercaladas con distintos aniones (Kustrowski et al., 2004) esta investigación también revela que la selectividad de 2-methyl-3-butyn-2-ol para la producción de acetona y acetileno está determinada por la disponibilidad de diferentes tipos de alcalinidad a diferentes temperaturas.

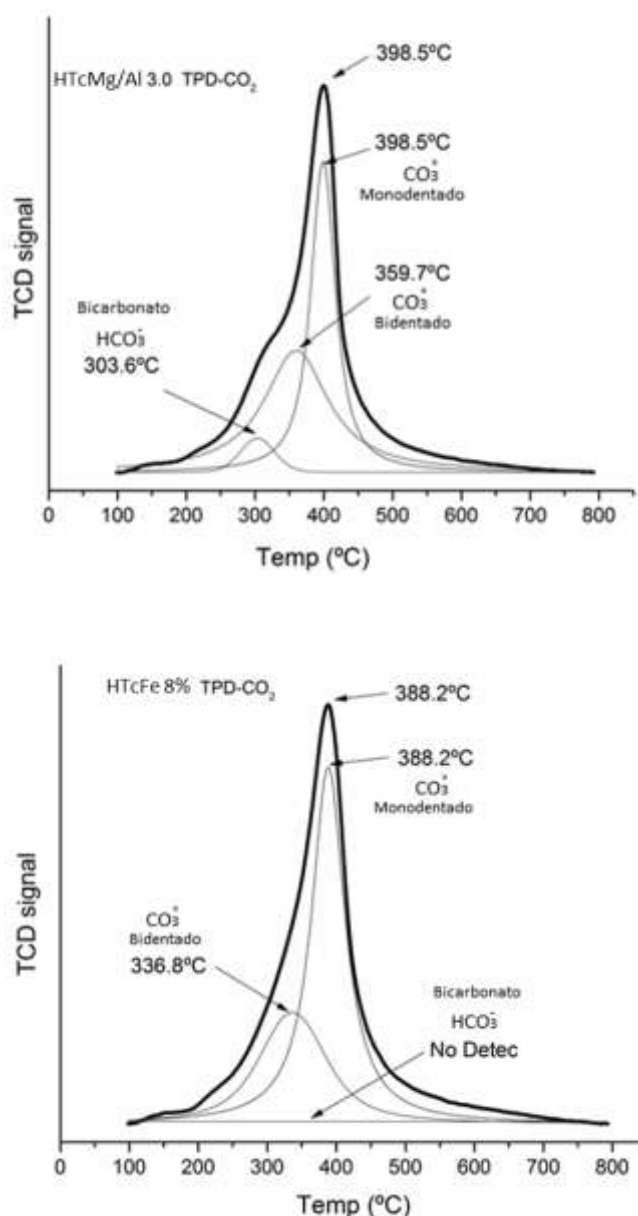


Fig. 5: Análisis TPD- $CO_2$  para HTcMg/Al 3.0 y HTcFe 8%. Líneas oscuras, espectros originales; líneas grises, deconvolución obtenida de la señal principal para diferentes formas de adsorción de  $CO_2$ .

Tabla 3. Alcalinidad calculada por TPD-CO<sub>2</sub> para HTcMg/Al 3.0 y HTcFe 8%. Área BET por N<sub>2</sub>

HTcMg/Al 3.0		HTcFe 8%	
Temperatura del máximo (°C)	Alcalinidad (μmol/g)	Temperatura del máximo (°C)	Alcalinidad (μmol/g)
303.6	5.7	150.0	0.1
359.6	54.4	336.6	54.9
398.5	50.7	388.2	101.7
Total	110.8	Total	156.7
Área BET	120 m <sup>2</sup> /g		145 m <sup>2</sup> /g

### Reacción de Glicerólisis

Actualmente la reacción de glicerólisis para la formación de glicéridos es llevada a cabo usando catalizadores homogéneos (Yesinowski et al., 1988; Echeverri et al., 2011). El uso de catalizadores heterogéneos es de importancia en la búsqueda de mejores selectividades y facilidades a la hora de separar o aislar los productos. Las diferencias en registradas en distancia interlaminar, área superficial y alcalinidad registradas generan efectos catalíticos distintos en HTcMg/Al y HTcFe. Bajo esta hipótesis se llevó a cabo la reacción de glicerólisis en la cual se observó un incremento en los rendimientos (Figura 5a) para todas las muestras HTcFe comparadas con las HTcMg/Al. El aumento en los rendimientos es generado por la disposición de más sitios básicos medios a temperaturas más bajas, registradas en el análisis de TPD. Las diferencias marcadas con mayor claridad en la HTcMg/Al han sido atribuidas al área superficial obtenida para diferentes relaciones Mg/Al causadas por una mayor dispersión del Al en la matriz de brucita (Macala et al., 2008). Se puede observar que al utilizar hidrotalcitas sin sustituir y sustituidas con Fe se obtuvo mayor rendimiento hacia mono y glicéridos con las HTcMg/Al respecto a las HTcFe hasta un tiempo de 80 minutos, pero este comportamiento se invierte después obteniéndose altos rendimientos con las HTcFe.

