



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

**“Isomerización de Ácido Linoleico
empleando Catalizadores Heterogéneos”**

Andrea Mariel Eberhardt

Bahía Blanca

Argentina

-2013-

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante el período comprendido entre Junio de 2005 y Agosto de 2013, bajo la dirección de la Dra. María Alicia Volpe, Profesora Adjunta en el Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Independiente del CONICET y del Dr. Daniel Damiani, Profesor Titular en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Principal del CONICET.

Andrea Mariel Eberhardt



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo la calificación de(.....)

Muy especialmente...

a Roberto.

Agradecimientos

A mis directores, Daniel Damiani y Mara Volpe por la motivación, el apoyo y sugerencias brindadas en cada etapa durante estos años. En particular, a Daniel por su consideración al permitir que diese los primeros pasos en este tema y a Mara por el tiempo que compartimos reflexionando sobre la escritura del trabajo.

A Matías Mendez, por su apoyo incondicional. Los meses dedicados a la escritura de la tesis no hubiesen sido igualmente productivos sin su colaboración permanente.

A Diego Boldrini y Victoria Gutierrez, con quienes intercambié opiniones sobre el trabajo experimental y compartí en muchas oportunidades el instrumental de laboratorio. Les agradezco la ayuda desinteresada, la buena predisposición y la voluntad puesta de manifiesto en todo momento.

A Luján Ferreira, una amiga que en los años “convividos” me alentó a continuar con mi formación, por ser ella misma un ejemplo de vocación por la ciencia.

A aquellas personas que en algún momento han puesto su granito de arena “imprescindible” para que pudiese desarrollar el trabajo experimental: Fernanda Cabrera, Magalí Paccioni, Rocío Piscitello, Alejandra Diez, Betiana Campo, Mariana Dennehy , Gabriela Tonetto, Mariana Alvarez .

A los Catalíticos actuales y a quienes supieron serlo.

Finalmente, de manera muy especial agradezco a Roberto, mi esposo, y a Victoria y Federico, mis hijos. Sin duda, fue el apoyo de mi hogar el que hizo posible que concrete el trabajo de investigación y lo cristalice en estas páginas.

Resumen

En los últimos años, ha crecido el desarrollo de alimentos y suplementos alimenticios con propiedades específicas que inducen efectos benéficos sobre la salud humana. El ácido linoleico conjugado (CLA) es uno de estos productos. Si bien es posible encontrarlo naturalmente en algunos alimentos, para que su ingesta resulte terapéutica, se necesitaría aumentar el contenido de CLA de manera tecnológica. En la industria se obtiene CLA como suplemento dietario, mediante procesos cuestionados ecológicamente.

En la presente tesis se ha estudiado la reacción de isomerización de ácido linoleico para la obtención de CLA usando catalizadores heterogéneos. El objetivo principal es contribuir al desarrollo de un proceso industrial con características medioambiental y económicamente sustentables que resulte alternativo al actual.

La isomerización de ácido linoleico con catalizadores de metales de transición soportados no solo conduce a la formación de CLA, también se obtienen productos hidrogenados e isómeros no conjugados. La actividad catalítica y la selectividad dependen del metal de transición y de las condiciones operativas durante la reacción.

En este trabajo, principalmente se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de Ru soportados sobre Al_2O_3 , MgO y formulaciones de estos mismos catalizadores modificadas con carbonato de calcio. En reacción, se analizó la influencia de los siguientes parámetros operacionales sobre la actividad y la selectividad: disponibilidad de hidrógeno en el medio, temperatura y naturaleza del solvente (prótico o aprótico). También se analizó el efecto del tratamiento del catalizador previo a la reacción de isomerización.

La actividad de los catalizadores resultó influenciada por la naturaleza del soporte. Los catalizadores de Ru soportados sobre MgO presentaron mejor desempeño que los soportados sobre Al_2O_3 . A su vez, un aumento en la basicidad de los primeros mediante el agregado de carbonato de calcio condujo a un incremento en la actividad catalítica. No se observan diferencias significativas entre las distintas formulaciones respecto a la selectividad hacia CLA.

En cuanto a los parámetros operacionales, la disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción resultó ser un factor condicionante de la selectividad hacia CLA. Una concentración alta de hidrógeno, ya sea aportado desde una fase gaseosa o cedido mediante transferencia por un solvente prótico, conlleva a un aumento de productos hidrogenados.

A partir de los resultados obtenidos para la isomerización de ácido linoleico, se llevaron a cabo reacciones utilizando como sustrato aceite de girasol. Tanto el catalizador soportado sobre MgO como la formulación modificada con carbonato de calcio y la utilización de un solvente prótico condujeron a un incremento de la concentración de CLA en el aceite.

Los ensayos de reuso indican que la incorporación de carbonato de calcio como modificador catalítico al catalizador de Ru/MgO resulta fundamental para la separación del catalizador del medio de reacción.

Por último, la obtención de CLA a partir de ácido linoleico o su enriquecimiento en aceite de girasol empleando catalizadores de Ru soportados serían factibles de implementar en un proceso a mayor escala.

Abstract

In recent years, there has been increased development of food and supplements with specific properties that induce beneficial effects on human's health. Conjugated linoleic acid (CLA) is one of these products. Although it is naturally found in some food, therapeutic intake would be reached if CLA content in food products is increased by a technological process. In industry, CLA can be obtained as a dietary supplement using procedures that are not ecologically acceptable.

This thesis focuses on the isomerisation of linoleic acid reaction to obtain CLA using heterogeneous catalysts. The main objective is to contribute to the development of a sustainable industrial process as an alternative to the current one.

The heterogeneously catalyzed isomerisation reaction of linoleic acid over transition metal catalysts does not only lead to CLA formation, but also to the production of hydrogenated compounds and non-conjugated isomers. Catalytic activity and selectivities depends on specific transition metal and reaction's condition.

Supported Ru catalysts over Al₂O₃, MgO and modified formulations of these catalysts by calcium carbonate were synthesized and characterized. Effects of several parameters such as hydrogen concentration, reaction temperature and solvent (protic or non-protic) on the activity and selectivity were investigated.

Catalyst activity was influenced by support nature. Ru catalysts supported on MgO exhibited a better performance than those supported on Al₂O₃. Also, an increase of Ru/MgO basicity by adding calcium carbonate led to an increased catalytic activity. No significant differences in CLA selectivity were observed between different formulations.

Hydrogen availability was a conditioning factor toward CLA selectivity. A high concentration of hydrogen causes an increase of hydrogenated products.

Further reactions were carried out using sunflower oil as substrate. Both the MgO supported catalyst as the modified formulation by calcium carbonate and a protic solvent resulted in an increase of CLA's concentration in sunflower oil.

Assays of reused catalysts indicate that calcium carbonate added as Ru/MgO catalytic modifier has a definite influence on catalyst separation from reaction medium.

Finally, the production of CLA from linoleic acid or by enrichment of sunflower oil using Ru supported catalysts could be performed on a larger scale process.

*"Que el alimento sea tu medicina
y la medicina sea tu alimento"*

Hipócrates, 400 a.C.

ÍNDICE

Capítulo 1: Antecedentes Bibliográficos y Objetivos

RESUMEN.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 .1 Origen de CLA e Importancia de los Aspectos fisiológicos	2
1.1 .2 Isómeros de CLA.....	6
1.2 CLA Y ALIMENTACIÓN	9
1.2 .1 Contenido de CLA en los alimentos.....	9
1.2 .2 Nutracéuticos y alimentos funcionales.....	11
1.3 OBTENCIÓN INDUSTRIAL DE CLA	14
1.4 SUSTENTABILIDAD, QUÍMICA VERDE Y CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	16
1.5 OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.....	18
REFERENCIAS.....	21

Capítulo 2: Estudios Preliminares

RESUMEN.....	23
2.1 INTRODUCCIÓN	24
2.2 CATALISIS ÁCIDA Y BÁSICA	24
2.3 ISOMERIZACIÓN: MIGRACIÓN DE DOBLES ENLACES	25
2.3.1 Migración de dobles enlaces en alquenos con catalizadores homogéneos.....	26
2.3.2 Migración de dobles enlaces de alquenos con catalizadores heterogéneos	29
2.3.3 Influencia de los parámetros operativos sobre la reacción de migración de doble enlace en sistemas olefínicos.....	35
2.4 MIGRACIÓN DE DOBLES ENLACES EN COMPUESTOS HIDROCARBONADOS DE CADENA LARGA: ACEITES Y GRASAS.....	37
2.5 ESTUDIO EXPERIMENTAL PRELIMINAR	46
2.5.1 Ensayos preliminares	48
2.5.1.1 Materiales.....	48
2.5.1.2 Isomerización de ácido linoléico (LA)	50
2.5.1.2.a- Procedimiento experimental	50
2.5.1.3 Resultados y Discusión.....	52

2.6 CONCLUSIONES DEL ESTUDIO PRELIMINAR.....	56
REFERENCIAS.....	59

Capítulo 3: Preparación y Caracterización de Catalizadores

RESUMEN.....	61
3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE RU SOPORTADOS.....	62
3.1.1 Soportes	62
3.1.2 Catalizadores Ru/ γ Al ₂ O ₃	63
3.1.2.1 Preparación de (Ru/ γ Al ₂ O ₃ inorg)	63
3.1.2.2 Preparación de (Ru/ γ Al ₂ O ₃ org)	64
3.1.3 Catalizadores Ru/MgO	65
3.1.3.1 Preparación de Ru/MgO	66
3.1.4 Modificadores catalíticos	67
3.1.4.1 Catalizadores de Ru soportados promovidos con nitrato y cloruro de calcio.....	69
3.1.4.2 Catalizadores de Ru soportados promovidos con carbonato de calcio: mezclas físicas	70
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	71
3.2.1 Contenido metálico.....	71
3.2.1.1 Experimental	72
3.2.1.2 Resultados	73
3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	74
3.2.2.1 Introducción.....	74
3.2.2.2 Experimental	76
3.2.2.3 Resultados	78
3.2.3 Titulaciones de Hammett	87
3.2.3.1 Introducción.....	87
3.2.3.2 Experimental.....	88
3.2.3.3 Resultados.....	90
3.2.4 Difracción de rayos X (DRX) y Espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX)	92

3.2.4.1 Introducción.....	92
3.2.4.2 Experimental	93
3.2.4.3 Resultados	94
3.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	97
3.2.5.1 Introducción.....	97
3.2.5.2 Experimental	98
3.2.5.3 Resultados	100
3.2.6 Area superficial, volumen y distribución de tamaños de poros	102
3.2.6.1 Introducción.....	102
3.2.6.2 Experimental	102
3.2.6.3 Resultados	103
3.2.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	107
3.2.7.1 Introducción.....	107
3.2.7.2 Experimental	108
3.2.7.3 Resultados	108
3.2.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	111
3.2.8.1 Introducción.....	111
3.2.8.2 Experimental	112
3.2.8.3 Resultados	112
REFERENCIAS.....	115

Capítulo 4: Metodología de la reacción de isomerización y análisis de productos

<i>RESUMEN</i>	116
4.1 DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS DE REACCIÓN.....	117
4.1.1 Reactor artesanal de vidrio.....	117
4.1.2. Reactor parr de 100 mL.....	118
4.1.3 Ensayos de isomerización	120
4.1.3.1 Reactivos empleados.....	121
4.1.3.2 Condiciones generales de reacción.....	122

4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CLA:

BREVE RESEÑA	123
4.2.1 Determinación de ácidos grasos mediante cromatografía de gases	124
4.2.2 Análisis de productos de la reacción de isomerización.....	126
REFERENCIAS.....	136

Capítulo 5: Reacción de Isomerización de Ácido Linoleico

RESUMEN.....	137
5.1 INTRODUCCIÓN	138
5.2 ENSAYOS CATALÍTICOS	139
5.2.1 Catalizadores de Rutenio soportados	140
5.2.1.1 Ru/MgO.....	141
5.2.1.2 Ru/Al ₂ O ₃	147
5.2.1.3 Discusión de resultados	151
5.2.2 Modificadores catalíticos	153
5.2.2.1 Introducción.....	153
5.2.2.2 Incorporación de sales de calcio: (Ca-Ru/ MgO AA) y (Ca-Ru/ Al ₂ O ₃ org)	156
5.2.2.3 Agregado de carbonato de calcio: efecto promotor.....	161
5.2.2.4 Discusión de resultados	162
5.3 DISTRIBUCIÓN DE ISÓMEROS DE CLA: 9c11t, 10t12c Y 9t11t.....	166
5.4 EFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE LA	173
5.4.1 Naturaleza ácido-base del soporte.....	174
5.5- EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	180
5.5.1 Efecto de la temperatura de activación del catalizador	181
5.5.2. Influencia del solvente	183
5.5.3 Influencia de la disponibilidad de Hidrógeno.....	186
5.6 CONCLUSIONES.....	189
REFERENCIAS.....	192

Capítulo 6: Aspectos Termodinámicos, Cinéticos y Mecanísticos

RESUMEN	194
6.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS1.....	195
6.1.1 Concentración del sustrato LA.....	195
6.1.2 Temperatura de reacción	198
6.1.3 Estimación de los efectos difusionales.....	203
6.1.3.1 Influencia de los efectos de masa externa.....	205
6.1.3.2 Influencia de los efectos de difusión interna sobre la velocidad de reacción	207
6.2 CONSIDERACIONES SOBRE EL MECANISMO DE REACCIÓN	213
6.3 CONCLUSIONES	219
REFERENCIAS.....	221

Capítulo 7: Aplicación tecnológica

RESUMEN	222
7.1 INTRODUCCIÓN	223
7.1.1 Obtención de CLA a partir de aceites vegetales.....	225
7.2 ISOMERIZACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL: ENSAYOS CATALÍTICOS.....	228
7.2.1 Procedimientos y condiciones operacionales	230
7.2.2 Ensayos de isomerización con catalizadoresde Ru soportados	232
7. 2.2.1 Ru/MgO AA	233
7.2.2.2 Ca-Ru/ MgO AA (CO_3^-).....	235
7.2.2.3 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$	237
7.2.2.4 Blancos de reacción: reactividad del solvente.....	239
7.2.3 Discusión de resultados.....	240
7.3 ENSAYOS DE REÚSO DEL CATALIZADOR.....	244
7.3.1 Recuperación de Ca-Ru/MgO AA(CO_3^-).....	244
7.3.2 Recuperación de Ru/MgO AA.....	246

7.3.3 Discusión de resultados.....	247
7.4 CONCLUSIONES	248
REFERENCIAS.....	250
 Capítulo 8: Conclusiones Finales	
RESUMEN.....	251
8.1 OBTENCIÓN DE CLA A PARTIR DE ÁCIDO LINOLEICO	252
8.2 OBTENCIÓN DE CLA A PARTIR DE ACEITE DE GIRASOL	254
8.3 TRABAJO FUTURO	255
 Anexo	 257
 Índice de Figuras	 273
 Índice de Tablas	 278

CAPITULO 1

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y OBJETIVOS

RESUMEN

En el capítulo 1 se realiza un análisis de la bibliografía, introduciendo al tema central de esta tesis, los ácidos linoleicos conjugados (CLA), desde una perspectiva biológica, indicando principalmente su origen y los aspectos fisiológicos que justifican el desarrollo de este trabajo. A su vez, se presenta una reseña sobre el contenido de CLA en los alimentos, en productos nutracéuticos y en alimentos funcionales. Se describe brevemente el proceso industrial implantado actualmente para la obtención de CLA y cuáles son los inconvenientes asociados, a partir de los cuales surge la motivación de utilizar catalizadores heterogéneos. Al finalizar el capítulo se enuncian los **objetivos** generales y particulares de la tesis.

1.1 Introducción

1.1.1 Origen de CLA e Importancia de los Aspectos fisiológicos

En el siglo pasado, durante la década del 30, los estudios realizados a la leche de vaca para determinar el contenido de vitamina A condujeron al descubrimiento de la conjugación de los dobles enlaces en el ácido linoleico mediante manipulación de la dieta animal¹.

Recién en los años 50 pudo establecerse el mecanismo por el cual la ingesta de pasturas con diferente perfil lipídico determinaba el contenido de dienos conjugados en la leche y en la carne de animales rumiantes. Para dilucidar la influencia del líquido ruminal en la formación de dichos dienos, se realizaron experiencias incubando el contenido de rumen con una emulsión de aceite de lino como sustrato. El proceso no solo redujo el contenido de ácido linolénico de la mezcla con el correspondiente aumento de ácido linoleico (C18:2, 9cis 12cis) por biohidrogenación, sino que también pudo establecerse la presencia de dienos conjugados^{2 3}.

La incorporación de una mejor tecnología para el análisis y la identificación de los ácidos grasos componentes de grasas y/o aceites de origen tanto vegetal como animal, hizo posible identificar distintas formas

conjugadas del ácido linoleico, que fueron denominadas colectivamente como “ácido linoleico conjugado” o CLA (acrónimo del inglés: conjugated linoleic acid).

En estudios tendientes a entender la formación de estos compuestos emulando organismos de animales rumiantes, se estableció que dichos dienos conjugados o CLA se producían como intermediarios estables al incubar bacteria de rumen *Butyrivibrio fibrisolvens* con ácido linoleico. La enzima responsable de la isomerización inicial del ácido linoleico a CLA fue aislada de la bacteria *B. fibrisolvens* e identificada como 12cis, 11trans linoleato isomerasa. En una segunda etapa, los CLA se hidrogenarían para transformarse en un ácido graso monoinsaturado (mezcla 18:1, 11trans y 18:1 9 trans)⁴.

Existe otra vía metabólica para la formación de CLA que puede ocurrir en el hígado y en la glándula mamaria de los rumiantes. El ácido vaccénico (18:1,11t) producido por hidrogenación del ácido linoleico en el rumen, puede ser desaturado en el carbono 9 por las enzimas desaturasas intestinales, hepáticas o de la glándula mamaria transformándose en CLA⁵.

También es posible encontrar CLA en tejidos y leche de mamíferos no rumiantes, incluidos los humanos aunque en menor proporción que los rumiantes^{6 7}.

En la figura 1.1 se presenta el destino metabólico de estos ácidos grasos en los mamíferos rumiantes a partir de la ingesta de ácido linoleico en el alimento.

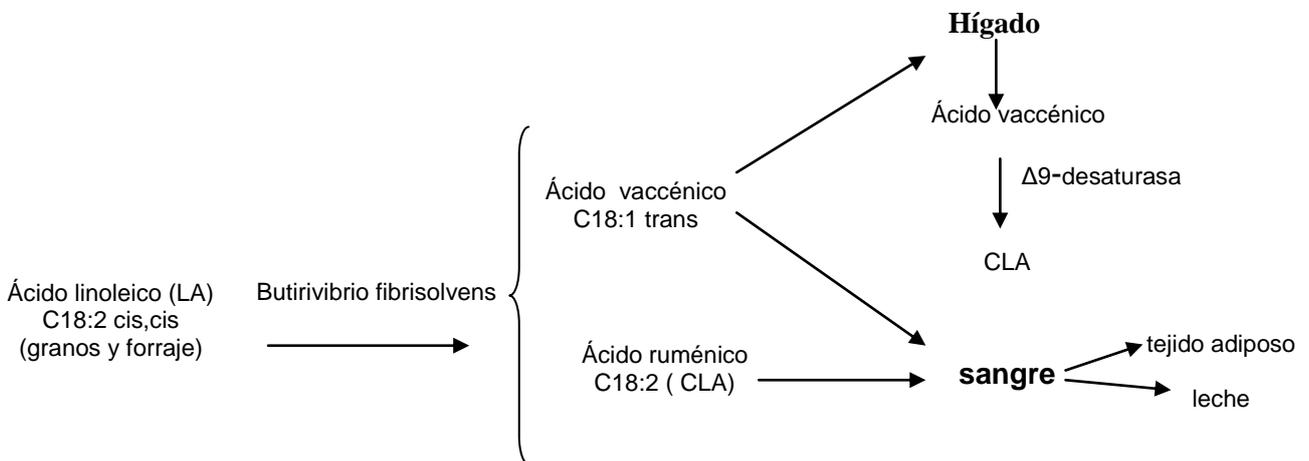


Figura 1.1 Vías de síntesis de CLA y destino metabólico⁸

De manera casi simultánea al hallazgo de CLA en rumen, se publicaron estudios médicos sobre actividad antimutagénica en extractos de carne de hamburguesa vacuna y consecuente inhibición de procesos cancerosos (carcinogénesis). El grupo del Dr. Pariza de la Universidad de Wisconsin-Madison fue el primero en determinar que el principio activo anticarcinogénico

en estos alimentos era el CLA, realizando estudios in vivo que permitieran establecer el mecanismo bioquímico mediante el cual se inhibía dicho proceso^{9 10 11}.

A partir de allí, se han llevado a cabo numerosas investigaciones que ponen de manifiesto diversos efectos biológicos del CLA, ya sea explicando la actividad específica de alguno de sus isómeros o la necesidad de la acción conjunta de varios de ellos para lograr el efecto deseado^{12 13 14}.

Desde la perspectiva biológica, la publicación de artículos científicos sobre el tema es sumamente prolífica. En estos trabajos básicamente se da a conocer las diversas posibilidades de uso de CLA en el tratamiento y prevención de enfermedades de distinto origen, a través de su mecanismo de acción en el organismo^{15 16}.

Entre los efectos fisiológicos que se le adjudican, varios autores coinciden en definirlo como anticarcinogénico, antiaterosclerótico, antioxidante, inmunomodulativo, antibacterial, y entre otros aspectos, un eficaz regulador metabólico capaz de reducir la grasa corporal en individuos con sobrepeso^{17 18 19 20}. Cabe destacar que muchas de estas investigaciones se basan en estudios realizados sobre animales de experimentación, no habiendo sido aún convalidadas en ensayos clínicos con humanos.

1.1.2 Isómeros de CLA

Si bien hasta ahora se han mencionado a los CLA como un conjunto de dienos conjugados del ácido linoleico con isomería geométrica y posicional, cabe destacar que los efectos biológicos descritos no siempre corresponden a la mezcla de isómeros sino a la acción específica de alguno de ellos.

La isomerización geométrica y posicional del ácido linoleico para transformarlo en isómeros de CLA se puede llevar a cabo tanto por procesos biológicos como químicos. En la figura 1.2 se presenta un esquema con la estructura molecular del ácido linoleico y los isómeros conjugados de ácido linoleico a los que se les adjudica actividad biológica:

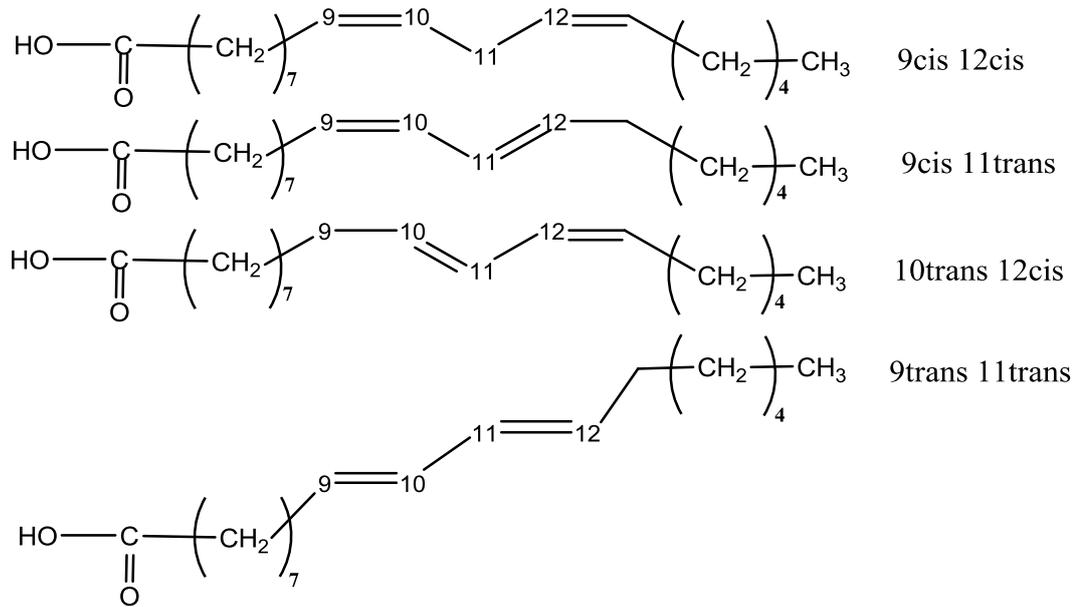


Figura 1.2 Estructuras de ácido linoleico (9cis 12cis= 9c 12c) y CLA (9cis 11trans= 9c 11t, 10trans 12cis= 10t 12c y 9trans 11trans= 9t 11t)

La estructura predominante de CLA en fuentes naturales (animales y vegetales) resulta ser el ácido graso conjugado 9c11t, alcanzando entre un 70 y 95% de los isómeros posicionales y geométricos de CLA presente en una muestra promedio. El isómero de CLA que lo secunda en abundancia, en referencia a fuentes naturales, es el 10t12c. El resto de los isómeros presentes corresponden a dienos conjugados con isomería cis,cis (c,c), cis,trans (c,t), trans,cis (t,c) y trans,trans (t,t), en las posiciones 7,9; 8,10; 9,11; 10,12; 11,13. Estos últimos son encontrados en cantidades muy pequeñas.

En la figura 1.3 se muestran las vías de síntesis metabólicas probables para la formación de diferentes isómeros de CLA a partir de ácido oleico, ácido linoleico y ácido α -linolénico.

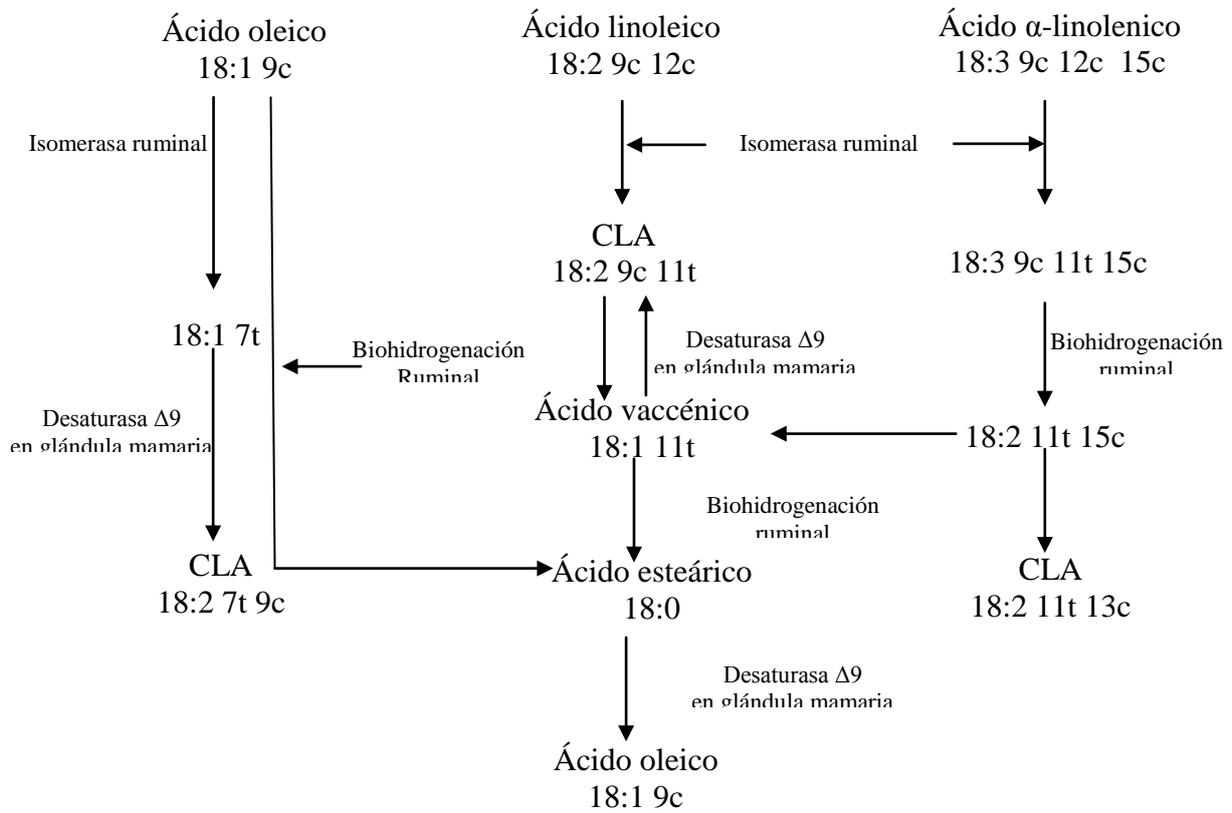


Figura. 1.3 Vías metabólicas que participan en la formación de CLA²¹

1.2 CLA y Alimentación

1.2.1 Contenido de CLA en los alimentos

La incorporación de CLA a través de los alimentos consumidos en una dieta equilibrada parece no ser suficiente para alcanzar en el organismo concentraciones que induzcan efectos biológicos de características terapéuticas para la salud humana. El hallazgo más importante de estos ácidos grasos se observó en las carnes y productos lácteos derivados de rumiantes (vacas, ovejas) o animales con digestión similar (marsupiales). El contenido de CLA en carne vacuna oscila en un 0,65% y en leche en 0,22% expresado en porcentaje en gramos de grasa total²². Dichas concentraciones resultan subjetivas, dado que en estos alimentos el contenido de CLA está influenciado por diversas condiciones exógenas. Factores como la dieta que recibe el animal (tipo de grano, forraje, pasto, o suplemento), la raza, el lugar geográfico, e incluso para un mismo lugar, la estación del año, son los que determinan el contenido de CLA en los derivados de rumiantes^{23 24}.

En los alimentos de origen vegetal, la presencia de dobles enlaces conjugados en ácidos grasos polinsaturados provenientes de aceites comestibles es prácticamente despreciable. La pequeña cantidad de CLA encontrada en aceites de semillas de oleaginosas (maíz, girasol, maní) sin duda es resultado de los procesos de refinación de los mismos^{25 26}.

Cuando se correlacionan procesos metabólicos entre diferentes especies animales, la extrapolación más apropiada entre dosis protectora para ratas con la correspondiente a humanos sería en base al tamaño metabólico (peso corporal $\times 10^{0.75}$). Dicha extrapolación indica que una dosis protectora en humanos correspondería a unos 0,8 g diarios de CLA. Teniendo en cuenta las funciones de CLA, ante diferentes parámetros biológicos en ratas modelo, un consumo diario de entre 0,8-3,0 g de CLA proporcionaría beneficios para la salud humana. Esta cantidad de CLA está muy por encima de lo que sería posible consumir a través alimentos, ya sean de origen vegetal o animal.

Los CLA se encuentran disueltos en el conjunto de grasas saturadas, monoinsaturadas y poliinsaturadas ingeridas junto al alimento. Si consideramos los de origen animal que son apreciablemente más ricos en CLA, aumentar su consumo implica indefectiblemente aumentar el consumo del total de grasas que los contiene. Estimar la ingesta promedio de CLA en humanos es bastante difícil dado que la dieta entre las personas, aún dentro de una misma cultura, es muy variable. McGuire y col.²⁷ llevaron a cabo estudios del consumo de CLA diario, principalmente en base a la dieta, en humanos según sexo y edad en EEUU y Alemania. Como resultado reportaron que en EEUU el consumo promedio de CLA se encuentra entre 52 y 137 mg diarios. Mientras que en Alemania aumenta a valores entre 350 y 430 mg/día debido a una mayor

ingesta de productos lácteos. En Argentina no hay datos que reporten este consumo. De acuerdo a la dosis a partir de la cual se ha encontrado que los CLA inducen efectos benéficos en la nutrición y salud humana, su ingesta diaria a través de los alimentos que se consumen dentro de una dieta equilibrada sería insuficiente para lograr dicho objetivo.

1.2.2 Nutracéuticos y alimentos funcionales

Existe aún cierta controversia en las características y propiedades que diferencian los productos nutracéuticos de los alimentos funcionales y los suplementos dietarios.

La definición más aceptada por quienes trabajan en estos temas establece lo siguiente ^{28 29}:

Un **Nutracéutico** es un producto que contiene una alta concentración de una sustancia natural, biológicamente activa, que se encuentra usualmente en los alimentos aunque en dosis muy inferiores. Se suministra en una matriz no alimenticia como píldoras, polvo, cápsulas, etc. Se les adjudica inducir un efecto fisiológico favorable o prevenir enfermedades crónicas.

Un **Alimento funcional** es similar en apariencia a un alimento convencional, y se consume usualmente como parte de la dieta. Debido a que han sido enriquecidos con determinadas cantidades de vitaminas, grasas, proteínas, hidratos de carbono u otros elementos necesarios para el organismo, se les atribuye la particularidad de proporcionar un beneficio nutritivo adicional.

Los CLA han podido insertarse dentro de ambas categorías³⁰. Diferentes trabajos de investigación han demostrado que puede mejorarse el perfil de ácidos grasos en la grasa de carne y leche de rumiantes simplemente variando la dieta animal. En Argentina, a partir de la alimentación estratégica de ganado vacuno y caprino, una línea de trabajo conjunta entre el INTA Balcarce y el INTI Lácteos permitió la obtención de una leche funcional para consumo y elaboración de productos lácteos, con menor contenido graso y mayores niveles de CLA y ácido vaccénico³¹.

Existen otras fuentes de origen animal también consideradas alimentos funcionales. Se han llevado a cabo estudios en cerdos y pollos a los cuales se les ha suplementado la dieta con CLA para evaluar el contenido y distribución de los isómeros en su carne y derivados. Como resultado, se ha observado un aumento significativo en los niveles de CLA en distintos órganos y tejido adiposo (1 a 6% de CLA del total de ácidos grasos) en los animales con dieta

suplementada respecto a sus congéneres (<0,1% del total de ácidos grasos), cuya dieta no fue suplementada ³². En los huevos obtenidos de pollos suplementados con CLA también se observó un enriquecimiento en CLA en el total de ácidos grasos. Es importante destacar que en el caso de animales rumiantes, el enriquecimiento en CLA de sus carnes y productos derivados tiene relación directa con el contenido de su precursor, principalmente ácido linoleico, en la dieta del animal. En los no rumiantes mencionados, el enriquecimiento se debe a la suplementación directa con CLA.

Los alimentos funcionales provenientes de fuentes animales tienen mejores posibilidades de obtención que los de origen vegetal, sin embargo, productos tales como los aceites comestibles enriquecidos en CLA se vislumbran prometedores. La tecnología enzimática se presenta como una de las posibles alternativas. Se han reportado trabajos de enriquecimiento de grasas con CLA mediante esterificación enzimática con y sin solvente ^{33 34}. El gran inconveniente de los procesos enzimáticos es que a gran escala son prohibitivamente costosos en comparación con los procesos químicos.

Dentro de los procesos químicos a gran escala, se encuentra formación de CLA durante la refinación y procesamiento de aceites para consumo humano, aunque en cantidades muy pequeñas. En la fabricación de margarinas, mediante el proceso tradicional de hidrogenación parcial de aceites

vegetales, se observa formación de isómeros de dienos conjugados debido a la presencia de ácido linoleico en la composición del aceite^{35 36}. Son conocidos y han sido vastamente discutidos los aspectos perjudiciales del consumo de aceites hidrogenados debido a su contenido de grasas trans-monoin saturadas³⁷. Paradójicamente, muchos de estos aspectos son contrapuestos a los adjudicados a CLA. Si bien estos compuestos presentan isomería cis-trans, desde una perspectiva nutricional, los CLA no son considerados ácidos grasos trans. La FDA (United States Food and Drug Administration) ha establecido que los “CLA deberían ser excluidos de la definición de grasas trans”, calificándolo a su vez como producto GRAS (Generally Recognized as Safe), es decir que se reconocerían como grasas sin riesgos³⁸.

La obtención de nutraceuticos de CLA pareciera tener mayores posibilidades a partir de productos de origen vegetal. Los procesos químicos que incluyen isomerización catalítica de ácido linoleico, metil linoleatos y aceites con alto contenido de ácido linoleico son en la actualidad los más viables.

1.3 Obtención industrial de CLA

En la actualidad, los CLA se obtienen industrialmente por isomerización catalítica de metil linoleato o aceites en sistemas homogéneos bajo condiciones de proceso fuertemente alcalinas. Mediante el uso de alcoholes (etilenglicol, propilenglicol) como solventes y temperaturas entre 150 y 230°C, es posible la obtención de una mezcla en relación 50:50 de los isómeros 9c 11t:10t 12c. En los procesos de isomerización con alcoholes se utiliza generalmente KOH como catalizador y tiempos de reacción de hasta 24 horas. Los ácidos grasos libres de CLA obtenidos son purificados mediante deodorización y destilación³⁹.

A partir de estos procesos se obtienen mayormente cuatro isómeros: 9c 11t, 10t 12c, 8t 10c y 11c 13t. Los dos últimos se obtienen inevitablemente mediante reordenamiento sigmatrópico de los dos primeros⁴⁰. Otros procesos de isomerización alcalina utilizan solventes tales como dimetil sulfóxido o dimetilformamida.

Los suplementos de CLA para consumo humano se encuentran disponibles en el mercado desde 1995. Mayormente se comercializan en forma de cápsulas que contienen entre un 60 y 80 % de CLA como ácidos grasos libres. Las fórmulas patentadas más conocidas son TONALIN CLA y CLARINOL CLA⁴¹.

1.4 Sustentabilidad, química verde y catalizadores heterogéneos

En 1987, la Comisión Mundial del Medio Ambiente y Desarrollo (World Commission on Environmental and Development, WCED) emitió un informe a la comunidad internacional sobre medioambiente y desarrollo económico, más conocido como informe Brundtland⁴². En el mismo se introdujo el concepto de desarrollo sustentable como “aquel que satisface las necesidades de las generaciones actuales sin comprometer la capacidad de las futuras”. El objetivo esencial de este modelo es elevar la calidad de vida mediante la maximización a largo plazo del potencial productivo de los ecosistemas, a través de tecnologías adecuadas a estos fines.

En ese mismo contexto se encuadra el concepto de química verde, el cual ha sido ampliamente adoptado por la industria química. La química verde promueve el diseño de productos y de procesos químicos que minimicen el uso y/o la generación de productos peligrosos⁴³. Esto ha llevado a su vez al concepto de economía atómica desarrollado por Barry Trost⁴⁴, que considera que un proceso químico debe diseñarse de manera tal que se optimice la incorporación de los átomos de reactivos en un solo producto minimizando la producción de especies secundarias. La química verde considera la eliminación del desecho en su fuente de origen, es decir prevención de la polución primaria en lugar de remediación del medio ambiente.

Los procesos catalíticos se presentan como una de las soluciones clave para el desarrollo de esta nueva industria química eco-compatible. Dichos procesos, en reemplazo de los estequiométricos, minimizan la generación de efluentes y productos secundarios conduciendo a tecnologías ambientalmente amigables. Continuamente, los esfuerzos se redirigen hacia el diseño de nuevos catalizadores con características eco-compatibles, conjuntamente con la posibilidad de utilizar condiciones de reacción de menor impacto ambiental, como por ejemplo trabajar sin solvente o con solventes menos tóxicos, a temperaturas cercanas a la ambiente. Estos nuevos catalizadores pueden ser utilizados en infinidad de procesos, homogéneos, heterogéneos y multifásicos. A su vez, la sustitución de catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos junto a la implementación de tecnologías que posibilitan la simplificación de los procesos productivos o la minimización del uso de insumos críticos, plantean alternativas a los procesos convencionales que sin duda satisfacen los principios de la química verde^{45 46}.

Específicamente, los catalizadores homogéneos utilizados en el proceso de producción de CLA, presentan la ventaja de su bajo costo, fácil obtención y gran actividad, pero tienen la desventaja que los tratamientos, a los que deben ser sometidos como paso previo a su eliminación, son altamente corrosivos y es necesaria una gran cantidad de ácido para su neutralización^{47 48}. El uso de catalizadores heterogéneos en este proceso evitaría, por ejemplo, la utilización de soluciones fuertemente alcalinas (KOH, NaOH), con lo cual se eliminaría la

etapa de disposición final para este tipo de residuos peligrosos. Por otro lado, la recuperación del catalizador heterogéneo no requeriría etapas de destilación o extracción, inevitables con el uso de catalizadores homogéneos. La separación del catalizador del producto resulta mucho más provechosa no solo por los procedimientos que involucra, sino porque además genera la posibilidad de reutilizarlo, lo cual también se alinea con los principios de sustentabilidad y compatibilidad ecológica.

1.5 Objetivos y motivación del trabajo de investigación

Hoy en día, la salud humana se concibe desde una perspectiva mucho más integral, estableciendo vínculos tangibles entre lo que se define como un alimento y un medicamento. Comprender las implicancias fisiológicas del consumo de los distintos tipos de alimentos contribuye al desarrollo de la nutrición humana y esto a su vez a mejorar la calidad de vida de las personas. En los sectores industriales y académicos, los científicos y tecnólogos trabajan en la identificación de los componentes de los alimentos que tienen impacto positivo sobre la salud y en los procedimientos tecnológicos capaces, no solo de conservarlos, sino también de producirlos o potenciarlos.

Sin perder de vista ese contexto y en el marco de los alcances de nuestro laboratorio, obtener un alimento enriquecido en un componente considerado terapéutico, sin duda representa una fuerte motivación para este

trabajo de investigación. Las características composicionales de los aceites que habitualmente se consumen en nuestro país y los antecedentes biológicos sobre el tema, sugieren que el aceite de girasol resultaría una opción adecuada como matriz alimenticia para incrementar el contenido de CLA.

En el mercado argentino existen aceites de girasol modificados, en los que se ha incrementado el contenido de algún componente con características eventualmente benéficas para la salud, otorgando al producto categoría de alimento funcional. Un caso que lo ejemplifica es el aceite “alto oleico” y los productos alimenticios derivados, desarrollados por un grupo de Investigación de la Universidad de La Plata⁴⁹, (PROPIA). Los aceites “alto oleico” no se obtienen mediante procesos químicos sino mediante híbridos orgánicos o modificaciones genéticas de la semilla de girasol, en la que se otorga a la planta una serie de características que no contenía de manera intrínseca⁵⁰. A nuestro conocimiento, no existen aceites vegetales de consumo masivo, en la industria alimenticia argentina, con características de alimento funcional obtenidos mediante modificación química.

El desafío de producir un aceite de girasol enriquecido en CLA depende de una serie de objetivos parciales, que en lo concerniente a nuestras incumbencias científicas, resultan de mayor importancia que la obtención del producto en sí mismo. Dichos objetivos están relacionados con la síntesis de un catalizador que presente un desempeño adecuado y la implementación de

condiciones de reacción que optimicen ese desempeño. El trabajo experimental se desarrolló cubriendo los aspectos básicos del tema de manera sencilla, a partir de la evaluación de los catalizadores en la reacción de isomerización de ácido linoleico. Los resultados de actividad y selectividad catalítica se vincularon con la caracterización morfológica y fisicoquímica realizada a los distintos catalizadores evaluados. El uso de ácido linoleico como sustrato, facilita la caracterización del producto y posibilita inferir los requerimientos de reacción al utilizar como sustrato aceite de girasol.

Este trabajo de investigación se concibe dentro de lo que se considera ciencia aplicada, la cual tiene como finalidad resolver problemas, mejorar procesos, innovar y crear nuevas alternativas prácticas para que la sociedad en su conjunto mejore su calidad de vida. En la sección anterior, se ha planteado la necesidad de reconvertir los procesos actuales implantados para la producción de CLA, en procesos que contemplen el uso de materiales, solventes y reactivos medioambientalmente aceptables.

En concordancia con lo expuesto, el **objetivo principal** de esta tesis es contribuir al desarrollo de un proceso tendiente a simplificar etapas en la producción de CLA, puro o en una matriz alimenticia, mediante el uso de catalizadores heterogéneos, en un marco de sustentabilidad ambiental y bajo costo.

REFERENCIAS

- ¹ Peter W. Parodi *Advanced in Conjugated Linoleic Acid Research*. 1 (1999) 1-11. Vol. 1.
- ² Reiser, R.. 1951. Hydrogenation of polyunsaturated fatty acids by The Ruminant, *Fed. Proc.* 10,236.
- ³ Shortland, F.B, Weenink, R.O. Johns, A.T., and McDonald, IRC. 1957 . The effect of sheep rumen contents on Unsaturated fatty acids, *Biochem. J.* 67, 328-333)
- ⁴ (Kepler, C.R. and Tove ,S.B. 1967 Byohydrogenation of unsaturated fatty acids. III Purification an properties of linoleato Δ 12-cis, Δ 11-trans isomerase from *Butryvibrio fibrisolvens*, *J. Biol. Chem.* 242, 5686-5692.)
- ⁵ Bauman D.E., Baumgard L. H., Corl B.A., Griinari J. M..*Proceedings of the American Society of Animal Science*, 1999
- ⁶ Santora J.E.,Palmquist D.L. and Roehrig K.L., 2000. *J. Nutr.*, 130: 208-215.
- ⁷ Fritsche J., Mossoba M., Yurawecz M., Roach J., Sehat N., Ku Y., Steinhart H. *Z Lebensm Unters Forsch A* (1997) 205: 415±418
- ⁸ Bauman D., Baumgard H., Corl B, Griinari J.M. *Proceedings of the American Society of Animal Science*, (1999) 1-15
- ⁹ Pariza, P.W., Ashoor S.H. , Chu,F.S. and Lund, D.B.(1979) *Cancer Lett.*7, 63-69.. Ha, Y.L.,
- ¹⁰ Storkson,J.,and Pariza, P.W (1990) *Cancer Res.* 50,1097-1101
- ¹¹ Pariza M., Park Y. and Cook M. *Progress in Lipid Research* 40 (2001) 283–298
- ¹² Watkins B and Seifert M. *Journal of the American College of Nutrition*, Vol. 19, No. 4, 478S–486S (2000)
- ¹³ McLeod R., LeBlanc A., Langille M., Mitchell P. and Currie D. *Am J Clin Nutr.*2004;79(suppl):1169S–74S.
- ¹⁴ Tsuzukia T., Kawakamib Y., Nakagawab K., Miyazawab T. *Journal of Nutritional Biochemistry* 17 (2006) 518– 524
- ¹⁵ Takashi I. *Diabetes*, Vol. 54, February 2005
- ¹⁶ Taylor J.S.W., Williams S. R.P, Rhys R., James P. Frenneaux M..*Arterioscler Thromb Vasc Biol.* (available at <http://www.atvbaha.org>)
- ¹⁷ Watkins, B. A. Li, Y. and Seifert M. F. Chapter 19 vol 1*Advanced in Conjugated Linoleic Acid Research*,pages 253-275
- ¹⁸ Kapoor R.Reaney M. Westcott N. *Conjugated linoleic acid oils Bailey’s Industrial Oil and Fat Products*, Sixth edition, Six Volume Set
- ¹⁹ Park, Y., Pariza, M.W.. *Food Research International* 40 (2007) 311–323.
- ²⁰ Park Y., Albright K.J., Storkson J.M, Liu W., and. Pariza M.W. *Journal of food Science-Vol.* 72, Nr. 8, 2007
- ²¹ Collomb M., Schmid A., Sieber R, Wechsler D., Ryhänen E.. *International Dairy Journal* 16 (2006) 1347–1361
- ²² Chin, S.F., Liu, W. Storkson, J.M., Ha,Y.L. and Parizza, M.W. (1992) Dietary sources of conjugates Dienoic isomers of linoleico acid, a Newly recognized class of anticarcinogens , *J. Food Compos Anal.* 5, 185-197).
- ²³ Marinissen, J., 2007. *Suplementación con grano de avena de terneros a pastoreo sobre un verdeo invernal. Parámetros productivos y calidad de carne. Tesis de Magister. Univesidad Nacional del sur.* 76 pp.
- ²⁴ Dpto de producción animal Universidad de Córdoba, España. *Documentos de trabajo Producción Animal y Gestión* ISSN:1698-4226 DT 1 , Vol 1/2006)
- ²⁵ (Ackman,R.G. , Eaton, C.A. Sipos, J.C. and Crew, N.F. (1981) Origin of cis-9, trans-11 and trans9, trans11- octadecadienoic acids in depot fat of primates fed a diet Rich in lard and corn oil and implications for the human diet, *Can. Inst Food Sci. Technol.* 14, 103-107.
- ²⁶ Van den Bosch, G.(1973) Bleaching of vegetables oils. II. Conversions of methyl oleate and linoleate, *J.Am. Oil Chem. Soc.* 50, 487-493).
- ²⁷ McGuire M., McGuire K., Ritzenthaler K., Shultz T. *Advanced in Conjugated Linoleic Acid Research.* 29 (1999) 369-377 Vol 1

- ²⁸ Sanders M. E., *Int. Dairy Journal* 8 (1998) 341-347
- ²⁹ http://www.inti.gob.ar/productos/pdf/mat_alim_funcional.pdf
- ³⁰ Bassangaya-Riera J , Hontecillas R., and Wannemuehler R..*In Vitro Cell. Dev. Biol.—Plant* 38:241–246, May–June 2002
- ³¹ Producción de lácteos funcionales de bajo poder aterogénico y enriquecidos en CLA por vías naturales, primer premio en la categoría Investigación en Inocuidad y Calidad otorgado por Fundación ArgenINTA (octubre 2009).(PICT2008)
- ³² Kramer J., Sehat N., Dugan M., Mossoba M., Yurawecz M., Eulitz K., Aalhus, J.Schaefer A., Ku Y. *Lipids* 33 (1998) 549-558
- ³³ Huesca Tral A., Lopez Hernandez A. Angulo Guerrero JO Hill CG y García H.S. *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol.4* (2005) 75-87
- ³⁴ Arcos, J, Otero C y Hill CG. Rapid enzymatic production of acylglycerols from conjugated linoleic acid and glicerol in a solvent- free system (1998) *Biotechnology Letters* 6, 617-621
- ³⁵ Parodi, P. Conjugated linoleic acid in food. Chapter 8, *Advanced in Conjugated Linoleic Acid Research, Vol 2)*
- ³⁶ Jung M., Yoon S., Jung M. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 49, No. 6, 2001
- ³⁷ Kromhout D. , Menotti A. Bloemberg B, Aravanis C., Blackburn H.Buzina R. Dantas A, Fianza F. Giampaolis, JansenA, Et A., *Prev. Med* 24(1995) 308.
- ³⁸ 68 Fed. Reg. 41433, 41462 (July 11,2003) US. FDA,
- ³⁹ . (US Patent 5986116 (1999) Iwata T, Kamegai, T, Sato Y, Watanabe K and Kasai M//European patent 0902082).
- ⁴⁰ Sæbo A. Comercial synthesis of conjugates linoleate . *Advanced in Conjugated Linoleic Acid Research, Vol 2 chapter 5* , pp 71-81.
- ⁴¹ Patent number 5554646, 10 sept 1996. Method for reducing body fat in animals. Cook M., Pariza M., Park Y.
- ⁴² Desarrollo y Cooperación Económica Internacional: Medio Ambiente. Informe de la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo(<http://www.un.org/es/comun/docs/?symbol=A/42/427>)
- ⁴³ Rothenberg G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. 2008 WILEY-VCH
- ⁴⁴ Trost B. *Science* 254 (1991) 1471
- ⁴⁵ Anastas P. and Warner J. (2000). *Green Chemistry: Teory and Practice*, Oxford University Press, ISBN 0-19-850698-8
- ⁴⁶ Anastas P. and Kirchhoff M. (2002). Origins, current, status and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* ,35,686
- ⁴⁷ Saebo, A., Skarie, C., Jerome, D., Haroldsson, G., US 6 410 761 B1(2002);
- ⁴⁸ Westfechtel, A., Albiez, W., Zander, L., Horlacher, P., US 2006/0106238 A1 (2006).
- ⁴⁹ Valenzuela A., Sanhueza J., Nieto S.,Etersen G., Tavella M.. *A&G* 53 • Tomo XIII • N° 4 • 568-573 • (2003)
- ⁵⁰ Agüero, M.E.; V.R. Pereyra; L.A.N. Aguirrez-bal y J. L´quez *AGRISCIENTIA*, 1999, VOL. XVI: 49-53

CAPÍTULO 2

ESTUDIOS PRELIMINARES

RESUMEN

En el Capítulo 2 se realiza una revisión de la bibliografía de los catalizadores comúnmente utilizados para reacciones de migración de dobles enlaces olefínicos. A partir de dicha revisión se selecciona una serie de potenciales catalizadores heterogéneos para la reacción de isomerización de ácido linoleico y un conjunto de ensayos preliminares, cuyos resultados permitirán establecer los lineamientos a seguir durante las diferentes etapas de esta tesis.

2.1 Introducción

En la introducción de este capítulo se presenta una revisión de la literatura abordando los aspectos relacionados con la química y los catalizadores usados en reacciones de migración de dobles enlaces particularmente en sistemas olefínicos. Se pretende destacar los lineamientos que condujeron a los catalizadores para evaluar las reacciones de isomerización /conjugación de ácido linoleico.

2.2 Catalisis ácida y básica

Las reacciones catalizadas por ácidos o bases generalmente involucran mecanismos de transferencia de hidrógeno. Los ácidos de Brønsted catalizan reacciones mediante protonación de sitios nucleofílicos, como pares de electrones libres en átomos de O o N o enlaces π en alquenos. Esto activa la molécula para un ataque nucleofílico¹. En solución, las moléculas de solvente como el agua, tienen un rol determinado ya sea, interactuando fuertemente con intermediarios de reacción o actuando como aceptor o donador de protones.

Las reacciones que pueden ser catalizadas por bases o ácidos en forma homogénea también pueden ser catalizadas por ácidos y bases heterogéneos. Cuando a un catalizador sólido se le incorporan grupos funcionales similares a los del catalizador soluble, se encuentran analogías entre ambos al evaluar una reacción catalítica^{2 3}.

2.3 Isomerización: migración de dobles enlaces

Las reacciones de migración de dobles enlaces son catalizadas en forma homogénea o heterogénea por ácidos o bases, por sales de metales de transición, complejos organometálicos de metales de transición o metales de transición soportados, especialmente Pd, Ru y Rh. Muchas veces estas reacciones tienen lugar como reacciones secundarias no deseadas, como ocurre en el caso de la hidrogenación de olefinas^{4 5}.

Uno de los mecanismos más simples es la migración de dobles enlaces en sistemas olefínicos en presencia de ácidos. Básicamente, se produce la protonación del enlace C=C, de lo cual resulta la formación de un ión carbenio, el desplazamiento de uno o más hidruros y luego una β -eliminación obteniéndose la olefina isomerizada. Este mecanismo se encuentra esquematizado en la Figura 2.1. A su vez, es posible que también ocurra isomerización cis-trans (geométrica), como resultado de la rotación del enlace en el ión carbenio, seguido finalmente por la β -eliminación², con lo cual se obtendría la olefina isomerizada por migración del doble enlace con geometría cis y/o trans.

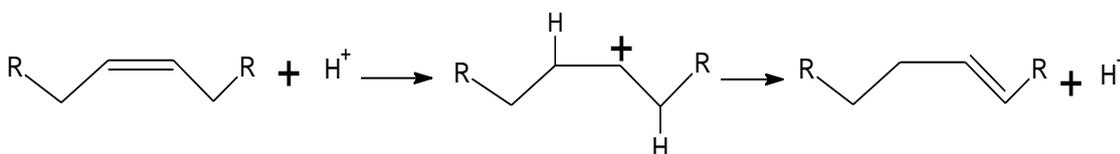


Figura 2.1 Mecanismo de migración de un doble enlace olefínico

2.3.1 Migración de dobles enlaces en alquenos con catalizadores homogéneos

Entre los catalizadores solubles u homogéneos, el uso de complejos de hidruros de metales de transición (MH) en reacciones de migración de dobles enlaces deriva de la facilidad con que se adicionan los enlaces M-H a los compuestos orgánicos que contienen grupos insaturados, tales como $H_2C=X$ ($X=CR_2, O, NR$)⁶. En particular, dado el interés de esta tesis, se hará solo mención a la migración dobles enlaces en sistemas olefínicos.

La susceptibilidad del doble enlace olefínico al ataque nucleofílico se ve favorecida cuando el doble enlace está coordinado a un metal de transición⁷. Dependiendo del metal de transición usado como catalizador homogéneo, se han establecido dos tipos de mecanismos para reacciones de migración de dobles enlaces de alquenos⁸. El mecanismo por el cual se supone que ocurren la mayoría de las isomerizaciones, es el que corresponde al de adición /eliminación de complejos del hidruro metálico^{9 10}. En dicho mecanismo, en un primer paso el alqueno libre se coordina a las especies de hidruro metálico, el cual se encuentra como catalizador o es generado in-situ por una fuente de hidrógeno¹¹. La inserción posterior al enlace del hidruro metálico genera un alquilo metálico. La dirección de la adición depende de factores estéricos (ligandos voluminosos favorecen adiciones terminales) y la polaridad del enlace M-H (una carga negativa sobre el H favorece adiciones anti- Markovnikov)*. La formación de un alquilo metálico secundario seguido de una β -eliminación

genera la migración del doble enlace y regenera el hidruro metálico. En la Figura 2.2 se esquematiza este mecanismo.

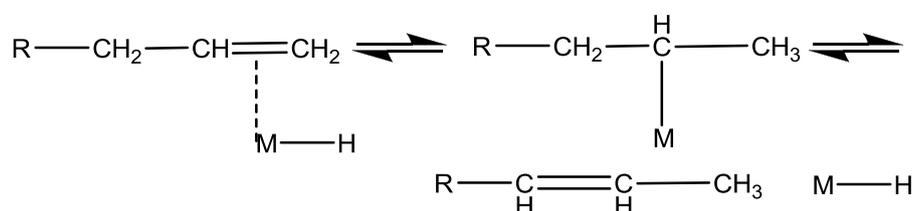


Figura 2.2 Reacción de migración de doble enlace mediante mecanismo adición /eliminación de complejos del hidruro metálico

**Regla de Markovnikov: En la adición iónica de un reactivo asimétrico a un doble enlace, la porción positiva del agente a adicionar se une al átomo de carbono del doble enlace que conlleva al carbocatión más estable como intermediario¹²*

Algunas reacciones de migración de dobles enlaces catalizadas por carbonilos de hierro o complejos de paladio tendrían lugar mediante otro tipo de mecanismo denominado hidruro π -alilo¹³. Este mecanismo implica la coordinación de la olefina al centro metálico, luego un hidrógeno alílico es abstraído para formar un intermediario de alilo e hidruro metálico. El hidrógeno puede añadirse nuevamente al mismo carbono o a un carbono adyacente. En la Figura 2.3 se esquematiza este mecanismo:

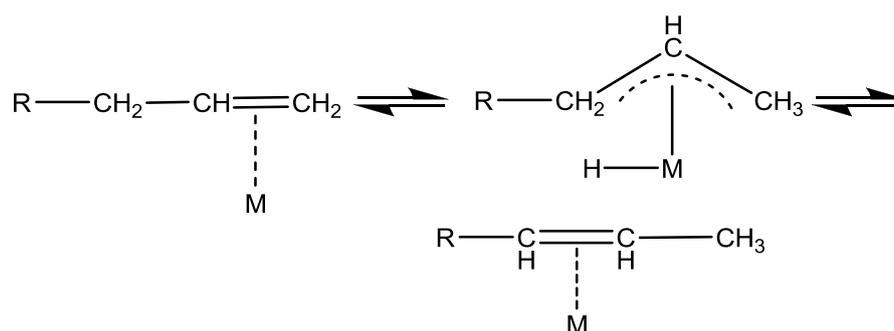


Figura 2.3 Reacción de migración de doble enlace mediante mecanismo hidruro π -alilo

El ión hidruro también podría originarse a partir de un cocatalizador u otra fuente de hidrógeno. La gran variedad de condiciones bajo las cuales puede observarse la isomerización y los diversos grados de estereoespecificidad mostrados, llevan a concluir que la reacción es tan sensible al ión metálico como a la fuente de hidruro¹⁴.

La diferencia fundamental entre los dos mecanismos de migración descritos, está dada en primer lugar por el tipo de migración de hidrógeno en el alqueno. En el mecanismo hidruro π -alilo la isomerización se produce por una migración 1,3 de hidrógeno a través del intermediario π -alilo, mientras que en el de adición /eliminación de hidruro metálico se produce una migración 1,2 de hidrógeno. Además, la migración 1,3H procede de manera intramolecular, mientras que en la 1,2H, el corrimiento es intermolecular. La reversibilidad observada para estas reacciones pone de manifiesto la habilidad de los complejos metálicos para isomerizar alquenos¹⁵.

La principal desventaja que tiene el uso de catalizadores homogéneos es su separación del producto, por lo que la heterogeneización efectiva de catalizadores sobre soportes adecuados que faciliten su recuperación, es motivo de estudio permanente para los científicos de esta disciplina.

2.3.2 Migración de dobles enlaces de alquenos con catalizadores heterogéneos

La activación de H_2 que conduce a enlaces M-H en complejos metálicos solubles utilizados en reacciones de hidrogenación e isomerización catalíticas ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, el mecanismo de activación de H_2 sobre superficies de metales soportados en diferentes matrices (óxidos inorgánicos, zeolitas, carbón) y su transferencia a un sustrato orgánico aún carece de ciertos detalles en la información a nivel molecular. El mecanismo mayormente aceptado para explicar dicha activación es el de Horiuti-Polanyi, el cual está basado en el modelo Langmuir-Hinshelwood¹⁶. Dicho modelo contempla la adsorción del hidrógeno y del compuesto insaturado sobre la superficie.

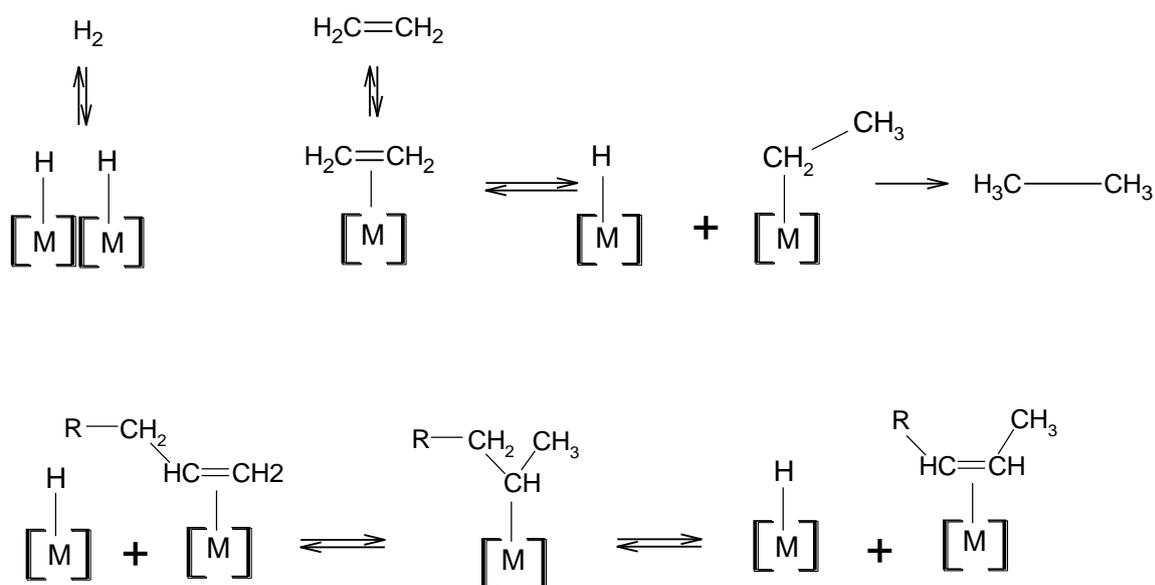


Figura 2.4 Mecanismo Horiuti-Polanyi en la hidrogenación y migración de dobles enlaces en alquenos

Como se observa en la Figura 2.4 el hidrógeno se quimisorbe disociativamente sobre la superficie metálica formando un hidruro superficial. Luego se adiciona al compuesto insaturado adsorbido, generando un intermediario semi-hidrogenado o complejo σ -alquilo superficial. Si la reacción de hidrogenación prosigue se obtiene un compuesto saturado, si en cambio se produce una β -eliminación se obtendrá el producto de migración del doble enlace olefínico. En las reacciones de hidrogenación de alquenos, tanto la migración de dobles enlaces como la isomerización cis-trans, se observan como reacciones secundarias. Al igual que con los catalizadores homogéneos, sobre los catalizadores heterogéneos las reacciones de migración del doble enlace pueden llevarse a cabo mediante corrimientos de hidrógeno

intermolecular e intramolecular. El esquema del mecanismo denominado corrimiento intramolecular se presenta en la Figura 2.5.

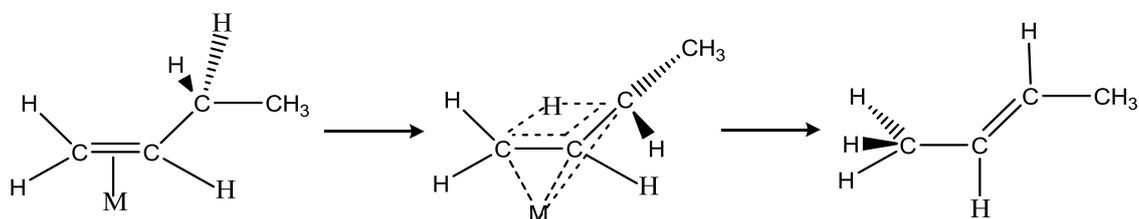


Figura 2.5 Mecanismo de corrimiento intramolecular de hidrógeno

Las características estructurales y morfológicas del catalizador podrían conducir a uno u otro tipo de mecanismo. Con la finalidad de explicar la competencia entre reacciones de hidrogenación e isomerización o migración de doble enlace sobre un catalizador heterogéneo, se ha propuesto una clasificación de los sitios metálicos superficiales en: esquina, borde o plano¹⁷. De acuerdo a esta clasificación, la reacción de hidrogenación tendría lugar en esquinas, la isomerización resultante de un mecanismo Horiuti- Polanyi tendría lugar en bordes y la isomerización resultante de un mecanismo intramolecular tendría lugar sobre un plano. Goetz y col.¹⁸ aplicaron este concepto a sus catalizadores y explicaron la distribución obtenida entre ambos mecanismos en un estudio sobre la influencia de la morfología de la partícula metálica de Pd sobre la hidrogenación e isomerización de 1- buteno. Según estos autores, el mecanismo de isomerización está directamente relacionado al cubrimiento relativo de olefina y de hidrógeno en la superficie catalítica. Si el cubrimiento de átomos de hidrógeno en la superficie del catalizador es alto, se favorecerá el mecanismo Horiuti-Polany, en el cual el paso determinante es la formación de

un radical semihidrogenado. Si el cubrimiento de hidrógeno es bajo, predominará el mecanismo de corrimiento intramolecular de hidrógeno, el cual no necesita otros átomos de hidrógeno más que los presentes en la molécula de la olefina.

En estudios más recientes con catalizadores heterogéneos de Pd sobre reacciones de migración de doble enlaces olefínicos en fase líquida, se reportan resultados de selectividad hacia productos de hidrogenación y migración de dobles enlaces basados en el tratamiento del catalizador previo a la reacción. La preparación del catalizador se realizó depositando el metal en el soporte a partir de una sal precursora y se redujo para generar especies Pd (0). Los resultados mostraron que el catalizador de Pd soportado sin reducir exhibía mayor selectividad hacia la migración del doble enlace olefínico que el catalizador reducido, el cual presentaba mayor tendencia hacia la hidrogenación¹⁹.

La interacción de metales nobles (Pt, Pd, Ru) con soportes reducibles, tales como TiO₂ o CeO₂, mediante tratamientos de reducción a altas temperaturas produce lo que se conoce como fuerte interacción metal-soporte o SMSI por sus siglas en inglés, lo cual resulta beneficioso para la actividad catalítica de algunas reacciones mientras que para otras resulta desfavorable. Esta interacción, como consecuencia, podría generar especies iónicas de los metales o la formación y migración de especies subóxidos del soporte (TiO_x, CeO_x) hacia la partículas metálicas²⁰. Torrente y col.²¹ evaluaron catalizadores

de Pd(II)-Pd(0) soportados sobre nanotubos de titanatos en reacciones de migración de dobles enlaces olefínicos en fase líquida. Los catalizadores se redujeron in situ, previo a la reacción, usando alcoholes como solventes. Los autores concluyeron que el catalizador Pd(II) soportado sobre nanotubos de titanato presenta una alta actividad y selectividad hacia la migración del doble enlace olefínico, mientras que el correspondiente a Pd(0) fue menos activo y más selectivo hacia productos de hidrogenación.

Las reacciones y los fenómenos de adsorción de alquenos han sido ampliamente estudiados sobre la superficie de diferentes óxidos^{22 23}.

Ramani y col. llevó a cabo la isomerización de 1-buteno sobre catalizadores Mo (VI), W(VI) y Cr(VI) soportados sobre sílice²⁴ en ausencia de hidrógeno molecular y en fase gas. El mecanismo de reacción se describe de acuerdo a la forma en que la olefina se quimisorbe sobre la superficie del óxido. Si el catalizador contiene sitios Brönsted ácidos, se produciría la protonación del buteno, resultando en un alcóxido intermediario (ión carbenio) donde se ha perdido el carácter C=C. Posteriormente, de la pérdida de un protón de otro átomo de C resulta la migración del doble enlace en la olefina (β -eliminación). En cambio, si los sitios Brönsted no catalizan la migración del doble enlace, el primer paso consistiría en la abstracción de un hidrógeno olefínico y el mecanismo de la reacción tendría lugar mediante un intermediario alílico. Los tres catalizadores ensayados (Cr/SiO₂, Mo/SiO₂, W/SiO₂) presentaron sitios ácidos Brönsted, sin embargo la migración del doble enlace

mediante el mecanismo Brönsted no se observó para Cr/SiO₂. Se concluyó que la migración catalizada mediante dicho mecanismo (W > Mo > Cr~0) tiene relación inversa con la reducibilidad del catión (Cr > Mo > W). Para el Cr, el catión que presenta mayor reducibilidad, la reacción procede mediante el mecanismo π-alilo.

Los estudios de isomerización en fase líquida de olefinas lineales²⁵ y funcionalizadas^{26 27} llevadas a cabo por Hattori sobre catalizadores con propiedades básicas (MgO, CaO, SrO, La₂O₃), demostraron que la reacción se inicia mediante la abstracción de un hidrógeno alílico por un sitio básico de la superficie, formándose un intermediario aniónico alilo cis y/o trans (Figura 2.6). La forma aniónica cis es más estable que la trans, por lo que en una etapa inicial de la reacción se obtiene predominantemente la forma cis de la olefina. El mecanismo de reacción de migración sobre catalizadores básicos implica transferencia de hidrógeno intramolecular.

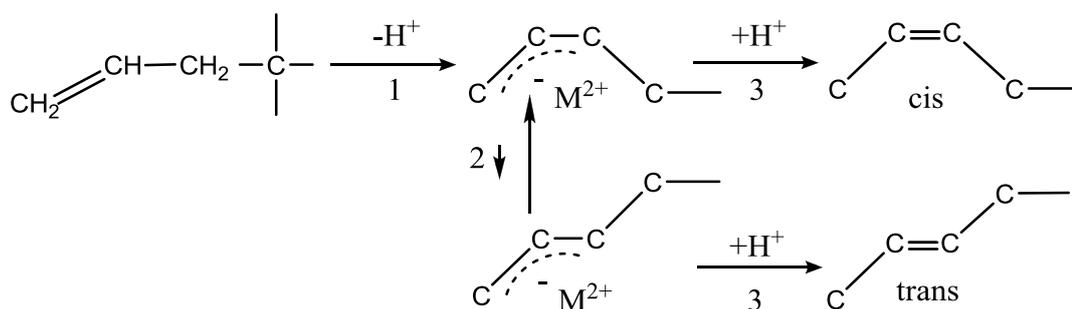


Figura 2.6 Mecanismo de transferencia de hidrógeno intramolecular sobre catalizadores básicos

2.3.3 Influencia de los parámetros operativos sobre la reacción de migración de doble enlace en sistemas olefínicos

Las condiciones de proceso que dificultan la adsorción de H_2 en la superficie del catalizador favorecen procesos de migración de doble enlace. En la Tabla 2.1 se realiza un resumen de este concepto. La disponibilidad de H_2 refiere a la concentración de H_2 en la superficie del catalizador. Los aditivos que retardan la velocidad de reducción incrementan la disponibilidad de hidrógeno y retardan la isomerización, estos también bloquean sitios que mejoran la actividad de migración²⁸.

Como se ha mencionado en la sección anterior, los catalizadores heterógenos pueden tener un importante efecto sobre la extensión de la reacción de migración de dobles enlaces. La velocidad de migración y de isomerización geométrica dependerá de las condiciones de reacción, del metal en sí mismo²⁹ y de la estructura del catalizador. Sin embargo, algunos autores reportan que resulta poco alterada por el soporte, pero está relacionada con la tendencia relativa de los estados semihidrogenados para reformar una olefina no adsorbida³⁰.

Sobre catalizadores Ni/SiO_2 , en ausencia de H_2 , prácticamente no se observa migración del dobles enlace. En consecuencia, la presencia de H_2 en la superficie de este catalizador pareciera esencial para el corrimiento, produciéndose la inserción de H más que la abstracción del mismo. Tanto la

velocidad de isomerización cis-trans como la de migración de dobles enlaces disminuyen respecto a la velocidad de hidrogenación con el aumento de la presión^{31 32 33}. A presiones mayores, aumentará el cubrimiento de hidrógeno superficial, de esta manera, la incorporación de un segundo átomo de hidrógeno prevalecerá sobre la reacción de isomerización. A bajas presiones de H₂, el cubrimiento de hidrógeno superficial será bajo y de esta manera será más probable la abstracción de un hidrógeno que su inserción²⁷.

Tabla 2.1 Efecto de las distintas variables de reacción sobre la migración de dobles enlaces olefínicos.

Aumento de variable	efecto en la disponibilidad de H₂	efecto sobre migración del doble enlace	efecto sobre isomerización geométrica
Presión	+	-	-
Agitación	+	-	-
Solvente	+	-	-
Inhibidores	+	-	-
Actividad del catalizador	-	+	+
Temperatura	-	+	+
Concentración del metal	-	+	+
Concentración del catalizador	-	+	+

2.4 Migración de dobles enlaces en compuestos hidrocarbonados de cadena larga: Aceites y grasas

Durante la hidrogenación de aceites, se producen varias reacciones paralelas: saturación, migración e isomerización geométrica del doble enlace y eventualmente polimerización. De igual manera a lo planteado para las reacciones de hidrogenación de olefinas, la isomerización geométrica y las reacciones de migración de dobles enlaces en aceites y grasas han sido motivo de interés a partir de haberlas identificado como reacciones secundarias no deseadas en dichos procesos. Además de los triglicéridos, también se han utilizado en este tipo de estudios sus correspondientes ácidos grasos y metil ésteres de ácidos grasos (FAMES)³⁴

Pueden encontrarse varios trabajos en la literatura que evalúan aspectos mecanísticos en reacciones de migración de dobles enlaces e isomerización geométrica de monoenos de ácidos grasos sobre catalizadores metálicos soportados. Al igual que con olefinas, se describe que los posibles mecanismos que tendrían lugar para estas reacciones serían el de intermediario semihidrogenado (Horiuti – Polanyi) y el de intermediario π -alilo. Algunos autores plantean que la ocurrencia de una u otra ruta de reacción estaría condicionada fundamentalmente por el metal utilizado como catalizador^{35 36 37}.

La reacción de migración de dobles enlaces en dienos de ácidos grasos poliinsaturados puede conducir a la obtención de compuestos conjugados. En estos compuestos, los dobles enlaces se encuentran ubicados de manera alternada mediante un enlace simple (Figura 2.7)

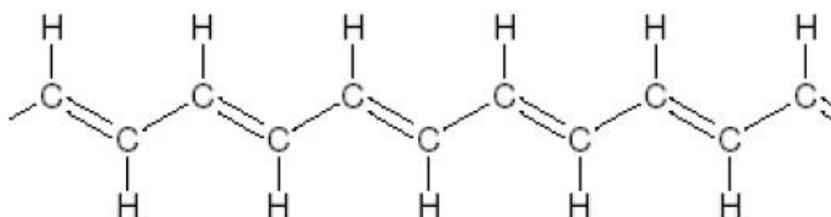


Figura 2.7 Estructura hidrocarbonada con dobles enlaces conjugados

Hace unos 60 años atrás, los ácidos grasos conjugados cobraron importancia al utilizarlos en la formulación de pinturas debido a las propiedades secantes del producto obtenido^{38 39}. Los aceites vegetales presentan en su composición ácidos grasos poliinsaturados, a partir de los cuales es posible obtener estructuras conjugadas mediante migración de doble enlace: ácido linoleico y ácido linolénico. En el proceso industrial para obtención de pinturas, se utilizaban aceites con alto contenido de ácido linoleico, como el aceite de cártamo, y la reacción de isomerización se llevaba a cabo mediante el uso de catalizadores básicos homogéneos (ter- butóxido de potasio, KOH) en distintos solventes (etilenglicol, terbutanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida)⁴⁰. También fueron utilizados catalizadores de complejos organometálicos (Rh , Ir y Ru)^{41 42} y carbonilos de Cromo⁴³.

Además de aceites vegetales, el metil linoleato ha sido uno de los sustratos más utilizados en el laboratorio para estudiar la obtención de ácidos grasos conjugados sobre catalizadores homogéneos y heterogéneos. En sus investigaciones, Takemura y col. encontraron un máximo grado de conjugación de los dobles enlaces de metil linoleato a 4 h de reacción y 200°C con un catalizador de Pd (25%p/p) soportado sobre carbón⁴⁴.

Cuando en la década del 80 Pariza publicó sus investigaciones respecto a los efectos fisiológicos de los ácidos linoleicos conjugados (CLA), se produjo un interés exacerbado, principalmente desde la perspectiva comercial, por la obtención de estos compuestos para consumo humano. Sin embargo, el proceso industrial a través del cual se sintetiza actualmente, no difiere de manera significativa del que fue desarrollado para utilizarlo como secante de pinturas^{45 46}. La tecnología de este proceso no solo tiene consecuencias negativas desde la perspectiva medioambiental sino también para la seguridad sanitaria del producto.

El uso de catalizadores heterogéneos se presenta como una alternativa interesante para revertir los aspectos negativos del proceso actual. No obstante, aún no se considera factible aplicarlos en procesos a escala industrial debido a las bajas productividades de CLA obtenidas. La reacción llevada a cabo con catalizadores básicos homogéneos produce una mezcla compuesta mayormente por dos de los isómeros de CLA a los que se les atribuye actividad

biológica: 9cis,11trans CLA y 10trans,12cis CLA, alcanzándose conversiones superiores a 90%.

La necesidad de diseñar una tecnología con características sustentables y a su vez económicamente factible, se refleja en una serie de publicaciones científicas que refieren específicamente al desarrollo de procesos y/o catalizadores tendientes a implantar la producción industrial de CLA para consumo humano. En la Tabla 2. 2 se presenta un resumen de las principales características de estos trabajos científicos.

Tabla 2.2: Principales características de reacciones de laboratorio para la obtención de CLA para consumo humano

Proceso/Catalizador	Presencia de H ₂ en reacción	sustrato	solventes	T° de reacción (°C)	Referencia
Heterogéneo/ Rh/C, Ru-Ni/C, Ru-Ni/MgO, Ru-Ni/Al ₂ O ₃ ,	No	Metil linoleato	Hexano, ciclohexano, alcohol isopropílico, alcohol terbutílico	200-270	Desphande V.- 1985 ⁴⁷ .
Homogéneo/ DBU(1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno	No	Aceite de ricino	tolueno	110	Berdeaux O. 1997 ⁴⁸
Homogéneo (purificado con enzimas)/ Schlosser base	No	Ácido linoleico	Hexano-THF	-78	Chen C. 1999 ⁴⁹ .
Homogéneo/ Rh, Ru y Pt organometálicos	No	Aceite de soja	Etanol-benceno	60-100	Larock R. 2001 ⁵⁰
Heterogéneo/ Ru, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Os, Pt-Rh//C, Al ₂ O ₃ , MgO, zeolitas, SiO ₂	Si/No	Ácido linoleico	Decano-octanol	80-165	Bernas A. 2003 ⁵¹
Heterogéneo/ Ag/SiO ₂	Si	Ácido linoleico	Decano	110-165	Kreich M. 2005 ⁵²
Heterogéneo/ Rh/C	No	Aceite de soja	Etilenglicol	146-200	Pakdeechaanua n P. 2005 ⁵³
fotocatalítico	No	Aceite de soja	-	22-25	Jain P. 2006 ⁵⁴
Heterogéneo/ Rh/zeolitas	Si	Aceite de cártamo	-	180-210	Chorfa M. 2010 ⁵⁵
Heterogéneo/ Au/C Au/SiO ₂	Si	Ácido linoleico	Decano	150	Simakova O. 2010 ⁵⁶
Heterogéneo/ Ru/zeolitas	No	Metil linoleato	Decano	165	Philippaerts A. 2011 ⁵⁷
Heterogéneo/ zeolitas	No	Ácido linoleico	Decano	165	Cardó X. 2012 ⁵⁸

Las reacciones de isomerización de metil linoleato a temperaturas superiores a 200°C con catalizadores de metales de transición soportados

conducen a la formación de cantidades significativas de productos de polimerización⁴⁴. Desphande y col. mostró que la concentración de productos de polimerización aumenta al disminuir la concentración de solvente en la reacción⁴⁷. A su vez, de las experiencias realizadas con catalizadores de Ru y Ru-Ni soportados, este autor concluyó que las especies oxidadas de Ru particularmente favorecen reacciones de conjugación por migración del doble enlace. En cuanto a la reacción de polimerización, también se ve favorecida si se utiliza Al_2O_3 como soporte. Cuando se utiliza MgO como soporte se observó una fuerte interacción Ru – soporte. La adición de Ni al catalizador de Ru soportado aumentó la dispersión de Ru sobre el soporte observándose una mejora en la actividad⁵⁹.

Larock y col.⁵⁰ sintetizaron CLA a partir de aceite de soja a temperaturas de reacción moderadas (60-100°C) utilizando catalizadores homogéneos de complejos de metales de transición (Rh, Ru y Pt), según se reporta, con recuperación relativamente sencilla del catalizador. Para el catalizador de Rh en etanol se obtuvieron productividades mayores a 95 % de CLA. Con Pt observaron que el catalizador presentaba actividad a temperaturas mayores de 100°C y con Ru, a 60°C, obtuvieron productividades de CLA comparables al catalizador de Rh, pero en este caso se usó benceno como solvente en lugar de etanol. Los estudios realizados con el catalizador de Rh soportado sobre C, indican que la obtención de CLA en aceite de soja requiere condiciones de temperatura entre 160 y 200°C y el uso de etilenglicol como solvente⁵³.

La presencia de H₂ torna muy difícil el control de las reacciones de hidrogenación de ácidos grasos en aceites, inclusive a bajas temperaturas (120°C). En muchos casos, se plantea que el mecanismo de migración del doble enlace con catalizadores de metales de transición soportados requiere la presencia de una atmósfera hidrogenante, pero las condiciones del sistema deben ser tales que se minimice la saturación del enlace C=C⁵⁰. Los distintos metales difieren en su tendencia a hidrogenar un doble enlace o a promover su conjugación. Todos los catalizadores metálicos utilizados en reacciones de hidrogenación de aceites presentan propiedades isomerizantes. La tendencia a la migración del doble enlace decrece en el orden Pd>Ni>Rh~Ru>Pt⁶⁰. No obstante, metales como el Pd que poseen gran capacidad de almacenamiento conducen rápidamente a productos de hidrogenación⁶¹.

La energía de enlace metal-H para los metales nobles Au y Ag reportada en la literatura es muy baja^{62 63}, por lo que esta característica no los hace aptos como catalizadores de hidrogenación de aceites. Con el objetivo de determinar si esta particularidad mejoraba la selectividad hacia CLA, se ensayaron Ag/SiO₂ y Au/C en reacciones de migración de doble enlace, utilizando ácido linoleico (LA) como sustrato, en presencia de H₂. A iguales condiciones experimentales y relaciones molares, LA/Ag=10 para el catalizador Ag/SiO₂ y LA/Au=14 para el catalizador Au/C, se reportaron conversiones de LA de 16 y 4% y selectividades hacia CLA de 28 y 100%, respectivamente para cada catalizador^{52 56}.

Entre los sistemas heterogéneos estudiados por Bernás y col.⁵¹, en presencia o en ausencia de H₂ durante la reacción, los catalizadores de Ru soportados sobre C y Al₂O₃ mostraron el mejor desempeño catalítico, tanto en términos de actividad como de selectividad hacia CLA. En condiciones similares de reacción el catalizador de Ru soportado sobre C presentó mayor actividad, que el catalizador de Ru soportado sobre Al₂O₃. Sin embargo este último es más selectivo hacia productos de conjugación⁵¹.

Jain y Proctor⁵⁴ diseñaron un reactor para obtener CLA mediante isomerización fotocatalítica de aceite de soja. Este tipo de reacciones tiene como ventaja los cortos tiempos de reacción y las bajas temperaturas (20-60°C).

Algunas publicaciones recientes proponen el uso de catalizadores soportados en materiales mesoestructurados o en zeolitas, como otra posibilidad de obtención de CLA en reacciones de isomerización de aceites^{55 57}⁵⁸. Estas investigaciones se realizaron con aceite de cártamo, metil linoleato y ácido linoleico como sustrato, estudiándose principalmente la influencia ácido-base y la porosidad del catalizador sobre la reacción de migración del doble enlace.

De acuerdo a la bibliografía consultada, aún no se ha diseñado un catalizador heterogéneo con posibilidades de uso en un proceso industrial que sea selectivo solo a CLA durante la reacción de isomerización de aceites. En la

Figura 2.8 se presenta un diagrama de las diferentes reacciones que tendrían lugar y sus correspondientes productos al activar el doble enlace con distintos catalizadores heterogéneos⁵¹.

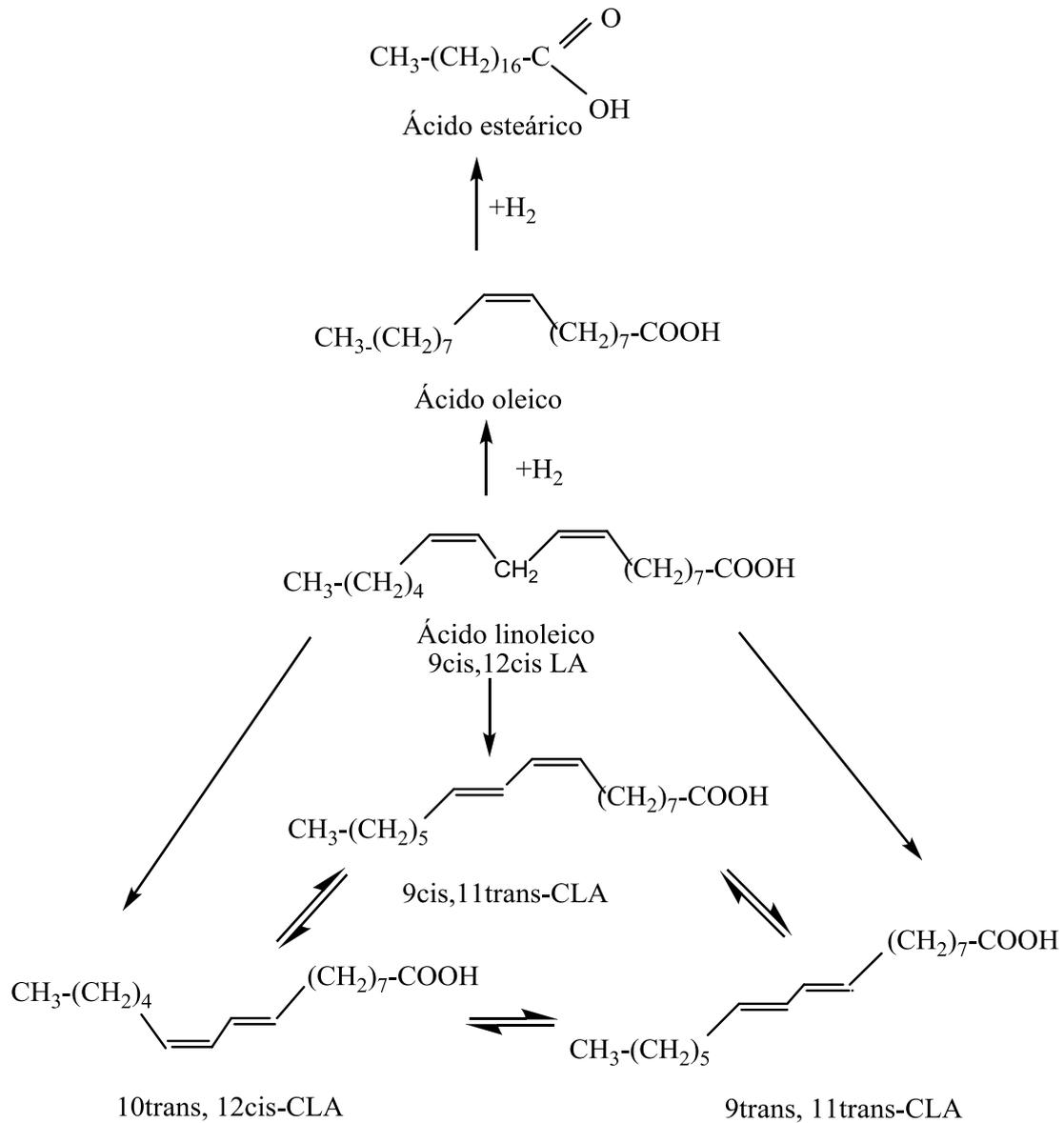


Figura 2.8 Esquema de reacciones de isomerización e hidrogenación de ácido linoleico mediante catálisis heterogénea

2.5 Estudio Experimental Preliminar

Desde hace algunos años, nuestro grupo de investigación viene adquiriendo experiencia en el uso de catalizadores metálicos heterógenos aplicados a diferentes reacciones de oleoquímica y química fina. Por tal motivo y debido a que entre los posibles procesos descritos para la obtención de CLA, el uso de catalizadores metálicos soportados es una de las alternativas que presenta mayores expectativas, el trabajo de tesis aquí presentado contemplará la evaluación de este tipo de catalizadores en la reacción de isomerización de LA. Previo a la selección definitiva de los catalizadores que se utilizarán para el trabajo de investigación, se realizó un estudio exploratorio experimental basado en el análisis de la literatura consultada.

Entre los catalizadores metálicos soportados que se analizan en la bibliografía para las reacciones de migración de dobles enlaces, los metales Rh, Pt, Ru, Pd, Au y Ag son los que presentan mejores posibilidades para ser usados en la reacción de isomerización de LA. Los costos publicados por Heraeus en junio de 2013 para estos metales son⁶⁴:

Ru: 1.42€/g

Pt: 35.12€/g

Rh: 22.94€/g

Pd: 17.53€/g

Au: 33.81€/g

Ag: 5,42 €/g

El Ru en particular, no solo se muestra prometedor por los resultados catalíticos obtenidos para el mismo, sino también porque su costo lo hace accesible como catalizador industrial. La evaluación de Rh no fue contemplada debido a que se le adjudican propiedades isomerizantes similares a las de Ru y presenta un costo por gramo 20 veces superior a este último. Para los metales nobles Au y Ag se han descrito características comparables en reacción, por lo que se decidió utilizar Au para este estudio. También se realizaron ensayos con los metales preciosos Pd y Pt. El catalizador de Pd se evaluó soportado y dispuesto en una membrana comercial. Por otro lado, se realizó un ensayo con un catalizador de Cu, que si bien no se lo reconoce entre los catalizadores de isomerización, es un metal muy barato y ha sido estudiado en reacciones de hidrogenación de aceites vegetales⁶⁵.

En cuanto a los soportes, consideramos que sería interesante evaluar en la reacción de isomerización de LA, la influencia de características ácido –base del soporte. Para los fines de este trabajo de tesis, el uso de zeolitas por

ejemplo, resultaría muy sofisticado. Por tal motivo se seleccionaron dos óxidos simples con características ácido –base diferentes: Al_2O_3 y MgO .

Los precursores metálicos utilizados para la preparación de los catalizadores y las condiciones de reacción implementadas también se seleccionaron en base a la revisión bibliográfica.

Dado que el estudio preliminar tuvo como premisa la identificación de los catalizadores que presenten mejor desempeño catalítico para la obtención de CLA, en este capítulo solo se realiza un reporte breve de los datos experimentales y de caracterización de los catalizadores. En los capítulos 3 y 4 se realiza una descripción detallada de los procedimientos y metodologías inherentes tanto a la preparación y caracterización del catalizador como la correspondiente a la caracterización de la reacción de isomerización y los productos obtenidos.

2.5.1- Ensayos preliminares

2.5.1.1 Materiales

Los catalizadores ensayados en el estudio preliminar fueron: $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ru/MgO , $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$, Cu/SiO_2 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y una membrana de Pd. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhône Poulenc) presentaba un área BET de $120\text{m}^2/\text{g}$. El soporte óxido de magnesio de alta área superficial ($140\text{m}^2/\text{g}$) fue obtenido mediante un procedimiento de expansión a partir de un MgO comercial (Van Rosum) de

18 m²/g⁶⁶.

En cuanto a los catalizadores de Ru (Ru/ γ -Al₂O₃, Ru/MgO) fueron preparados por impregnación húmeda a partir de acetil acetato de Ru (Flucka 99%). El catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ también fue obtenido mediante impregnación húmeda partir del precursor orgánico acetil acetato de Pd (Flucka 99%).

El catalizador Au/Nb₂O₅ fue sintetizado por el método conocido como Direct Anionic Exchange⁶⁷ a partir de soluciones acuosas de una sal de Au (H₄AuCl₃). Este método se seleccionó para obtener una alta dispersión del metal noble, que en el caso de los catalizadores de oro es muy difícil de conseguir dada la fuerte tendencia a sinterizar.