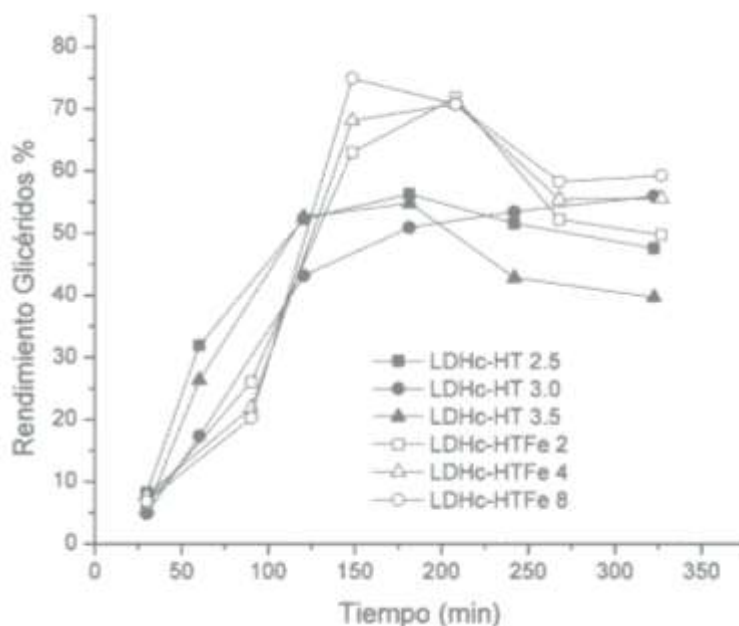


Fig 6. Rendimiento en la producción de glicéridos producidos con HTcMg/Al con diferente relación molar HTcMg/Al y para HTcFe con diferente porcentaje de Fe<sup>3+</sup>

Es claro observar en la figura 6 que el gran incremento de en los rendimientos es debido a un aumento considerable en la cantidad de monoglicéridos en solución. Barakos (Barakos et al., 2008) también observó este comportamiento selectivo hacia la formación de monoglicéridos en su estudio usando hidrotalcitas. Se justifica esta tendencia por la presencia de sitios básicos tipo Brønsted, los cuales se hallaron en mayor cantidad para las HTcMg/Al en comparación con las HTcFe en los análisis de TPD. Analizando las figuras 6 y 7 se puede asociar la disminución en el rendimiento con la disminución de los monoglicéridos en solución.