El catalizador de Cu/SiO₂ se preparó a partir del precursor acetil acetato mediante impregnación húmeda. Se puso en contacto una solución de acetil acetato de cobre durante 24 h, a 60°C con el soporte comercial, SiO₂, con agitación constante. Luego, la solución se evaporó hasta sequedad a 70°C. El catalizador fue calcinado a 400°C durante 4 h en flujo de aire cromatográfico. El catalizador Pt/Al₂O₃ se preparó mediante el método de humedad incipiente, utilizando como precursor ácido cloro platínico. El precursor se disolvió en un volumen de agua equivalente al volumen de poros del soporte y se agregó al mismo. Luego la preparación se calcinó en aire a 400°C durante 4h.

Tabla 2.3 Contenido metálico de los catalizadores usados en el estudio preliminar

catalizador	metal	%p/p metal	soporte	Precursor
Ru/Al ₂ O ₃	Ru	4,30	γ-Al ₂ O ₃	Ru(C ₅ H ₈ O ₂) ₃
Pd/Al ₂ O ₃	Pd	1,00	γ-Al ₂ O ₃	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂
Au/Nb ₂ O ₅	Au	1,90	Nb ₂ O ₅	H ₄ AuCl ₃
*Ru/MgO(AA)(VR)	Ru	4,41	MgO	Ru(C ₅ H ₈ O ₂) ₃
Cu/SiO ₂	Cu	1,40	SiO ₂	Cu(C ₅ H ₈ O ₂) ₂
Pt/γ-Al ₂ O ₃	Pt	2,0	γ-Al ₂ O ₃	H ₄ PtCl ₃
γ-Al ₂ O ₃	-	-	γ-Al ₂ O ₃	-
MgO	-	-	MgO	-

*catalizador preparado sobre MgO de área expandida Van Rosum

2.5.1.2 Isomerización de ácido linoléico

Los ensayos de actividad catalítica de los catalizadores metálicos soportados y de los respectivos soportes se realizaron bajo iguales condiciones experimentales.

2.5.1.2.a- Procedimiento experimental

El reactor donde se llevó a cabo la evaluación catalítica de la reacción de isomerización de ácido linoleico, consistió en un recipiente artesanal de vidrio Pyrex (imagen mostrada en capítulo 4). Previo a la reacción, los catalizadores se redujeron en dicho reactor en atmósfera de H₂ a una

temperatura de 100°C. Luego se aumentó la temperatura a 165°C y en flujo de gas se alimentó al reactor una mezcla constituida por 30 mL de solvente (n-Decano, Flucka 99%) y 100 mg de sustrato (ácido linoleico, Flucka, 99%).

De la literatura se desprende que la disponibilidad de H₂ en la reacción tiene gran influencia sobre la distribución de productos, por lo que se varió la composición del flujo de gas en las diferentes experiencias. Los catalizadores se evaluaron bajo caudal de N₂ puro, de una mezcla de H₂ /Argón (5% - Noxal 5) y de H₂ puro.

La evolución de la reacción se monitoreó mediante el análisis de las muestras obtenidas del reactor a intervalos de 1 hora. La caracterización del producto se realizó mediante cromatografía de gases, previa derivatización de las muestras de ácidos grasos obtenidos en reacción a sus respectivos metil ésteres.

El ensayo de actividad catalítica de la membrana de Pd se llevó a cabo en un reactor batch de acero inoxidable que contenía en su interior la membrana (Figura 2.9).

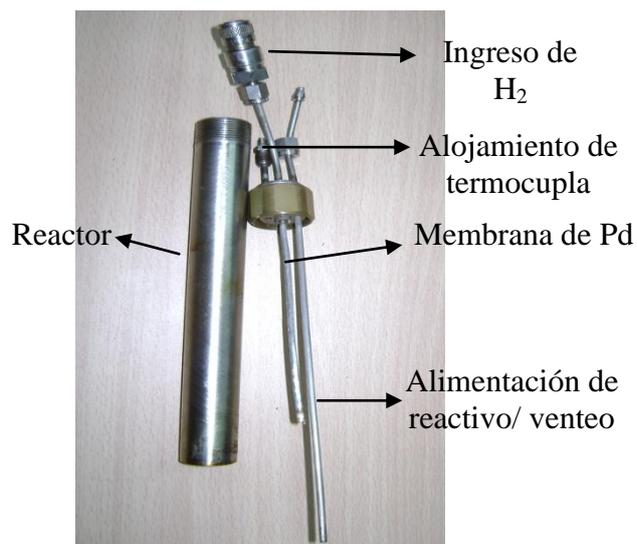


Figura 2.9 Reactor con membrana de Pd

En este caso, se carga al reactor la mezcla reactiva sustrato /solvente (100 mg/35 mL), se degasifica la mezcla con N₂ a temperatura ambiente y se eleva la temperatura a 165°C. Posteriormente, se presuriza la membrana de Pd con una presión de H₂ de 60 psi. El análisis de productos se realizó de igual manera que en los ensayos anteriores.

2.5.1.3 Resultados y Discusión

Los catalizadores soportados fueron ensayados bajo diferentes condiciones de disponibilidad de H₂ en el medio de reacción: 0, 5 y 100% volumen de H₂. Dichos catalizadores presentaron resultados de actividad y selectividad muy diferentes, los que se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Resultados de conversión y selectividad obtenido para los catalizadores heterogéneos ensayados en el estudio preliminar

catalizador	Selectividad	Conversión	Selectividad	Conversión	Selectividad	Conversión
	A CLA (N ₂) ¹	% LA (N ₂) ¹	a CLA (H ₂) ²	% LA (H ₂) ²	CLA (Noxal 5) ³	% LA (Noxal 5) ³
Pd/γAl₂O₃	40	2	ND	100	ND	100
Ru/γAl₂O₃	65	21	ND	100	12	100
Ru/MgO	88	92	ND	100	10	100
Au/Nb₂O₃	ND	ND	98	3	ND	ND
Cu/SiO₂	ND	ND	20	2	ND	ND
γAl₂O₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pt/Al₂O₃	ND	ND	25	2	ND	ND
Membrana						
Pd	ND	ND	ND	ND	ND	ND

¹ en atmósfera de N₂

² en atmósfera de H₂

³ en atmósfera de Noxal 5

ND: no detectable

Los valores de conversión de LA y de selectividad hacia CLA reportados en la Tabla 2.4 son los alcanzados a 3 horas de reacción.

Es importante destacar que en la reacción llevada a cabo en flujo de N₂, las condiciones operacionales del reactor hacen que las únicas especies hidrogenantes sean las que quedan retenidas en la superficie del catalizador luego de la activación del mismo, al reducirlo antes de comenzar la reacción.

En los catalizadores Ru/MgO y Ru/ γ -Al₂O₃ estas condiciones no inactivan al catalizador, por el contrario, se observan altas conversiones de LA (Figura 2.10). En particular, para Ru/MgO se obtienen conversiones de 80% y para Ru/ γ -Al₂O₃ se logró una conversión de aproximadamente 21% a las 3 horas de reacción. A lo largo de este tiempo, la selectividad a los productos de isomerización fue creciendo. También se observa la producción de ácido esteárico, oleico e isómeros posicionales de linoleico. Sin embargo, las reacciones de isomerización son mayoritarias con el transcurso de la reacción, posiblemente a medida que las especies hidrogenantes, previamente adsorbidas sobre la superficie del Ru se van consumiendo.

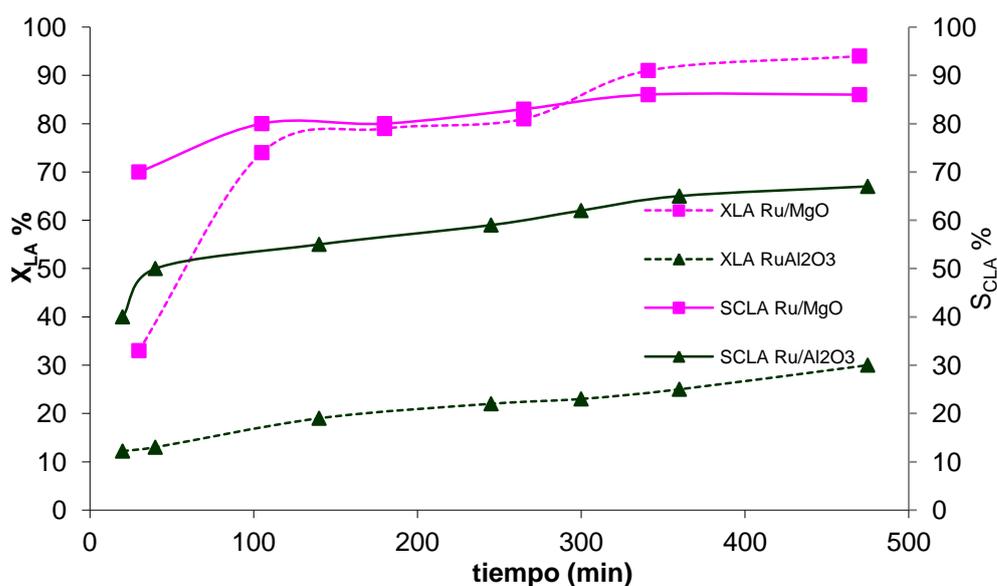


Figura 2.10 Perfiles de actividad y selectividad para los catalizadores de Ru soportados

Si bien la selectividad hacia CLA puede considerarse aceptable para el catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ ensayado en estas condiciones, los niveles de conversión alcanzados fueron extremadamente bajos (2%). El resto de los

catalizadores ensayados en estas condiciones (Au, Pt, Cu) no presentaron actividad.

En las experiencias realizadas en flujo de H₂ puro, con los catalizadores de Ru/MgO y Ru/Al₂O₃ al cabo de 3 horas de reacción solo se observaron productos de hidrogenación. La relación en la distribución porcentual de hidrogenados obtenidos con los catalizadores de Ru soportados correspondió a 70-esteárico/ 30-oleico para Ru/Al₂O₃ y de 85-esteárico/15-oleico para Ru/MgO. Con el catalizador de Pd también se obtuvo una conversión de LA de 100%, obteniéndose en este caso solo el producto de hidrogenación total. El catalizador Au/ Nb₂O₃, si bien presentó una conversión muy baja, bajo estas condiciones se observó una selectividad a CLA de 98%. Para Cu/SiO₂ se obtuvo una conversión de LA de solo 2% y una selectividad a CLA de 20%.

Como era de esperar, cuando la reacción se llevó a cabo bajo caudal de Noxal 5, los catalizadores de Au y Cu no presentaron actividad. Para los catalizadores Ru/ γ -Al₂O₃ y Ru/MgO, la reacción llevada a cabo en condiciones de atmósfera diluida de H₂ condujo a una conversión de LA de 100%. Sin embargo, los valores de selectividad hallados en este caso, difieren de los obtenidos con H₂ puro. La selectividad a CLA obtenida para Ru/ γ -Al₂O₃ fue de 12%, mientras que para ácido esteárico y ácido oleico correspondieron a 21 y 52%, respectivamente. En el caso del catalizador Ru/MgO las selectividades correspondieron a 10% para CLA, 35% para esteárico y 50% para oleico. En ambos casos también se obtuvieron, aunque en cantidades muy bajas,

isómeros de ácido oleico (C18:1t) y de LA (C18:2ct). En el caso de Pd/ γ -Al₂O₃, a una hora de transcurrida la reacción se observó una conversión de 100% de LA, obteniéndose el producto totalmente hidrogenado con una selectividad de 98% (ácido esteárico) y el parcialmente hidrogenado con una selectividad del 2% (ácido oleico).

La finalidad del ensayo con la membrana de Pd, fue realizar una experiencia que evidenciara la influencia de la disponibilidad de H₂ en la reacción de isomerización de LA. La dosificación de H₂ se realizó de manera controlada a través de la membrana. Dicha membrana de Pd fue utilizada previamente en ensayos de reducción de nitratos en agua, con buenos resultados de actividad, para un trabajo de investigación realizado en el marco de una tesis doctoral⁶⁸. Bajo las condiciones ensayadas en la reacción de isomerización de LA, la membrana de Pd no presentó actividad catalítica.

2.6 Conclusiones del estudio preliminar

Entre los diferentes catalizadores ensayados en la reacción de isomerización de ácido linoleico, los catalizadores Ru/MgO y Ru/ γ Al₂O₃ presentaron mejor desempeño en términos de actividad.

El catalizador que contiene Au fue seleccionado en un principio, teniendo en cuenta la propiedad de las nanopartículas de oro de quimisorber hidrógeno solo en los defectos superficiales como esquinas, bordes, adátomos, etc. Esta

característica confiere al Au una pobre actividad hidrogenante, lo cual se refleja en la alta selectividad a CLA que presenta el catalizador Au/ γ -Nb₂O₅, pero el bajo grado de conversión de LA a 3 h de reacción no amerita profundizar el estudio del mismo, al menos para los fines de la presente tesis.

Respecto al catalizador de Pd/ γ Al₂O₃, si bien posee propiedades isomerizantes, las mismas son evidentes para muy bajos valores de conversión. A altas conversiones solo se observan productos de hidrogenación, por lo que tampoco resulta un catalizador adecuado para estudiarlo en la reacción de isomerización de LA. En cuanto a los catalizadores de Cu/SiO₂, Pt/Al₂O₃ y la membrana de Pd, las conclusiones resultan obvias. No se justifica proseguir con el estudio de ninguno de ellos.

Dada la efectividad de los catalizadores de Ru en la reacción de interés, hemos resuelto centrar el trabajo de investigación en el estudio de dichos catalizadores. En particular, se procurará realizar una evaluación lo más exhaustiva posible de sus propiedades y del rol desempeñado por cada uno de los componentes del catalizador (metal-soporte) durante la reacción de isomerización de LA. Se intentará poner de manifiesto la interacción que podría tener lugar entre los mismos, así como también la forma en que dicho sistema interactuaría con la mezcla reactiva (sustrato-solvente).

Comparando los datos catalíticos medidos bajo atmósfera rica en H₂ con los correspondientes a los obtenidos en atmósfera inerte, se evidencia la

influencia que tiene la disponibilidad de H₂. Por lo que también se procurará realizar un análisis del rol del mismo mediante el suministro de distintas fuentes.

REFERENCIAS

- ¹ Kwan E. J. Chem Educ. (2005) 82, 1026.
- ² Santilli D., Gates B. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol 3. Pp.1123
- ³ Rothenberg G. Catalysis: Concepts and Green Applications
- ⁴ Borzeky K., Mallat T., Baiker A. Catal. Letter. 59 (1999) 95-97.
- ⁵ Zieverink M. Kreuzer M. Kapteijn F. Moujlin J. Ind. Chem. Res. 44 (2005) 9668-9675
- ⁶ Wakamatsu, H.; Nishida, M.; Adachi, N.; Mori, M. J. Org. Chem. 2000, 65, 3966.
- ⁷ Homogeneous catalysis. I Double bond migration in n-olefins, catalyzed by group VIII metal complexes J.F. Harrod y A.J. Chalk 1964, vol 86 . 1776-1779:
- ⁸ Rooney J. Webb G. Journal of Catalysis 3, (1964) 488-501
- ⁹ Cramer, R. J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 1633.
- ¹⁰ Hudson, B.; Webster, D. E.; Wells, P. B. Discuss. Faraday Soc. 1968, 46, 37.
- ¹¹ Biellmann, J. F.; Jung, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 1673.
- ¹² Carey, F.A. Organic Chemistry, 3a ed.; McGraw-Hill: United States of America, 1996
- ¹³ Harrod, J. F.; Chalk, A. J. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 3491.
- ¹⁴ Harrod, J. F.; Chalk, A. J. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1776.
- ¹⁵ Ruthenium in Organic synthesis (2004) Hiroharu S. Toshiro T. pp 309
- ¹⁶ Horiuti I., Nakamura T., Z. Phys. Chem. 11, 358 (1957)
- ¹⁷ Siege S., Gutlaw J., Garti N.. J of Catal. 52, 102 (1978)
- ¹⁸ Goetz J. Volpe M. Toroude R. J. of Catalysis 164, 369-377 (1996)
- ¹⁹ Bernas A., Kumar N., Maki-Arvela P, Kul'kova N., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. App. Catal. A Gen. 245 (2005) 257-275
- ²⁰ Bowker M., Stone P., Morral P., Smith R., Bennett R., Perkins N., Kvon R., Pang C., Fourre E., Hall M.. J. of Catal 234(2005) 172-181
- ²¹ Torrente L., Lapkin A., bavykin D., Walsh F., Wilson K. J. of Catal 245 (2007) 272-278
- ²² Busca G. and Lorenzelli V. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 2783, (1992)
- ²³ Wells P., Wilson G. Journal of Catalysis, Volume 9, Issue 1, September 1967, Pages 70-75
- ²⁴ N.C. Ramani, D.L. Sullivan, J.G. Ekerdt. journal of catalysis 173, 105 -114 (1998)
- ²⁵ Hattori H. Applied Catalysis A: General 222 (2001) 247-259
- ²⁶ Hattori H., Hattori A., and Tanabe K.J. of Catal. 65,245 (1980)
- ²⁷ Hiromi M., Hattori H. J. of Catal. 85, 457-465 (1984)
- ²⁸ Rylander P. Hydrogenation Methods. Academic Press London (1985)
- ²⁹ Van der Plank P. J. Am. Oil Chem. Soc. 49(5), 327 (1972)
- ³⁰ G. C Bond and P. B. Wells, Adv. Catal. 15,92(1964)
- ³¹ Coenen E. Ind. Eng. Chem. Fundam. , 25,43 (1986)
- ³² Van der Plank P. and van Oosten H. J. Catal, 38, 223 (1975)
- ³³ Koritala S., Selke E. and Dutton H. J. Am. Oil Chem. 50, (8) 310 (1973)
- ³⁴ Mukesh D., Chakravarthula S. Narasimhan, Vinayak M. Desphande and k. Ramnarayan. Ind. Eng. Chem. Res 1988,27, 409-414.
- ³⁵ Dutton H., Scholfield C., Selke E., Rohwedder W. J. of Catal. 10, 316 (1968)
- ³⁶ Heertje I., Koch G., Wosten W.. J. of Catal. 32 337-342 (1974)
- ³⁷ Van der Plank P. and van Oosten j. J. of Catal. 38 223-230 (1975)
- ³⁸ Radlove S., Teeter H., Bonds W., Cowan J. Ind and Eng. Chem (1946) 997-1002
- ³⁹ Ralston A., Turinsky O. Patente EEUU 2.411.111(1946)
- ⁴⁰ Srenivasan B., Brown J.. JAOCS 35 89-92 (1958)
- ⁴¹ Cecchi G., Ucciani E.. Patente Europea Ep EP0 040 577 (1981)
- ⁴² Basu A., Bhaduri S., Kasar T.. Patente Europea Ep EP00160544
- ⁴³ Frankel E., JAOCS 47,33-36 (1969)
- ⁴⁴ Takemura KH, Goldblatt LA: The Migration. Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana, Jan, 1957.
- ⁴⁵ European Patent EP0 839897 B1 (1998). Propietor Rinoru Oil Mills; LTD. Chuo-Ku Tokyo (JP)
- ⁴⁶ Saebo A., Skarie C., Jerome D., Haroldsson G.. US 6 410 761 B1, (2002)
- ⁴⁷ Desphande V., Gadkari R., Mukesh D., Narasimhan C.. JAOCS. Vol. 62, no.4, (1985)
- ⁴⁸ Berdeaux O., Christie W., Gunstone F., Sebedio J.. JAOCS, Vol. 74, no. 8 (1997)

- ⁴⁹ Chen C., Lu W., Sih C.. *Lipids*, Vol. 34, no. 8 (1999)
- ⁵⁰ Larock R., Dong X., Chung S., Reddy Ch., Ehlers L. *JAOCS*. Vol. 78, no. 5 (2001)
- ⁵¹ Bernas A., Kumar N., Maki-Arvela P., Kulkova N., Holmbom B., Salmi T, Murzin D.. *Applied Catalysis A: General* 245 (2003)257 –275
- ⁵² Kreich M., Claus P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 7800 –7804
- ⁵³ Pakdeecheuan P. Intarapichet k., Fernando L., Grün I. *J. Agric. Food Chem.* , 2005, 53, 923-927
- ⁵⁴ Jain P., Proctor A. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 5590-5596
- ⁵⁵ Chorfa N., Hamoudi S., Belkacemi K. *Applied Catalysis A: General* 387 (2010) 75-86
- ⁵⁶ Simakova O., Leino A., Campo B., Maki-Arvela p., KordásK., Mikkola J., Murzin D. *Catalysis Today* 150 (2010) 32-36
- ⁵⁷ Philippaerts A., Goossens S., Vermandel W, Tromp M., Turner S., Geboers j., Tendeloo G., Jacobs P., Sels B.. *ChemSusChem* 2011, 4, 757-767
- ⁵⁸ Cardó X., Bergada O., Cesteros Y., Salagre P.. *Chemical Eng. Journal* 183 (2012) 459-465
- ⁵⁹ Mukesh D., Narasimhan C., Desphande V. Ramnarayan K. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27,409-414
- ⁶⁰ Rylander P, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47, (12), 482 (1970)
- ⁶¹ Riesz C., Weber H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 41,(6), 400 (1964)
- ⁶² J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 3460 –3471.
- ⁶³ “Hydrogen Sorption on Pure Metal Surfaces”: C. Christmann in *Hydrogen Effects in Catalysis, Fundamentals and Practical Applications* (Eds.: Z. PaSI, P. G. Menon), Marcel Dekker, New York, 1988, p. 12.
- ⁶⁴ <http://www.pm-prices.heraeus.com>
- ⁶⁵ Okkerse Cde Jonge., A., Coenen J. W. E, Rozendaal A.. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. February 1967, Volume 44, Issue 2, pp 152-156
- ⁶⁶ Di Cósimo J.I, Diez V. K., Apesteguía C. R, *Appl. Catal.A* 137 (1996) 149.
- ⁶⁷ Nechyev y., Zvonareva G.. *Geokhimiya*, 6 (1983) 919
- ⁶⁸ Tesis: Reducción catalítica de nitratos en agua utilizando catalizadores Pd/Al₂O₃, monometálicos y promovidos. Hernán Olivero. 2009.

CAPÍTULO 3

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

RESUMEN

El estudio de la superficie de los catalizadores es de gran importancia debido a que esta constituye la interfase entre el sólido (catalizador) y el líquido y/o gases intervinientes en la reacción. Dichas interfases modifican localmente las propiedades del catalizador o su interacción con los adsorbatos.

En este capítulo se realiza una descripción de la metodología de preparación de catalizadores de Ru usados en la reacción de isomerización de ácido linoleico. A su vez se realiza una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas con los respectivos resultados: Reducción a Temperatura programada (TPR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Titulación con indicadores de Hammett, Determinación de Area Específica (BET) y Determinación de Tamaño de Poros, Difracción y Fluorescencia de Rayos X (DRX- EFRX) y espectrometría fotoelectrónica de electrones (XPS).

3.1 Preparación de los catalizadores de Ru soportados

Los catalizadores homogéneos de complejos de Ru se utilizan en reacciones de migración de doble enlace y al mismo tiempo como precursores en la preparación de catalizadores heterogéneos para estas mismas reacciones.

Los complejos de Ru clorados tienen la dificultad de la eliminación total del cloro durante su preparación, situación que provoca en general una disminución en la actividad de los catalizadores por envenenamiento. Los precursores no clorados son más ventajosos en ese sentido pero mucho más costosos en términos económicos.

3.1.1 Soportes

En la formulación de los catalizadores se decidió emplear soportes con diferente naturaleza ácido-base: Al_2O_3 , que posee características ácidas, y MgO y CaCO_3 , dos sólidos que presentan características básicas. A su vez, se utilizaron mezclas físicas de estos mismos soportes. La preparación procuró como objetivo lograr una alta dispersión del metal (Ru).

3.1.2 Catalizadores Ru/ γ -Al₂O₃

Los catalizadores Ru/Al₂O₃, se prepararon utilizando gamma Al₂O₃ (γ -Al₂O₃) como soporte y dos sales precursoras diferentes: nitrato de nitrosil Rutenio ($Ru(NO)(NO_3)_3$) (Alfa Products, 99,99%) y acetil acetato de Rutenio ($Ru(C_5H_8O_2)_3$) (Fluka, 99,99%). Estas sales, conformadas por complejos de coordinación de Ru, se diferencian en su interacción con distintos solventes. Mientras que el $Ru(C_5H_8O_2)_3$ es soluble en solventes orgánicos, el $Ru(NO)(NO_3)_3$ es soluble en agua. Las formulaciones fueron identificadas como ($Ru/\gamma Al_2O_{3org}$) y ($Ru/\gamma Al_2O_{3inorg}$), respectivamente.

3.1.2.1 Preparación de ($Ru/\gamma Al_2O_{3inorg}$)

La preparación de los catalizadores de $Ru/\gamma Al_2O_{3inorg}$, a partir del precursor $Ru(NO)(NO_3)_3$ se llevó a cabo mediante el método de humedad incipiente, utilizando una carga nominal de 5%. Estos catalizadores requieren varias etapas de impregnación del precursor para lograr una concentración metálica cercana a la nominal buscada, no pudiéndose lograr la misma con la impregnación en una sola etapa. Para ello, se disolvió un tercio de la masa del complejo precursor, que corresponde a un 5% en peso de rutenio en el catalizador final, en un volumen de agua igual al volumen de poros del soporte. Luego se contactó esta solución con el soporte agitando con espátula para homogeneizar. La solución acuosa del complejo se llevó a pH 10 con solución

de hidróxido de amonio, previo su agregado al soporte. Este pH es mayor que el correspondiente al punto isoeléctrico de la alúmina (7,5) de esta manera la superficie queda cargada negativamente. Por otra parte, el complejo en solución acuosa a pH 10 sería el $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})\text{NO}_3]^+$. De esta forma se espera lograr una fuerte atracción entre el soporte y el complejo en la primera etapa de preparación.

El catalizador se secó luego a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, se realizó un tratamiento de oxidación en aire (Air Liquid-cromatográfico) durante 4h a 400°C y se purgó y enfrió en corriente de nitrógeno. El procedimiento de deposición del precursor y el tratamiento de oxidación se realiza dos veces más, hasta completar la carga nominal.

Una vez finalizado el tercer ciclo de oxidación, el catalizador se redujo en corriente de hidrógeno (Air Liquide) a 450°C durante 6 horas.

3.1.2.2 Preparación de $(\text{Ru}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{org}}$

La preparación de los catalizadores de $\text{Ru}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir del precursor $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ se realizó mediante el método de impregnación húmeda utilizando una carga nominal de 5 %. Al igual que en la preparación explicada previamente, la impregnación se realizó en tres etapas usando un volumen de solvente (tolueno, JT Baker) igual a cinco veces el volumen de poros del

soporte. En cada impregnación, la solución se dejó contactar con el soporte a temperatura ambiente durante 24 h, realizándose luego los tratamientos de oxidación en aire y reducción en hidrógeno al igual que lo descrito para el catalizador Ru/ γ -Al₂O_{3inorg}.

3.1.3 Catalizadores Ru/MgO

Para la preparación de los catalizadores Ru/MgO se utilizaron soportes básicos de distinta pureza y área específica. Se usó un MgO de baja área (40 m²/g, (Aldrich 99% pureza) y un MgO obtenido por expansión de área a partir del primero (140 m²/g). Se usó también un MgO (Van Rosum) que contenía originalmente impurezas de sales de otros metales (Ca, Fe, Si, K) cuyo área se expandió para su uso a 118 m²/g (ver anexo). La preparación del catalizador de Ru sobre MgO (Aldrich y Van Rossum) con el precursor inorgánico nitrato de nitrosil Ru tuvo que descartarse. El punto isoeléctrico elevado del MgO (12-13) requiere que la preparación se realice a valores elevados de pH, lo cual propicia la precipitación de diversos compuestos de Ru (hidróxidos, sales de amonio, etc), a diferencia de la γ -Al₂O₃ cuyo punto isoeléctrico posibilita que la interacción entre el complejo de Ru y la superficie negativamente cargada, se realice en un rango de pH donde el complejo es soluble y estable.

Debido a esta razón, los catalizadores soportados sobre MgO se prepararon utilizando como precursor solo el complejo $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$.

3.1.3.1 Preparación de Ru/MgO

La preparación de estos catalizadores se realizó mediante impregnación húmeda en una y en tres etapas. Las condiciones de impregnación del complejo de Ru y los tratamientos térmicos a los cuales se sometieron los catalizadores soportados sobre MgO durante su preparación, se realizaron bajo igual procedimiento que el usado con los catalizadores $\text{Ru}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. A diferencia de los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, la impregnación del complejo de Ru en una o tres etapas no presenta diferencias en el contenido final de Ru, lográndose con ambos procedimientos concentraciones de Ru cercanas a la nominal. La carga nominal de Ru en este catalizador fue de 5% en peso.

La concentración de OH capaces de anclar el $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ es mayor para el MgO que para la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Esto podría explicar el hecho que el Ru nominal se fije totalmente durante la primera etapa

Los catalizadores obtenidos a partir del soporte de alta pureza Aldrich se identifican como Ru/MgO(BA) y Ru/MgO(AA) y los obtenidos a partir del soporte Van Rossum se identifica como Ru/MgO(BA)(VR), Ru/MgO(AA)(VR).

3.1.4 Modificadores catalíticos

Con la finalidad de mejorar el desempeño de un catalizador en términos de actividad o selectividad o para cubrir alguna demanda específica, se incorporan al catalizador especies que modifican algunas de las características originales del mismo. A veces, dicha adaptación conduce a una descripción más compleja del sistema. Un modificador es un aditivo que cubre una o más funciones por medio de mecanismos que generalmente no se conocen de manera completa. En estos casos se plantea una especulación más que la comprensión taxativa del rol de dicho modificador en el sistema.

La adición de estos compuestos o especies, a menudo, está basada en observaciones empíricas¹, pudiendo actuar como promotores de una reacción específica. En algunos casos, estos compuestos presentan una actividad catalítica que junto a otro catalizador en una misma reacción, otorgan mejores resultados que si cada uno se utilizara separadamente. El efecto, denominado sinergismo, se produce cuando se configuran en un solo catalizador dos materiales catalíticos o cuando dos catalizadores elaborados de manera separada se utilizan juntos. En este último caso, el sinergismo puede

explicarse asumiendo que en la reacción que involucra dos etapas o más, ninguno de los catalizadores sería óptimo por sí solo para todas las etapas involucradas. También podría ocurrir que un modificador tenga capacidad de eliminar un inhibidor, producto de la reacción. Con lo cual el sinergismo se produce porque mejora la actividad catalítica del catalizador de la reacción principal².

Algunos promotores pueden actuar modificando la energía de enlace de un sitio activo, como es el caso de la Al_2O_3 en los catalizadores de Fe para síntesis de amoníaco³. Entre los catalizadores no-ferrosos para síntesis de amoníaco, los catalizadores de Ru resultan ser los más prospectivos, en particular los soportados sobre C. A pesar de que los catalizadores Ru/C no promovidos son bastante inactivos en la síntesis de amoníaco, la actividad aumenta significativamente en aquellos promovidos con bario o metales alcalinos, especialmente con Cs⁴. Generalmente, se usa nitrato de cesio como precursor para la preparación de catalizador de Ru dopado. Previamente a la síntesis de amoníaco, el catalizador Cs-Ru/C se activa en corriente de H_2 , conduciendo a la reducción de la superficie del catalizador y a la descomposición del precursor de Cs. Se cree que el Cs actúa como promotor electrónico; es decir, se produce una transferencia de electrones desde el metal alcalino a la superficie del Ru. Luego, una superficie rica en electrones es más activa para la adsorción disociativa de nitrógeno, que es el paso determinante en la síntesis de amoníaco⁵.

La utilización de especies de Ca como promotoras de los catalizadores de Ru soportados, en este trabajo de tesis, surgió a partir de los resultados preliminares obtenidos para los catalizadores de Ru soportados sobre MgO Van Rosum. La caracterización por Fluorescencia de Rayos X de este catalizador reveló que el soporte contenía mayoritariamente Ca como impureza. Con la intención de correlacionar la presencia de Ca en los catalizadores soportados sobre MgO VR y la mejora en los ensayos de actividad, se decidió modificar con distintas drogas de Ca los catalizadores de Ru soportados frescos Ru/MgO(BA) y Ru/MgO(AA) de alta pureza (Aldrich). También se realizaron algunos ensayos modificando los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ con estas mismas especies de Ca.

3.1.4.1 Catalizadores de Ru soportados promovidos con nitrato y cloruro de calcio

En principio, se utilizaron soluciones acuosas de sales de calcio, nitrato de calcio (Anedra) y cloruro de calcio (Anedra) como modificadores de los catalizadores debido a la simplicidad del procedimiento.

Se incorporó una cantidad de sal en solución sobre el catalizador para obtener un contenido de Ca en la mezcla de 15% p/p. Se realizó una impregnación húmeda de la droga sobre el catalizador fresco, dejándose evaporar el agua de la preparación durante 48 horas. Posteriormente se secó

el sólido a 350 °C en corriente de aire durante 3 horas, se purgó en nitrógeno y por último, se realizó un tratamiento durante 2 horas en hidrógeno a 400°C.

Mediante este procedimiento se obtienen los catalizadores:

Ca-Ru/MgO(AA)(Cl⁻) y Ca-Ru/MgO(AA)(NO₃⁻)

3.1.4.2 Catalizadores de Ru soportados promovidos con carbonato de calcio: mezclas físicas

Se realizaron modificaciones de los catalizadores de Ru con carbonato de calcio. Dada la baja solubilidad del carbonato de calcio en agua no es posible utilizar un método de impregnación con esta sal, como se lo hizo con el cloruro y el nitrato de calcio.

La sal de carbonato de calcio (CaCO₃) se usó como modificador de los catalizadores Ru/MgO (BA), Ru/MgO (AA) y Ru/ γ -Al₂O_{3org}. La modificación se realizó mediante el mezclado mecánico o físico del catalizador y la sal. La cantidad de CaCO₃ fue tal que el contenido de calcio en la mezcla representara un 15% p/p.

Las mezclas físicas se someten a igual tratamiento térmico que el realizado a los catalizadores modificados con las sales de calcio soluble.

Mediante este procedimiento se obtienen los catalizadores Ca-Ru/MgO(BA)(CO₃⁻), Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃⁻) y Ca-Ru/ γ Al₂O_{3org}(CO₃⁻).

A su vez, se prepararon catalizadores de Ru, a partir del complejo Ru(C₅H₈O₂)₃, utilizando como soportes CaCO₃ (Ru/CaCO₃) y una mezcla 70:30 de MgO:CaCO₃ (Ru/MgO(AA)-CaCO₃). En ambos casos al anclaje de Ru y los tratamientos térmicos se realizaron de igual manera que la preparación de los catalizadores de Ru/MgO.

3.2 Caracterización de los catalizadores

3.2.1 Contenido metálico

Entre las técnicas analíticas espectroscópicas más comunes para la detección y cuantificación de la mayoría de los elementos químicos se encuentran: Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), emisión atómica (AES), absorción atómica (AA) y plasma inducido mediante microondas (MIP).

El contenido metálico de los catalizadores ensayados para el desarrollo de esta tesis se determinó mediante ICP-AES. La técnica de ICP utiliza un plasma como fuente de atomización y excitación. El plasma es un gas ionizado

eléctricamente neutro que consiste en electrones, iones y átomos. La energía que mantiene este plasma analítico proviene de un campo eléctrico o magnético. El plasma opera con argón puro o helio y se caracteriza por su temperatura así como también por la densidad iónica y electrónica. Los plasmas analíticos se encuentran en un rango de temperatura de 600 a 8000K

3.2.1.1 Experimental

Los análisis para determinar el contenido metálico de los catalizadores fueron efectuados utilizando un Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), Shimadzu 9000 Simultáneo de Alta Resolución según norma EPA 200.7. Previo al análisis las muestras se digirieron durante 24 h en agua regia

Las condiciones de la medida fueron las siguientes:

RF power: 1.20 kW

Plasma gas: 10.0 L/min

Auxiliar gas: 0.60 L/min

Carrier: 0.70 L/min

Modo: lectura axial

Longitudes de onda empleadas (Rutenio): 240,27 ; 267,87; 269,21nm

3.2.1.2 Resultados

En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestra el contenido metálico de los catalizadores preparados:

Tabla 3.1. Contenido metálico de los catalizadores de Ru sin modificar

catalizador	Ru % p/p metal	soporte	Precursor
Ru/ γ -Al ₂ O ₃ org	4,30	γ -Al ₂ O ₃	Ru(C ₅ H ₈ O ₂) ₃
Ru/ γ -Al ₂ O ₃ inorg	2,80	γ -Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Ru/MgO(BA)	4,60	MgO	Ru(C ₅ H ₈ O ₂) ₃
Ru/MgO(AA)	5,01	MgO	Ru(C ₅ H ₈ O ₂) ₃
Ru/MgO(BA)(VR)	4,50	MgO	Ru(C ₅ H ₈ O ₂) ₃
Ru/MgO(AA)(VR)	4,80	MgO	Ru(C ₅ H ₈ O ₂) ₃

Tabla 3.2 Contenido metálico de los catalizadores de Ru a partir del precursor $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ modificados con distintas sales de calcio

catalizador	Ru % p/p metal	Soporte
Ca-Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CO_3^-)	3,01	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Ca-Ru/MgO(BA)(CO_3^-)	3,22	MgO
Ca-Ru/MgO(AA)(CO_3^-)	3,50	MgO
Ca-Ru/MgO(AA)(NO_3^-)	3,50	MgO
Ca-Ru/MgO(AA)(Cl^-)	3,50	MgO
Ru/MgO(AA): CaCO_3	1,10	MgO: CaCO_3^*
Ru/ CaCO_3	1.14	CaCO_3
MgO- CaCO_3	-	MgO: CaCO_3^*

*70:30

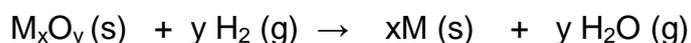
3.2.2-Reducción a temperatura programada

3.2.2.1 Introducción

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) es una técnica de caracterización de catalizadores metálicos soportados y no soportados muy utilizada debido a su sencillez y alta sensibilidad. No requiere ninguna propiedad específica del catalizador más que las especies bajo estudio puedan

ser sometidas a procesos de oxidación-reducción. Esta técnica consiste en hacer circular a través del lecho de catalizador una mezcla que contiene un gas reductor (H_2) en un inerte, por ejemplo Ar, y monitorear de manera simultánea la composición de dicha mezcla durante un periodo de tiempo en el cual la temperatura aumenta linealmente. El monitoreo se lleva a cabo mediante un detector de conductividad térmica (TCD), obteniéndose un perfil que representa el consumo de hidrógeno en función de la temperatura de reducción del catalizador previamente oxidado.

La reacción química que ocurre durante el proceso puede ser representada por la ecuación general:



Esta podría considerarse una técnica cualitativa y cuantitativa debido a que la posición de los picos se relaciona, bajo ciertas consideraciones, con la naturaleza química y el entorno de las especies reducidas. Con el área del pico se puede estimar la cantidad de hidrógeno consumido.

Los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , MgO se consideran inertes para esta técnica ya que no sufren procesos de oxidación y/o reducción en el rango de temperaturas empleadas en los experimentos TPR. Los metales, como Ru, Cu, Pd etc., soportados sobre dichos óxidos exhiben comportamientos de oxidación /

reducción muy diferente. Estas diferencias dependen de factores tales como: la interacción metal-soporte, la naturaleza ácido-base del soporte, el tamaño de las partículas metálicas, etc.

3.2.2.2 *Experimental*

Los ensayos TPR se realizaron en un equipo de fabricación artesanal que consta básicamente de un horno conectado a un programador de temperatura (Omega CN3800).

El detector es una celda de conductividad térmica (TCD) (Gow-Mac 10-952) con filamentos de tungsteno, a los cuales se fija una corriente de trabajo de 90 mA a través de una fuente de alimentación (Gow-Mac 40-001).

Las muestras a ensayar se colocan en un reactor de vidrio de $\frac{1}{4}$ " situado en el interior de un horno vertical, el cual consiste de un cilindro de bronce de 7 cm de diámetro y 16 cm de largo con orificios pasantes que alojan al tubo de referencia y al reactor. La calefacción se realiza mediante dos cartuchos de 750W conectados a un controlador de temperatura. Las termocuplas utilizadas son tipo J (hierro-constantán).

Las señales de la temperatura y de la variación del consumo de H₂ son registradas mediante una plaqueta adquisidora de datos Cole Parmer 18200-00 y procesadas en forma simultánea con el software TracerDAQ, Cole Parmer .

El caudal de la mezcla reductora consistente en 5% de H₂ en Ar fue regulado mediante un controlador de flujo másico, Matheson 8240. Los gases usados fueron de calidad certificada. El agua formada durante la reducción es removida del sistema mediante trampas de tamiz molecular 3A.

El perfil de consumo de H₂ fue registrado en el rango de temperaturas 30-400°C. El calentamiento se realizó a una velocidad de 10°C/min

En la Tabla 3.3 se reportan las condiciones operacionales utilizadas para el análisis de TPR:

Tabla 3.3 -Condiciones de operacionales en TPR

Composición mezcla reductora	5% H ₂ en Ar
Caudal de mezcla reductora	20 mL/min
Masa de catalizador	75 mg
Velocidad de calentamiento	10 ° C/min
Intensidad de corriente	90 mA

En la Figura 3.1 se presenta un esquema del procedimiento experimental llevado a cabo en los ensayos de TPR. Pevio al ensayo de reducción, las muestras fueron oxidadas a 450°C en flujo de aire (99,9%) en el mismo equipo de TPR, la temperatura se mantuvo durante 60 minutos. Luego se mantuvo en flujo de Ar durante 1h a 450°C y posteriormente se enfrió a 30°C también en flujo de Ar. Luego se calentó de nuevo a 450°C en flujo de H₂ (5%)-Ar.

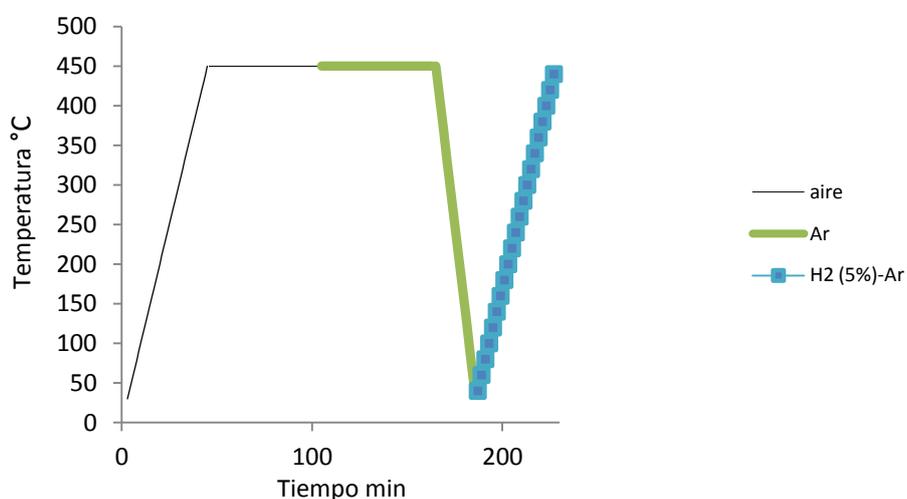


Figura 3.1 Diagrama del procedimiento experimental en los ensayos de TPR

3.2.2.3 Resultados

La caracterización por TPR se realizó tanto para los soportes como para los catalizadores. En cuanto a los soportes, como era de esperar, en ningún caso se detectaron picos de consumo en el rango de temperaturas estudiado. Para efectuar en forma más sencilla el análisis de los resultados de TPR, se

podría establecer que existen tres tipos de catalizadores: Ru/ γ -Al₂O₃, Ru/MgO y catalizadores de Ru promovidos con especies de calcio.

En la Figura 3.2 se observan los perfiles TPR correspondientes a dos muestras de Ru/ γ -Al₂O_{3org} y Ru/ γ -Al₂O_{3inorg}. En ambos casos se realizaron dos experiencias consecutivas, precedidas de una calcinación. En todas las experiencias se observa un consumo de hidrógeno en el rango 30- 150°C. La mayor diferencia entre estos catalizadores está dada en el primer TPR efectuado, TPR1. Mientras que en el perfil TPR1 del Ru/ γ -Al₂O_{3org} se observan dos señales, una menor, a 80°C y otra de mayor intensidad, a 130°C aproximadamente, en Ru/ γ -Al₂O_{3inorg} se observan dos picos no resueltos, uno a en torno a los 80 °C y un hombro aproximadamente en 100°C. En un segundo ciclo de oxidación-reducción (TPR2) se puede observar en ambos catalizadores una sola señal alrededor de los 130°C. Un tercer ciclo de oxidación-reducción lleva a perfiles sin modificaciones sustanciales con respecto a TPR2, con lo cual se puede determinar que las especies de Ru se estabilizan en torno a esta última temperatura. Pareciera que el precursor usado, ya sea (Ru(NO)(NO₃)₃ o Ru(C₅H₈O₂)₃, no tiene una influencia notable sobre las especies químicas de Ru una vez estabilizadas. En cuanto a la forma de los picos, la misma sugiere la presencia de especies de cristales de Ru con diferente tamaño y/o distinto grado de interacción con el soporte.

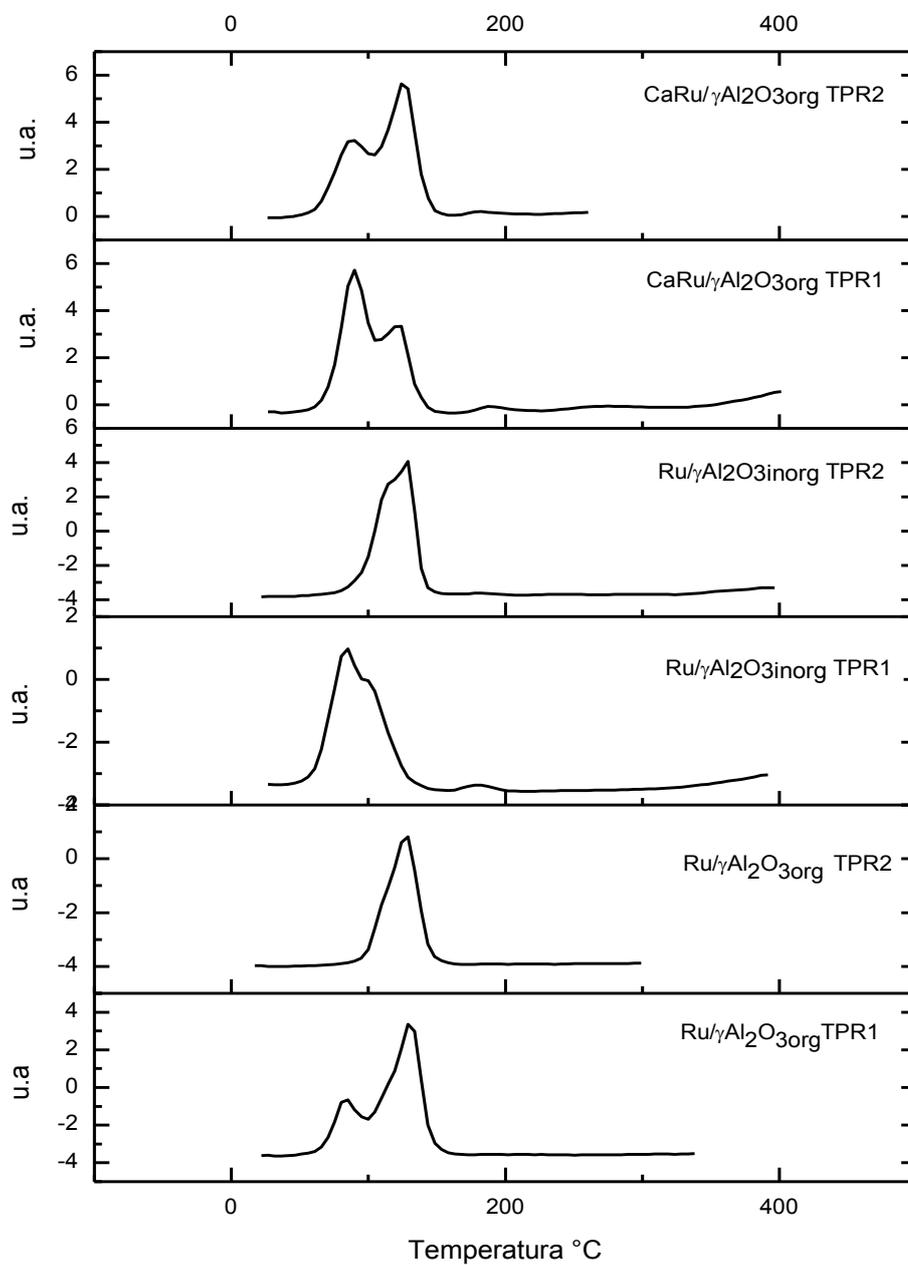


Figura 3.2-TPR de catalizadores de Ru soportados sobre alúmina y modificados con carbonato de calcio

El catalizador modificado con carbonato de calcio, $\text{CaRu}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ sigue igual tendencia. En el TPR1 se observan especies reducidas en torno a 80 y 130°C y en un segundo ciclo se invierte la magnitud de las dos señales. Un tercer ciclo muestra que dichas especies se estabilizan en torno a 130°C. Este comportamiento indica que no existe influencia del promotor en cuanto a las especies de Ru que se estabilizan sobre el soporte.

Los perfiles TPR de los catalizadores de Ru/MgO se muestran en la Figura 3.3. Para Ru/MgO AA, se observan señales de reducción a 150 y 180°C en el TPR1, mientras que en un segundo ciclo de oxidación- reducción (TPR2), las especies se reducen a menor temperatura. Estos dos picos en el perfil de TPR1 sugerirían la presencia de dos óxidos de Ru diferentes⁶. Aquí surge una diferencia en el comportamiento de los catalizadores Ru/MgO y los correspondientes a $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.2) frente a los ciclos de oxidación - reducción: mientras que en el primer caso, los sucesivos TPR conllevan a disminuir la temperatura de reducción de las especies de Ru, para el segundo se observa el fenómeno inverso. Es evidente la influencia del soporte sobre la reducibilidad del metal. Las especies de Ru soportadas sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se reducen a menor temperatura que las soportadas sobre MgO. Para este último, la estabilidad de las especies de Ru durante la reducción de la muestras se explicaría por la interacción entre especies oxidadas de Ru y el soporte MgO⁷.

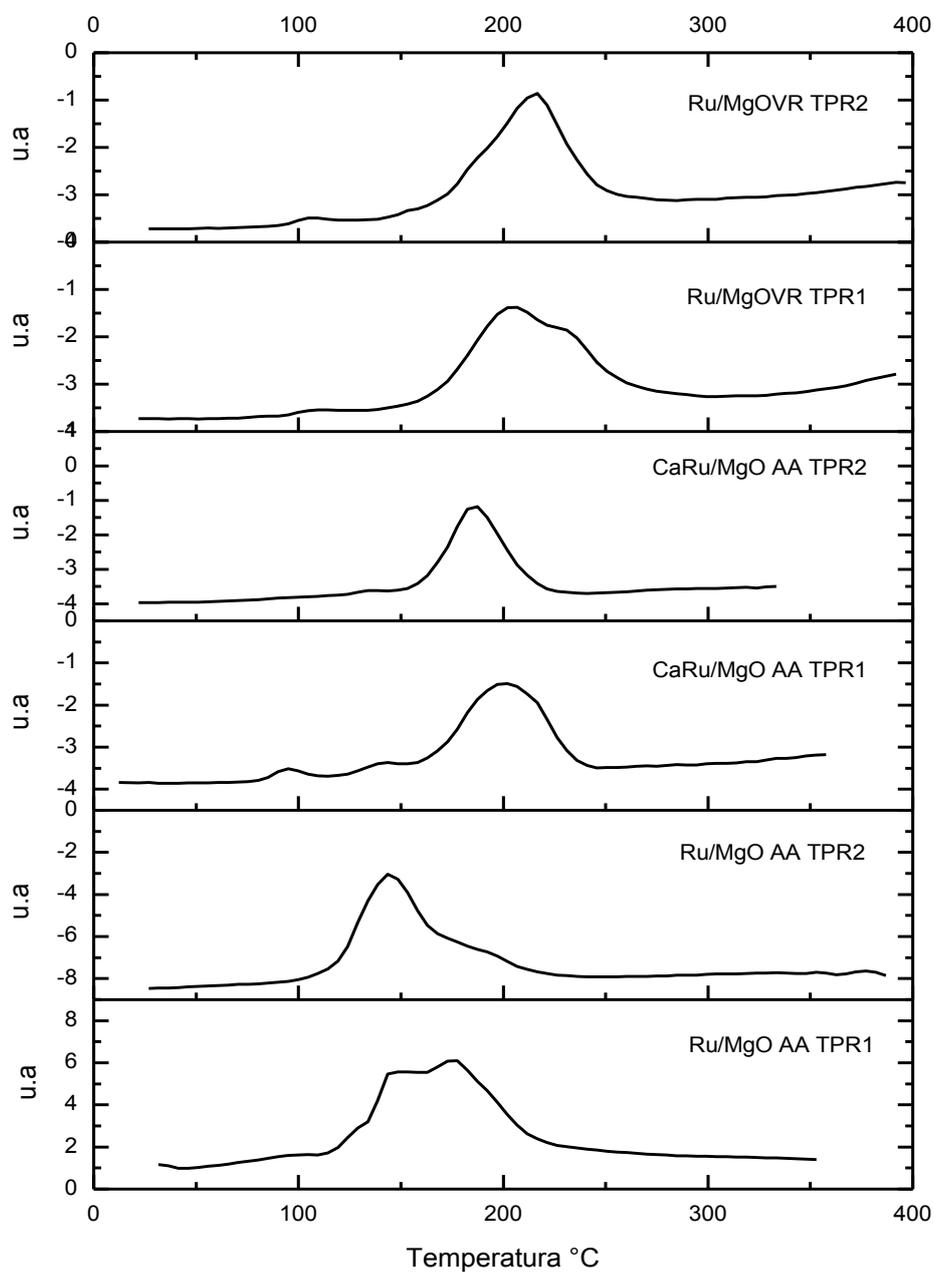


Figura 3.3 TPR de catalizadores de Ru soportados sobre óxido de magnesio y modificados con carbonato de calcio

Si se comparan los perfiles del catalizador soportado sobre MgO modificado con CaCO_3 y sin modificar (Figura 3.3), se observa que en el modificado se originan especies de Ru oxidadas más difícilmente reducibles, es decir se establecen enlaces Ru-O más fuertes. Los datos aportados por la literatura indican que la señal a 150°C observada en Ru/MgO AA corresponde a la reducción de especies RuO_x muy dispersas⁶, mientras que la correspondiente a mayor temperatura se atribuye a la reducción de partículas de RuO_2 ⁸. Las diferencias observadas entre el catalizador modificado con CaCO_3 y sin modificar, podrían ser atribuibles al rol del promotor.

Al igual que con el catalizador de MgO modificado, en el catalizador Ru/MgO VR la reducción del Ru también ocurre a temperaturas mayores. Los ciclos de oxidación-reducción estabilizan especies que se reducen a mayores temperaturas ($180\text{-}200^\circ\text{C}$). Estos resultados se corresponden con los reportados por Mussolino y col⁹, quienes concluyen que el agregado de sales de metales alcalinos y alcalinos térreos estabilizan especies de Ru con mayor estado de oxidación. En los catalizadores CaRu/MgO AA el metal alcalino térreo (Ca), proviene de la incorporación de CaCO_3 a la formulación Ru/MgO AA.

En la Figura 3.4 se muestran perfiles TPR del catalizador CaRu/MgO AA sometido a diferentes ciclos de oxidación- reducción. A diferencia de los perfiles mostrados en la Figura 3.3 para este catalizador, en este caso el primer

perfil corresponde a la reducción de Ru de la mezcla física fresca. Es decir el pretratamiento de modificación con CaCO_3 (oxidación) al contactar CaCO_3 con Ru/MgO AA para la preparación del catalizador modificado, no se realizó previo al análisis, solo se sometió la mezcla a un tratamiento en N_2 a alta temperatura para eliminar humedad. En el primer TPR puede observarse un comportamiento similar al catalizador Ru/MgO AA TPR1, sugiriendo que la interacción Ru-Ca es menor que la del catalizador Ca-Ru/MgO AA, cuya preparación se completó previamente al análisis de TPR. Se infiere que la calcinación es necesaria para lograr dicha interacción.

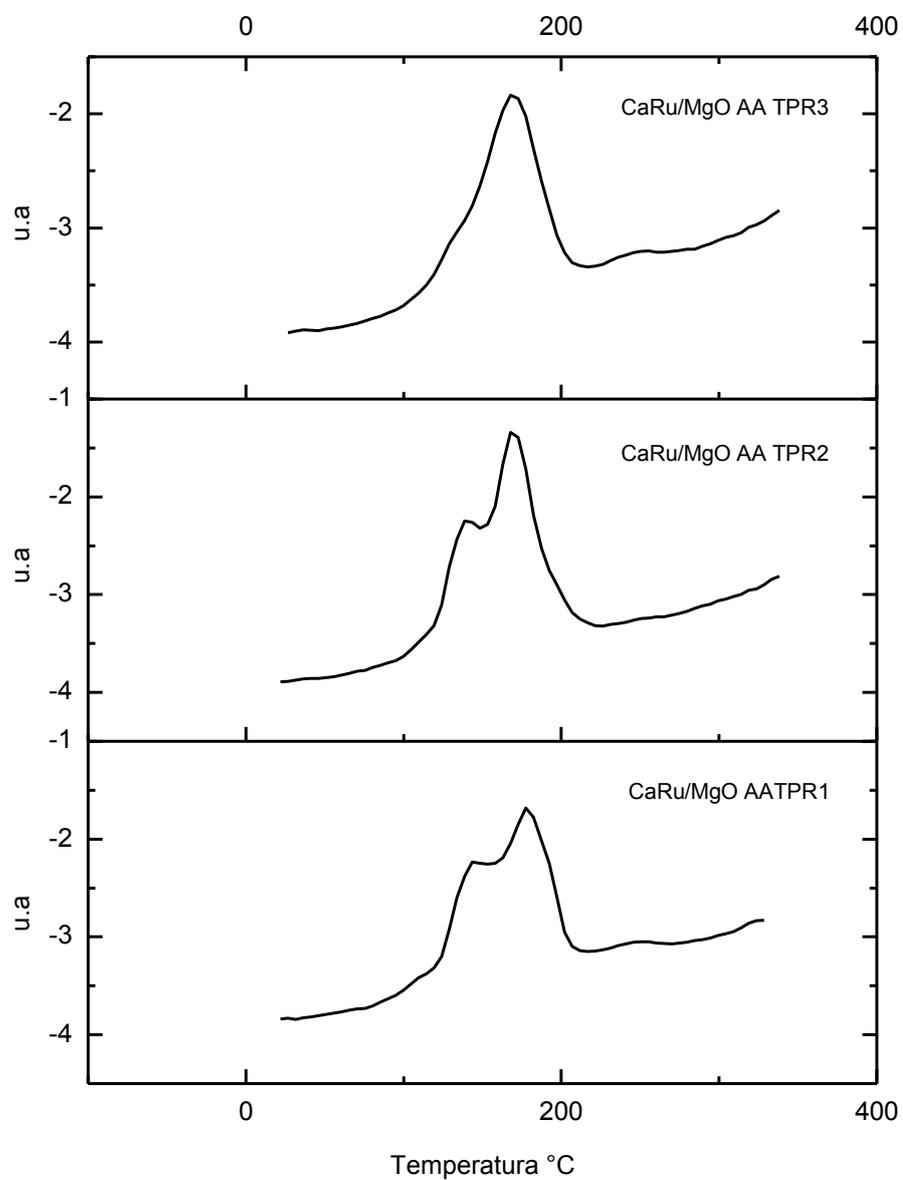


Figura 3. 4 TPR de catalizadores de Ru soportados sobre óxido de magnesio modificados con carbonato de calcio

En forma general, los resultados indican que la interacción metal - soporte es mayor para los catalizadores soportados sobre MgO que para los soportados sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. A su vez, entre los catalizadores de MgO, los promovidos con carbonato de calcio conducen a una mayor interacción metal-soporte. Al mismo tiempo, esta interacción se relaciona con un aumento en la temperatura de reducción del Ru. Cabe destacar la similitud observada en los ensayos de TPR entre el catalizador soportado sobre el MgO VR y el modificado con CaCO_3 , esto refuerza la hipótesis que en el soporte VR las especies que actuarían promoviendo la reacción son las mismas que en el catalizador Ru/MgO modificado con CaCO_3 . En los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ no se observan diferencias entre los perfiles TPR de los catalizadores modificados con CaCO_3 y sin modificar.

Las diferencias en los estados de oxidación de las especies o en las fuerzas del enlace Ru-O, pueden resultar en actividades, selectividades o mecanismos de reacción diferentes al evaluar los catalizadores en la reacción de isomerización para la obtención de CLA.

3.2.3 Titulación de Hammett

3.2.3.1 Introducción

Los indicadores de Hammett¹⁰ pueden usarse como método para evaluar propiedades ácido –base en catalizadores heterogéneos. El cambio de color que produce el indicador (ácido o básico) adsorbido en el sólido (básico o ácido) permite caracterizar la fuerza básica o ácida de los sitios de la superficie¹¹. El método no distingue entre sitios Brönsted y Lewis. La cantidad de sitios medidos es la suma de sitios Brönsted y Lewis de determinada fuerza

Si se considera la reacción de un indicador ácido BH con un sólido A:



La fuerza básica del sólido A puede expresarse mediante la función de Hammett (H_-) en mmol/g, definida en la ecuación 3.1, donde: [BH] y [B⁻] corresponden a las concentraciones del indicador en su forma ácida y su base conjugada respectivamente y pK_{BH} corresponde al logaritmo de la constante de disociación del indicador.

$$H_- = pK_{BH} + \log \frac{[B^-]}{[BH]} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Asumiendo que el cambio de color observado se logra con la conversión de un 50% de las moléculas de ácido a sus bases conjugadas en equilibrio ($[B^-]/[BH]=1$), la fuerza básica de la superficie se puede expresar de la siguiente manera:

$$H_{-} = pK_{BH} \quad Ec. 3.2$$

De acuerdo a la ecuación 3.2, el valor aproximado de la fuerza básica sobre la superficie de un sólido está dado por el valor de pK_{BH} del indicador ácido adsorbido al cual se desarrolla el color. La cantidad de sitios básicos puede medirse mediante titulación con un ácido adecuado.

3.2.3.2 Experimental

El ensayo no se realizó en forma directa sobre los catalizadores sino sobre los soportes, debido a que el color oscuro de los primeros dificulta visualizar el cambio de color del indicador durante la titulación. Todos los soportes son color blanco.

Experimentalmente fue posible determinar la fuerza básica y la cantidad de sitios básicos de los sólidos usados como soportes de los catalizadores.

Para ello se contactaron cada uno de los sólidos con indicadores ácidos de distinto pK_{BH} (Tabla 3.4) disueltos en tolueno. Si el soporte posee sitios con fuerza básica que se corresponden con el valor de pK_{BH} del indicador ácido con el cual se contacta, se observa que el indicador desarrolla el color de su forma básica (base conjugada).

Luego, el cambio de color entre las formas ácida y básica de los indicadores ácidos usados permitió determinar el rango de fuerza básica de los sitios en cada soporte.

Tabla 3.4 pK_{BH} y Color de los distintos indicadores en su forma ácida y básica

Indicador	pK_{BH}	Cambio de color (Básico -ácido)
azul de bromotimol	7,2	azul -amarillo
Fenolftaleína	9,3	fucsia-incoloro
2,4 dinitroanilina	15,0	rojo -amarillo
4-nitroanilina	18,4	amarillo- violeta

Para determinar la cantidad de sitios básicos para cada catalizador, o cuando el indicador desarrolla color, se procede a la titulación de la base conjugada del indicador adsorbida en el sólido. El procedimiento fue el siguiente:

Se mezclaron 0,1 g de sólido con 2 ml de una solución del indicador ácido en tolueno y se agitó fuertemente. La mezcla se dejó en contacto durante 30 minutos para permitir la interacción y que la superficie del sólido desarrolle un color francamente perceptible. Luego, la suspensión fue valorada con ácido benzoico 0,01 M. Se considera que la titulación alcanza el punto final de la titulación cuando sobre la superficie del sólido se restablece el color del indicador en su forma ácida.

3.2.3.3 Resultados

Como ya se ha mencionado, el cambio de color en la superficie de los soportes al agregar el indicador, indica la existencia de sitios básicos de fuerza característica.

En la Tabla 3.5 se reporta la fuerza básica de los soportes en función del cambio de color presentado por los distintos indicadores ácidos adsorbidos sobre su superficie.

Tabla 3.5 Fuerza básica de sitios presentes en los distintos soportes

Soporte	pK_{BH}			
	7,2	9,3	15,0	18,4
MgO AA	X	X	-	-
MgO BA	X	X	-	-
Al_2O_3	X	X	-	-
$CaCO_3$	-	-	-	-
$CaCO_3/MgO$ AA	X	X	X	X
MgO VR AA	X	X	X	X

X cambio de color – no cambia de color

El número de sitios básicos totales (SBT) (Tabla 3.6) se expresa en mmol/g de catalizador para cada uno de los sólidos titulados con los cuatro indicadores ácidos. A partir de las sucesivas titulaciones se cuantifican los sitios básicos correspondientes a cada pK_{BH} en que el indicador cambia de color. La suma de la cantidad de sitios básicos obtenido para cada rango, permite conocer el número de sitios básicos totales.

Tabla 3.6 Cuantificación de sitios básicos con ácido benzoico usando distintos indicadores de Hammett

Soporte	azul de bromotimol ($pK_{BH} = 7,2$)	Fenolftaleína ($pK_{BH} = 9,3$)	2,4 dinitroanilina ($pK_{BH} = 15,0$)	4-nitroanilina ($pK_{BH} = 18,4$)	SBT (mmol. g^{-1} cat)
MgO AA	0,17	0,40	-	-	0,57
MgO BA	0,07	0,11	-	-	0,18
γ Al ₂ O ₃	0,07	0,07	-	-	0,14
CaCO ₃ /MgOAA	0,10	0,20	0,2	0,15	0,65
MgO VR AA	0,12	0,28	0,10	0,06	0,56

3.2.4 Difracción de rayos X y Espectrometría de fluorescencia de rayos X

3.2.4.1 Introducción

La técnica de difracción de rayos X (DRX) utiliza la capacidad de difractar los rayos incidentes que tienen los cristales. Dichos cristales están constituidos por una red con una distribución regular de átomos, iones o moléculas separados a una distancia de igual orden o menor que la longitud de onda del haz de rayos X incidentes.

El difractograma permite identificar, si es que existe, la presencia de distintos planos cristalográficos

La Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EFRX) es un método de análisis elemental en el cual la concentración de los elementos de una muestra se determina analizando la radiación secundaria característica emitida por dicha muestra cuando la misma es expuesta a una fuente de radiación de rayos X.

3.2.4.2 Experimental

El equipo utilizado para DRX fue un difractómetro PHILIPS PW1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito. La muestra no recibió tratamiento físico o químico en el laboratorio, siendo directamente expuesta a la radiación.

El equipo correspondiente al análisis de EFRX fue un Espectrómetro por fluorescencia de rayos X, MagiX con ánodo de rodio, atmósfera de helio, cristales de Fli 200, Fli220, PX1, PX4, PE, Ge y detector de flujo. Ambos servicios fueron realizados en UAT-CONICET Bahía Blanca.

3.2.4.3 Resultados

A partir de los datos de EFRX se realiza un análisis cualitativo y semicuantitativo que permite informar una composición aproximada de los elementos detectados en el catalizador Ru/MgO VR.

Tabla 3.7 Análisis elemental mediante XRFS del catalizador Ru/MgO VR

Elemento	Concentración % (p/p)
Mg	47,79
Ru	1,37
Ca	0,514
Fe	0,074
Si	0,073
K	<0,010

Los resultados indicaron que el soporte MgO VR contiene cantidades significativas de otros elementos, pero entre estos, la concentración de calcio era relativamente superior a las demás. A partir de este resultado, se decidió incorporar sales de calcio a las muestras de catalizadores para analizar su influencia en el catalizador formulado.

Para determinar si existen diferencias en la estructura cristalina de los catalizadores soportados sobre MgO AA, se realizaron análisis de DRX previo a la impregnación del soporte MgO AA, luego de impregnarlo con $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ para obtener Ru/MgO AA y al modificarlo con carbonato de calcio (CaRu/MgO AA). También se realizaron difractogramas a la mezcla de soportes CaCO_3 -MgO AA y al catalizador Ru/MgO VR.

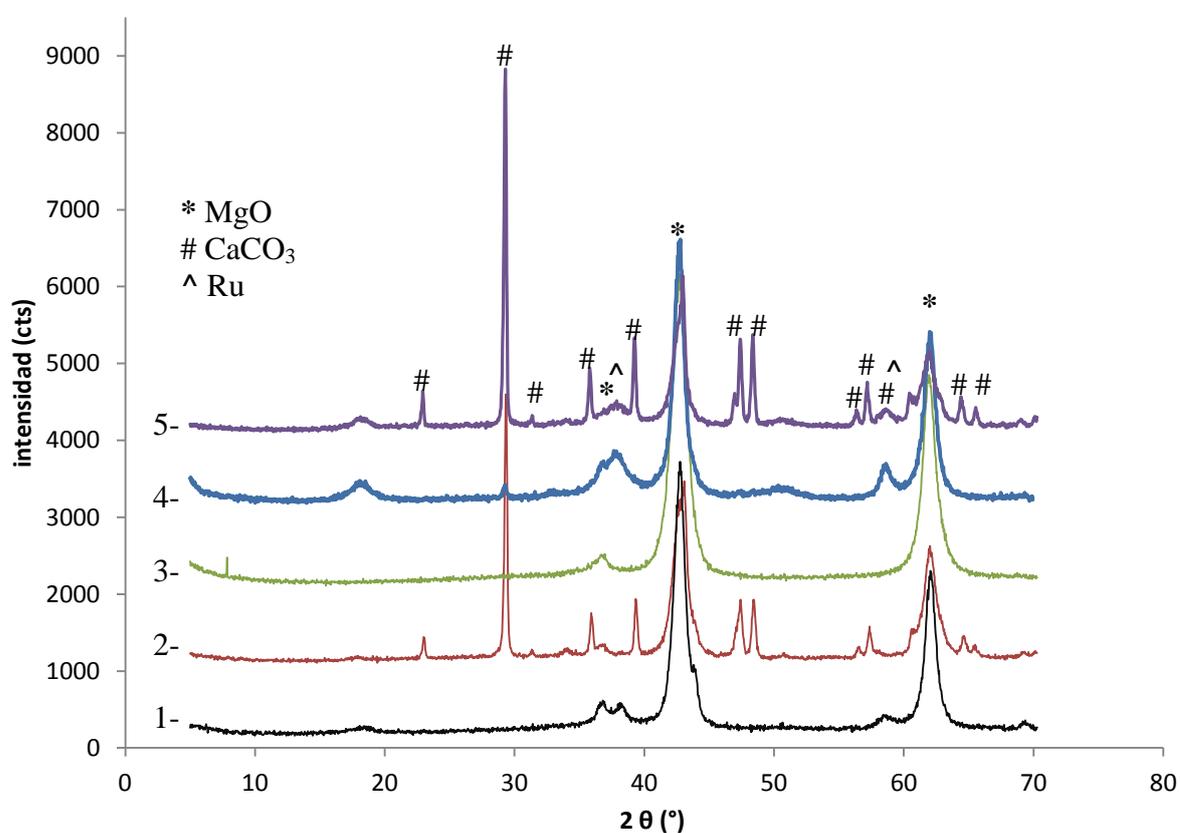


Figura 3.5. Difractograma de los catalizadores: 1-Ru/MgO AA, 2-CaRu/MgO AA, 3-MgO AA, 4-Ru/MgO VR, 5- CaCO_3 -MgO AA

En los tres perfiles de difracción del catalizador de Ru se observan picos característicos de CaCO_3 y MgO . En concordancia con otros autores¹², la fase encontrada para MgO AA es la periclasa.

Por otro lado, es posible observar picos correspondientes a fases de Ru (metálico) aunque en intensidad muy baja, pero no se evidencian los correspondientes a RuO_x . Esto puede ser debido a que los cristales son muy pequeños y se encuentran altamente dispersos en la muestras.

En la Tabla 3.8 se presentan las fases identificadas mediante DRX para todas las muestras

Tabla 3.8 Fases identificadas en los patrones de DRX de catalizadores soportados sobre MgO y modificados con CaCO_3

CaRu/MgO AA	MgO AA	CaCO_3 - MgO AA	Ru/MgO VR	Ru/MgO AA
CaCO_3	MgO	CaCO_3	CaCO_3	
MgO		MgO	MgO	MgO
Ru			Ru	Ru

3.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

3.2.5.1 Introducción

Fundamentalmente, la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra de dispersar energía desde sus niveles internos al ser irradiados con fotones de energía superior a la de su energía de enlace (BE). La energía cinética de estos electrones es igual al exceso de energía del fotón incidente respecto de la BE. La energía cinética (E_c) que mide el detector (Ecuación 3.3) será resultado de la diferencia entre el cambio $h\nu$ que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico, la BE y una constante característica C (función trabajo) del equipo XPS usado:

$$E_c = h\nu - BE - C \quad \text{Ec. 3.3}$$

El perfil que se obtiene de un espectro se ve influenciado por diferentes factores tales como la temperatura, la incertidumbre en la localización de los electrones, el efecto de espín, el efecto de carga de las muestras y el efecto en la interacción entre la radiación y el material.

La información que puede obtenerse a partir de esta técnica permite determinar las concentraciones relativas de los diferentes componentes de un

catalizador en capas superficiales (15 -50 Å) así como también el estado de oxidación de los diferentes elementos.

3.2.5.2 *Experimental*

El análisis de los catalizadores mediante XPS fue llevado a cabo en un espectrómetro PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe con un ánodo de Al. Para ser introducidos en la cámara de análisis las muestras fueron montadas sobre una cinta adhesiva. La región Ru 3p_{3/2} fue analizada con una ventana del analizador de 11,75 eV. El efecto de carga fue compensado mediante la aplicación de ases iónicos y de electrones.

Para corregir las energías de enlace normalmente se utiliza el pico de C 1s correspondiente al carbono adventicio. Sin embargo, en el caso de estos catalizadores esa región es muy compleja debido a la presencia de contribuciones C-C, C=O que pueden provenir del precursor metálico, grafito que puede ser el resultado de la calcinación del precursor, y los picos de Ru 3d. Por lo tanto, en los casos en los que el soporte contenía MgO se eligió el pico de Mg 2s (81.1 eV) como referencia. En los soportes conteniendo CaCO₃, la referencia elegida fue el pico de C1s correspondiente al carbonato (289,4 eV). Para el caso de Al₂O₃ la referencia fue el pico de Al 2p a 74,7 eV. Para verificar la calibración del espectrómetro, se midió la separación entre el pico

Al 2p y O 1s de la alúmina, encontrándose un valor 457,9 eV siendo el reportado en la literatura de 458 eV¹³.

La deconvolución de los espectros fue llevada a cabo utilizando el programa XPS Peak 4.1. En todos los casos se sustrajo un background de tipo Shirley. Los picos propuestos para la deconvolución son combinaciones 30% Lorentziana y 70% Gaussiana.

3.2.5.3 Resultados

En la figura 3.6 se presentan los espectros XPS de la región Ru 3p^{3/2} de los distintos catalizadores evaluados

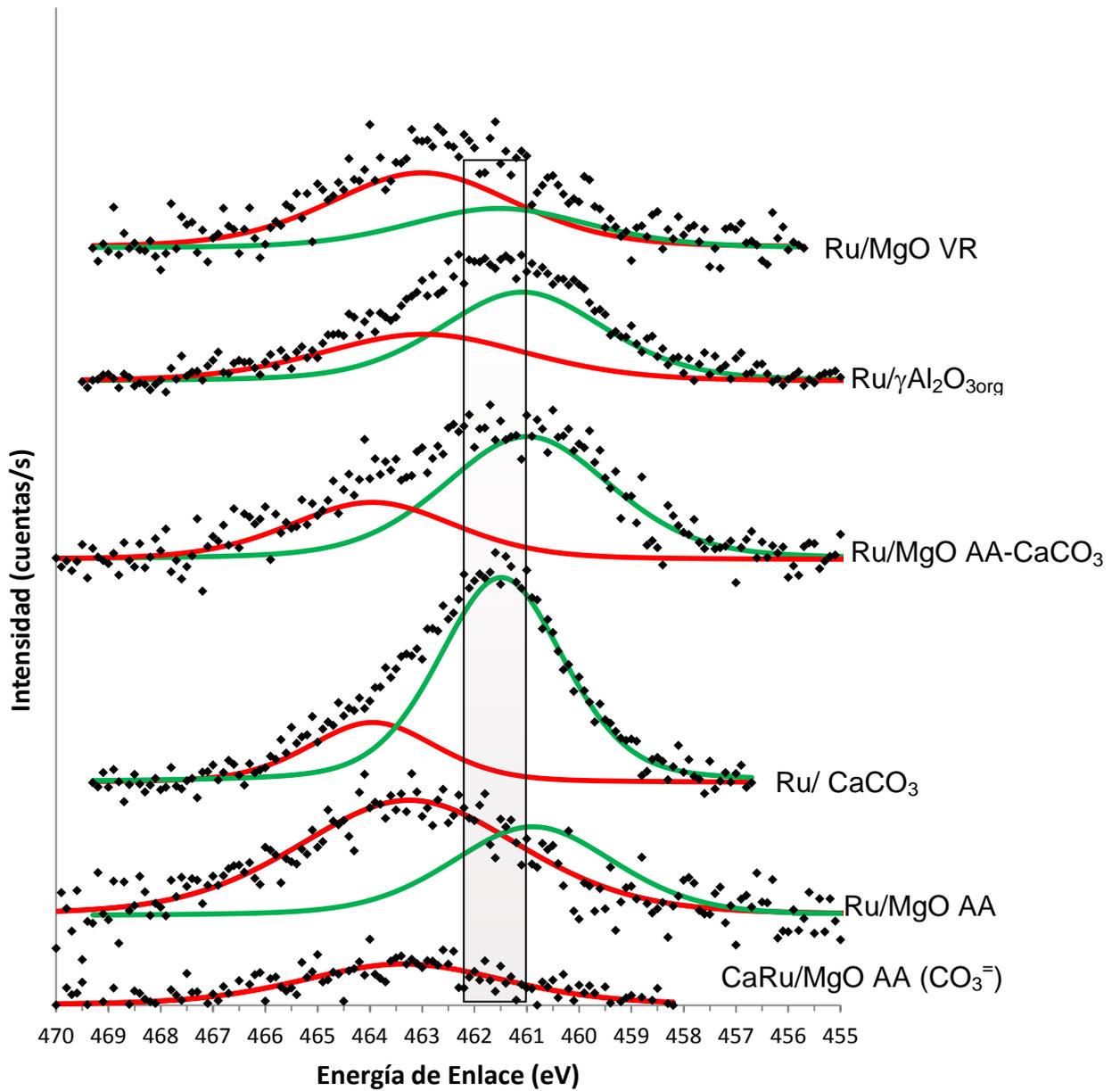


Figura 3.6 Perfiles XPS de la región Ru 3p^{3/2}

Las curvas en rojo representan al Ru^{n+} y las de color verde son Ru en estado metálico. La región comprendida entre 461 y 462 eV corresponde al rango de BE en el que se reporta al rutenio metálico en la literatura¹³.

La diferencia en los anchos, medidos a la mitad de la altura máxima (FWHM) y en las intensidades de los picos puede deberse a distintos factores: partículas ocluidas en los poros del soporte, diferente concentración superficial del metal, diferente distribución de tamaño de partícula, conductividad del soporte. El pico correspondiente al Ru^0 en el catalizador CaRu/MgO AA no pudo resolverse, posiblemente debido a la baja concentración superficial del metal y a la contribución mayoritaria de Ru^{n+}

Las relaciones $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{n+}$ basadas en el área del pico se reportan en la siguiente tabla:

Tabla 3.9 Energías de Enlace para Ru⁰ y Ruⁿ⁺

Catalizador	Posición (eV)		FWHM (eV)		Ru ⁰ /Ru ⁿ⁺
	Ru ⁿ⁺	Ru ⁰	Ru ⁿ⁺	Ru ⁰	
CaRu/MgO AA	463,4	-	4,6	-	-
Ru/MgO AA	463,2	461,2	5,1	4,0	0,8
Ru/CaCO ₃	464,0	461,5	2,9	2,8	3,4
Ru/MgO-CaCO ₃	464,0	461,0	3,8	3,8	2,4
Ru/ γ -Al ₂ O _{3org}	463,0	461,1	4,7	3,7	1,8
Ru/MgO VR	463.0	461.5	4.2	4.1	0.5

3.2.6 Area superficial, volumen y distribución de tamaños de poros

3.2.6.1 Introducción

Las isothermas de adsorción de gases inertes tales como N₂, medidas a la temperatura de condensación del gas correspondiente, se utilizan para determinar el tamaño y forma de poros en diversos sólidos. A partir de dichas isothermas es posible calcular el volumen total de poros, la distribución entre macro, meso y microporos y el área superficial externa e interna de los soportes.

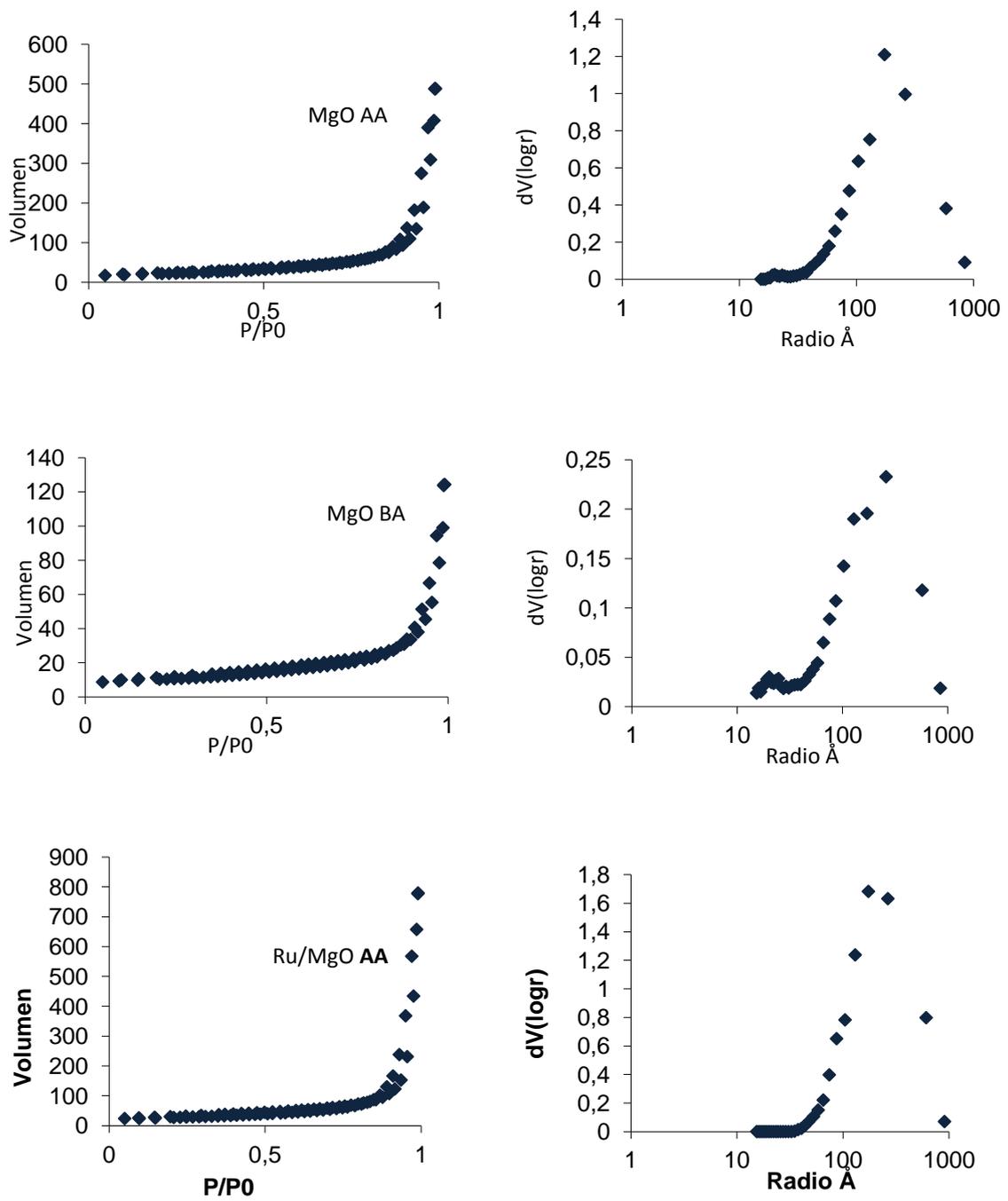
3.2.6.2 *Experimental*

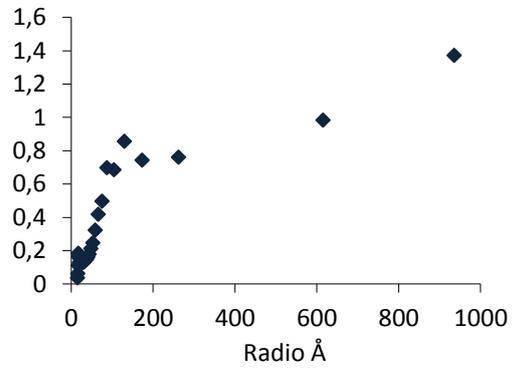
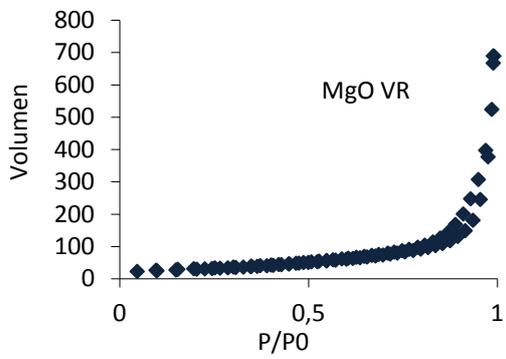
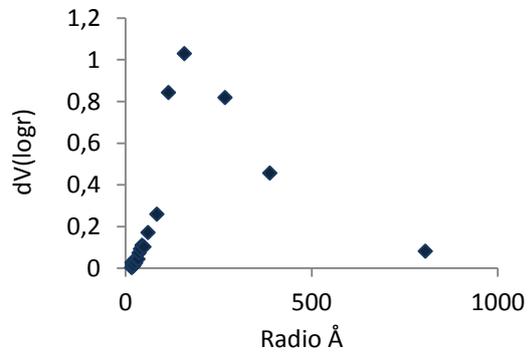
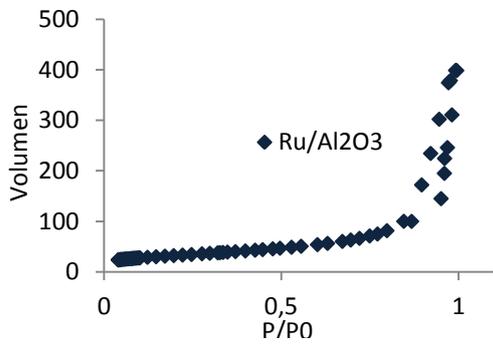
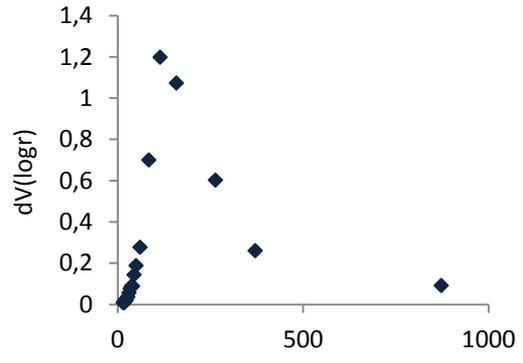
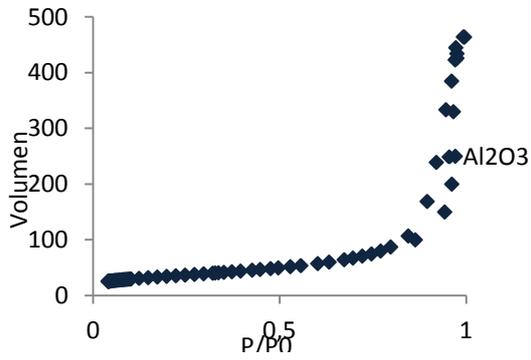
La medida de área superficial específica y distribución de tamaño de poros fue realizada con el analizador de superficies NOVA 1200e (Quantachrome Instruments). La adquisición de datos se procesó con el software propio del equipo NOVAVin2, Versión 2.1.

La distribución de tamaño de poros fue calculada mediante el método BJH¹⁴.

3.2.6.3 *Resultados*

La Figura 3.7 muestra las isotermas de adsorción-desorción con la respectiva distribución de tamaño de poros determinadas para los soportes y los correspondientes catalizadores.





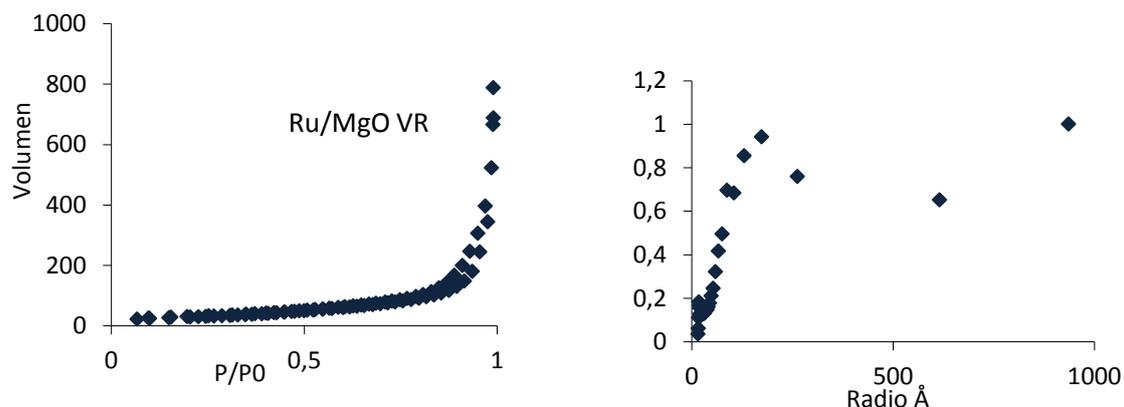


Figura 3.7- Isothermas de adsorción- desorción y distribución de tamaño de poros de catalizadores de Ru soportados y de soportes

En la Tabla 3.10 se reportan características superficiales de los catalizadores de Ru y soportes.

Tabla 3.10 Características de los soportes y catalizadores de Ru soportados.

catalizador	Area específica (m²/g)	radio medio de poros (Å)	Volumen de poros cc/g
MgO AA	140	173	0.39
MgO BA	40	170	0.08
Ru/MgO AA	120	173	0.36
γ Al ₂ O ₃	120	114	0.52
Ru/ γ Al ₂ O _{3org}	119	110	0.47
MgO VR	118	170	0.38
Ru/MgO VR	112	170	0.38

En todos los casos las isothermas de adsorción- desorción corresponden a las del tipo IV¹⁴ típica de sólidos porosos. Los gráficos de distribución de tamaño de poros mayormente corroboran este tipo de isoterma. Para el catalizador Ru/MgO VR se observa un perfil más irregular que extiende la distribución hacia mayores tamaños. Probablemente, esto se deba al contenido impurezas que presenta este soporte.

Los resultados de áreas y distribución de tamaños para los soportes sin impregnar y los catalizadores soportados correspondientes fueron muy similares, lo que demuestra que la estructura de los soportes, en particular el MgO AA y el MgO VR, no se ve alterada por el procedimiento de preparación de los catalizadores.

3.2.7 Microscopia electrónica de transmisión

3.2.7.1 Introducción

Mediante la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM) se genera una imagen bidimensional donde puede observarse un contraste entre las partículas metálicas y los óxidos sobre las que están soportadas, permitiendo determinar por observación directa el tamaño de partícula del metal así como también la morfología de la misma.

3.2.7.2 Experimental

La distribución de tamaños de las partículas de metal soportadas fue determinada empleando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100CS operado a 100 KeV con una magnificación de $1-1,4 \times 10^5 \times$ y una resolución de 3Å (perteneciente a UAT-CONICET Bahía Blanca). Las condiciones de operación empleadas fueron:

Voltaje de aceleración: 80-100 kV

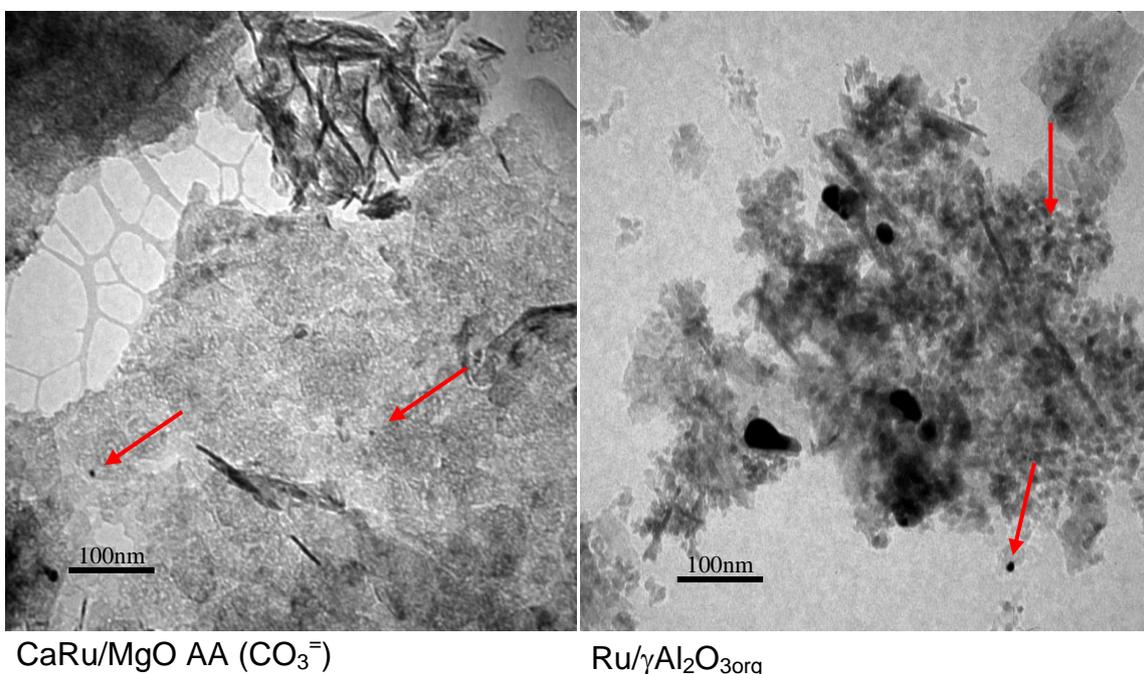
Corriente filamento de tungsteno. 80-90 A

Las muestras fueron reducidas previamente a 100°C y luego suspendidas en hexano. Se depositaron unas gotas de dicha suspensión sobre la grilla de Cu (malla 200) provistas de un film de nitrocelulosa.