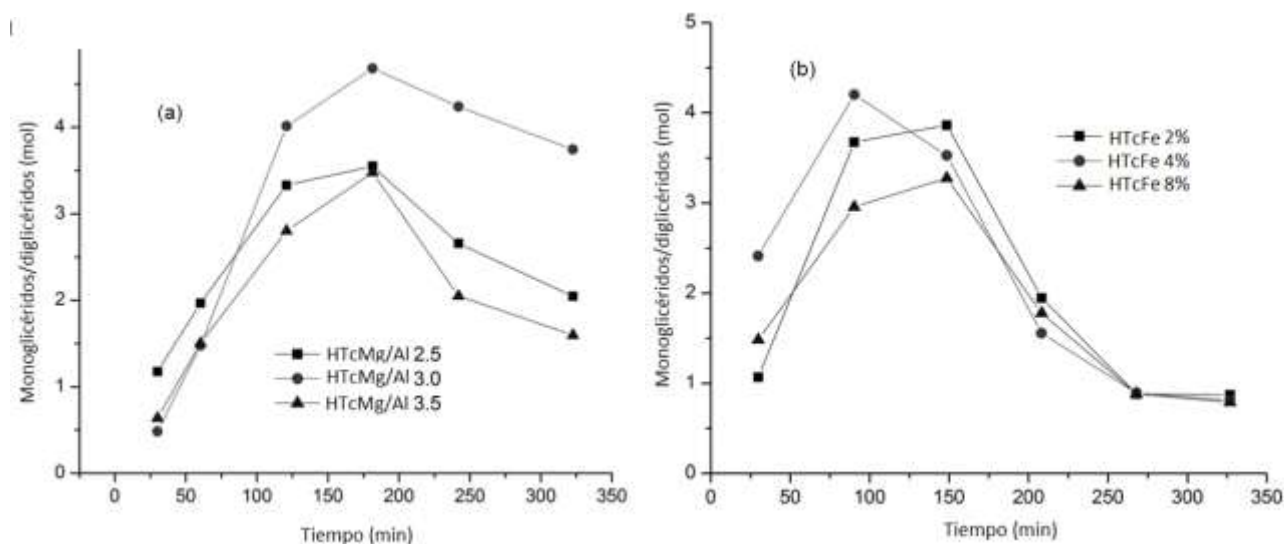


Fig. 7. Relación molar de monoglicéridos y diglicéridos como función del tiempo con hidrotalcitas HTcMg/Al (a) y HTcFe (b)

El fenómeno es más claro para las HTcFe en la cual se pudo observar una tendencia hacia un equilibrio molar de monoglicéridos y diglicéridos. Este comportamiento de la reacción ha sido reportado por Sonntag (Sonntag 1982) en el cual se explica la reversibilidad de la reacción hacia la formación de triglicéridos a partir de mono y diglicéridos. Algunos estudios también han encontrado que las condiciones necesarias para la producción de monoglicéridos y diglicéridos pueden generar ácidos grasos libres que pueden contribuir a esta disminución de glicéridos totales por el envenenamiento del catalizador (Temelli et al., 1996).

## CONCLUSIONES

Se produjeron monoglicéridos y diglicéridos, a partir de aceite de soja y glicerina USP, usando catalizadores básicos heterogéneos tipo HTcMg/Al y HTcFe obteniendo rendimientos comparables a los obtenidos con catalizadores básicos homogéneos. Existe un incremento en la producción total de mono y diglicéridos en las reacciones catalizadas con HTcFe 8% debido a la mayor cantidad de sitios de alcalinidad fuerte correspondiente a iones de baja coordinación  $O^{2-}$  la cual se ve reflejada en los resultados de TPD de este catalizador en comparación con el HTcMg/Al 3.0. Se observó además un aumento en el área superficial del HTcFe 8% que pudo contribuir en el incremento hacia la formación de mono y diglicéridos. Las HTcMg/Al presentan una mejor selectividad hacia los monoglicéridos en comparación con las HTcFe, este efecto es ocasionado por la mayor presencia de sitios activos  $OH^-$  tipo Brönsted en ellas. Los catalizadores HTcFe dopados con hierro muestran una mayor velocidad de reacción hacia la producción de monoglicéridos en comparación con las reacciones catalizadas por HTcMg/Al.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del “Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación–Colciencias”, “El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación, Francisco José de Caldas”, de la “Universidad de Antioquia, Comité para el Desarrollo de la Investigación” así como del “Programa de Doctorados Nacionales, COLCIENCIAS 2008”.

## REFERENCIAS

- Álvarez, M. G., Chimentão, R. J., Figueras, F. y Medina, F. *Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol*, Applied Clay Science: 58(0), 16-24, (2012).
- Aramendía, M. a. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., Ruiz, J. R. y Urbano, F. J. *Catalytic hydrogen transfer from 2-propanol to cyclohexanone over basic Mg–Al oxides*, Applied Catalysis A: General: 255(2), 301-308, (2003).
- Barakos, N., Pasias, S. y Papayannakos, N. *Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst*, Bioresource Technology: 99(11), 5037-5042, (2008).



- Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J. M., Vanhove, C. y Bancquart, S. *Catalysis and fine chemistry, Catalysis Today*: 75(1-4), 177-181, (2002).
- Cardeño, F., Rios, L. A., Cardona, J. F. y Ocampo, D. *Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja*, Información tecnológica: 24, 33-42, (2013).
- Carja, G., Nakamura, R. y Niiyama, H. *Copper and iron substituted hydrotalcites: properties and catalyst precursors for methylamines synthesis*, Applied Catalysis A: General: 236, 91-102, (2002).
- Cauvel, A., Renard, G. y Brunel, D. *Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups*, The Journal of Organic Chemistry: 62(3), 749-751, (1997).
- Cavani, F., Trifirò, F. y Vaccari, A. *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*, Catalysis Today: 11(2), 173-301, (1991).
- Corma, A., Hamid, S. B. A., Iborra, S. y Velty, A. *Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides*, Journal of Catalysis: 234(2), 340-347, (2005).
- Corma, A., Iborra, S., Miquel, S. y Primo, J. *Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts*, Journal of Catalysis: 173(2), 315-321, (1998).
- Di Cosimo, J., Díez, V., Xu, M., Iglesia, E. y Apesteguía, C. *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al oxides*, Journal of Catalysis: 178, 499-510, (1998).
- Di Cosimo, J. I., Apesteguía, C. R., Ginés, M. J. L. y Iglesia, E. *Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on MgAlOx Catalysts*, Journal of Catalysis: 190(2), 261-275, (2000).
- Díez, V. K., Apesteguía, C. R. y Cosimo, J. I. D. I. *Effect Of The Acid-Base Properties Of Mg-Al Mixed Oxides On The Catalyst Deactivation During Aldol Condensation Reactions*, 86, 79-86, (2003).
- Echeverri, D., Cardeño, F. y Rios, L. *Glycerolysis of Crude Methyl Esters with Crude Glycerol from Biodiesel Production*, Journal of the American Oil Chemists' Society: 90(7), 1041-1047, (2013).
- Echeverri, D., Cardeño, F. y Rios, L. *Glycerolysis of Soybean Oil with Crude Glycerol Containing Residual Alkaline Catalysts from Biodiesel Production*, Journal of the American Oil Chemists' Society: 88(4), 551-557, (2011).
- IUPAC *Commission On Oils, Fats And Derivatives \* Determination Of Mono- And Diglycerides By Capillary Gas Chromatography*, International Union of Pure And Applied Chemistry: 63, 1153-1162, (1991).
- Jackson, M. A. y King, J. w. *lipase-Catalyzed Glycerolysis of Soybean Oil in Supercritical Carbon Dioxide*, J. Am. Oil Chem. Soc.: 2, 103-106, (1997).
- Kustrowski, P., Chmielarz, L., Bozek, E., Sawalha, M. y Roessner, F. *Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>*, Materials Research Bulletin: 39, 263-281, (2004).
- Macala, G., Robertson, A., Johnson, C., Day, Z., Lewis, R., White, M., Iretskii, A. y Ford, P. *Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production*, Catalysis Letters: 122(3), 205-209, (2008).
- Macala, G. S., Robertson, A. W., Johnson, C. L., Day, Z. B., Lewis, R. S., White, M. G., Iretskii, A. V. y Ford, P. C. *Transesterification catalysts from iron doped hydrotalcite-like precursors: Solid bases for biodiesel production*, Catalysis Letters: 122(3-4), 205-209, (2008).
- Noureddini, H., Harkey, D. y Gutsman, M. *A continuous process for the glycerolysis of soybean oil*, Journal of the American Oil Chemists' Society: 81(2), 203-207, (2004).
- Ocampo, D., Aguirre, E. D., Osorio, A. y Rios, L. A. *Lacas Y Selladores Para Madera A Partir De Resinas Alquídicas Obtenidas De Aceites De Higuera, Palma Y Usados De Fritura*, Información tecnológica: 25, 157-164, (2014).

Prinetto, F., Ghiotti, G., Durand, R. y Tichit, D. *Investigation of Acid-Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides*, The Journal of Physical Chemistry B: 104(47), 11117-11126, (2000).

Sonntag, N. V. *Glycerolysis of fats and methyl esters — Status, review and critique*, Journal of the American Oil Chemists Society: 59(10), 795A-802A, (1982).

Taviot, G. y Leroux, F. *In situ polymerization and intercalation of polymers in Layered Double Hydroxides*, Struct Bond: 119, 121-157, (2006).

Temelli, F., King, J. W. y List, G. R. *Conversion of Oils to Monoglycerides by Glycerolysis in Supercritical Carbon Dioxide Media*, J. Am. Oil Chem. Soc.: 73(6), 669-706, (1996).

Vogman, G. *Deconvolution of Spectral Voigt Profiles Using Inverse Methods and Fourier Transforms*, 1-22, (2010).

Wang, Y.-B. y Jehng, J.-M. *Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification*, Chemical Engineering Journal: 175(0), 548-554, (2011).

Xie, W., Peng, H. y Chen, L. *Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical: 246(1-2), 24-32, (2006).

Yesinowski, J. P., Eckert, H. y Rossman, G. R. *Characterization of hydrous species in minerals by high-speed proton MAS-NMR*, Journal of the American Chemical Society: 110(5), 1367-1375, (1988).

Zhiqiang Yang, K.-M. C., Nanzhe Jiang, and Sang-Eon Park *Microwave Synthesis of Hydrotalcite by Urea Hydrolysis*, Korean Chemical Society., 402-751, (2007).