3.2.7.3 Resultados

El análisis por TEM resultó muy difícil en cuanto a la obtención de micrografías que presentaran un contraste adecuado entre el soporte y las partículas metálicas, en particular en aquellos catalizadores sobre MgO. Esta dificultad ya fue encontrada al analizar otros catalizadores metálicos soportados a base de paladio sobre soportes como ceria y alumina¹⁵.

Fueron muy pocas las partículas contabilizadas en cada micrografía tomada (Figura 3.8). Esta situación imposibilitó diagramar una distribución de tamaños de partículas. De todos modos, a partir de algunas de las imágenes obtenidas fue posible identificar las partículas de rutenio y estimar su tamaño. Dicho tamaño fue obtenido promediando alrededor de 5 partículas en distintas micrografías. Si bien esto no permite construir un histograma confiable, fue la única metodología accesible para estimar este parámetro. Por otro lado, las medidas de XPS realizadas sobre diferentes muestras de catalizador confirmaron la presencia de Ru, por lo que podría inferirse que la dificultad hallada para identificar las partículas se debería a que las mismas se encuentran altamente dispersas.



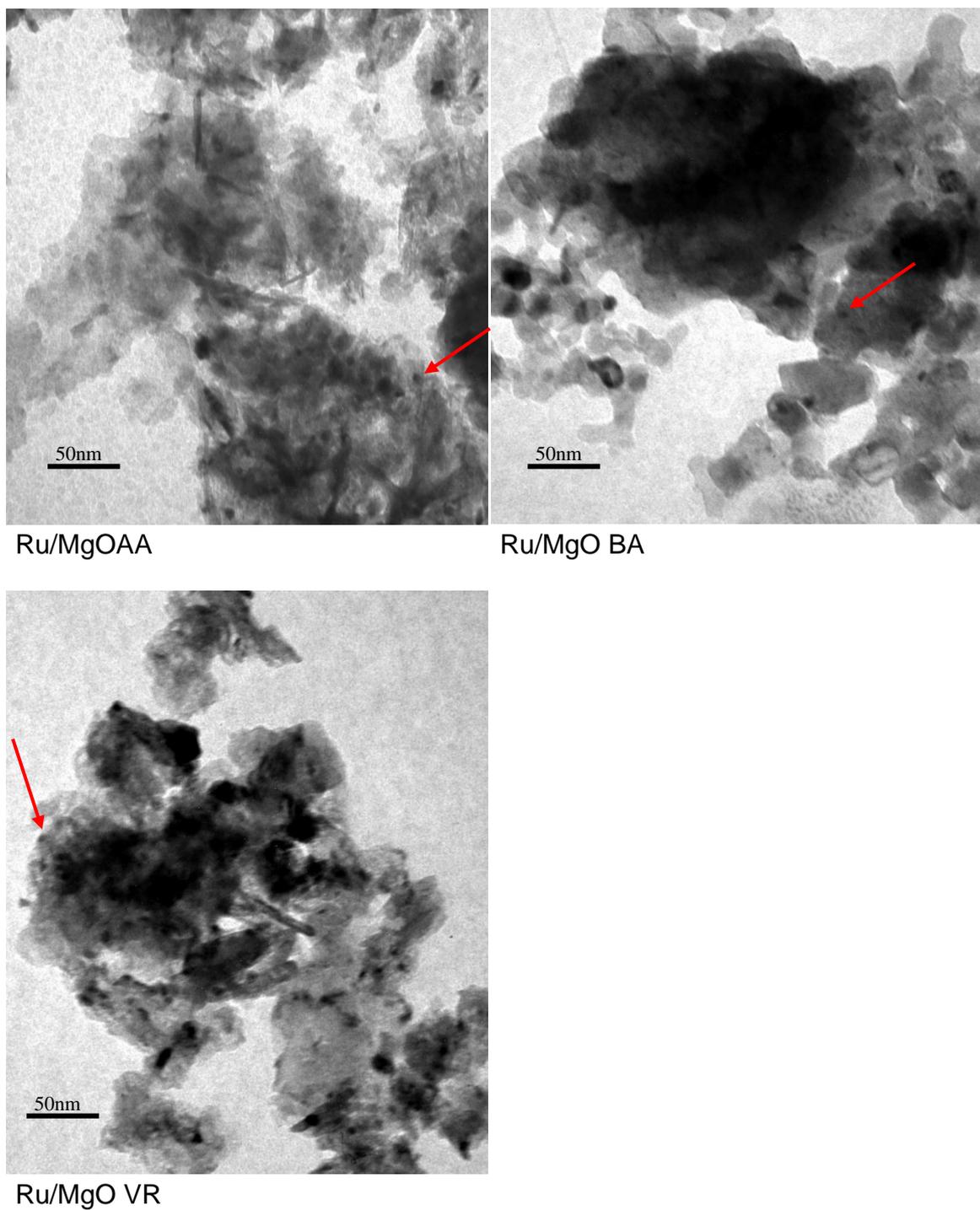


Figura 3.8 Micrografías TEM de catalizadores de Ru soportados

Las partículas tienen tamaños entre 2 y 4 nm en los catalizadores soportados sobre MgO, mientras que en los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ se observan partículas mayores a 6 nm. Vinculando este resultado con los correspondientes a los análisis de TPR, podría suponerse que las partículas mayores a 6 nm presentan menor interacción con el soporte y por lo tanto se reducen a temperaturas más bajas.

3.2.8 Microscopía electrónica de barrido

3.2.8.1 Introducción

El principio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de electrones finamente enfocados. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, que se registran en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos. En SEM se genera una imagen bidimensional con profundidad de foco que proporciona información morfológica y topográfica de la superficie analizada.

3.2.8.2 *Experimental*

Los análisis de SEM se realizaron con un microscopio de barrido Hitachi modelo S2700, con un voltaje de aceleración 15 kV y operando a la distancia de trabajo permitida más baja (UAT-CONICET Bahía Blanca).

3.2.8.2 *Resultados*

En la Figura 3.9 se pueden observar las micrografías SEM de los catalizadores Ru/MgO AA, Ru/ MgO BA y Ru/MgO AA (CO_3^{2-}).

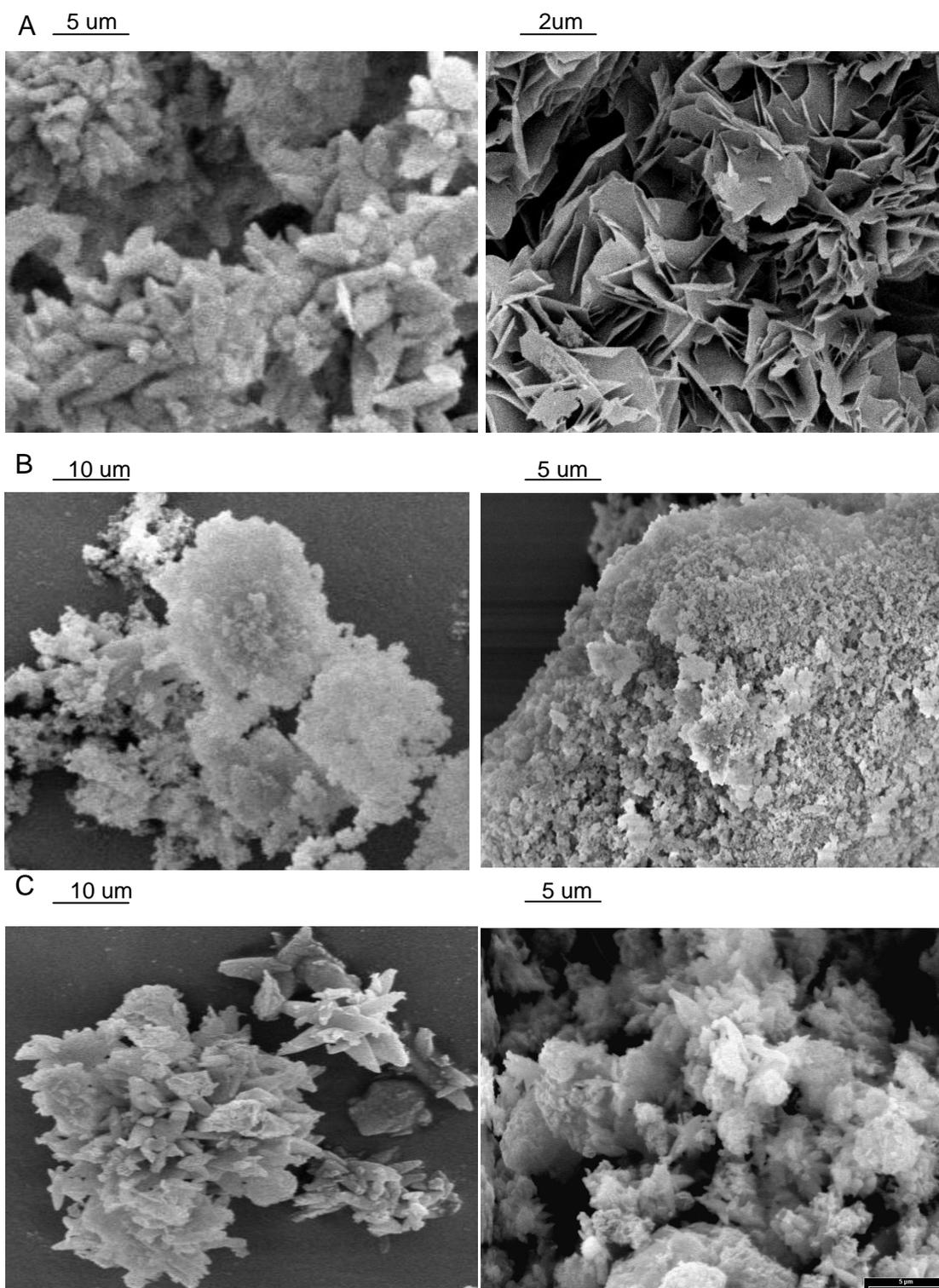


Figura 3.9 SEM A) MgO AA; B) MgO BA; C) CaRu/MgO AA (CO₃⁻)

Las micrografías A muestran los cristales de Ru/MgO AA, con formas alargadas, con una longitud aproximada de 2 micras, y con una distribución de tamaños y de formas relativamente homogénea.

Los cristales de Ru/ MgO BA en B son apreciablemente mayores que en caso los de Ru/MgO AA. La superficie de dichos cristales aparece rugosa y sin planos desarrollados.

En las micrografías C correspondientes a Ru/MgO AA (CO_3^-) se muestran cristales con morfología similar a los observados en A.

La caracterización realizada mediante SEM a estas muestras se encuentra en concordancia con los resultados de área BET, donde se determinó que el área de los catalizadores de Ru soportados sobre MgO AA modificado y sin modificar con CaCO_3 es apreciablemente mayor que la correspondiente a MgO BA.

REFERENCIAS

- ¹ Handbook of heterogeneous catalysis vol 1 G. Ertl, Knozinger, J. Weitkamp.
- ² <http://es.scribd.com/doc/12290306/Hydrogenation-Methods-Paul-N-Rylander-1985>
- ³ D.R. Strongin, S. R. Bare, G.A Somorjai, *J. Catal.*, 1987, 103,289
- ⁴ Raróg-Pilecka W., Miśkiewicza E., Jodzis S., Petryk J, Łomot D, Kaszukur Z., Karpiński., Kowalczyk Z. *Journal of Catalysys* 239 (2006) 313.
- ⁵ (Rarog-Pilecka W., Miskiewicz E.J. Kowalczyk Z. *Catalysis* 239 (2006) 313-32. Zhang J., Xu H., Ge Q. Li W. *Catalysis Communications* 7 (2006) 148-152)
- ⁶ Williams C., Takoudis C., Weaver M.,*J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 406
- ⁷ Larichev V. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, No. 38, 2008
- ⁸ Ji L., Lin J., Zeng H. *Chem. Mater.* 13 (7) (2001) 403
- ⁹ Musolino M.G., Cala C., Busacc C., Mauriello F., Pietropaolo R. *Applied Catalysis A: General* 357 (2009) 106
- ¹⁰ Hammet L., Deyrup A. *J. Am. Chem. Soc.* Vol 54 (7) 2721
- ¹¹ K. Tanabe, *Solid acids and bases* (Academic Press, New York-London, 1970). T. Yamanaka and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 1723
- ¹² Santos Carvalho, L., Martins, A. R., Reyes, P., Oportus, M., Albornoz, A., Vicentini, V. and Rangel M. C. *Catalysis Today* 142, 52-60 (2009).
- ¹³ M. R. Alexander, G. E. Thompson, G. Beamson, *Surf. Interface Anal.* 29 (2000) 468.
- ¹⁴ Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. *Catalysis Today*.Volume 41, Issues 1–3, (1998) 207
- ¹⁵ Mendez C. M., Olivero H, Damiani D., Volpe M, *Appl Catal. B*, 84 (2008)156

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA DE LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

RESUMEN

En el Capítulo 4 se explica la metodología de la reacción de isomerización de ácido linoleico en los dos reactores utilizados. Se realiza una reseña de las técnicas analíticas disponibles para el análisis de CLA, describiéndose particularmente la metodología utilizada en los análisis desarrollados para esta tesis. Se presentan los cromatogramas correspondientes al producto de isomerización de ácido linoleico y de aceite de girasol.

4.1 Descripción de los ensayos de reacción

4.1.1 Reactor artesanal de vidrio

El reactor de vidrio (Fig. 4.1) es un recipiente artesanal de 100 mL de capacidad, que consta de 3 bocas de acceso de $\frac{1}{4}$ " y una boca central esmerilada de $\frac{1}{2}$ ". Las bocas de $\frac{1}{4}$ " se emplean para el ingreso de H_2 , el agregado del sustrato/solvente y purga, inyección de gas inerte o toma de muestra. El calentamiento de la reacción se realiza en un horno de bronce torneado a la medida del reactor que consta de dos cartuchos calefactores (300W). El seguimiento de la temperatura se efectúa mediante termocupla tipo J (hierro-constantan). A la boca de $\frac{1}{2}$ " se adosa un tubo refrigerante que sirve para condensar los vapores de solvente generados durante el calentamiento. La agitación de la reacción se realiza en forma magnética, depositando en la base del reactor una barra que gira a las revoluciones por minuto indicadas por un control externo ubicado en la base del reactor.

La reacción se realiza a presión atmosférica, circulando durante el tiempo que dura la misma, un caudal de N_2 de 100 mL/min.

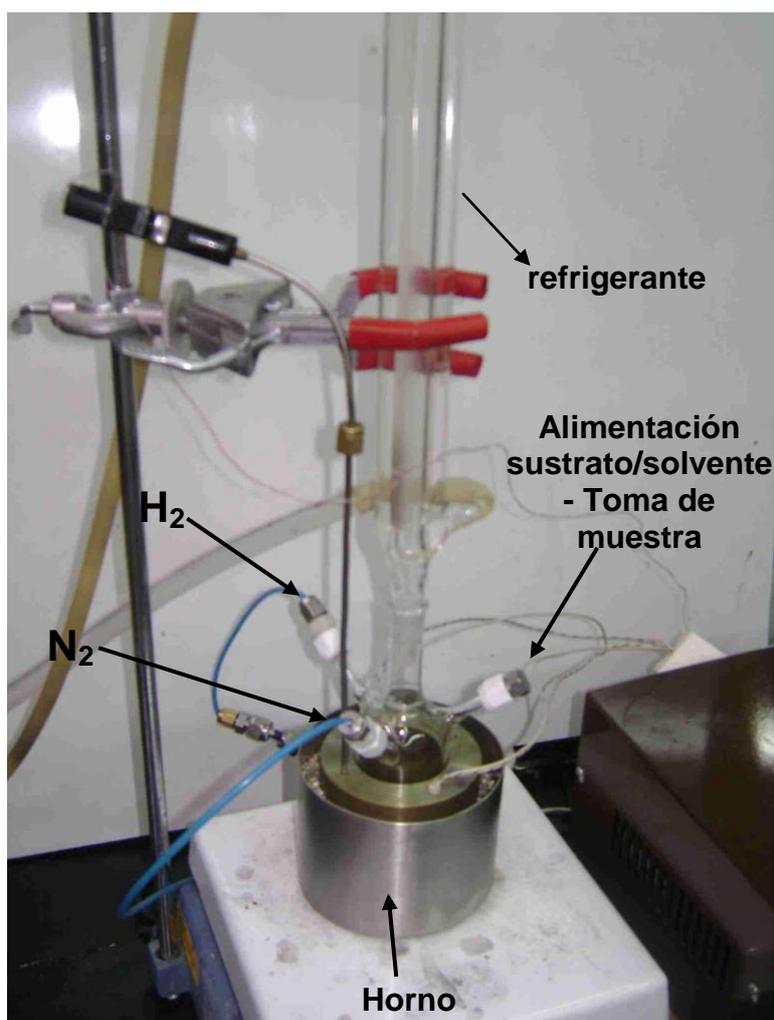


Figura 4.1 Reactor artesanal de vidrio de 100 ml

4.1.2. Reactor parr de 100 mL

Las reacciones de isomerización de aceite de girasol se llevaron a cabo en un reactor Parr de 100 mL (Fig. 4.2) de acero inoxidable. Este reactor consta de un cabezal adosado a un eje con agitación mecánica. Además,

posee un manómetro, una termocupla J y tres bocas de acceso al mismo con sus respectivas válvulas. Los controles del reactor, agitación y temperatura, se encuentran en una consola externa conectada al motor de agitación y al horno.

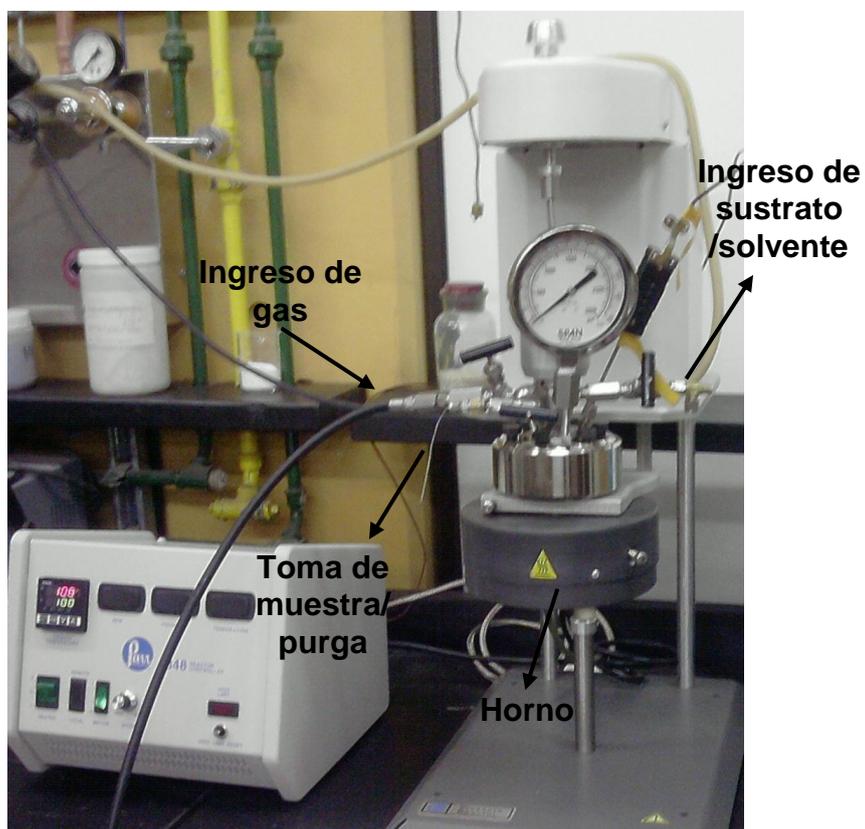


Figura 4.2 Reactor Parr de 100 ml

Las reacciones de isomerización en este reactor se realizan a la presión de vapor del solvente que corresponda a la temperatura de trabajo.

4.1.3 Ensayos de isomerización

Previo al armado del sistema de reacción, el catalizador es introducido al reactor por la boca central de ½", en el caso del reactor de vidrio, o depositado en el vaso de acero inoxidable del reactor Parr.

Luego se realizan las conexiones correspondientes: horno, líneas de acceso a bocas respectivas, termocupla, tubo refrigerante (reactor vidrio) o tapa y motor de agitación (reactor Parr). La reducción del catalizador se realiza in situ, a una determinada temperatura, en flujo de H₂ durante 1 hora. Finalizada la misma, el interior del reactor se purga con N₂ durante 15 minutos y se eleva la temperatura al valor estipulado en reacción. Una vez alcanzada dicha temperatura, se agrega la mezcla reactiva, constituida por el sustrato (ácido linoleico o aceite de girasol) y el solvente (decano, octanol o propilenglicol).

En el caso del reactor Parr, no se utilizó refrigerante para condensación de vapores. Se cierran las válvulas de ingreso de gas, sustrato y de purga para evitar arrastre de la mezcla.

A partir del agregado del sustrato, se inicia la agitación (magnética o mecánica) y se da por comenzada la reacción. Durante el tiempo que se lleva a cabo la reacción se toman unas 6-7 muestras de manera periódica. Del reactor

de vidrio, se toman 0,3 mL de muestra mediante jeringa. En el caso del reactor Parr es posible tomar la muestra mediante la apertura de una válvula, por la cual escurre el líquido impulsado por la presión de vapor del solvente. También se toman 0,3 mL de muestra en tubo eppendorf.

4.1.3.1 Reactivos empleados

n-Decano (99%, Fluka)

Octanol (95% Fluka)

Propilenglicol (95% Cicarelli)

Ácido Linoleico= 9cis 12cis LA (C18:2) (99+%, SAFC)

Ácido heptadecanoico (C17:0) (99+%, SAFC)

Ácidos linoleicos conjugados=

9cis11trans CLA (98+%, Matreya)

10trans12cis CLA (98+%, Matreya)

9cis11cis CLA (98+%, Matreya)

9trans11trans CLA (98+%, Matreya)

Hidrógeno (Air Liquide 5.0)

Nitrógeno (Air Liquide 5.0)

Noxal (5% H₂- Ar) (Air Liquide)

Aceite de girasol: comercial

4.1.3.2 Condiciones generales de reacción

En la tabla 4.1 se indican las condiciones generales de reacción durante la reacción de isomerización de ácido linoleico.

Tabla 4.1 Condiciones de reacción

Condiciones generales de reacción	
Masa de catalizador	100-400 mg
T° reduc. cat	100-150°C
Caudal H ₂	100 mL/min.
Volumen de solvente	35 mL
Masa ácido linoleico	100- 400 mg
Masa de aceite	200-1500 mg
*Suministro de H ₂	0, 5, 100%
Caudal N ₂	100 mL/min.
T° de reacción	135-165° C
Velocidad de agitación	200-800 rpm

*Relación porcentual H₂/gas inerte en la alimentación al reactor

4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CLA: BREVE RESEÑA

Debido al impacto generado por los CLA principalmente en el campo de la biología, fue imperativo el desarrollo de metodologías analíticas que permitieran analizar estos compuestos en matrices complejas como las de un alimento o material biológico. Actualmente existen diferentes técnicas analíticas para la separación, identificación y cuantificación de CLA. Los métodos disponibles para el análisis de la composición de CLA en muestras biológicas (plasma sanguíneo, tejido graso o fosfolípidos) generalmente consisten en la extracción por el método Folch o algún método similar¹ y fraccionamiento de los lípidos mediante cromatografía en capa fina (TLC) o cromatografía líquida de alta presión (HPLC) de silica gel o fase reversa (RP). Los triglicéridos provenientes de estas muestras pueden analizarse previa derivatización (metilación o sililación de ácidos grasos) mediante cromatografía gas líquido (GLC)², HPLC de ion plata (Ag-HPLC)³, espectrometría de masa (MS), espectrometría de resonancia magnética nuclear de carbono -13 (¹³CNMR)⁴ o espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)⁵.

Las muestras de CLA provenientes de aceites vegetales son mucho menos complejas de analizar que las muestras biológicas debido principalmente a los métodos de extracción que requieren estas últimas. La caracterización del perfil lipídico de aceites vegetales para determinación de CLA, como metil o silil ésteres mediante cromatografía gaseosa es lo más conveniente por simplicidad y costos.

4.2.1 Determinación de ácidos grasos mediante cromatografía de gases

Previo al análisis de ácidos grasos mediante cromatografía gaseosa, estos deben ser derivatizados a sus metil o silil ésteres. Es muy importante seleccionar adecuadamente el método de derivatización a utilizar debido a las posibles reacciones secundarias, por ejemplo isomerizaciones, que pudiesen generarse durante estos procedimientos. Una selección inadecuada puede conducir a una interpretación errónea de los resultados obtenidos para la reacción de interés.

La trans-esterificación mediante catálisis ácida no es considerada la más adecuada para la preparación de metil ésteres insaturados, debido a que conduce a la formación de isómeros geométricos con incremento en la proporción relativa de isómeros trans/trans y otras reacciones no deseadas⁶. Aunque es posible reducir los productos de isomerización disminuyendo el tiempo y la temperatura de metilación⁷. Los ácidos grasos libres pueden ser metilados mediante trifluoruro de boro (BF₃) /metanol, con el que se reporta metilación completa de ácidos grasos libres en 10 min a temperatura ambiente⁸ generando solo un 1% de trans/trans isómeros. Con HCl/metanol a una temperatura de 60°C se reduce la producción de trans isómeros a un 5%⁹, así

como también al utilizar H_2SO_4 /metanol a 55°C durante tiempos cortos de reacción¹⁰.

Otros métodos utilizan catalizadores de transferencia de fase en condiciones básicas, aunque las reacciones no se completan totalmente¹¹.

La transesterificación de lípidos mediante catálisis básica no presenta estos inconvenientes. Usando metóxido de sodio/ metanol, no se observa formación significativa de isómeros geométricos al transesterificar ácidos grasos libres, mono, diglicéridos y triglicéridos a 50°C ¹².

En cuanto a las columnas de separación para el análisis cromatográfico de los metil ésteres de CLA, las tipo carbowax son columnas capilares estándar de uso común en laboratorios de análisis de ácidos grasos, pero tienen alcance limitado para el análisis de CLA. Las columnas capilares de 100-120 m usadas para el análisis de ácido grasos monoinsaturados trans son las requeridas para la óptima resolución de los isómeros de CLA. Dentro de las columnas para las cuales se han reportado buenos resultados de separación se encuentran la SP-2340TM, CP-Sil 88TM, CP-7420 FAME y BPX-70TM. Cuando se realizan análisis de muestras de CLA comercial o CLA en ácido linoleico, en los que solo hay presente ácidos grasos de C_{18} , no es difícil la interpretación del cromatograma. Inclusive el análisis de CLA en muestras de aceites vegetales tampoco resulta de gran dificultad en cuanto a la interpretación del perfil cromatográfico.

4.2.2 Análisis de productos de la reacción de isomerización

La evolución de los productos de reacción obtenidos en las experiencias llevadas a cabo para el desarrollo de esta tesis, se siguió mediante cromatografía de gases previa derivatización de ácidos grasos a sus respectivos metil ésteres. El procedimiento de metilación y cuantificación posterior se realizó bajo los lineamientos del método IUPAC 2.301 – 2.302¹³ descrito en el anexo 1.

Las condiciones operacionales del equipo se especifican en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

Cromatógrafo gaseoso	Hewlett Packard 4890 D Método 1	Método 2
Columna	CP-7420 FAME, 100mx0,25mmx0,25um	CP-7420 FAME, 100mx0,25mmx0,25um
Temperatura de la columna	140°C (5min) a 210°C a 4°C/min, 210°C por 20 min	140°C a 240°C a 4°C/min, 240°C por 30 min
Gas Carrier	H ₂ ; 15,3 cm/s	H ₂ ; 15,3 cm/s
Temperatura del inyector	Split, 225° C	Split, 225° C
Volumen de inyección	1 µL	1 µL
Detector	FID	FID
Temperatura del detector	250° C	250° C
Presión de cabeza de columna	18 psi	15 psi
Software de procesamiento	HP 3398 ^a GC Chemstation	HP 3398 ^a GC Chemstation

Los CLA fueron identificados a partir de los tiempos de retención por comparación con los estándares.

En las Figuras 4.3 a 4.6 se muestran los perfiles cromatográficos obtenidos con el Método 1, correspondientes a reacciones de isomerización de ácido linoleico con el catalizador Ru/MgO(AA). En los mismos se identifica uno de los cuatro CLA producidos durante la reacción y se lo contrasta con el cromatograma individualizado correspondiente al estándar de CLA. Cabe destacar que no son significativas las reacciones de isomerización secundarias observadas al derivatizar los estándares de CLA a sus metil ésteres mediante el procedimiento IUPAC 2.301 – 2.302.

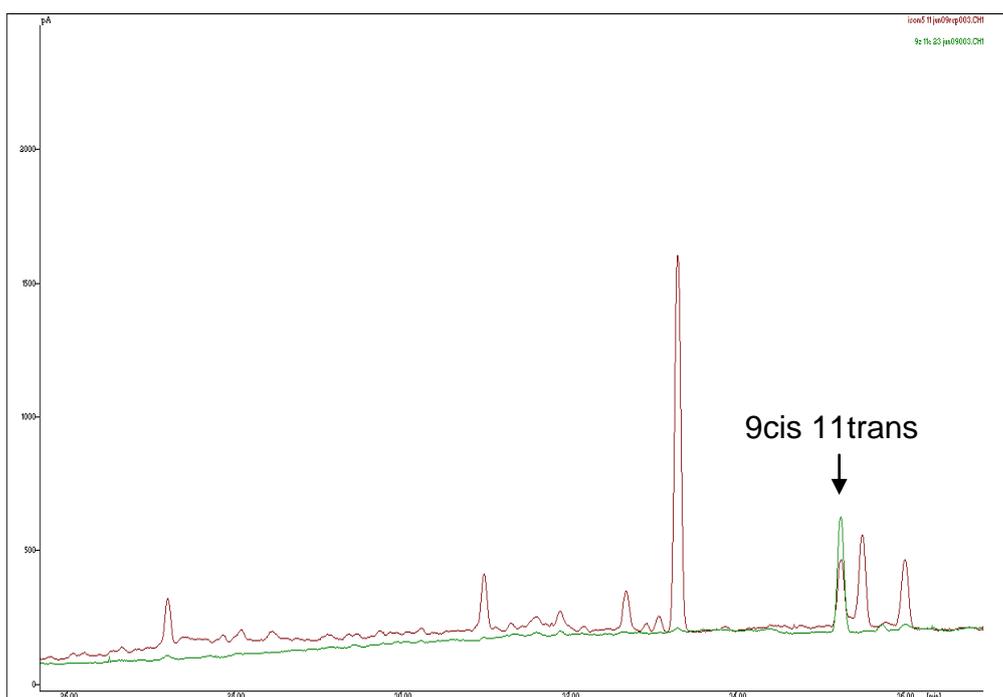


Figura 4.3 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 9c11t

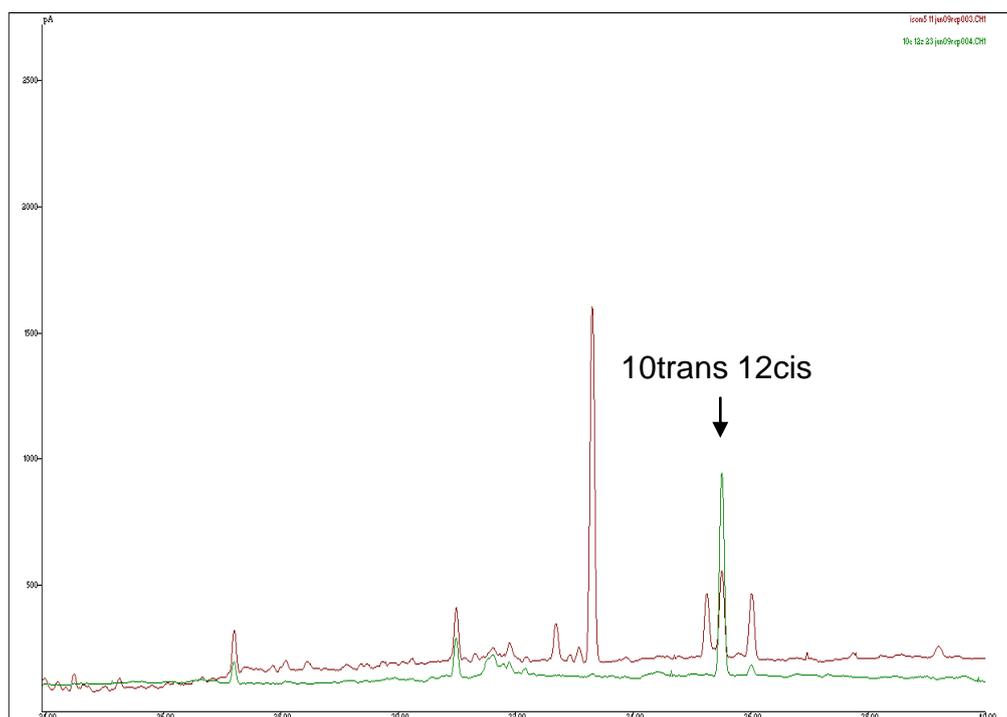


Figura 4.4 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 10t12c

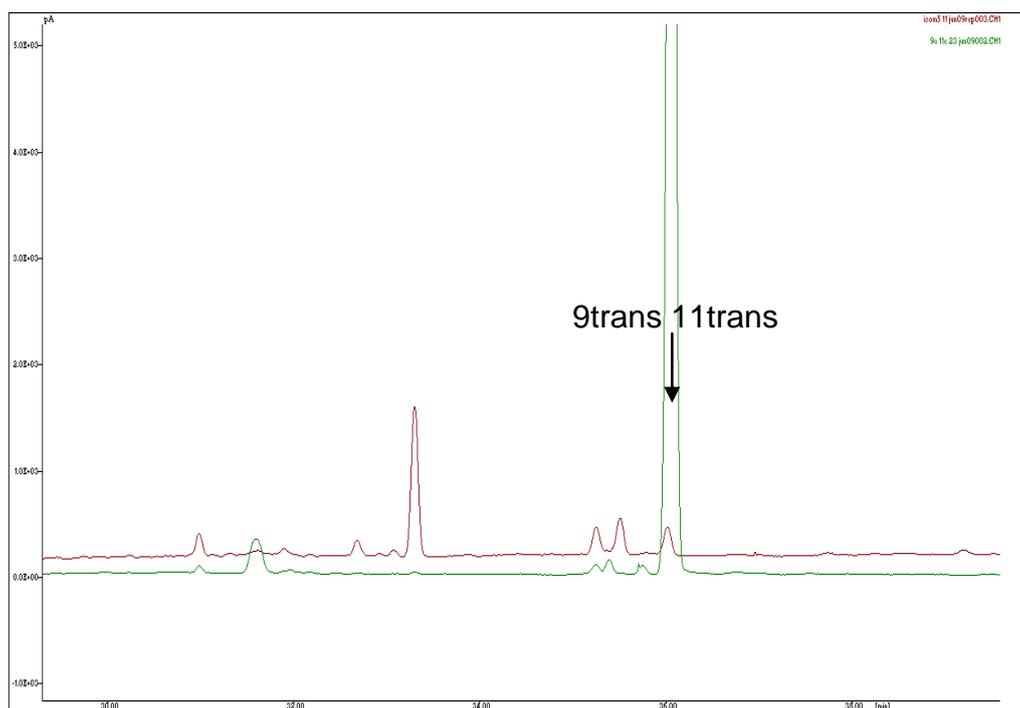


Figura 4.5 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 9t11t

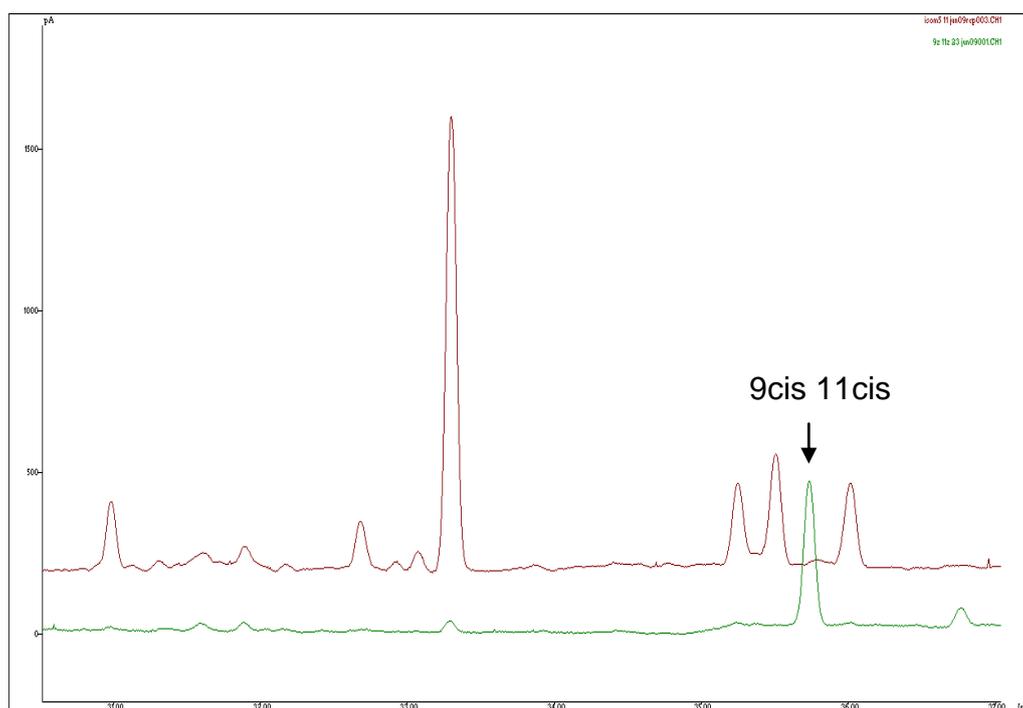


Figura 4.6 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 9c11c

En la Figura 4.7 se muestran los perfiles cromatográficos registrados con el método 1, correspondientes a las muestras obtenidas a distinto grado de avance en la reacción de isomerización de ácido linoleico llevada a cabo con catalizador Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃²⁻). La magnitud de las señales correspondientes a los isómeros de CLA aumenta con el tiempo de reacción.

En la Tabla 4.3 se reportan los ácidos grasos identificados en las muestras con el tiempo de retención correspondiente

Tabla 4.3 Tiempos de retención correspondientes a CLA y otros C18 productos de reacción

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Ácido esteárico C18:0	31,62
Ácido oleico C18:1	32,70
No conjugados C18:2	33,03
No conjugados C18:2	33,18
Ácido linoleico C18:2	33,31
CLA 9c11t	35,26
CLA 10t12c	35,52
CLA 9c11c	35,86
CLA 9t11t	36,03

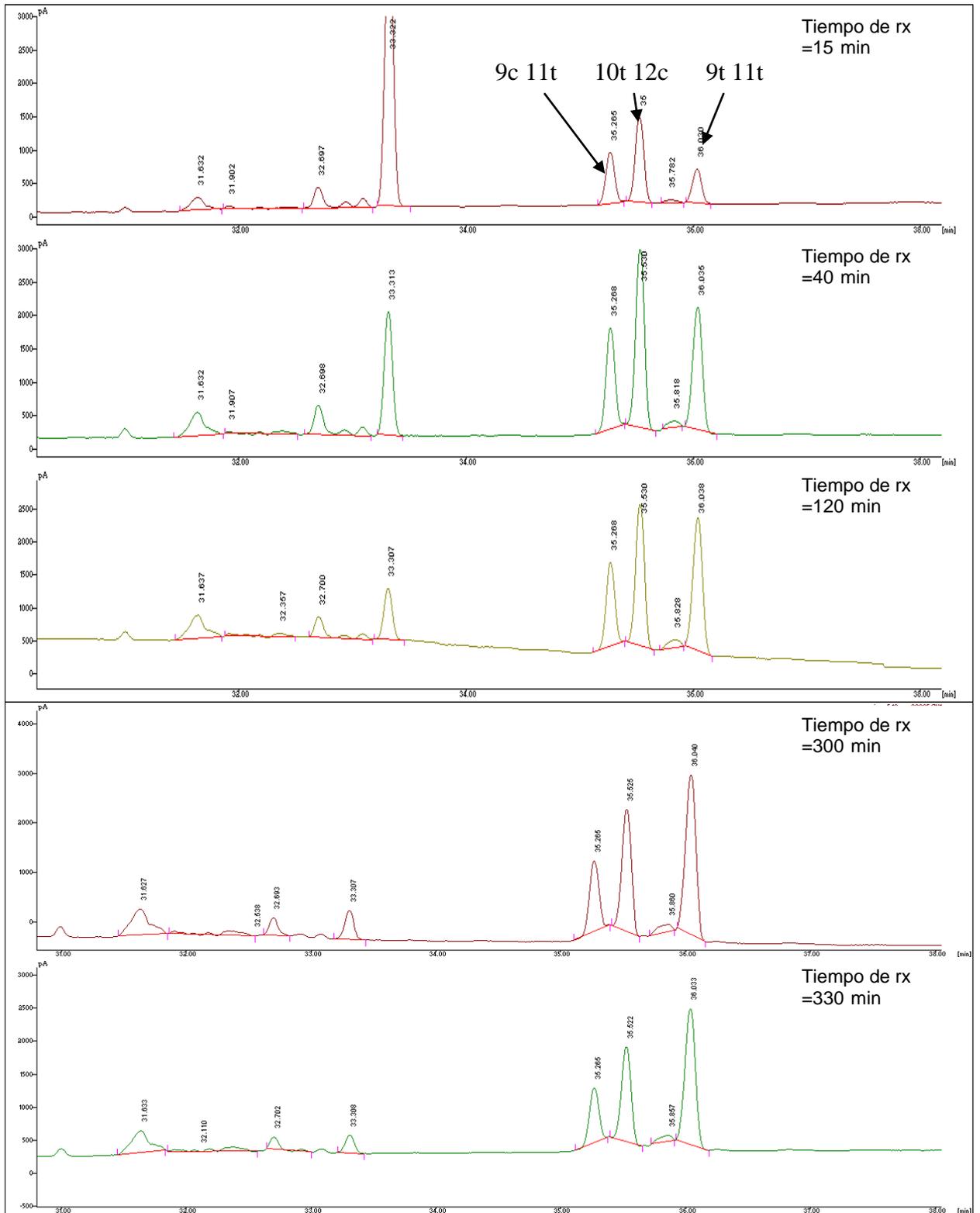


Figura 4.7 Perfiles cromatograficos de reacción de isomerización de LA con CaRu/MgO AA (CO₃²⁻)

Los procedimientos analíticos para la determinación de CLA en las muestras obtenidas como producto de las reacciones de isomerización con aceite de girasol comercial, se realizaron de igual manera que lo descrito al utilizar ácido linoleico como sustrato. Obviamente, el perfil lipídico observado por cromatografía para la reacción con aceites resulta más complejo que cuando el estudio se basa en la reacción de un ácido graso.

En las Figura 4.8 pueden observarse los cromatogramas obtenidos con el Método 2, correspondientes al muestreo realizado durante la isomerización con aceite de girasol, utilizando Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃²⁻) como catalizador y propilenglicol como solvente. Tomando como referencia la señal correspondiente a C16:0 (ácido palmítico), el cual no sufre cambio, se puede apreciar la variación en la composición de ácidos grasos con el avance de la reacción. En cada cromatograma se indica el tiempo de reacción al que ha sido tomada la muestra.

En la Tabla 4.4 se reportan los distintos ácidos grasos identificados en las muestras con el tiempo de retención correspondiente, los cuales a su vez se señalan en el cromatograma de la Figura 4.8 de la muestra de reacción tomada a 230 min.

Tabla 4.4 Tiempos de retención correspondientes a CLA y ácidos grasos productos de reacción

la reacción de isomerización de aceite de girasol

Compuesto	Tiempo de retención (min)
1-Ácido palmítico C16:0	25,40
2-Ácido esteárico C18:0	29,10
3-Ácido elaídico C18:1t	29,64
4-Ácido oleico C18:1c	30,00
5-No conjugados C18:2	30,51
6-No conjugados C18:2	30,83
7-No conjugados C18:2	31,18
8-Ácido linoleico C18:2	31,31
9-CLA 9c11t	33,21
10-CLA 10t12c	33,45
11-CLA 9c11c	33,71
12-CLA 9t11t	33,91

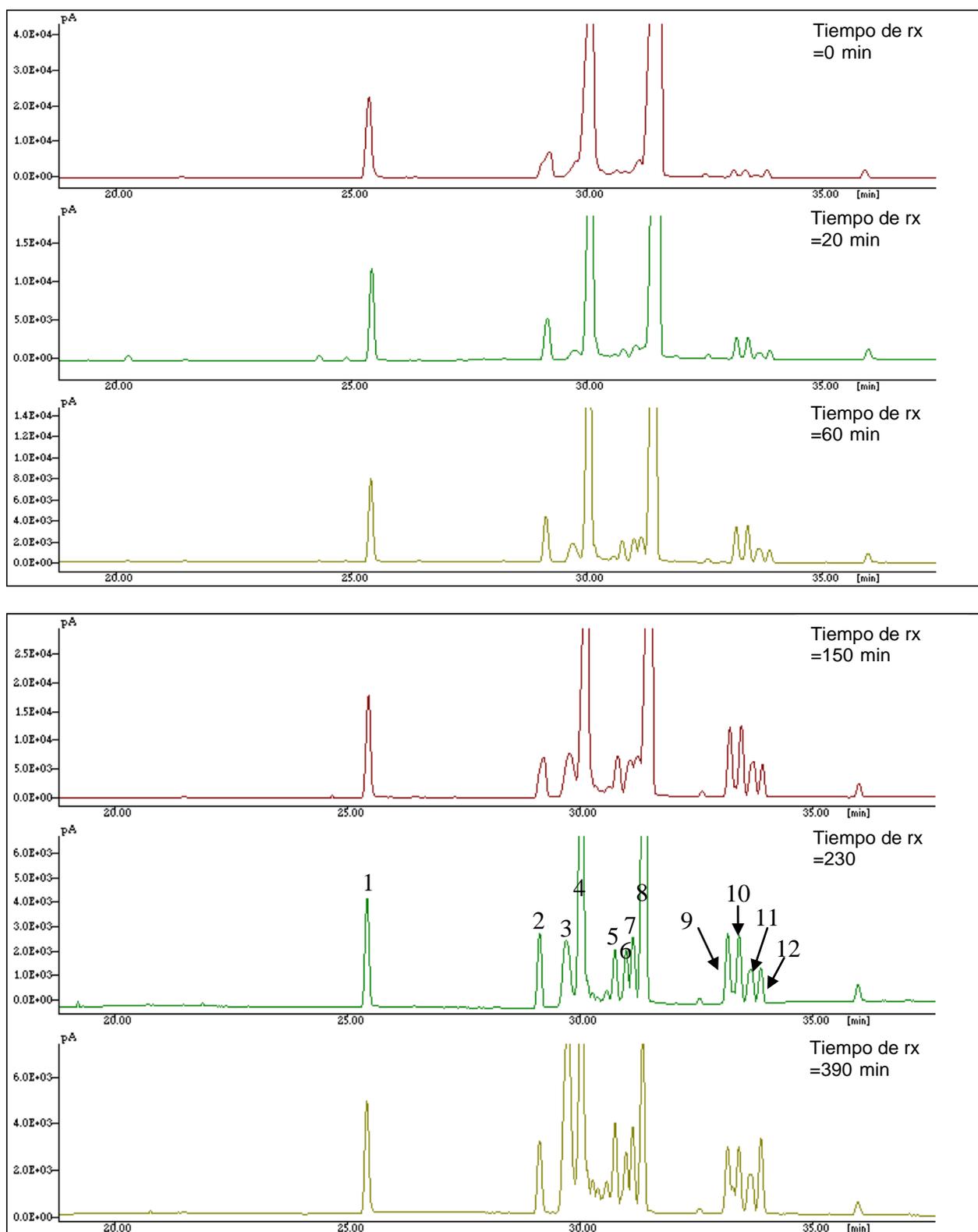


Figura 4.8 Perfiles cromatograficos de reacción de isomerización de aceite de girasol con CaRu/MgO AA ($\text{CO}_3^{=}$). Solvente: propilenglicol

REFERENCIAS

- ¹ Folch, J., Less M. and Sloane-Stanley, G.E. (1957) J. Biol. Chem. 226, 497
- ² Kramer J.K.G., Fellner V., Dugan M.E.R., Sauer F.D., Mossoba M.M. and Yurawecz M.P. (1997). Lipids 32, 1219
- ³ Kramer J., Cruz-Hernandez C., Deng Z., Zhou J., Jahreis G., Dugan M. .Am J Clin Nutr 2004;79(suppl):1137S– 45S. Printed in USA. © 2004 American Society for Clinical Nutrition
- ⁴ Davis A.L., McNeill G.P. and Cawell D.C. (1999). Chem. Phys. Lipids 97,155
- ⁵ Fritsche J., Rickert R., Steinhart H. Yurawecz M.P. Mossoba M.M., Sehat N., Roach J.A.G. and Ku Y. (1999). Lipid 101, 272
- ⁶ Stanton C., Lawless F., Kjellmer G., Harrington D., Devery R., Connolly J., Murphy J. J. Food Sci. 62 (1997) 1083
- ⁷ Chin s., Liu W., Storkson J., Ha Y., Pariza M. J. Food Comp. Anal. 5 (1992) 185
- ⁸ AOAC Official method 969.33, Fatty Acids in Oils and Fats, 16 th edn (1995) sec, 41.1.28
- ⁹ Werner S., Luedecke O., Shultz T. J. Agric. Food. Chem, 40 (1992) 1817
- ¹⁰ Park S., Park C., Kim S., Kim J., Kim Y., Park K. Kim J. Ha Y. J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 989
- ¹¹ Shantha N., Decker E., Henning B. J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int 76 (1993) 644
- ¹² Chena J, Caob Y, Gaoa H, Yang L, Chenc Z, Chemistry and Physics of Lipids 150 (2007) 136
- ¹³ Método IUPAC 2.301-2.302. Determinación de la composición de ácidos grasos

CAPÍTULO 5

ISOMERIZACIÓN DE ÁCIDO LINOLEICO

RESUMEN

En este capítulo se presenta un análisis detallado de los datos experimentales de la reacción catalítica de isomerización de ácido linoleico (LA). A partir del tratamiento de estos datos se calculan parámetros cinéticos, de actividad catalítica y selectividad correspondientes a los diferentes catalizadores ensayados.

Particularmente, se analiza la influencia sobre la reacción de la naturaleza ácido-base del soporte y la distribución de isómeros de CLA específicos: cis, trans (ct), trans, cis (tc) y trans, trans (tt).

El efecto de ciertos parámetros de reacción resulta determinante tanto para la actividad como para la selectividad; por lo que se evalúan aquellos que han mostrado resultados más significativos: temperatura de activación del catalizador, disponibilidad de H₂ y naturaleza química del solvente (polar - apolar).

5.1 Introducción

La síntesis de ácido linoleico conjugado a partir de su precursor inmediato, el ácido linoleico (LA), ha sido estudiada bajo diferentes sistemas catalíticos y metodologías de reacción^{1 2 3}. En todos los casos, la obtención de CLA conlleva a una serie de reacciones: isomerización posicional y/o geométrica, isomerización conjugada e hidrogenación parcial y total. Las reacciones de hidrogenación se producen por saturación del doble enlace, las de conjugación por migración o corrimiento del doble enlace y las de isomerización posicional y geométrica se producen por migración y rotación del doble enlace, respectivamente.

Como se ha mencionado anteriormente, la diferencia entre isómeros conjugados y no conjugados del ácido linoleico es estructural y reside en la posición del doble enlace (Fig. 5.1).

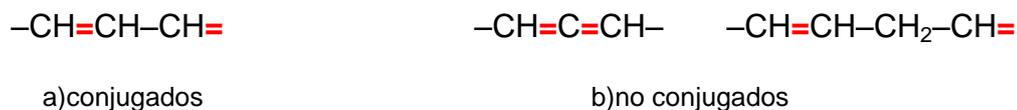


Figura 5.1- Estructura de enlaces conjugados a) y no conjugados b)

La conjugación se establece cuando los dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada se encuentran separados por un enlace simple.

La probabilidad de ocurrencia de las reacciones involucradas durante la isomerización de LA quedará determinada por diferentes factores tales como el sistema catalítico (homogéneo o heterogéneo), la temperatura de reacción, el solvente seleccionado, el sustrato precursor, la naturaleza del catalizador y la disponibilidad de hidrógeno^{4 5 6 7}.

5.2 Ensayos catalíticos

Los resultados obtenidos en el estudio preliminar (Capítulo II) sirvieron de base para establecer las condiciones experimentales que se implementarían en reacción, la selección del sistema catalítico y fundamentalmente de los catalizadores. En cuanto a la selección de estos últimos, los catalizadores soportados de rutenio mostraron un desempeño promisorio para insertarlos en futuras aplicaciones tecnológicas. Por lo que se optó en focalizar el estudio de la isomerización de LA con distintas formulaciones de este catalizador.

Con la finalidad de comparar datos cinéticos y propiedades catalíticas, en esta sección se presentan los resultados de los ensayos en la reacción de isomerización de LA llevados a cabo con los catalizadores de Ru soportados evaluados a iguales condiciones experimentales. Las mismas se resumen a continuación:

Temperatura de activación del catalizador *in situ*: 100°C

Solvente: decano

Volumen de solvente: 35 mL

[LA]= 0,01 mol.l⁻¹

m_{catalizador} = 0,1 g

Temperatura de reacción: 165°C

Velocidad de agitación: 800 rpm

Los productos de reacción obtenidos durante las experiencias se denominaron de la siguiente manera:

Acido linoleico: **LA**

Isómeros no conjugados de ácido linoleico= **ISOM**

Isómeros conjugados de ácido linoleico= **CLA**

Productos hidrogenados= **HG**

5.2.1 Catalizadores de Rutenio soportados

El interés en la utilización de catalizadores heterogéneos para la obtención de ácido linoleico conjugado (CLA) condujo al estudio de metales nobles y de transición soportados sobre diferentes sólidos^{8 9 11}. La obtención de productos de conjugación a partir del uso de estos catalizadores requiere un alto contenido metálico (mayor a 3%)¹⁰. En particular, los catalizadores en base

a rutenio^{11 12} no solo muestran el mejor desempeño catalítico entre los metales nobles ensayados sino, como también se ha mencionado, su costo lo hace accesible como catalizador de conjugación desde una perspectiva industrial.

En esta tesis, como ya se mencionó, se utilizaron fundamentalmente dos óxidos como soportes de los catalizadores de Ru: $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y MgO. También se usaron sales de calcio (nitrato, cloruro y carbonato) para la preparación de las distintas formulaciones. El carbonato de calcio fue evaluado como soporte del catalizador de Ru y como modificador catalítico. Las sales solubles, nitrato y cloruro, se evaluaron como modificadores catalíticos

5.2.1.1 Ru/MgO

Los catalizadores de Ru soportados sobre MgO evaluados, cuya preparación y caracterización se describió en el capítulo 4, fueron los siguientes: Ru/MgO BA, Ru/MgO AA y Ru/MgO VR. En esta serie de catalizadores se mantuvo la misma sal precursora de rutenio ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$) y se utilizaron soportes (MgO) con diferentes características fisicoquímicas. Todos presentaron un contenido metálico cercano a 5%.

El Ru/MgO BA corresponde al preparado sobre un óxido de magnesio de alta pureza analítica (Aldrich, 99,99%), resultando un área para el mismo de

38m²/g, mientras que el catalizador identificado como Ru/MgO AA posee un área de 120 m²/g.

El Ru/MgO VR corresponde al catalizador preparado sobre un óxido de magnesio comercial “grado técnico” con un área específica de 116 m²/g.

En la Figura 5.2 se muestran los datos de conversión de LA (X_{LA}) a diferentes tiempos de reacción para cada uno de los catalizadores evaluados.

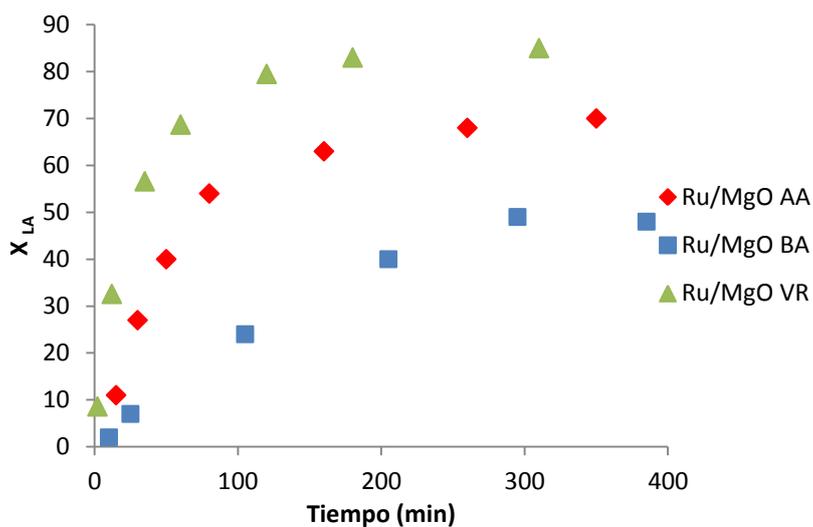


Figura 5.2 Conversión de ácido linoleico (LA) en el tiempo durante la reacción de isomerización con los catalizadores Ru/MgO AA, Ru/MgO BA y Ru/MgO VR

Los distintos MgO usados como soportes también fueron evaluados individualmente en reacción y no se observó actividad con ninguno de ellos.

En las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5 se presenta la distribución de productos y de LA, en igual lapso de tiempo, para los tres catalizadores soportados en los distintos MgO.

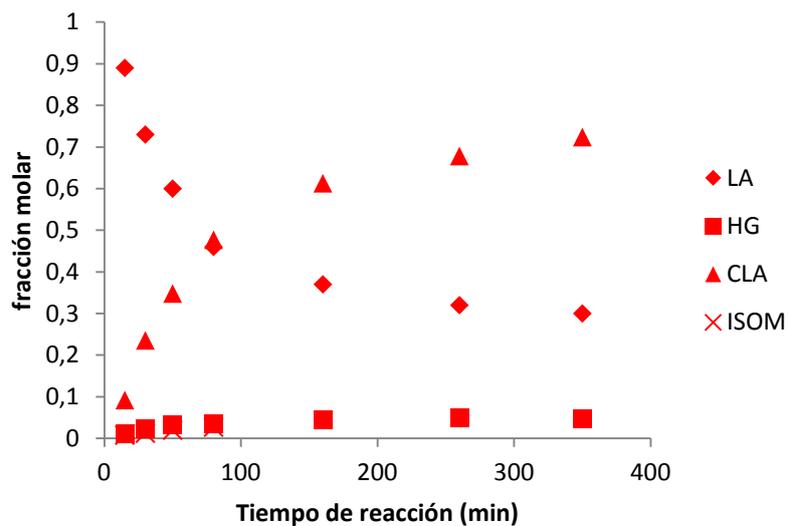


Figura 5.3. Evolución de LA y productos de reacción con el tiempo sobre Ru/MgO AA

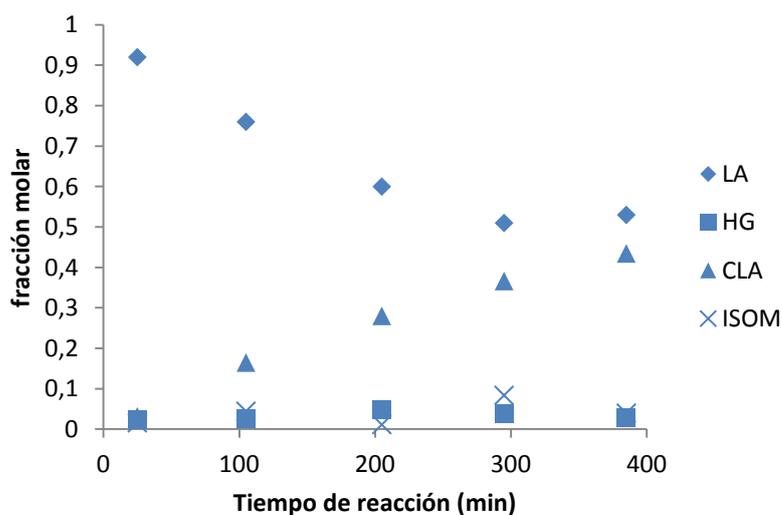


Figura 5.4. Evolución de LA y productos de reacción con el tiempo sobre Ru/MgO BA

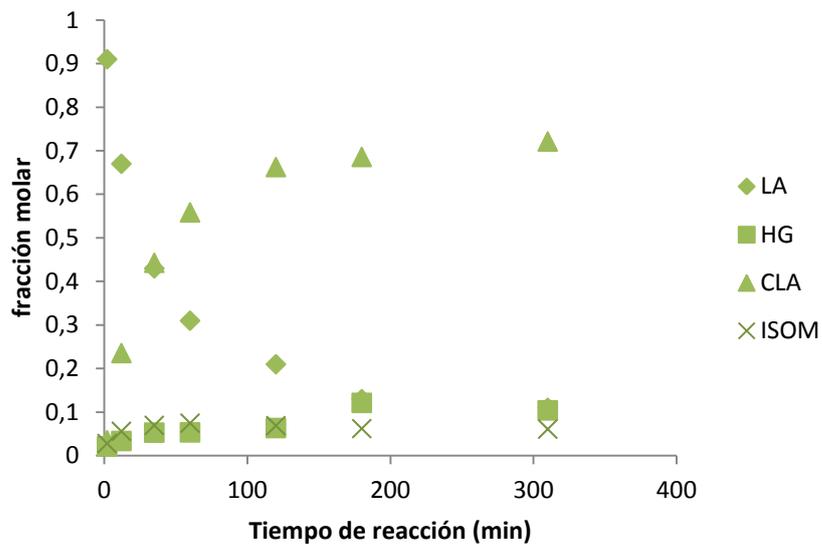


Figura 5.5 Evolución de LA y productos de reacción con catalizador Ru/MgO VR

En la Tabla 5.1 se reportan datos fisicoquímicos, resultados cinéticos y propiedades catalíticas obtenidos para los catalizadores soportados sobre los distintos MgO.

Tabla 5.1 Datos fisicoquímicos, resultados cinéticos y propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre MgO*

catalizador	Área específica m ² /g	%Ru	X _{LA} % A 6 hs	S _{CLA} % (X _{LA} =30%)	r _i	TOF	k obs x10 ³ s ⁻¹
Ru/MgO BA	38	4,5	45	70	2.6	7.9	3
Ru/MgO AA	140	4,9	70	86	9.7	14.7	11
Ru/MgO VR	116	4,7	85	72	20	31	23

r_i (x10⁶ mol LA s⁻¹ g⁻¹ Ru)

TOF (x10⁴ mol LA s⁻¹ mol⁻¹ Ru exp)

La velocidad inicial medida es global, es decir incluye el LA convertido para la formación de todos los productos posibles (ISOM, HG y CLA). Los valores de velocidad inicial global (r_i), TOF y selectividad fueron calculados a un 30 % de conversión de LA.

En cuanto al valor de dispersión del metal, que es necesario para el cálculo del TOF, se asumió que las partículas de Ru tienen forma esférica, utilizando la fórmula descrita por Scholten y colaboradores¹³ para determinar la dispersión del Ru:

$$D = 10^{21} + \frac{6 M \rho_{\text{sitio}}}{d N \rho_{\text{metal}}} = \frac{1,33}{d} \quad \text{Ec. 5.1}$$

D: Dispersión (Ru superficial/ Ru total)

M: peso atómico del Ru (101 g/mol)

ρ_{sitio} : densidad del sitio de Ru superficial (16,3 átomos/nm²)

d: tamaño de partícula (medida mediante TEM, en nm)

ρ_{metal} : densidad del metal (Ru=12,3 g/cm³)

N: Número de Avogadro

El tamaño de partícula de Ru en estos catalizadores fue el estimado en las micrografías obtenidas mediante TEM, correspondiendo a 2 nm para los catalizadores de Ru/MgO AA y Ru/MgO VR y de 4 nm para el catalizador Ru/MgO BA. Resultando valores de dispersión de rutenio de 67% para los dos primeros y de 33% para el segundo.

La constante de velocidad k se calcula asumiendo que la reacción de isomerización es de primer orden respecto al sustrato¹⁴. En el Anexo se presentan los gráficos correspondientes para el cálculo de k (A.6.1). La linealidad observada al representar ln [LA] vs t ($R^2=0,99$) permite considerar que la reacción es de primer orden respecto a LA.

5.2.1.2 Ru/Al₂O₃

Los catalizadores soportados sobre γ Al₂O₃ se diferenciaron entre sí por la sal precursora de Ru a partir del cual fueron preparados: nitrato de nitrosil rutenio y acetyl acetato de rutenio identificándolos como Ru/Al₂O_{3inorg} y Ru/Al₂O_{3org} respectivamente.

El soporte γ Al₂O₃ presenta un área específica de 120 m²/g, resultando 118 m²/g para el catalizador Ru/Al₂O_{3org} y 115 m²/g para Ru/Al₂O_{3inorg}.

En la Figura 5.6 se presentan los datos de conversión de LA (X_{LA}) a diferentes tiempos de reacción para los catalizadores soportados en γ Al₂O₃.

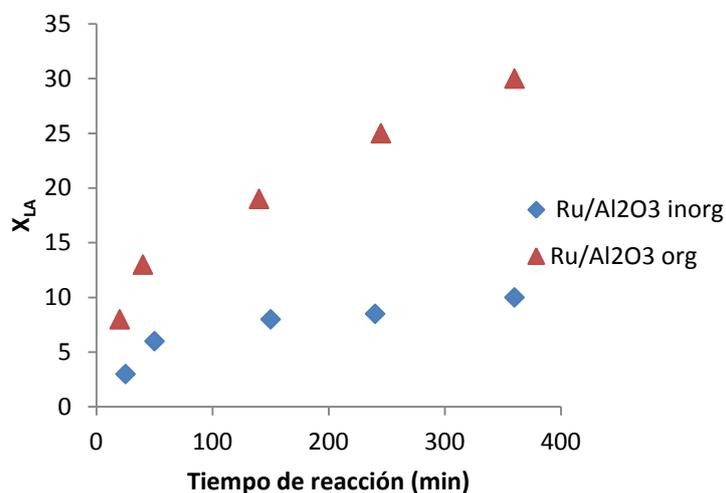


Figura 5.6 Conversión de ácido linoleico (LA) en la reacción de isomerización para los catalizadores Ru/Al₂O_{3org} y Ru/Al₂O_{3inorg}

El soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ también se ensayó en reacción y no se observó actividad catalítica del mismo.

En las Figuras 5.7 y 5.8 se presenta la distribución de productos hidrogenados, conjugados e isómeros no conjugados de LA con el avance de la reacción para cada catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ensayado.

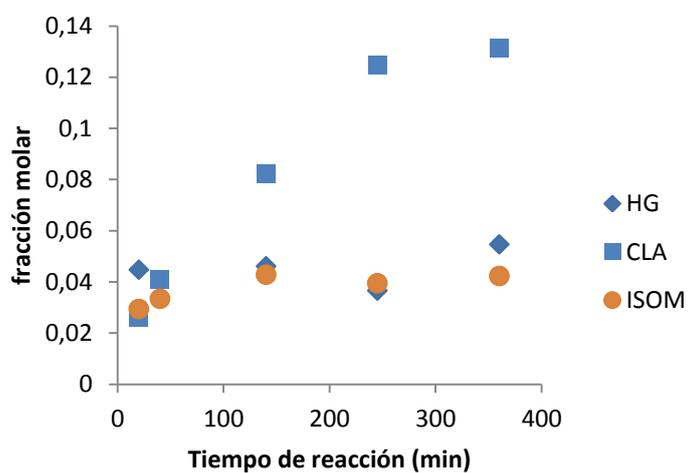


Figura 5.7 Evolución de productos de reacción con catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ org

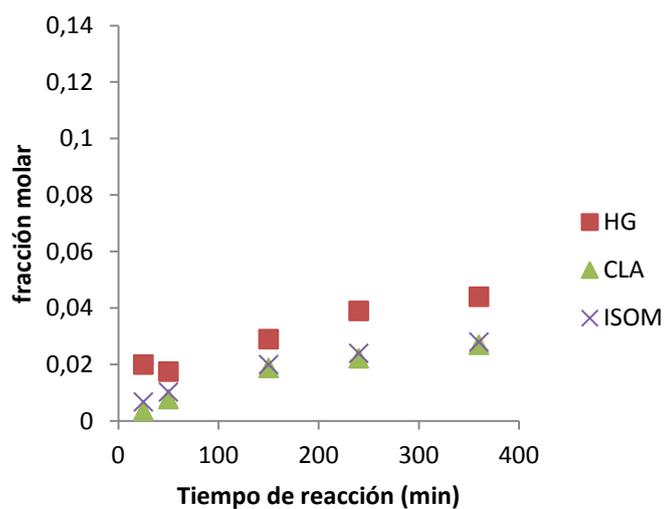


Figura 5.8 Evolución de productos de reacción con catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{inorg}}$

En las curvas de distribución de productos no es posible mostrar la evolución de LA debido a la baja conversión que presenta el sustrato en ambos catalizadores.

En la Tabla 5.2 se resumen datos fisicoquímicos, resultados cinéticos y propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre Al_2O_3

Tabla 5.2 Datos fisicoquímicos, resultados cinéticos y propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre Al₂O₃*

catalizador	Área específica m ² /g	%Ru	XLA% A 6 hs	S CLA% (X _{LA} =10%)	r i	TOF	k obs x10 ³ s-1
Ru/Al ₂ O ₃ org	119	4,3	30	37	1.15	4.5	0.7
Ru/Al ₂ O ₃ inorg	115	2,8	10	27	0.55	2,0	0.2

r i (x10⁶ mol LA s⁻¹ g⁻¹ Ru)

TOF (x10⁴ mol LA s⁻¹ mol⁻¹ Ru exp)

Los valores de dispersión metálica en los catalizadores Ru/Al₂O₃ se calcularon asumiendo iguales consideraciones que para los catalizadores de la serie Ru/MgO¹³. El tamaño de partícula de Ru estimado en las micrografías obtenidas mediante TEM correspondió a 5-6 nm en ambos catalizadores. Resultando una dispersión de rutenio de 26%.

Los valores de las constantes de velocidad (k) se obtuvieron a partir de las Figuras A.6.2 presentadas en el Anexo.

5.2.1.3 *Discusión de resultados*

Si bien los tres catalizadores de MgO ensayados presentan niveles aceptables de conversión (Fig. 5.2), se observa que aquellos cuyos soportes se sometieron al tratamiento de expansión de área (MgO AA y MgO VR) exhiben un aumento de la actividad catalítica en todo el rango de tiempo estudiado. Este incremento de la actividad podría estar dado por el mayor número de sitios de Ru expuestos para la reacción, dado el menor tamaño de partícula en AA y VR con respecto a BA.

A su vez, se observa que entre los catalizadores de área expandida, el Ru/MgO VR resulta aún más activo que el Ru/MgO AA. Los datos cinéticos presentados en la Tabla 5.1 muestran que el catalizador Ru/MgO VR tiene una velocidad de reacción inicial (r_i) aproximadamente un orden de magnitud superior a la exhibida por el Ru/MgO BA y del doble para Ru/MgO AA. Dado que la concentración así como también el tamaño de las partículas de Ru es similar, se infiere que existe un efecto promotor de la actividad en el soporte MgO VR inducido por las impurezas halladas en su composición.

La distribución de productos mostrada (Fig. 5.3, 5.4 y 5.5) pone de manifiesto que para los tres catalizadores hay un predominio de compuestos conjugados desde el inicio de la reacción. El catalizador Ru /MgO AA es el que

presenta la mayor selectividad a CLA, observada a igual valor de conversión de LA (30%).

El catalizador soportado sobre MgO BA no solo es menos activo sino también resultó ser menos selectivo que el MgO AA.

En cuanto al catalizador Ru/MgO VR, si bien presenta valores de selectividad hacia CLA satisfactorios, es menor que para Ru/ MgO AA.

Respecto a los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, se observa que Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{inorg}}$ muestra una conversión de LA significativamente menor en el período de tiempo ensayado (Fig. 5.6). A tiempo final de reacción, el LA convertido con el catalizador Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{inorg}}$ no supera un 10%. Por esta razón solo es posible comparar selectividades a igual conversión entre ambos, considerando el dato a tiempo final para Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{inorg}}$ y el correspondiente a tiempo inicial para Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$. A una conversión de 10%, la selectividad a CLA resulta 37% para Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ y 27% para Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_{3\text{inorg}}$.

El anclaje de Ru sobre la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de nitrato de nitrosil rutenio fue un 30 % menos efectivo que a partir de la sal precursora de acetyl acetato, lo cual queda reflejado por las diferencias expuestas en sus propiedades catalíticas (Tabla 5.2). Los datos cinéticos reportados ponen de manifiesto una

actividad específica de Ru/Al₂O_{3inorg} un orden de magnitud menor a la observada para Ru/Al₂O_{3org}.

Al realizar una comparación de los datos entre los catalizadores soportados sobre los distintos óxidos, aquellos sobre MgO resultaron significativamente más activos que los soportados sobre Al₂O₃. De igual manera, los catalizadores soportados sobre MgO evaluados a igual conversión de LA (30%) fueron más selectivos a CLA que Ru/Al₂O₃. En particular el catalizador Ru/Al₂O_{3org} presentó una selectividad de 70% a una conversión de LA de 30%.

5.2.2 Modificadores catalíticos

5.2.2.1 Introducción

Los catalizadores básicos y el efecto de la adición de metales alcalinos y alcalinos térreos (Na, Ca, Cs, Ba) como modificadores de catalizadores soportados han sido ampliamente estudiados en diversas aplicaciones de síntesis orgánica entre las que se encuentran la hidrogenación e isomerización de dobles enlaces de compuestos hidrocarbonados. En forma general, la isomerización de dobles enlaces hidrocarbonados se inicia mediante la abstracción de un H alílico por los sitios básicos generando las formas cis y trans del anión alilo. Como se comentó en la revisión realizada en el capítulo 2,

el mecanismo de reacción implica transferencia de hidrógeno intramolecular. Una relación de isómeros cis/trans mucho mayor a 1 es característica de isomerización catalizada por bases^{15 16}.

Philippaerts y col. estudiaron la isomerización de metil linoleato a 165°C utilizando Ru soportado sobre diferentes zeolitas (ZSM5, Beta, Y)³. La zeolita Y intercambiada con contracationes Cs⁺ resultó ser el catalizador más activo y selectivo entre los ensayados. La caracterización fisicoquímica de este catalizador reveló la presencia de especies de RuO₂ altamente dispersas en Ru/Cs-USY. Si bien estos autores no definen claramente la relación entre la basicidad de las muestras y su mejor desempeño catalítico, los estudios de Danuthai y col. concluyen que las especies de cesio “extraframework” afectan las características ácido- base del catalizador y en consecuencia su actividad, estabilidad y selectividad¹⁷.

Estudios realizados con catalizadores de Ru soportados sobre MgO preparados a partir de Ru(OH)Cl₃ también demostraron que una parte del Ru en el catalizador se encuentra en la forma de RuO₂¹⁸. Estas especies RuO₂ se estabilizan por interacción epitaxial con la superficie del soporte. La estabilización evita la reducción del RuO₂ por debajo de 500°C. Al adicionar Cs₂CO₃ al catalizador, se inhibe la interacción RuO₂-MgO promoviendo la reducción del óxido a Ru⁰¹⁹.

Los trabajos presentados por Zupanc y col. sostienen que en los catalizadores de Ru preparados a partir de $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ no se generan especies RuO_2 ²⁰. Sin embargo, otros autores reportan la formación de especies no metálicas al utilizar sales precursoras de acetyl acetato²¹. A su vez, la caracterización mediante XPS presentada en el capítulo 3, también muestra la formación de especies de Ru con estados de oxidación distintos de cero.

Si bien existe suficiente evidencia que lo demuestra, no se ha encontrado en la literatura uniformidad de criterio acerca de la naturaleza del efecto promotor de las especies básicas en los catalizadores de Ru, no solo en la reacción de isomerización de LA sino también en otras reacciones de interés industrial^{22 23 24 25}.

La información provista por la bibliografía consultada y la experiencia de los ensayos previos reportados en el capítulo 2, motivaron la preparación de catalizadores promovidos con especies básicas de calcio.

5.2.2.2 Incorporación de sales de calcio: (Ca-Ru/ MgO AA) y (Ca-Ru/ Al₂O_{3 org})

La actividad observada para catalizador Ru/MgO VR, condujo a realizar un estudio exhaustivo de la composición del soporte que permitiera evidenciar características diferenciales respecto al MgO de alta pureza. El análisis de fluorescencia de rayos x efectuado al MgO VR indicó que el mismo contiene mayormente impurezas de Ca, además de otras impurezas en concentraciones mucho menores como Fe, Si y K. Estos resultados fueron los que indujeron a preparar formulaciones que contuvieran especies de calcio en su composición.

En primer lugar se realizó un dopaje de los catalizadores Ru/MgO AA con dos sales de calcio solubles en agua (NO₃⁻ y Cl⁻), obteniéndose las formulaciones Ca-Ru/MgO AA(Cl⁻) y Ca-Ru/MgO AA (NO₃⁻). Luego se modificó el catalizador Ru/MgO AA con CaCO₃. Dado que esta sal de Ca presenta muy baja solubilidad en agua (K_{ps}=4,8x10⁻⁹), se realizó la incorporación a partir de una mezcla física. La formulación así obtenida se identificó como Ca- Ru/MgO AA (CO₃).

También se modificó el catalizador Ru/Al₂O_{3org} mediante una mezcla física con carbonato de calcio, para el cual se obtuvo la formulación Ca-

Ru/Al₂O₃ org. El catalizador Ru/Al₂O₃ inorg no se utilizó en estos ensayos debido a su bajo desempeño catalítico.

Con la finalidad de evaluar al CaCO₃ como soporte del catalizador, se preparó un catalizador de Ru soportado en carbonato de calcio (Ru/CaCO₃) y sobre una mezcla mecánica de MgO AA- CaCO₃ (Ru/MgO AA- CaCO₃). Está última en relación MgO AA:CaCO₃ = 0.7:0.3. El CaCO₃ sin impregnar con Ru no presentó actividad catalítica. Dicho soporte presentó un área específica de 3 m²/g.

Las distintas formulaciones se ensayaron bajo iguales condiciones de reacción y operatividad que los catalizadores sin modificar. En la Tabla 5.3 se resumen datos fisicoquímicos, resultados cinéticos y propiedades catalíticas para los catalizadores modificados con las distintas sales de calcio.

Tabla 5.3 Datos cinéticos, fisicoquímicos y propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre MgO y Al₂O₃*

catalizador	Área específica m ² /g	%Ru	X _{LA} % A 6 hs	S CLA% (X _{LA} =50%)	r _i	TOF	k obs x10 ³ s ⁻¹
CaRu/MgO AA(CO ₃ ⁼) (O ₂ /H ₂)**	100	3.5	94	87	53.0	80.0	22.0
CaRu/MgO AA(Cl ⁻)	45	3.9	60	60	2.8	4.2	2.5
CaRu/MgO AA(NO ₃ ⁻)	20	3.8	58	65	5.9	9.0	5.0
Ru/CaCO ₃	3	1.2	0	0	0	0	0
Ru/MgO AA -Ca(CO ₃ ⁼)	75	2.5	53	51	4.85	7.3	1.2
CaRu/Al ₂ O _{3org} (CO ₃ ⁼)	80	3.0	22*	70	1.19	4.6	0.6

r_i (x10⁶ mol LA s⁻¹ g⁻¹ Ru)

TOF(x10⁴ molLA s⁻¹ mol⁻¹ Ru)

** notación explicada en 5.2.2.3

La selectividad se calculó a un 50% de conversión de LA, excepto para el catalizador CaRu/Al₂O_{3org} (CO₃⁼), cuya conversión máxima de LA en el período de tiempo ensayado fue de de 22%*.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se muestra la evolución de reactivos y productos de reacción del ensayo realizado al catalizador soportado sobre MgO modificado que presentó mejor desempeño catalítico, CaRu/MgO AA(CO₃²⁻), y el correspondiente a CaRu/Al₂O_{3org}. Debido a que la concentración de LA es mucho mayor que la de productos durante el período de reacción ensayado (X_{LA}=22% a 6 hs de reacción), para este último catalizador se muestra solo la evolución de CLA, HG e ISOM.

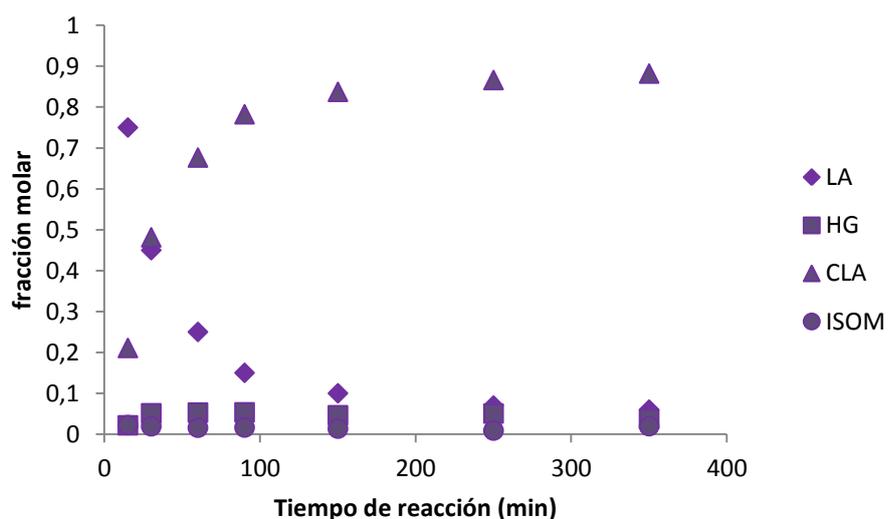


Figura 5.9 Evolución de reactivos y productos en 6 horas de reacción con catalizador CaRu/MgO AA(CO₃²⁻)

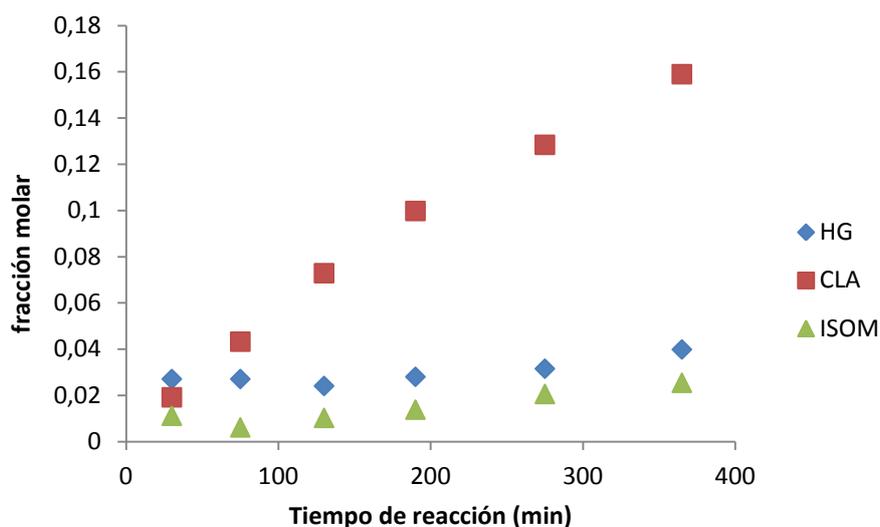


Figura 5.10 Evolución de productos en las 6 horas de reacción con catalizador $\text{CaRu}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$

Al igual que con los catalizadores sin modificar, los valores de dispersión metálica se estimaron asumiendo partículas de Ru de forma esférica y utilizando la fórmula descrita por Scholten¹⁴, considerándose iguales valores de dispersión que para los catalizadores sin modificar. Para las formulaciones de MgO modificadas el valor de dispersión correspondió a un 67%, mientras que para la formulación $\text{CaRu}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ el valor correspondió a un 26%. A su vez, en una primera aproximación se consideró para el cálculo de las constantes de velocidad k , que la reacción de isomerización es de primer orden. Los distintos valores de k se obtuvieron a partir de las Figuras A.6.3 presentadas en el Anexo.

5.2.2.3 Agregado de carbonato de calcio: efecto promotor

Los resultados de actividad catalítica obtenida para la mezcla física entre Ru/MgO AA y carbonato de calcio muestran claramente un efecto promotor del agregado de la sal. Al comparar el catalizador sin modificar y el modificado, se observa que CaRu/MgO AA (CO_3^{2-}) (Tabla 5.3) presenta un TOF cinco veces mayor que el obtenido para Ru/MgO AA (Tabla 5.1).

La mezcla física Ca-Ru/MgO AA(CO_3^{2-}) (O_2/H_2) ensayada en la sección 5.2.2.a , corresponden a una formulación que previo a su ensayo en reacción fue sometida a un tratamiento de oxidación reducción a 450°C:

i- pre-tratamiento de oxidación-reducción a 450°C: 30Ca-70Ru/MgO AA(CO_3^{2-})(O_2/H_2)

Con la finalidad de explicar la naturaleza del efecto promotor del carbonato de calcio, se analiza la influencia del tratamiento realizado a la mezcla física sobre las propiedades catalíticas. Para ello se preparó una mezcla física Ca-Ru/MgO AA(CO_3^{2-}) en iguales proporciones a la anterior, y se sometió un tratamiento a 450°C en gas inerte:

ii- pre-tratamiento en inerte a 450°C: 30Ca-70Ru/MgO AA(CO_3^{2-}) (N_2)

En la Figura 5.11 se presentan los resultados de conversión de LA a igual período de reacción para las mezclas físicas obtenidas a partir de los

diferentes pre-tratamientos (i, ii) y los correspondientes al catalizador Ru/MgO AA: 70 Ru/MgO AA y 70 Ru/MgO AA (O₂/H₂). El primero fue sometido a un solo ciclo de oxidación –reducción, mientras que el segundo fue sometido a dos ciclos. La masa de catalizador utilizada en reacción varió entre 70 y 100 mg, de forma tal de mantener constante en las distintas formulaciones la masa de Ru. Las condiciones de reacción y variables operativas fueron las mismas en los cuatro ensayos.

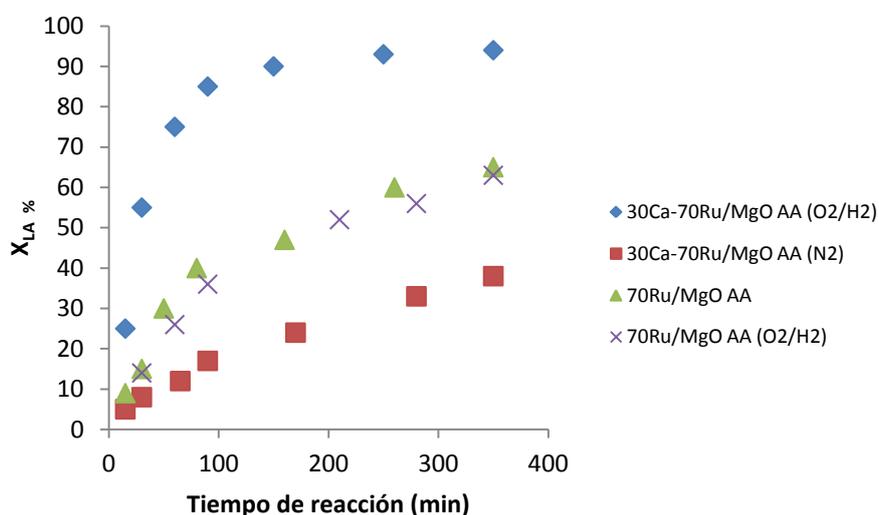


Figura 5.11 Efecto del pretratamiento de formulaciones de MgO modificadas y sin modificar sobre la actividad catalítica en la reacción de isomerización de LA

5.2.2.4 Discusión de resultados

Los ensayos de isomerización de LA realizados con las distintas formulaciones modificadas con calcio muestran que en el período evaluado, el catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) (O₂/H₂) exhibe la mayor conversión. A su

vez, se mantiene la selectividad hacia CLA respecto al catalizador sin modificar (Ru/MgO AA), a igual grado de conversión. Las formulaciones modificadas con nitrato y cloruro resultaron menos activas, en términos de conversión de LA. Las selectividades hacia CLA son similares entre ellos y menores a las del modificado con carbonato.

El carbonato de calcio, libre de Ru, no solo no resultó activo al evaluarlo en reacción, sino que tampoco se observó actividad catalítica sobre el catalizador de Ru que lo emplea como soporte. El área específica de este soporte es muy baja ($3 \text{ m}^2/\text{g}$) lo cual dificulta el anclaje de Ru durante la heterogeneización del catalizador. Los resultados de ICP (Capítulo 3) muestran que el contenido metálico es cercano a 1% de Ru para un catalizador cuya carga nominal correspondía a un 5% p/p.

Por otra parte, el catalizador de Ru soportado sobre una mezcla de MgO AA- CaCO_3 , presenta un desempeño catalítico muy limitado respecto al modificado una vez soportado el Ru sobre el MgO AA. Cabe aclarar que no fue posible impregnar la mezcla MgO AA- CaCO_3 con concentraciones de Ru superiores a 2,5%.

La formulación Ca-Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ presenta conversiones y selectividades comparables a los del catalizador de Al_2O_3 sin modificar.

La modificación del catalizador Ru/MgO AA mediante el agregado de sales de calcio permitió confirmar que la mejora en la actividad observada para el catalizador Ru/MgO VR respecto al Ru/MgO AA, proviene efectivamente de las impurezas de calcio.

Cuando el carbonato de calcio es incorporado mediante una mezcla física al catalizador Ru/MgO AA, sometiendo luego esta mezcla a un tratamiento térmico de oxidación –reducción, se observa un efecto sinérgico sobre la actividad para la formulación obtenida. El catalizador Ru/MgO VR presenta un comportamiento similar a esta mezcla física.

La Figura 5.11 pone de manifiesto la influencia del tratamiento de oxidación reducción sobre la actividad de los catalizadores preparados con carbonato de calcio en la mezcla física. Es importante señalar que el catalizador Ru/MgO AA permanece estable luego de un segundo ciclo de oxidación- reducción. El perfil de conversión de LA correspondiente a 70Ru/MgO AA (O_2/H_2) reproduce al obtenido con 70Ru/MgO AA. Esto descarta la posibilidad de que al efectuar el tratamiento de oxidación-reducción a Ca-Ru/MgO AA(CO_3^-), se estuviese en realidad estabilizando la formulación original.

A su vez, se observa una clara diferencia entre el patrón catalítico de la mezcla física sometida al tratamiento de oxidación -reducción (30Ca-

70Ru/MgO AA(CO₃⁼)(O₂/H₂) y la tratada en gas inerte (30Ca-70Ru/MgO AA(CO₃⁼) (N₂)). Es evidente que la incorporación del carbonato de calcio por sí misma no logra el efecto promotor si la mezcla es tratada en N₂, e indica que durante el tratamiento oxidación-reducción ocurren reacciones químicas entre los componentes de la mezcla.

El efecto promotor del carbonato de calcio observado en la formulación Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) (O₂/H₂) condujo a plantear distintas hipótesis:

- (i) El carbonato de calcio podría actuar como un sumidero de las especies que envenenan sitios activos
- (ii) El agregado de carbonato de calcio podría proveer nuevos sitios para activar el LA
- (iii) El agregado de carbonato de calcio provocaría un aumento de la disponibilidad de rutenio activo

Lo presentado hasta el momento no permite descartar o confirmar ninguna de las hipótesis planteadas. En las siguientes secciones se analizan distintos parámetros vinculados al tratamiento del catalizador o a las condiciones de reacción que podría contribuir a determinar el origen del comportamiento observado.

5.3 Distribución de isómeros de CLA: 9c11t, 10t12c y 9t11t

Previo a esta sección, la formación de los isómeros de CLA en la reacción de isomerización de LA, se ha presentado de manera conjunta. Sin embargo, la caracterización realizada al producto de reacción ha permitido identificar cuatro isómeros de CLA: 9c11t, 10t12c, 9c11c y 9t11t. Los isómeros considerados biológicamente activos son el 9c11t (ct), 10t12c (tc) y el 9t11t (tt).

La diferencia entre los isómeros de CLA específicos radicaría en los efectos fisiológicos que provocan sobre el organismo, los cuales son discutidos ampliamente en la literatura. Existe uniformidad de criterio en la comunidad científica respecto a las propiedades terapéuticas adjudicadas al ct y al tc²⁶. En cambio el tt genera opiniones controversiales. Mientras algunos autores describen efectos favorables en el organismo²⁷, otros advierten acerca de las desventajas de su consumo²⁸. No corresponde al área de incumbencia de este trabajo realizar una valoración técnica en ese aspecto, sin embargo, se considera conveniente realizar una diferenciación entre los distintos CLA en el producto de reacción. Para ello se consideró el análisis e identificación de los no controversiales ct y tc de manera conjunta y el CLA para el cual existen opiniones contrapuestas fue analizado individualmente e identificado como tt. El isómero 9c11c no fue evaluado debido a que además de producirse en cantidades no significativas, no se reporta actividad biológica del mismo.

En las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se muestra el cambio en la selectividad a los isómeros ct, tc (en conjunto) y el tt (individual) durante las 6 horas de reacción. Sobre el eje secundario se observa la conversión de LA en ese lapso de tiempo para los catalizadores Ru/MgO AA, Ca-Ru/MgO AA ($\text{CO}_3^{=}$) y Ru/A₂O_{3org} respectivamente.

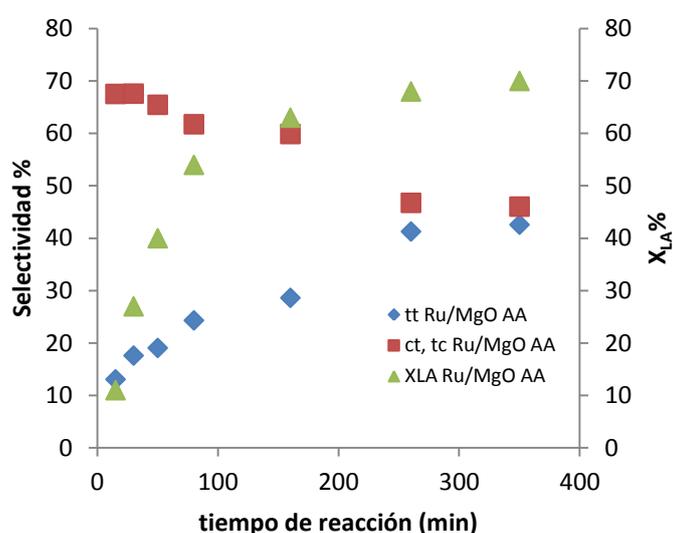


Figura 5.12 Cambio en la selectividad a ct tc respecto a tt y de la X_{LA} en el eje secundario con el tiempo de reacción para Ru/MgO AA

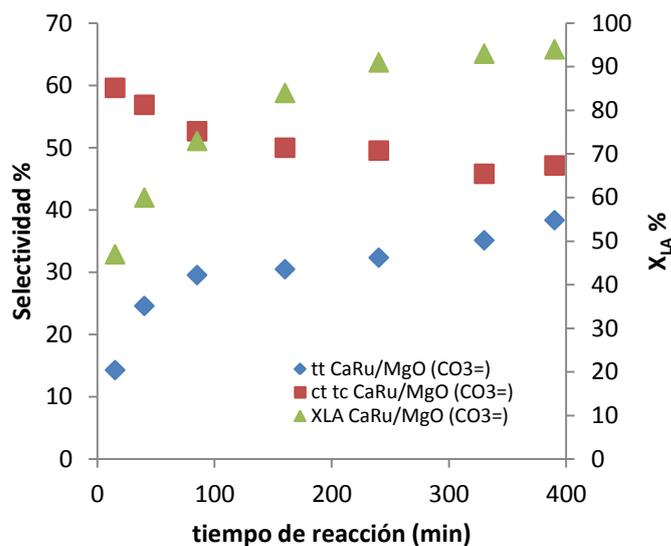


Figura 5.13 Cambio en la selectividad a ct tc respecto a tt y de la X_{LA} en el eje secundario con el tiempo de reacción para Ca-Ru/MgO AA (CO_3^-)

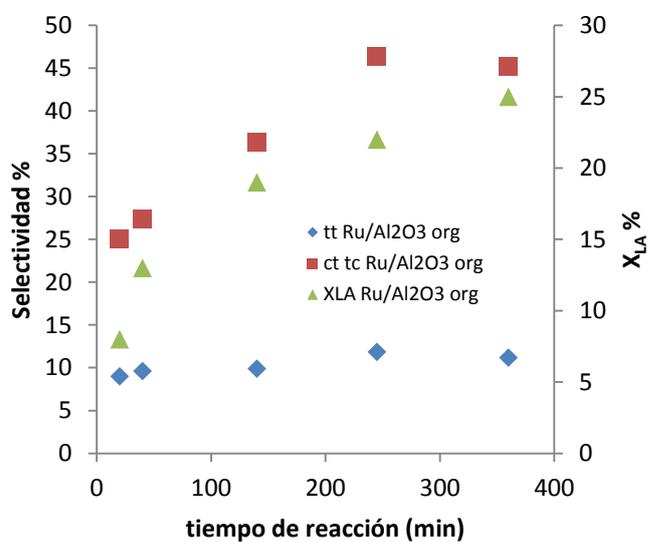


Figura 5.14 Cambio en la selectividad a ct tc respecto a tt y de la X_{LA} en el eje secundario con el tiempo de reacción para Ru/ A_2O_3 org

Al analizar los perfiles de selectividad a los distintos CLA en las Figuras 5.12 y 5.13, resulta interesante observar que el factor selectividad está gobernado por la conversión, aunque en la Figura 5.14 esto no resulte tan evidente.

Los catalizadores soportados sobre MgO AA, sin modificar y modificado con CaCO₃, presentan tendencias similares: con el aumento de la conversión el tt aumenta mientras que los ct y tc disminuyen. Además, si se comparan las selectividades de ambos catalizadores a igual valor de conversión, se obtienen resultados semejantes: a bajas conversiones la selectividad a ct, tc es notoriamente mayor que a tt, mientras que a altas conversiones alcanzan valores de selectividad próximos. Este patrón refuerza el modelo de catalizador planteado, en el que la incorporación del CaCO₃ no modifica en forma substancial las especies química activas, sino que simplemente aumenta el número de sitios.

Para Ru/Al₂O_{3org}, a tiempo final de reacción (6 h) se puede observar que la relación entre ct-tc/tt es mucho mayor que para los otros dos catalizadores, teniendo en cuenta que la comparación no se realiza a igual valor de conversión.

En la Figura 5.15 se muestra la variación de la selectividad con la conversión hacia tt y hacia ct tc para los tres catalizadores.

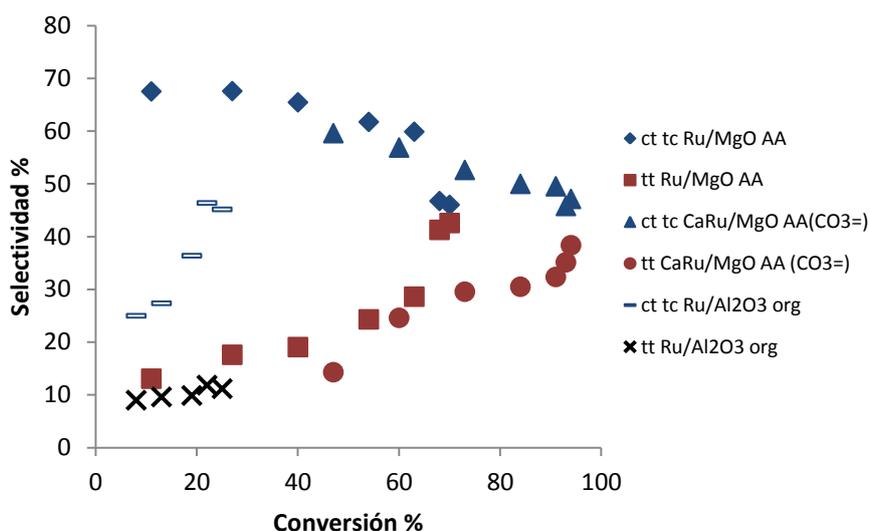


Figura 5.15 Cambio en la selectividad hacia ct tc y tt con la conversión de LA para los catalizadores Ru/MgO AA, CaRu/MgO AA (CO_3^-)

No es posible contrastar datos de selectividad a igual valor de conversión entre $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ y $\text{Ca-Ru}/\text{MgO AA} (\text{CO}_3^-)$ debido a que para el primero se obtuvo una conversión máxima de 30% mientras que para el segundo el valor mínimo de conversión obtenido fue de 40%. Se puede realizar un contraste entre el comportamiento de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ y $\text{Ru}/\text{MgO AA}$, para el que se obtienen valores de conversión entre 11 y 70%. La producción de tt aumenta con la conversión de manera similar para ambos catalizadores, en cambio la producción de ct tc se observa en aumento solo para $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$. Esto último ocurre a expensas de una menor selectividad a CLA: a conversiones de un 10% la selectividad a productos hidrogenados es un 45% mayor en el catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ respecto a la observada para el catalizador Ru/MgOAA . La similitud entre el patrón catalítico de $\text{Ca-Ru}/\text{MgO AA} (\text{CO}_3^-)$ y $\text{Ru}/\text{MgO AA}$

permitiría realizar una comparación indirecta entre a la formulación modificada con CaCO_3 y $\text{Ru/Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$.

En principio podría decirse que los sitios activos de Ru del catalizador soportado sobre Al_2O_3 son diferentes a los del catalizador sobre MgO (modificado y sin modificar). En todos ellos existen especies Ru^{n+} y Ru^0 , pero los análisis de XPS ponen de manifiesto que en los catalizadores Ru/MgO la relación $\text{Ru}^{n+}/\text{Ru}^0$ es mayor que en los de Al_2O_3 .

Esto podría indicar una mayor cantidad de hidrógeno quimisorbido sobre el catalizador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ que sobre las formulaciones soportadas en MgO, dado que efectivamente se observa una mayor formación de productos hidrogenados.

Bernas y col¹² evaluaron de manera individual la isomerización de LA y de los isómeros conjugados tt, ct y tc con catalizadores de Ru soportados sobre C y Al_2O_3 durante 20 horas. Con ambos catalizadores, al usar cualquiera de los CLA como sustrato se obtuvo una mezcla de estos isómeros conteniendo mayoritariamente el tt. En cambio cuando se utilizó LA como sustrato, con el catalizador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, la mezcla obtenida contenía mayoritariamente los isómeros ct y tc. Las diferencias reportadas para las selectividades a los distintos CLA entre Ru/C y $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ fueron establecidas a igual tiempo de reacción. Estos resultados no resultan igualmente significativos si se hubiesen

reportado a iguales valores de conversión de LA. Es evidente que, cualquiera fuese el sustrato, a altas conversiones de LA la reacción conduce a la formación de tt.

De igual modo que ocurre habitualmente con reacciones donde intervienen compuestos con isomería cis-trans (Fig. 5.16), la reacción de migración de doble enlace conduce a la configuración termodinámicamente más estable, el doble enlace se abre temporalmente durante los mecanismos de reacción y se reestructura en la forma trans ²⁹. A diferencia de los isómeros cis, donde la localización de los átomos sustituyentes en el mismo lado de la molécula produce estructuras de alta flexibilidad, los ácidos grasos trans son moléculas con estructura más lineal y rígida.

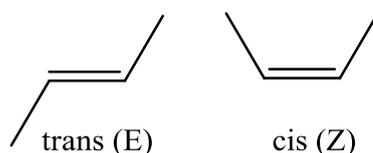


Figura 5.16 Estructuras con isomería trans y cis

La naturaleza ácido base del soporte también podría influir en la distribución de CLA en el producto de reacción. Cardó y col.³⁰ evaluaron la selectividad a ct tc y tt con zeolitas conteniendo diferentes tipos de sitios ácidos Brönsted y Lewis. En todos los casos se observó una muy alta selectividad a tt, aún a tiempos cortos de reacción, que de acuerdo a nuestras estimaciones corresponden a bajos niveles de conversión. A 3 horas se obtienen productos

con selectividades entre 8 y 11% a ct tc mientras que las correspondientes a tt se encuentran en 50 a 70%, obteniéndose además productos de hidrogenación y condensación. El contenido de tt aumenta aún más con el avance de la reacción. Al evaluar las condiciones en las que observaba una mejora en la selectividad hacia ct tc, estos autores concluyeron que un sinergismo entre sitios ácidos débiles Brønsted-Lewis favorecía la formación de estos isómeros, mientras que un aumento en la cantidad de centros ácidos fuertes resultaba desfavorable. Otro factor al que adjudicaron la baja selectividad es la microporosidad de las zeolitas, la cual limitaría la formación de ct tc debido a un impedimento estérico.

5.4 Efecto del soporte sobre la reacción de isomerización de LA

Los ensayos catalíticos realizados a los soportes sin impregnar con rutenio muestran que ninguno de ellos es activo en la reacción de isomerización de ácido linoleico. Los ensayos se realizaron tanto a los soportes puros como a las mezclas de soportes utilizadas para la preparación de los catalizadores: Al_2O_3 , MgO BA, MgO AA, MgO VR, CaCO_3 , CaCO_3/MgO (con tratamiento de oxidación – reducción a 450°C), CaCO_3/MgO (con tratamiento en N_2 a 450°C).

Como se ha podido corroborar en las secciones anteriores los catalizadores soportados en los soportes mencionados presentan diferentes

propiedades catalíticas, en particular en lo que respecta a la actividad del catalizador.

5.4.1 Naturaleza ácido-base del soporte

La Al_2O_3 y el MgO son considerados óxidos de diferente naturaleza ácido-base. La Al_2O_3 presenta un punto isoeléctrico de aproximadamente 7, en concordancia con su naturaleza ácida. Por el contrario el MgO es un óxido de características netamente básicas (punto isoeléctrico = 12). En este último la basicidad estaría dada por a) grupos hidroxilos, b) O^{2-} en la red de MgO c) vacancias del anión³¹

En la Figura 5.17 se muestran dos estructuras que representan las características superficiales de los óxidos de magnesio y de alúmina.

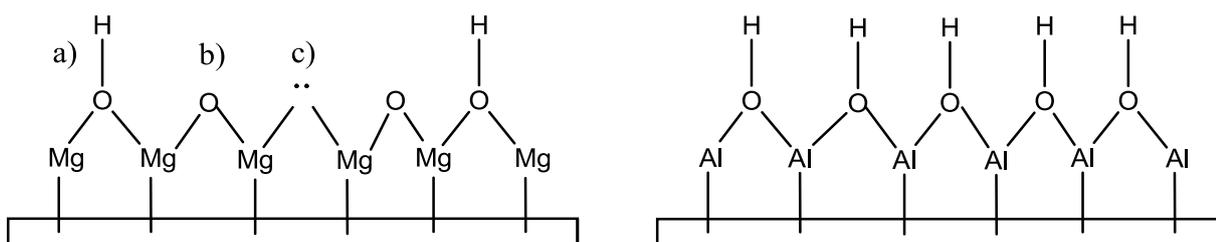


Figura 5.17 Superficie de MgO y de Al_2O_3

Si bien se han reportado en la bibliografía reacciones de migración de dobles enlaces catalizadas por ácidos o por bases^{32 33 34 35}, los ensayos para evaluar el comportamiento catalítico de las formulaciones soportadas sobre Al₂O₃ y MgO en la reacción de isomerización de LA en este trabajo de tesis, ponen de manifiesto que la naturaleza ácido –base del soporte no tiene influencia directa sobre la reacción. Los sitios activos que dan lugar al corrimiento de los dobles enlaces corresponderían solo a los de las especies de Ru, mientras que la naturaleza ácido-base del soporte actuaría modificando la relación oxídica entre dichas especies (Ru⁰/Ruⁿ⁺).

Al comparar Ru/Al₂O₃ respecto a Ru/MgO AA, se observan principalmente diferencias en actividad más que en selectividad hacia CLA. Lo mismo sucede cuando se comparan los catalizadores Ru/MgO AA, con el modificado con CaCO₃ y el soportado sobre MgO VR. Los resultados de conversión de LA para estos tres catalizadores evaluados en igual período de reacción (6 horas) se muestran en la Figura 5.18.

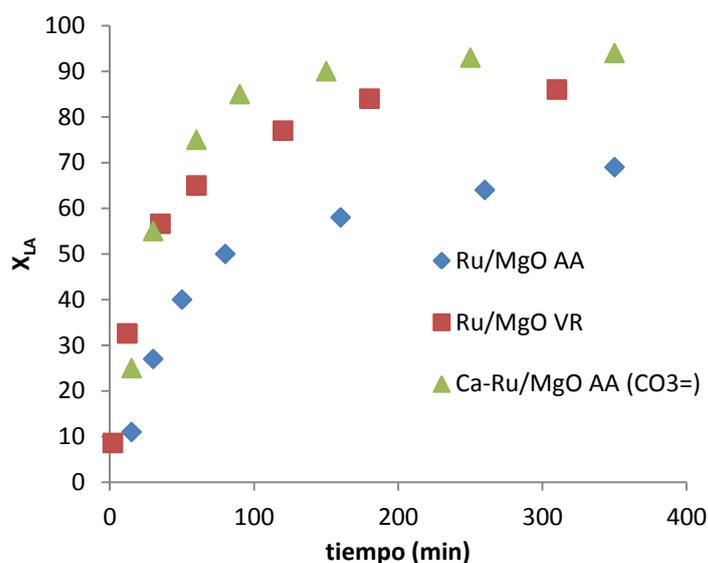


Figura 5.18 Cambios en la actividad catalítica del catalizador de Ru soportado sobre \blacklozenge MgO

AA con el agregado de \blacktriangle CaCO₃ y el Ru soportado sobre \blacksquare MgO VR

La caracterización realizada a los catalizadores y soportes en el Capítulo 3 puede aportar evidencia que conduzca a explicar este sinergismo.

En particular, los espectros XPS de Ru 3p^{3/2} presentados en dicho capítulo no muestran resultados concluyentes respecto a la influencia del agregado de CaCO₃ al catalizador Ru/MgO AA, ya que tanto para Ca-Ru/MgO AA como para Ru/MgO VR y Ru/MgO AA, no se observaron grandes diferencias. Sin embargo, se observan diferencias respecto al catalizador soportado sobre Al₂O₃. Mientras los catalizadores soportados sobre MgO muestran una mayor contribución de especies oxídicas, en el catalizador Ru/Al₂O₃ se observa una contribución mayoritaria de especies metálicas.

Los ensayos de TPR permitieron evidenciar la presencia de especies de Ru más difíciles de reducir en el Ca-Ru/MgO AA y Ru/MgO VR que en el catalizador Ru/MgO AA. En principio se podría inferir que el efecto promotor observado al incorporar el CaCO_3 a Ru/MgO AA tendría lugar debido a la formación de especies oxídicas de Ru estabilizadas en el MgO AA cuya concentración aumentan con el agregado de CaCO_3 . Como ya se ha mencionado, no se observan cambios en la selectividad, por lo que la formación de otras especies de Ru resultaría menos probable.

La caracterización de basicidad de los soportes de los catalizadores mediante el método de los indicadores de Hammett³⁶, pone de manifiesto la presencia de sitios de diferente naturaleza básica. El análisis cualitativo realizado con los indicadores bromotimol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina y 4-nitroanilina reveló la presencia de sitios básicos de fuerza media ($7,2 < \text{pK}_{\text{BH}} < 9,3$) en MgO AA y Al_2O_3 mientras que tanto $\text{CaCO}_3/\text{MgOAA}$ como MgO VR exhibieron sitios básicos de fuerza media a fuerte ($7,2 < \text{pK}_{\text{BH}} < 18,4$). Si bien, el contacto del carbonato de calcio no generó cambio de color en ninguno de los indicadores y el MgO AA generó solo cambio de color en los indicadores bromotimol y fenolftaleína, el tratamiento térmico de oxidación-reducción al cual se sometió la mezcla física entre el CaCO_3 y el MgO AA, generó centros básicos de fuerza $9,3 < \text{pK}_{\text{BH}} < 18,4$. Esto fue corroborado al contactar el soporte modificado con 2,4 dinitroanilina y 4 -nitroanilina, para los cuales no se observaron cambios de color al contactarlos con CaCO_3 y MgO AA (Figura

5.19). Si bien estos ensayos se realizaron con los soportes, los resultados obtenidos pueden asimilarse a los catalizadores correspondientes.

La basicidad de la superficie de un óxido se relaciona generalmente con las propiedades de electrodonación de los aniones de oxígeno, de manera que cuanto mayor es la carga parcial negativa en estos aniones, más básico será el óxido³⁷. Los sitios de fuerza $7,2 < pK_{BH} < 9,3$ caracterizarían a grupos OH-superficiales de basicidad débil y de basicidad intermedia, como lo son los pares Mg-O, mientras que los sitios de fuerza $9,3 < pK_{BH} < 18,4$ corresponderían al rango que caracteriza especies O^{2-} .

Los resultados presentados en la Tabla 3.6 (Capítulo 3) muestran que el catalizador soportado sobre MgO AA modificado con $CaCO_3$ presenta una concentración de sitios básicos $9,3 < pK_{BH} < 18,4$ de $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ mientras que la concentración de sitios $7,2 < pK_{BH} < 9,3$ sería de $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$. El MgO VR presentó una concentración de sitios de fuerza $9,3 < pK_{BH} < 18,4$ de $0,16 \text{ mmol g}^{-1}$ mientras que la cuantificación de los sitios $7,2 < pK_{BH} < 9,3$ fue de $0,40 \text{ mmol g}^{-1}$. Los soportes MgO y Al_2O_3 sin modificar no presentan sitios básicos en el rango $9,3 < pK_{BH} < 18,4$. La concentración de sitios totales ($7,2 < pK_{BH} < 9,3$) en MgO AA correspondió a $0,57 \text{ mmol.g}^{-1}$ mientras que para γAl_2O_3 dicha concentración correspondió a $0,14 \text{ mmol.g}^{-1}$.

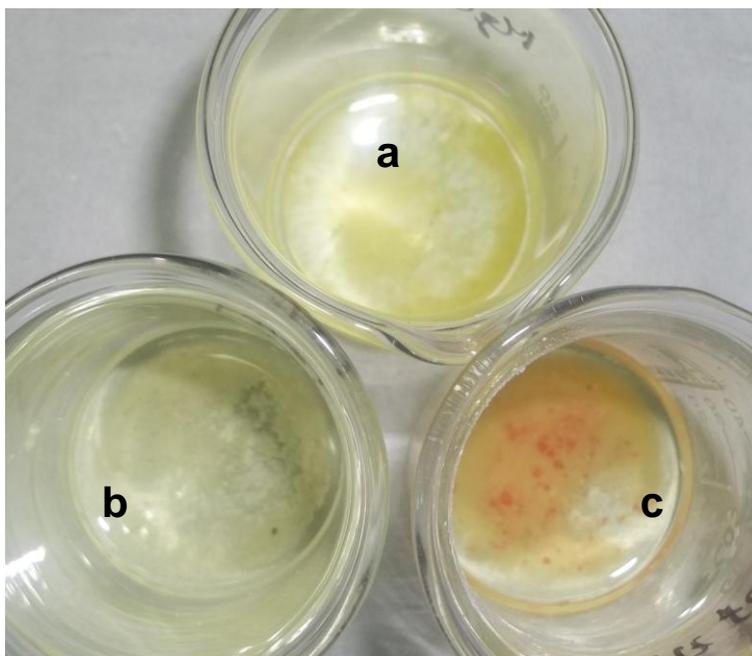


Figura 5.19 a) CaCO_3 en contacto con 2,4 dinitroanilina b) MgO AA en contacto con 2,4 dinitroanilina c) CaCO_3 / MgO AA en contacto con 2,4 dinitroanilina.

A partir del análisis arriba expuesto, se podría postular lo siguiente:

- (i) Los sitios básicos generan especies activas de Ru, así el soporte tendría un efecto promotor indirecto de la actividad.
- (ii) Un aumento de la basicidad del soporte favorecería la interacción del LA con los sitios activos, mediante una interacción ácido (LA) - base. De esta manera un aumento en la basicidad se correlacionaría con un aumento en la actividad: $\text{Ca-Ru/MgO AA (CO}_3^-) > \text{Ru/MgO VR} > \text{Ru/MgO AA} >> \text{Ru}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

5.5 Evaluación de las condiciones de reacción

Las condiciones de reacción y las variables operativas tienen un rol significativo al evaluar el desempeño de un catalizador. A continuación se presentan una serie de ensayos que ponen de manifiesto la influencia de tres parámetros que resultan de fundamental importancia para el curso de la reacción y en particular para la selectividad: temperatura de activación del catalizador, naturaleza del solvente y concentración de hidrógeno. En cada uno de estos ensayos se implementan iguales condiciones experimentales a excepción del parámetro estudiado.

5.5.1 Efecto de la temperatura de activación del catalizador

Se ha demostrado que la activación del catalizador en el mismo reactor, bajo caudal de H₂, previo a la reacción de isomerización, mejora el desempeño del catalizador. Sin embargo, es importante controlar la temperatura a la cual se realiza dicha activación debido que condiciona el cubrimiento de H₂ sobre la superficie catalítica.

El modelo cinético presentado por Bernas y col. a partir de los datos experimentales obtenidos con catalizadores de Ru soportados sobre C, ponen de manifiesto que la concentración de hidrógeno quimisorbido y de los intermediarios sobre la superficie del catalizador tiene definitiva influencia sobre

la selectividad a CLA. Un aumento del cubrimiento de hidrógeno aumenta la conversión total pero en detrimento de la selectividad hacia la migración de dobles enlaces³⁸.

La influencia de la temperatura de preactivación del catalizador con hidrógeno sobre la actividad y la selectividad fue estudiada con el catalizador de Ru/MgO AA. Se realizaron ensayos en decano a una temperatura de 165°C con el catalizador sin preactivar y preactivado, a 100 y 150 °C.

Las reacciones llevadas a cabo con Ru/MgO AA sin preactivar, dieron como resultados selectividades a CLA total de alrededor de 0,95 expresadas como fracción molar, aunque con conversiones de LA muy bajas a 6 h de reacción (8%). Con los catalizadores pre-tratados a 100 y 150°C se obtienen conversiones de LA a 6 h de reacción de 75% y 90%, siendo las selectividades a CLA de 88 y 50%, respectivamente

En la Figura 5.20 se observa el cambio en las selectividades hacia CLA con el tiempo de reacción, con el catalizador sin pretratar y pretratado a 100°C y 150°C.

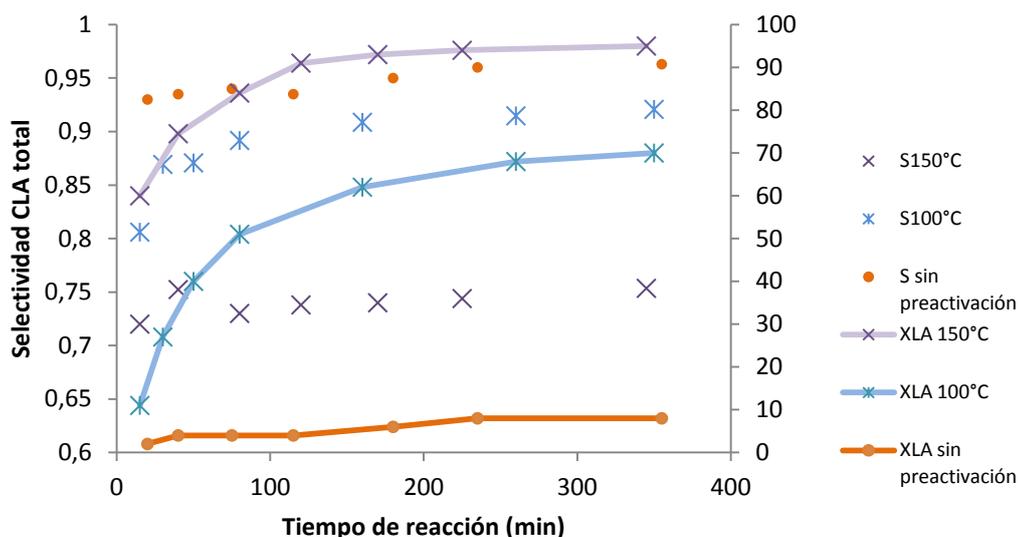


Figura 5.20 Efecto de la temperatura de activación de Ru/MgOAA sobre la actividad catalítica y la selectividad a CLA

Luego de llevar a cabo el ensayo a diferentes temperaturas de activación, se determinó que una temperatura de 100°C resulta óptima para lograr una cantidad de H₂ quimisorbido en el catalizador suficiente para mantener la actividad, sin afectar significativamente la selectividad hacia CLA. Con cualquiera de los soportes considerados, la máxima selectividad a CLA se observa cuando la temperatura de preactivación del catalizador es aproximadamente 100°C. Una temperatura menor conlleva a una disminución de la actividad del catalizador en reacción, mientras que una temperatura de activación superior a 100°C, si bien logra alta actividad en el catalizador, genera una distribución de productos con mayor contenido de hidrogenados.

5.5.2. Influencia del solvente

El solvente también representa un factor importante al momento de evaluar el efecto de propiedades fisicoquímicas del mismo tales como la polaridad, proticidad, fuerza de adsorción y solvatación del sustrato durante una reacción química. En particular para las reacciones de migración de dobles enlaces de aceites o ácidos grasos, se reportan el uso de solventes polares como octanol e isopropanol, de polaridad media como isooctano y no polares como nonano, ciclohexano y decano³⁹.

En los ensayos llevados a cabo en esta tesis se utilizaron dos solventes, octanol, un solvente prótico y decano que es un solvente aprótico. Dado que la reacción se realiza en un sistema abierto, es muy importante trabajar a temperaturas menores al punto de ebullición del solvente. Una de las razones para la elección del decano y el octanol es el punto de ebullición de los mismos, ambos por encima de la temperatura de reacción.

En la Figura 5.21 se muestra la distribución porcentual (p/p) de productos hidrogenados y conjugados totales durante 6 horas de reacción con el catalizador Ru/MgO AA bajo la influencia de cada solvente.

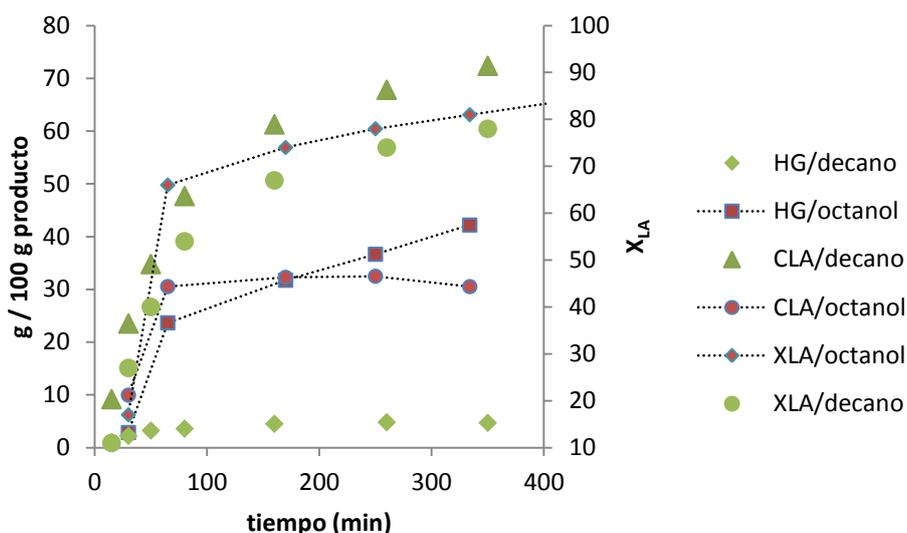


Figura 5.21 Efecto de la naturaleza del solvente sobre la actividad catalítica y la selectividad a CLA e hidrogenados para la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

El LA convertido (X_{LA}) al cabo de 6 horas de reacción es similar en ambos solventes. Sin embargo, la distribución de productos es significativamente diferente. A una X_{LA} de 70% la composición porcentual de CLA y HG en decano corresponde a un 60% y 4% (p/p), respectivamente y para octanol la composición de CLA y de HG resultan ser iguales (30% (p/p)) No se reportan los productos de isomerización minoritarios (no conjugados).

Es evidente que el solvente decano resulta ser inerte para la reacción, mientras que el octanol actuaría como agente de transferencia de hidrógeno. Sobre óxidos con propiedades básicas fuertes, como es el caso del MgO, el alcohol se adsorbería sobre cationes Mg^{++} , favoreciendo la transferencia de hidrógeno al ácido linoleico⁴⁰. Un hidrógeno transferido por el octanol o el

quimisorbido sobre la superficie de Ru/MgO AA se adiciona al ácido linoleico, también quimisorbido en la superficie, generando un intermediario semihidrogenado al cual se adiciona otro H proveniente de cualquiera de las dos fuentes, obteniéndose el producto hidrogenado (ácido oleico) (Fig. 5.22)

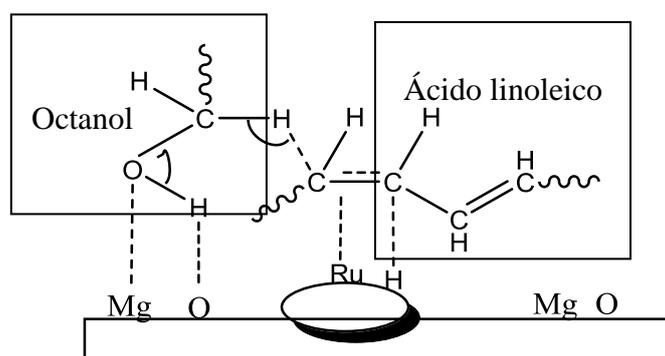


Figura 5.22 Intermediario superficial en la formación del compuesto hidrogenado (HG) durante la reacción llevada a cabo con octanol como solvente

Los resultados obtenidos son coincidentes con los reportados en la literatura y mayormente concluyen que el contenido de productos hidrogenados depende de la disponibilidad de hidrógeno en la superficie del catalizador⁴¹.

También se evaluó el catalizador de Ru soportado sobre Al_2O_3 ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$), considerando la proticidad del solvente. En la Figura 5.23 se muestra el perfil de conversión de LA durante 6 horas de reacción en ambos solventes.

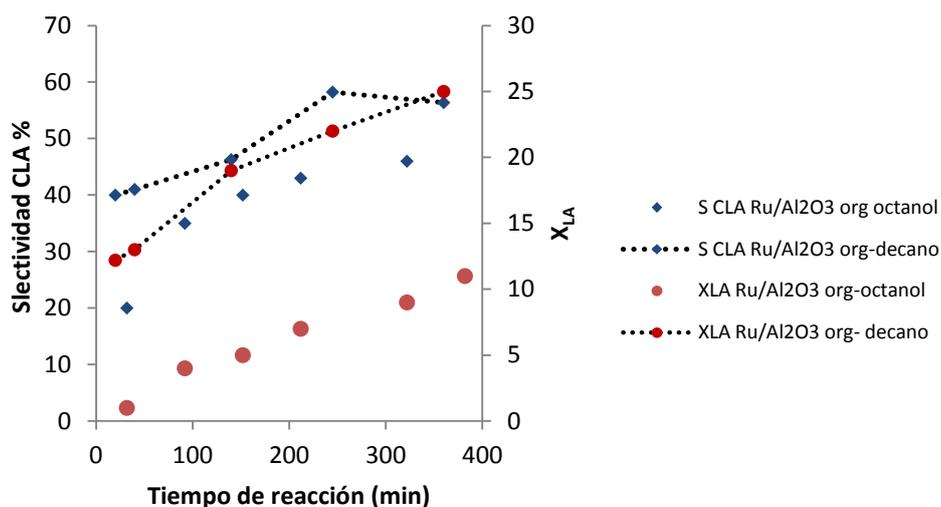


Figura 5.23 Efecto de la naturaleza del solvente sobre la actividad catalítica y la selectividad a CLA y HG para la reacción de isomerización de LA sobre $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{org}}$

En este caso se observa una actividad menor para el catalizador cuando la reacción se lleva a cabo en octanol. En cuanto a la selectividad a CLA, si se consideran los datos a valores de conversión similares (10%), no se observan diferencias significativas.

5.5.3 Influencia de la disponibilidad de Hidrógeno

Es evidente que la disponibilidad de hidrógeno direcciona el avance de la reacción de isomerización, no solo en términos de actividad sino también en cuanto a la selectividad. Dicha disponibilidad puede estar dada por el hidrógeno quimisorbido sobre la superficie del catalizador durante el tratamiento de preactivación, o como se ha podido corroborar, por el transferido a través del

solvente. Sin embargo, algunos autores plantean que la hidrogenación y la isomerización se llevan a cabo esencialmente por el hidrógeno generado en la etapa de preactivación y el cubrimiento de hidrógeno sobre la superficie de Ru disminuye con la conversión⁴².

Para dar inicio al corrimiento de los dobles enlaces, es necesaria la presencia del hidrógeno quimisorbido durante la activación del catalizador, pero si se aumenta su concentración durante la reacción de isomerización se favorece la obtención de compuestos de hidrogenación. Los ensayos realizados con H₂ remanente de la etapa de activación del catalizador, así como también los realizados en flujo de H₂ diluido (5% H₂/Ar) demostraron que un exceso de H₂ conlleva inevitablemente a un aumento en la selectividad de productos hidrogenados (tabla 5.4).

Tabla 5.4 Selectividad a CLA en función de la disponibilidad de H₂ en el medio de reacción en la isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

Disponibilidad de H ₂	Selectividad a CLA A 30% X _{LA}
H ₂ Remanente de activación	0.06
5% H ₂ /Ar	0.02
H ₂ quimisorbido	0.87

Otro ensayo que pone en evidencia la sensibilidad del sistema a la disponibilidad de H_2 corresponde a las reacciones llevadas a cabo en un sistema cerrado. En la Figura 5.24 se puede observar que la reacción realizada en flujo de N_2 , utilizando decano como solvente de reacción, es menos activa pero más selectiva a CLA que la llevada a cabo en un sistema cerrado a la presión de vapor de decano (reactor Parr). Probablemente, un aumento en la presión del sistema modifica el equilibrio entre las especies de hidrógeno adsorbidas en el catalizador y las moléculas de hidrógeno en fase gas⁴³.

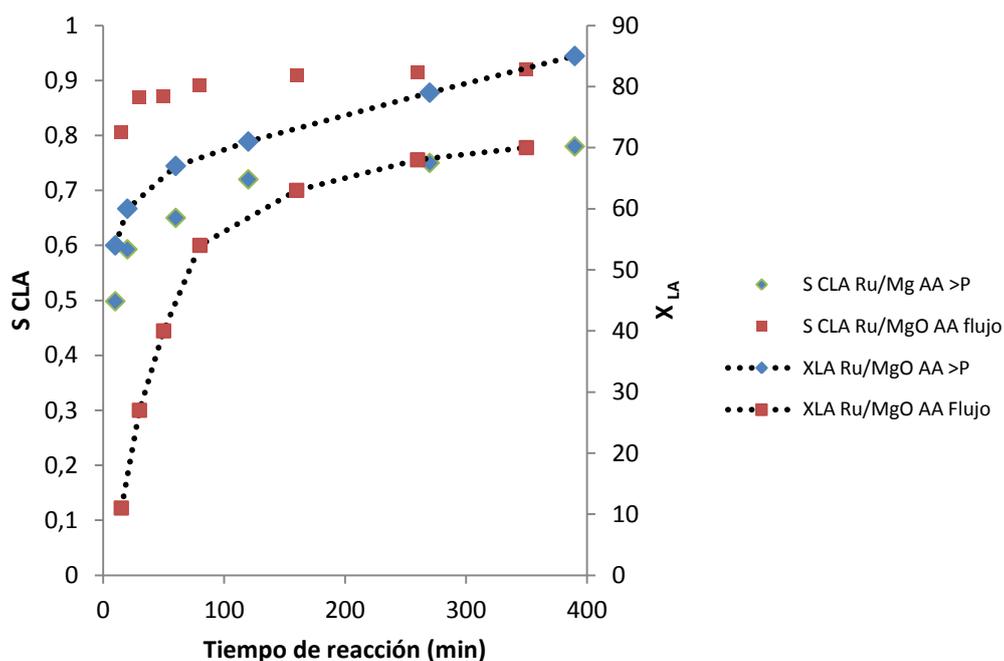


Figura 5.24 Influencia de la disponibilidad de H_2 sobre la actividad catalítica y la selectividad a distintos CLA en la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

En estos casos el sistema se encuentra a la presión de vapor del solvente usado en el medio de reacción, para el cual se observa una mayor tendencia a hidrogenar dobles enlaces que en el sistema en flujo de N₂.

5.6 Conclusiones

La evaluación de las distintas formulaciones de Ru en la reacción de isomerización de LA, muestra que los catalizadores soportados sobre MgO presentan mejor desempeño catalítico que los soportados sobre Al₂O₃. En particular, esta mejora se manifiesta en términos de actividad catalítica.

En cuanto a la selectividad hacia CLA, si bien se observaron diferencias entre las distintas formulaciones, las mismas no resultaron relevantes. A su vez, al analizar la selectividad hacia CLA específicos (ct-tc, tt), se pone en evidencia que a altas conversiones de LA, la mezcla de isómeros conduce al equilibrio termodinámico, es decir a la formación de tt.

Ciertos parámetros de reacción y el pre-tratamiento efectuado al catalizador son factores determinantes de la actividad catalítica y la selectividad hacia CLA. Lograr altas conversiones de LA y al mismo tiempo obtener mayoritariamente CLA en el producto, requiere operar el sistema bajo determinadas condiciones:

- El catalizador se debe activar en flujo de H₂, previo a la reacción de isomerización, a una temperatura que resulta óptima en 100°C.
- Es fundamental minimizar la disponibilidad de H₂ en el medio de reacción:
 - a) La reacción se debe llevar a cabo en flujo de inerte (N₂)
 - b) La reacción se debe llevar a cabo en solvente aprótico (decano)

Las reacciones llevadas a cabo aún con mínimas concentraciones de H₂ disueltas en el medio de reacción, resultaron contener altas concentraciones de productos hidrogenados. De igual modo, el uso de solventes próticos también conduce a un aumento de compuestos hidrogenados en el producto, debido a que estos actúan como agentes de transferencia de protones.

Al analizar el efecto promotor del CaCO₃ en la formulación Ca-Ru/MgO AA (CO₃⁼)(O₂/H₂) se concluye que la incorporación de la sal se debe realizar sobre el catalizador de Ru previamente soportado al MgO AA. La mezcla física obtenida debe someterse a un tratamiento térmico de oxidación- reducción. El tratamiento en N₂ no condujo a una mejora en la actividad.

Si la deposición de Ru se realiza sobre la mezcla física de los soportes CaCO₃/MgO AA, la pérdida de área superficial, debida al carbonato, impide una carga de Ru adecuada en el catalizador. En la preparación del catalizador de Ru sobre la mezcla física CaCO₃/MgO AA no fue posible lograr contenidos de metal superiores a 2,5%.

La basicidad del soporte resultó ser un parámetro significativo para la actividad de los catalizadores. La mayor conversión de LA observada para CaRu/MgO AA (CO_3^-), como para el catalizador Ru/MgO VR están relacionadas con este parámetro. En ambos se observan sitios básicos de fuerza $9,3 < \text{pK}_a < 18,4$, que no se evidencian en los demás soportes. Si bien, la concentración de sitios básicos en el catalizador Ru/MgO AA, es menor que en el catalizador modificado con CaCO_3 o Ru/MgO VR, esta es obviamente mayor que la estimada para Ru/MgO BA y Ru/ Al_2O_3 , con lo cual el aumento en la actividad podría correlacionarse con un aumento en la basicidad de los catalizadores: CaRu/MgO AA (CO_3^-) > Ru/MgO VR > Ru/MgO AA > Ru/MgO BA > Ru/ Al_2O_3

Una consideración práctica que eventualmente se podría implementar si se deseara producir mayormente los isómeros ct y tc, sería trabajar a bajas conversiones de LA, lo cual para los catalizadores de Ru/MgO AA y CaRu/MgO AA(CO_3^-) implicaría tiempos cortos de reacción.

REFERENCIAS

- ¹ Chen C., Lu W., Sih C. *Lipids*, Vol 34, N°8 (1999)
- ² Consorti C., Aydos G., Ebeling G., Dupont J. *Applied Catalysis A: General* 371 (2009) 114–120
- ³ Philippaerts A., Goossens S., Vermandel W., Tromp M., Turner S., Geboers J, Van Tendeloo G., Jacobs P., Sels B. *ChemSusChem* 2011, 4, 757 – 767
- ⁴ Mukesh D., Narasimhan C, Deshpande V., Ramnarayan K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, No. 3, 1988
- ⁵ Pertici P., Ballantini V., Catalano S., Giuntoli A., Malanga C., Vitulli G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999) 7–13
- ⁶ Patente EP 0 839 897B1 Method for producing conjugated linoleic acid
- ⁷ Rocha-Urbe A., Hernandez E. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol 3 (2004) 193-200
- ⁸ Simakova O., Leino A., Campo B., Arvela P., Kordas K, Mikkola J., Murzin D. *Catalysis Today*. 150 (2010) 32-36.
- ⁹ Kreich M., Claus P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 7800 –7804
- ¹⁰ Eberhardt A, Volpe M., Damiani D. XXI SICAT. Málaga-Benalmádena-Costa. España, 2008
- ¹¹ Bernas A., Kumara N., Mäki-Arvela P., Kul'kova N., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 257–275
- ¹² Bernas A., Mäki-Arvela P., Kumar N., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 718-727
- ¹³ Scholten J., Pijpers A., Hustings M. *Catal. Rev. Sci. Eng* 27 (1985) 151-206
- ¹⁴ Andreas Bernas, Dmitry Yu. Murzin. *Chemical Engineering Journal* 115 (2005) 23–43
- ¹⁵ Musolino M.G., Busacca C., Pietropaolo R. *Applied Catalysis A: General* 357 (2009) 106-113
- ¹⁶ Hattori H. *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 247-259
- ¹⁷ Danuthai T., Sooknoi T., Jongpatiwut S., Rirksomboon T., Osuwan S., Resasco D.. *Applied Catalysis A: General* 409–410 (2011) 74–81)
- ¹⁸ Larichev, Y. V J. *Phys. Chem. C* 2008, 112, 14776- 14780.
- ¹⁹ Larichev, Y. V J. *Phys. Chem. C* 2011, 115, 631-635.
- ²⁰ Zupanc, C.; Hormung, A.; Hinrichsen, O.; Muthler, M. J. *Catal.* 2002, 209, 501
- ²¹ Wang X., Spivey J., Lamb H.. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 56, Issue 4, 8 April 2005, Pages 261–268
- ²² Aika K., Hori H, Ozaki A. *J. Catal.* 1972, 27, 424-431
- ²³ Aika K., Shimazaki K., Hattori Y., Ohya A., Ohshima S., Shirota K., Ozaki A. *J. Catal.* 1985, 92, 296-304
- ²⁴ Aika K., Ohya A., Ozaki A. Inoue Y., Yasumori I., *J. Catal.* 1985, 92, 305-311
- ²⁵ Aika K., Takano T., Murata S., *J. Catal.* 1992, 136, 126-140
- ²⁶ Bulgarella, J., Patton, D. & Bull, A. (2001). *Lipids* 36: 407–412.
- ²⁷ Lai KL, Torres-Duarte AP, Vanderhoek JY. *Lipids*. 2005 Nov;40(11):1107-16.
- ²⁸ Bhattacharya, A., Banu, J., Rahman, M., Causey, J., Fernandes, G., 2006. *The Journal of Nutritional Biochemistry* 17, 789–810.
- ²⁹ Sommerfield M. *Trans unsaturated fatty acids in natural products and processed foods*. *Prog Lipid Res* 1983;22:221-233
- ³⁰ Cardó X., Bergadà O., Cesteros Y., Salagre P. *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 459–465
- ³¹ Puriwat J, Chaitree W, Suriye K, Dokjampa S., Praserttham P, Panpranot J, *Catalysis Communications* 12 (2010) 80–85
- ³² Gorzawski H., Hoelderich W.F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144(1999) 181-187
- ³³ Hattori H. *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 247-259
- ³⁴ Seki T., Ikeda S., Onaka M. *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 121-126

- ³⁵ Handbook of Heterogeneous Catalysis volume 3. Edited By Ertl G., Knozinger H. Weitkamp J.
- ³⁶ K. Tanabe, New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis-Science and Technology, Vol. 2, Springer, New York, 1981, p. 231.
- ³⁷ Díez V., Di Cósimo I., Apesteguía C. Catal. Today, 63 (2000) 53-62
- ³⁸ Bernas A. Murzin D. React. Kinet. Catal. Lett. Vol 78, N° 1, 3-10 (2003)
- ³⁹ Mukesh D., Narasimhan S., Gadkari R.,M. Desphande. Ind. Eng. Chem. Pros. Res. Dev., 1985,24, 318.
- ⁴⁰ Diez F., Ferretti C., Diez V., Apesteguía C., Di Cósimo I. XV Congreso Argentino de Catálisis Braun 12-16 de Noviembre de 2007. La Plata, Argentina
- ⁴¹ Alonso F, Riente P., Yus M.. Tetrahedron 2009, 65, 10637-10643
- ⁴² Veldsink J., Bouma M., Schöön N., Beenackers A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 39(3), 253-318 (1997)
- ⁴³ G.A.Kildibekova, S.A.Zavyalov and S.D.Mikhailenko React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 56, No. i, 197-203 (1995)

CAPÍTULO 6

ASPECTOS TERMODINÁMICOS, CINÉTICOS Y MECANÍSTICOS

RESUMEN

Haciendo uso de los datos experimentales previos y los antecedentes reportados en la literatura, en este capítulo se realiza un análisis de parámetros termodinámicos y cinéticos de la reacción de isomerización de ácido linoleico con catalizadores de Ru soportados. A partir de dicho análisis, fue posible establecer conclusiones respecto a la cinética de la reacción, energía de activación, estimación de controles difusionales, así como también aspectos mecanísticos de la ruta de reacción.

6.1 Aspectos termodinámicos y cinéticos

6.1.1 Concentración del sustrato LA

La variación de la concentración inicial de sustrato en una reacción química permite inferir el orden de una reacción. Se realizaron una serie de ensayos con el catalizador Ru/MgO AA en los que se varió la concentración de LA, manteniendo constante la masa de catalizador, el volumen de solvente y demás condiciones operativas. Los ensayos se realizaron a bajas conversiones de LA (Figura 6.1).

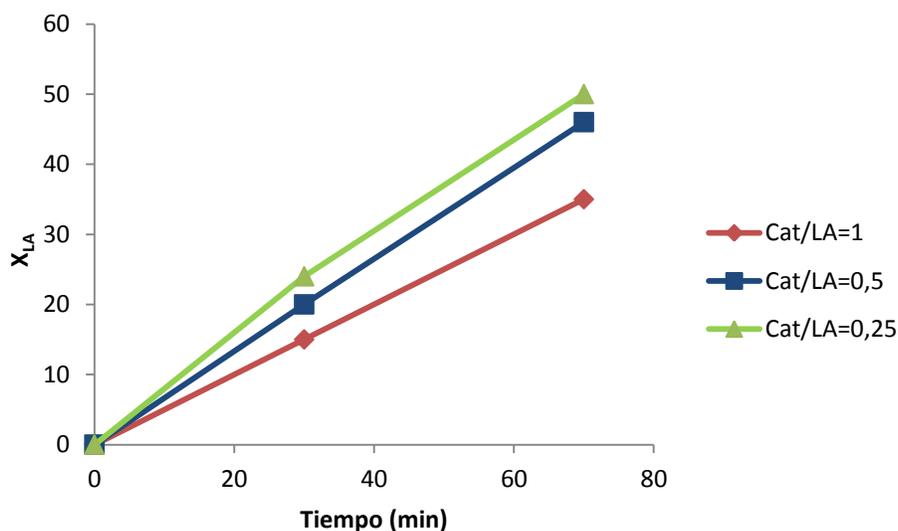


Figura 6.1 Efecto de la concentración inicial de LA sobre la actividad catalítica en la reacción de isomerización sobre Ru/MgO AA

La velocidad inicial para las diferentes concentraciones iniciales de sustrato se determinó evaluando la concentración de LA a 30 min de reacción (Tabla 6.1).

Como se explicará en detalle más adelante los problemas difusionales tanto externos como internos pueden despreciarse para las condiciones de reacción elegidas.

Tabla 6.1 Velocidad inicial de reacción para diferentes concentraciones iniciales de LA

$[LA^0]$ mol/L	$r_{LA\ isom}^0$ ($\times 10^3$) mol.min ⁻¹ .g ⁻¹
0,01	0,9
0,02	2,2
0,04	4,7

Aplicando el método de las velocidades iniciales, se considera una ecuación cinética de la forma: $r^0 = k[LA^0]^m$, donde m corresponde al orden de reacción para LA, se grafica $\ln(r^0)$ vs $\ln[LA^0]$ y se aplica un ajuste lineal de los datos experimentales.

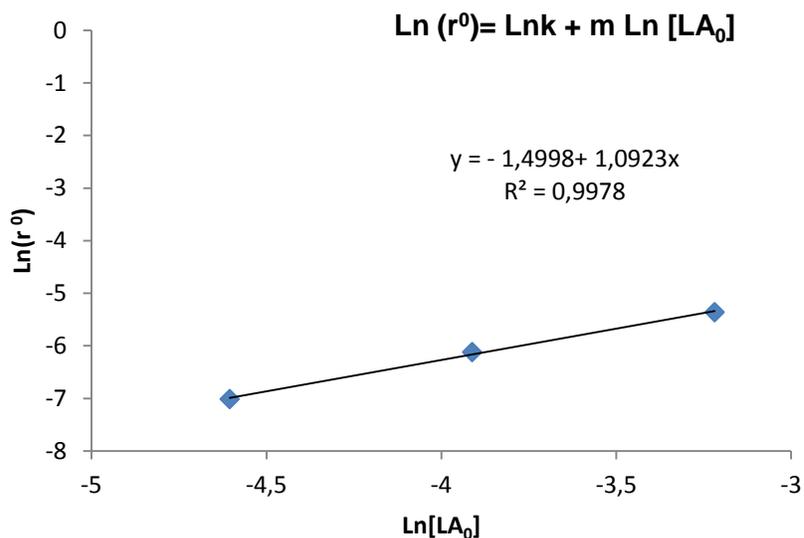


Figura 6.2 Determinación del orden de reacción en la isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

La pendiente de la ecuación corresponde a una estimación del valor del orden de reacción. En este caso, el valor de m es de 1.09, lo cual indica que resultaría adecuado asumir que la isomerización es de primer orden respecto a LA. Este resultado avalaría el cálculo de las constantes de velocidad de reacción (k), para el cual, de acuerdo a lo discutido en el capítulo anterior, se había considerado un orden de reacción igual a 1.

6.1.2 Temperatura de reacción

La influencia de la temperatura en la reacción de isomerización de LA se investigó para el catalizador Ru/MgO AA. El estudio se realizó a tres temperaturas: 135, 150 y 165°C.

En la Figura 6.3 se muestra la variación de la conversión de LA con el tiempo a las diferentes temperaturas de reacción consideradas.

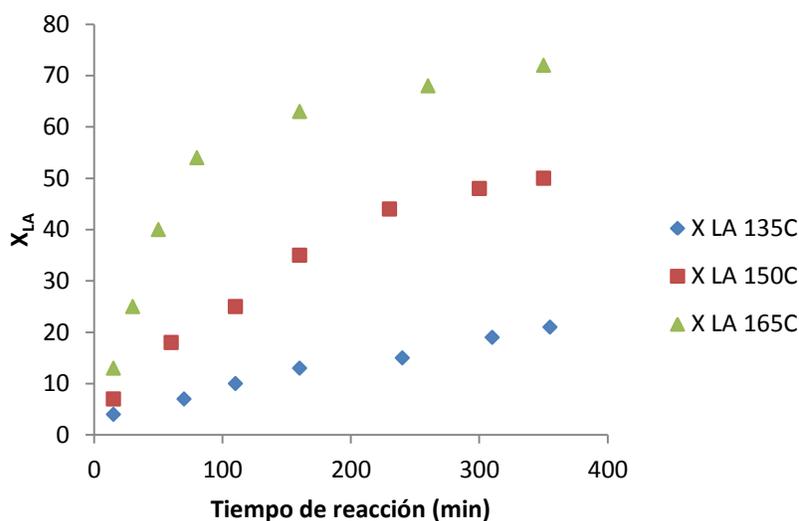


Figura 6.3 Efecto de la temperatura en la actividad catalítica de la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

Las conversiones de LA a 6 horas de reacción a 135°C, 150°C y 165°C son de 21, 50 y 72%, respectivamente.

Si bien el cambio en la actividad catalítica con el aumento de la temperatura de reacción es significativo, la selectividad hacia los CLA en conjunto disminuye levemente, debido principalmente a la formación de compuestos hidrogenados. Sin embargo, si se evalúa el cambio en la distribución de CLA ct-tc y tt, el aumento de la temperatura genera un aumento en la producción de los tt a tiempos de reacción prolongados (Fig. 6.4). Estas observaciones concuerdan con lo expuesto por Fernandez¹ respecto a que un aumento de la temperatura de reacción, durante la hidrogenación catalítica de aceite de girasol, promueve la trans-isomerización.

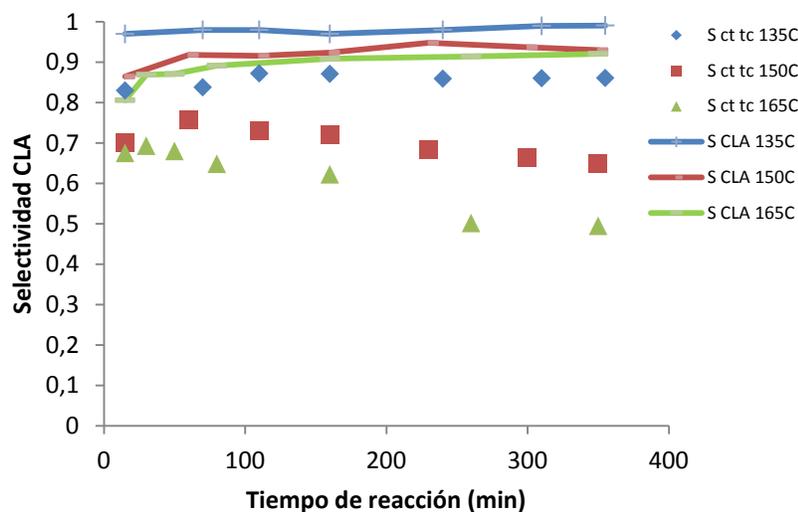


Figura 6.4 Efecto de la temperatura sobre la selectividad a CLA total y a los isómeros ct tc en la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

Para una reacción de primer orden, se puede plantear la siguiente expresión matemática de velocidad inicial:

$$-\frac{d[LA]}{dt} = k[LA] \quad \text{Ec. 6.1}$$

A partir del gráfico obtenido con los datos experimentales ($\ln[LA]$ vs t) se estiman las constantes de velocidad para los ensayos realizados a distintas temperaturas (Anexo: A.6.4). Los R^2 en la Tabla 6.2 indican que el ajuste de la reacción con una ley de velocidad de primer orden resulta adecuado.

Tabla 6.2 Constantes de velocidad obtenidas para distintas temperaturas de reacción

$1/T \times 10^3 (K^{-1})$	$\ln k$	R^2
2,45	-7,42	0,97
2,36	-5,91	0,99
2,28	-4,56	0,99

R^2 : factor de correlación para el cálculo de k a partir de $\ln[LA]$ vs t

Si se considera la expresión de Arrhenius (Ec. 6.2) para la constante de velocidad es posible determinar la energía de activación aparente de la reacción (E_a):

$$k = Ae^{-[E_a/RT]} \quad \text{Ec 6.2}$$

En la Figura 6.5 se representa el logaritmo natural de la constante de velocidad en función de la inversa de la temperatura absoluta. El valor de Energía de activación (E_a) obtenido a partir del ajuste lineal de los datos experimentales corresponde a 113 KJ/mol (27 Kcal/mol). El factor pre-exponencial tiene un valor de 1,79E11.

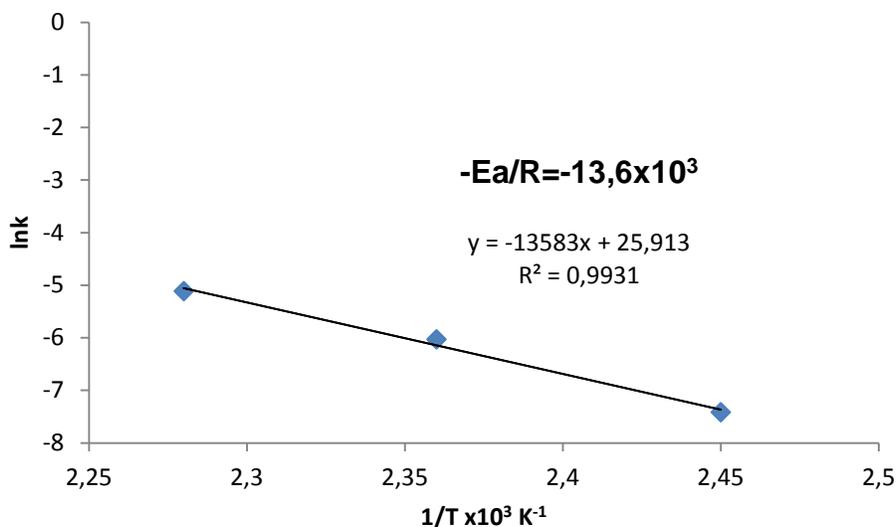


Figura. 6.5 Energía de activación para la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

Los parámetros de ajuste de modelos cinéticos propuestos para mecanismos de reacción que contemplan hidrogenación e isomerización sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃ arrojan valores de energía de activación de entre 40 y 58 KJ/mol para la hidrogenación de dobles enlaces. Para las reacciones de isomerización, sin discriminar conjugación del doble enlace, la energía de activación reportada se encuentra entre 55 y 60 KJ/mol¹. A partir de datos experimentales se ha estimado que la energía de activación de la reacción de hidrogenación de olefinas es aproximadamente la mitad a la determinada para la reacción de migración de dobles enlaces^{2 3}. Una mayor energía de activación para las reacciones de isomerización corrobora la influencia que tiene la temperatura sobre este tipo de reacciones.

Los modelos cinéticos obtenidos a partir de parámetros de ajuste presentados por Bernas y Murzin para una reacción de primer orden con catalizadores de Ru/Al₂O₃ reportan valores de energías de activación de unos 80 KJ/mol⁴.

6.1.3 Estimación de los efectos difusionales

Las reacciones catalíticas llevadas a cabo en sistemas heterogéneos implican eventualmente la existencia de problemas difusionales externos e internos. Según Weber y Smith⁵, la transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas (Figura. 6.6):

- la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida),
- la transferencia del compuesto a través de la película de líquido que rodea la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa- K_f),
- la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intrapartícula- D_s y D_p),
- adsorción del compuesto en el sólido.

La cinética de adsorción está determinada por la etapa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intrapartícula superficial (D_s) y/o porosa (D_p). En general se considera que el efecto de la difusión superficial D_s es mayor al ser comparada con la difusión porosa D_p . Komiyama y Smith⁶ estimaron que el efecto de la difusión superficial es veinte veces más importante que el efecto de la difusión porosa. En el caso de la isomerización de LA sobre

catalizadores soportados, los efectos difusionales externos corresponden a la difusión de LA en el solvente y su transferencia a través de la película líquida alrededor de las partículas de catalizador y los internos a la difusión intrapartícula solo de LA, dado que es el único reactivo en el medio.

Si bien el H_2 interviene en la reacción, el mismo se encuentra quimisorbido en la superficie del catalizador, por lo que no corresponde evaluar dichos efectos difusionales.

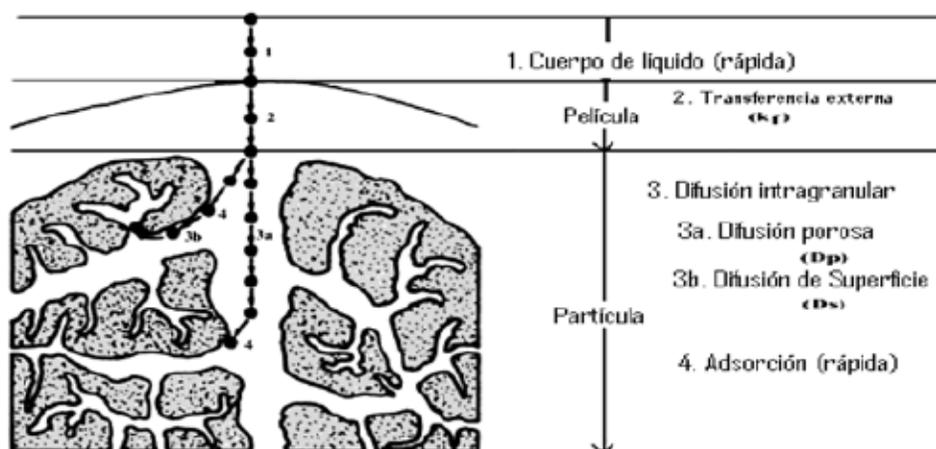


Figura 6.6 Mecanismo de adsorción propuesto por Weber y Smith (1987)

6.1.3.1 Influencia de los efectos de masa externa(interfase líquido-sólido)

En las reacciones de hidrogenación de ácidos grasos insaturados, entre los que se encuentra el ácido linoleico, los efectos de transferencia de masa externa se verifican evaluando la velocidad de la reacción en función de la velocidad de agitación^{7 8}. La agitación de la mezcla es fundamental para el sistema trifásico (gas-líquido-sólido) no solo para mantener dispersas de manera uniforme las partículas de catalizador, sino también para facilitar el transporte de H₂ a través de la interfase gas-líquido y del reactivo líquido hacia la superficie del catalizador.

La reacción de isomerización de LA, básicamente involucra dos fases, líquido-sólido= LA/solvente-catalizador, las cuales se requieren estén en contacto íntimo para favorecer la reacción. Si bien el H₂ forma parte del sistema catalítico, en la mayoría de las experiencias realizadas en este trabajo, el H₂ no es suministrado como reactivo sino quimisorbido en la superficie del catalizador, motivo por el cual no es considerado para evaluar efectos difusionales. Con la finalidad de asegurar la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido, se llevaron a cabo experiencias variando la velocidad de agitación en el medio de reacción para el catalizador Ru/MgO AA.

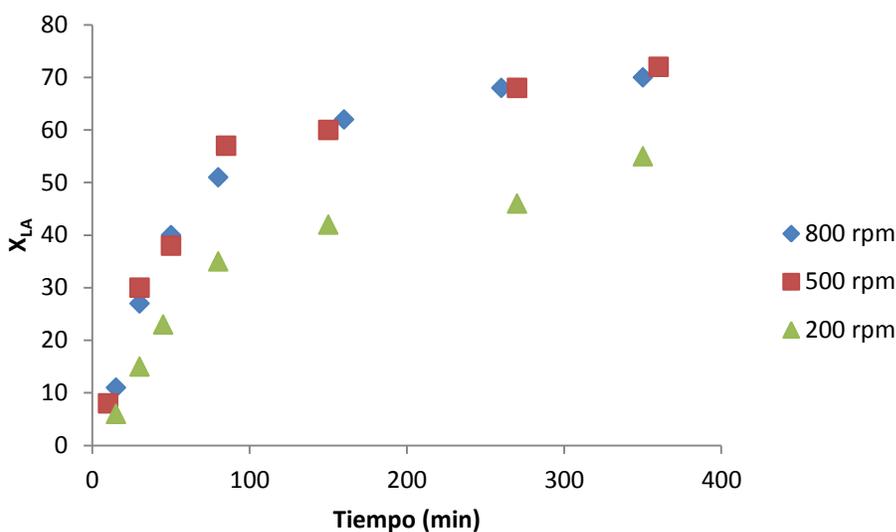


Figura 6.7 Conversión de LA en el tiempo para distintas velocidades de agitación del medio de reacción

La Figura 6.7 muestra la variación de la actividad en el tiempo para distintas velocidades de agitación en revoluciones por minuto del agitador. Puede observarse que a partir de 500 rpm los efectos de transferencia de masa externa sobre la actividad (velocidad de reacción) resultaron no ser significativos.

Tampoco se observaron cambios en la selectividad con la velocidad de agitación, por lo que puede concluirse que por encima de 500 rpm la resistencia al transporte externo es despreciable. Cabe mencionar que a 200 rpm el catalizador no se encuentra uniformemente disperso en el medio de reacción, algunas partículas se depositan aleatoriamente sobre la base del reactor.

6.1.3.2 Influencia de los efectos de difusión interna sobre la velocidad de reacción

La difusión de reactivos y productos dentro de los poros del catalizador sucede simultáneamente con la reacción. Por esta razón, debe analizarse la influencia de la difusión interna como limitante de la velocidad de reacción.

Es posible poner de manifiesto dicha influencia mediante dos tipos de ensayos ampliamente estudiados: determinar las velocidades de reacción variando el tamaño de partícula de catalizador o determinar las velocidades de reacción para un determinado tamaño de partícula a diferentes temperaturas. En la Figura 6.8 se muestra la gráfica obtenida para el segundo caso⁹, indicándose las zonas donde el sistema presenta resistencias a la transferencia de masa interna (control difusional).

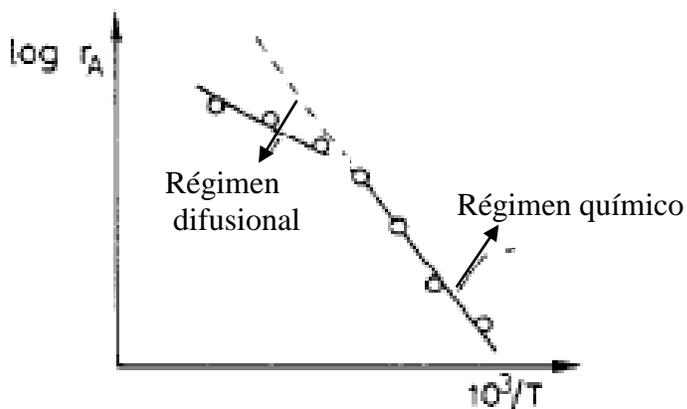


Figura 6.8 Dependencia del log de la velocidad de reacción con la inversa de la temperatura absoluta⁹

El ajuste lineal de los datos en la Figura 6.5, correspondiente a la determinación de la energía de activación en la isomerización de LA con Ru/MgO AA, no resulta suficiente para corroborar o despreciar efectos difusionales, debido a que no es posible inferir a que región de trabajo de la Figura 6.8 se debería asignar.

El diámetro máximo de las partículas para los catalizadores evaluados (Ru/MgO AA, Ru/Al₂O₃ y CaRu/MgO AA) se encuentra entre 70-100 μ m. De acuerdo a los datos reportados en la literatura para reacciones similares con este tipo de catalizadores, dicho diámetro permitiría despreciar limitaciones difusionales internas¹⁰. Las experiencias realizadas por Bernas y col.¹¹ con catalizadores de Ru/C y Ru/Al₂O₃ muestran que tanto la conversión como la velocidad de reacción

inicial para la isomerización de LA disminuyen a la mitad al aumentar el diámetro de partícula del catalizador desde el rango 0-45 μm al rango 0-180 μm , lo cual indica inhibición de la velocidad por difusión interna debido a las partículas de catalizador de mayor tamaño. Con las partículas de menor tamaño, la velocidad de reacción se aproxima a un valor constante y a un plateau de la velocidad inicial contra el tamaño de partícula, alcanzando el régimen químico.

Para corroborarlo se llevaron a cabo una serie de cálculos utilizando criterios y correlaciones matemáticas disponibles en la bibliografía para determinar limitaciones de transferencia de masa interna.

Uno de los métodos utilizados para estimar efectos difusionales es el criterio de Weisz Prater, el cual queda definido mediante la ecuación 6.3:

$$C_{WP} = \frac{\rho_p r_{v,obs} d_p^2}{36 D_{eff} c_s} \left(\frac{n+1}{2} \right) \quad \text{Ec. 6.3}$$

El criterio de Weisz Prater establece que para $C_{WP} \ll 1$ no hay limitaciones para la difusión, y en consecuencia tampoco hay gradientes de concentración intrapartícula. En cambio, cuando $C_{WP} \gg 1$ la difusión interna limita significativamente la cinética de la reacción. Los parámetros utilizados para el cálculo de la resistencia difusional intrapartícula se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Parámetros usados para el cálculo del módulo de Weisz Prater

Parámetro	Ru/MgO AA	Ru/Al ₂ O ₃	Ca-Ru/MgO AA
ρ_p (Kg/m ³)	1100	1600	1100
$r_{\text{obs-165}^\circ\text{C}}$ (mol/(Kg _{cat} s))	0,0026	0,0010	0.0044
d_p (m)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ϵ_p	0,40	0,47	0,40
τ	3	3	3
$D_{\text{eff, LA}}$ (m ² /s)	1.07E-09	1.25E-09	1.07E-09
[LA] (mol/m ³)	10	10	10
n	1	1	1
C_{WP}	0,074	0,03	0,12

La velocidad de reacción de LA (r_{LA}) fue determinada a partir de los datos de reacción experimentales a una temperatura de 165°C.

La difusividad efectiva (D_{eff}) puede calcularse mediante la ecuación que la relaciona con una difusividad combinada D_i :

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_i \epsilon_p}{\tau} \quad \text{Ec . 6. 4}$$

ε_p y τ representan respectivamente la porosidad y la tortuosidad del catalizador. La porosidad fue determinada experimentalmente a partir de la densidad del sólido y el volumen de poros. Para la tortuosidad del catalizador se aceptó el criterio de Scott Fogler¹².

El valor de la difusividad (D_i) se puede estimar utilizando distintas correlaciones de mezclas binarias diluidas de no electrolitos¹³. En este caso, la estimación de la difusividad de LA en decano se realizó mediante la correlación de Wilke y Chang¹⁴.

$$D_i = D_{12} = 1.1728E-16 T \frac{(X_2 M_2)^{1/2}}{\mu_2 V^{0.6}} \quad \text{Ec. 6.5}$$

El volumen molar (V_m) de LA a la temperatura de ebullición puede determinarse por el método de Tyn y Calus¹⁵.

$$V_m = 0,285V_c^{1,048} \quad \text{Ec 6.6}$$

V_c es el volumen crítico y corresponde a $3,625 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kg}$ ($1,015 \text{ m}^3/\text{Kmol}$) determinado de acuerdo al método de Ambrose que contempla el cálculo de parámetros críticos (P,T yV) para compuestos puros hidrocarbonados¹⁶.

$$V_c = 10^{-3}(40 + \sum \Delta v) \quad \text{Ec 6.7}$$

El valor de la viscosidad de decano (μ_2) a 165°C se obtiene mediante la correlación de Lewis-Squires¹⁷, que contempla el cálculo de viscosidad de líquidos a temperaturas cercanas al punto de ebullición.

$$\mu_L^{-0.2661} = \mu_K^{-0.2661} + \frac{T - T_k}{233} \quad \text{Ec 6.8}$$

C_{WP} = parámetro de Weisz- Prater

ϵ_p = Porosidad de la partícula

τ = Tortuosidad

D_i = Coeficiente de difusión (difusión de un compuesto en otro, m^2/s)

ρ_p = densidad de la partícula de catalizador

$r_{v,obs}$ = velocidad observada

d_p = diámetro de partícula del catalizador

D_{eff} = Difusividad efectiva (m^2/s)

c_s = Concentración inicial de sustrato

$n = 1$ (orden de reacción)

D_{12} : difusividad de LA en decano (m^2/s)

μ_2 : viscosidad decano Pa s

V : volumen molar de LA a la temperatura de ebullición normal ($m^3/kmol$)

X_2 : parámetro de asociación del solvente (≈ 1 para solventes no polares)¹⁸

M_2 : peso molecular decano (Kg/Kmol)

6.2 Consideraciones sobre el mecanismo de reacción

Para los catalizadores de metales de transición soportados se ha descrito que cuando los mismos son preactivados en H_2 , la migración del doble enlace en olefinas se lleva a cabo mayoritariamente mediante un mecanismo Horiuti-Polanyi¹⁹.

Si se considera el mecanismo Horiuti - Polanyi para la reacción de migración del doble enlace de ácido linoleico (LA) con catalizadores metálicos soportados, durante la preactivación, el H_2 se quimisorbe sobre la superficie metálica generando sitios de H quimisorbido. Luego, el mismo LA se quimisorbe sobre la superficie metálica preactivada, y un átomo de H de la superficie se adiciona a LA generando un intermedio semihidrogenado quimisorbido (Fig. 6.9).

La siguiente etapa (etapa 2) contempla dos reacciones competitivas que dependen fuertemente del hidrógeno quimisorbido en la superficie metálica. Si el recubrimiento de H_2 en la superficie es bajo, el metal abstrae un átomo de H de un átomo de C adyacente y se produciría el corrimiento del doble enlace o conjugación (ISOMERIZACIÓN). Si en cambio, el recubrimiento de H en la superficie metálica es alto, un segundo átomo de H se adiciona al intermediario semihidrogenado quimisorbido generando la hidrogenación del doble enlace (HIDROGENACIÓN).

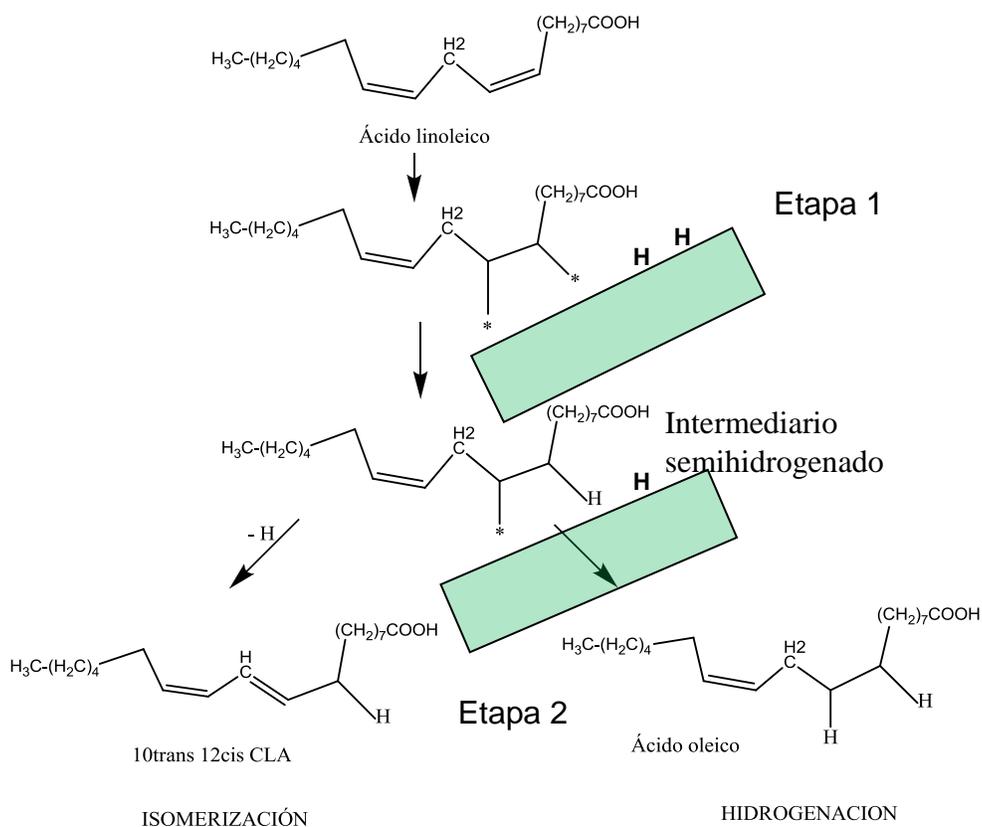


Figura 6.9 Isomerización e hidrogenación de ácido linoleico mediante mecanismo Horiuti- Polanyi

Mediante este mecanismo, el conjunto de reacciones que podrían tener lugar sobre la superficie de catalizadores metálicos es el siguiente:

- Migración de dobles enlaces de LA para obtener CLA (9cis 11trans, 10trans 12cis, 9cis 11cis, 9trans 11trans),
- Isomerización geométrica y posicional de CLA,

- Hidrogenación del doble enlace de LA para obtener un ácido graso monoinsaturado,
- Hidrogenación del doble enlace de CLA para obtener un ácido graso monoinsaturado,
- Isomerización geométrica y posicional del ácido graso monoinsaturado,
- Hidrogenación del doble enlace de CLA para obtener ácido esteárico.

Si bien el mecanismo Horiuti - Polanyi es el que habitualmente se propone para la migración de los dobles enlaces, el modelamiento de la cinética de isomerización de ácidos grasos propuesta por Bernás y Muezin para obtener información sobre el rol del hidrógeno quimisorbido no resulta satisfactorio si solo se considera este mecanismo²⁰. Cabe destacar que dicho mecanismo mayormente considera que el metal se encuentra con estado de oxidación 0.

La caracterización realizada mediante XPS a los catalizadores de Ru en el presente trabajo indican que en la superficie catalítica no solo existen partículas metálicas Ru⁰ sino que también se observa la presencia de especies oxídicas Ruⁿ⁺. La existencia de especies de Ru diferentes también se evidencia en los ensayos de TPR. Es posible entonces considerar que la isomerización de LA sobre catalizadores de Ru soportados podría involucrar otros mecanismos de reacción distintos a Horiuti- Polanyi.

La migración del doble enlace también podría realizarse sobre sitios oxidados de Ru. Ya se ha mencionado que los estados de oxidación de Ru más altos favorecen la migración de dobles enlaces²¹. Siguiendo el esquema de la Figura 6.9, la primera etapa catalítica implica una ruptura del enlace C-H y se generaría un intermediario alílico sobre un sitio metálico. La hidrogenación subsiguiente en un átomo de C diferente resultaría en la migración del doble enlace²². LA se adsorbe formando un complejo π sobre la superficie coordinado a un sitio ácido Lewis. Si hay presentes sitios ácido Brønsted, se protonaría el LA, resultando en un intermediario carbenio donde se ha perdido el carácter de doble enlace. La pérdida subsiguiente de un protón de otro átomo de C resultaría en la migración intramolecular del doble enlace^{23 24}.

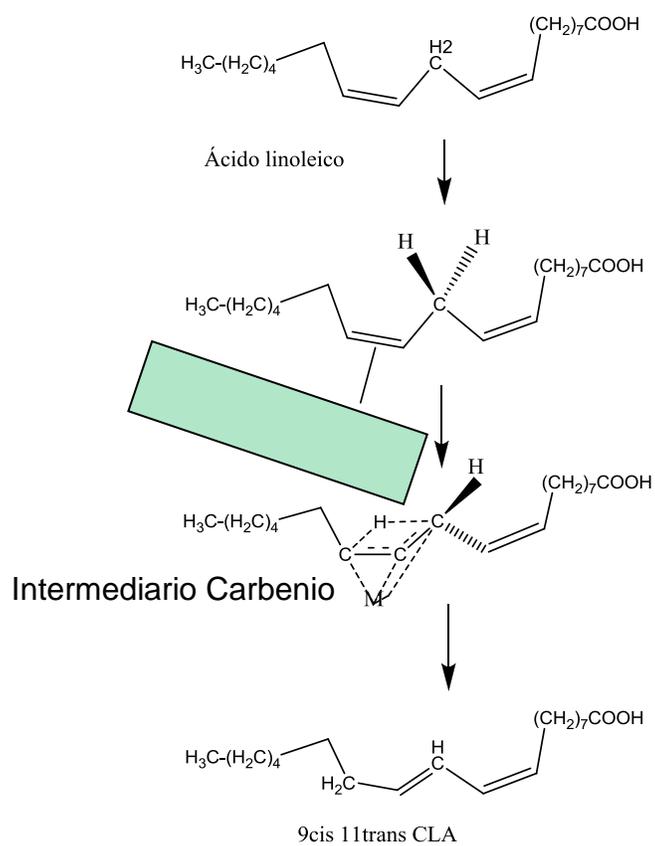


Figura 6.10 Isomerización de ácido linoleico mediante mecanismo intramolecular

6.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos con el catalizador Ru/MgO AA para determinar el orden de reacción, permitieron inferir que la reacción de isomerización de linoleico seguiría una cinética de primer orden.

La posibilidad que la reacción de isomerización de ácido linoleico sobre catalizadores de Ru soportados se lleve a cabo mediante mecanismos diferentes, implica la presencia de especies de Ru oxídicas y metálicas. Sobre el catalizador preactivado en hidrógeno, la migración del doble enlace y la hidrogenación ocurrirían mediante un mecanismo Horiuti-Polanyi. A medida que disminuye el recubrimiento de H₂ quimisorbido sobre la superficie de metal preactivado, comenzaría a tener lugar el mecanismo de deshidrogenación o corrimiento intramolecular sobre las especies oxídicas.

Cuando para una reacción se obtienen energías de activación menores a 6-7 Kcal/mol o mayores a 50 Kcal/mol, dichos valores sugieren la existencia de efectos difusionales externos o de gradientes térmicos respectivamente²⁵. El valor de energía de activación hallado para el catalizador Ru/MgO AA a partir del gráfico que obedece la ecuación de Arrhenius (Fig. 6.5), si bien es mayor que el encontrado en la literatura para reacciones de isomerización, presenta un valor aceptable para una reacción que se encuentra bajo régimen químico. En las

reacciones gobernadas por régimen químico la velocidad es proporcional a la concentración de sustrato como se corrobora en la Tabla 6.1 y no se encuentra afectada por un aumento de la velocidad de agitación del medio como se puede observar en la Figura 6.7.

En este trabajo de tesis no se realizaron experiencias a diferente tamaño de partícula que permita realizar un análisis de los efectos difusionales internos. Sin embargo, se aplicó el criterio de Weisz Prater (C_{WP}) para poder estimarlos. Los valores del módulo de Weisz Prater, obtenidos a partir de la ecuación 3 resultaron menores a 1 para los tres catalizadores evaluados, lo cual indicaría que la distribución de tamaños de partículas no conduce a efectos de difusión interna que pudiesen considerarse significativos. Tampoco resultaron significativos los efectos de transferencia de masa externa sobre la actividad a partir de 500 rpm.

REFERENCIAS

- ¹ Tesis: "Control de trans isómeros en la hidrogenación de aceite de girasol". Autor: Fernandez M.B. Bahía Blanca. Argentina , 2006
- ² Twigg G. H, Proc. Roy. Soc., A 178, 106 (1941).
- ³ Dibeler V., Taylor T, J. Phys. Chem., 55, 1036 (1951).
- ⁴ Bernas A., Murzin D. Chemical Engineering Journal 115 (2005) 23
- ⁵ Weber J, Smith E. Env. Sci. Technol. 21 (1987) 1040.
- ⁶ Komiyama H., Smith J. M. AIChE Journal 20, Issue 6 (1974) 1110.
- ⁷ Eldib I., Albright L Ind. And Eng. Chem. 49 (1957) 825.
- ⁸ Wisniak J. , Stein S. JAOCS. 51 (1974) 482.
- ⁹ E. Santacesaria. Catalysis Today 34 (1997) 411.
- ¹⁰ Bernas A, Kumar N, Mañki-Arvela P, Holmbom B, Salmi T, Murzin D., Organic Process Research & Development, 8 (2004) 341.
- ¹¹ Bernas A., Kumar K., Mañki-Arvela P., Holmbom B., Salmi T, Murzin D. Ind. Eng. Chem. Res., 42,4, (2003)
- ¹² Scott Fogler H. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 4^{ta} Edición
- ¹³ Perry R., Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook: Mass Transfer 5-51, table 5.18.
- ¹⁴ Wilke C., Chang P., AIChE J., 1 (1955): 264
- ¹⁵ Tyn M., Calus W., Processing, 21, 4 (1975) 16.
- ¹⁶ Prieto M., Bada Gancedo J., Lombardía Prendes M, Graciani E. Grasas y Aceites. 49, 2 (1998) 151.
- ¹⁷ Poling B. Prausnitz J, O'Connell J. The properties of gases and liquids. . 5th Edition.
- ¹⁸ Perry R., Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook: 2-370 Physical and Chemical Data.
- ¹⁹ Pines H. The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions.: Academic Press, New York, 1981
- ²⁰ Bernas A, Murzin D. Chemical Engineering Journal 115 (2005) 23.
- ²¹ Mukesh D., Chakravarthula S. Narasimhan, Vinayak M. Desphande and k. Ramnarayan. Ind. Eng. Chem. Res 1988, 27, 409.
- ²² Pines H., Stalick W., Base Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds. Academic Press,, New York 1977
- ²³ Ramani N. , Sullivan J. Eckerdt. J. J. of Catal. 173 (1998) 105.
- ²⁴ Goetz J., Volpe, M., Touroude. J. of Catal 164, (1996) 369.
- ²⁵ E. Santacesaria. Catalysis Today 34 (1997) 393.

CAPÍTULO 7

APLICACIÓN TECNOLÓGICA: ISOMERIZACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL CON CATALIZADORES DE RU SOPORTADOS

RESUMEN

A partir de los estudios realizados en el capítulo 5, y en el contexto de una futura aplicación tecnológica, el Capítulo 7 se desarrolla con el objetivo de analizar las posibilidades de implementar un proceso limpio aplicado a la obtención de CLA a partir de aceites vegetales comerciales. Particularmente, las experiencias se realizaron con aceite de girasol, no solo por ser uno de los más adecuados para este fin, sino debido a que su producción ocupa el segundo lugar en nuestro país. Además, se analizaron las posibilidades de reuso del catalizador.

7.1 Introducción

La síntesis de productos oleaginosos sofisticados, como los destinados para la elaboración de alimentos funcionales, suplementos dietarios y nutraceuticos, ha tenido una evolución muy importante en los últimos años y constituye un desafío tecnológico permanente. En general, los procesos involucrados son de alta complejidad y requieren ser continuamente optimizados debido a la necesidad de obtener productos de alta pureza, al menor costo económico e impacto ambiental posible. Esto ha conducido a explorar diferentes rutas de reacción para modificación química de aceites vegetales comestibles tendientes a funcionalizar o modificar estructuralmente los triglicéridos que componen el aceite vegetal en estudio.

Como ya ha sido mencionado, a partir del estudio de catalizadores heterogéneos, nuestro grupo de investigación trabaja en distintas líneas de oleoquímica vinculadas a resolver problemas tecnológicos o a desarrollar productos de alto valor agregado a partir de aceites de girasol o soja. La línea asociada a procesos de hidrogenación catalítica se ha centrado principalmente en el estudio de soportes monolíticos de catalizadores metálicos selectivos, bajo condiciones operacionales que conlleven a la minimización de grasas trans y a su vez simplifiquen el proceso^{1 2 3}. En cuanto al desarrollo de productos con valor agregado, además del trabajo de investigación que se lleva a cabo en el desarrollo de la presente tesis, se trabaja en la formulación de lípidos estructurados de cadena media y larga^{4 5}.

Los lípidos estructurados son una iniciativa relativamente reciente cuya finalidad es la obtención de ácidos grasos diseñados a medida de la funcionalidad fisiológica o nutricional deseada y al igual que los CLA, se pretende incorporarlos al mercado de consumo como alimento funcional o nutracéutico^{6 7}.

En nuestro país, la producción de aceites de los cinco principales granos oleaginosos es de unas 10 millones de toneladas, de las cuales 7,5 millones corresponden a aceite de soja y 2 millones a aceite de girasol. Las quinientas mil toneladas restantes están repartidas en la producción de aceites de maní, lino, algodón, cártamo y canola. En cuanto al girasol, la producción de granos en el período 2011-2012 fue de 3340000 Tn, correspondiendo a la Provincia de Buenos Aires más de la mitad de la producción⁸.

Argentina es el segundo productor y primer exportador mundial de aceite de girasol. Las exportaciones de girasol incluyen granos, aceites (crudo y refinado) y pellets. Al igual que con el aceite, el cultivo de girasol es el segundo cultivo oleaginoso en importancia, ocupando la soja el primer lugar.

El aceite de girasol es el más utilizado en alimentación en nuestro país. Se procesa un 92 % del grano de girasol producido. El 70% de ese valor se exporta como aceite crudo a granel y harina proteica y 30% restante como

aceite refinado envasado. A partir de una tonelada de girasol se extrae un 41% de aceite, 42% de subproductos y 7% de desperdicio⁹.

Dada la importancia de las oleaginosas para la economía de nuestro país, es fundamental trabajar en el desarrollo e implantación de procesos de modificación de aceites para obtención de productos con valor agregado, ya sea como alimento funcional, nutracéutico o suplemento dietario.

7.1.1 Obtención de CLA a partir de aceites vegetales

Si bien en estudios de laboratorio se utiliza habitualmente ácido linoleico o metil linoleato como sustrato modelo, en los últimos años ciertos aceites vegetales con alto contenido de ácido linoleico (soja, girasol, cártamo) han servido de precursores para la obtención de CLA. A nivel mundial, el aceite de cártamo (77- 79% ácido linoleico) es uno de los más utilizados en los procesos de isomerización por su alto contenido de LA. Los aceites comestibles están constituidos por una mezcla de triglicéridos. Los ácidos grasos típicos en estas moléculas de triglicéridos mayormente están conformados por cadenas de 18 átomos de C: ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1, cis-9), elaídico (C18:1, trans-9) y linoleico (C18:2, cis,cis-9,12) .

Los aceites vegetales utilizados para la síntesis de CLA tienen en su composición un alto contenido de ácido linoleico. En la Tabla 7.1 se reporta el contenido de ácido linoleico en distintos aceites vegetales.

Tabla 7.1 Composición en % peso de ácido linoleico en diferentes aceites vegetales

Aceite vegetal	Acido Linoleico ($\omega 6$) - C18:2
Aceite de almendra	17
Aceite de canola	22
Aceite de coco	2
Aceite de maíz	58
Aceite de linaza	16
Aceite de oliva	10
Aceite de maní	32
Aceite de sésamo	45
Aceite de girasol	68
Aceite de semilla de algodón	54
Aceite de semilla de uva	73
Aceite de palma	10
Aceite de cártamo	78
Aceite de soja	54
Aceite de nueces	51

Si lo que se busca es la síntesis de CLA logrando un producto de alta pureza, quizá el aceite de cártamo sea la mejor opción. Sin embargo, debido a su mayor producción y masividad de consumo, el aceite de girasol resultaría más apropiado para la obtención de un producto enriquecido en CLA.

En la actualidad, los procesos industriales para la obtención de CLA son aún poco aceptables, principalmente desde el punto de vista medioambiental.

Los procesos que involucran tecnologías más limpias, como el uso de catalizadores soportados o enzimáticos, aún se encuentran en etapas incipientes^{10 11 12}. Generalmente, la reacción se lleva a cabo mediante isomerización alcalina, teniendo como principal desventaja el uso excesivo de bases fuertes como el hidróxido de potasio y metóxido de sodio¹³ y solventes con cierta toxicidad (etilenglicol, dimetilsulfóxido)¹⁴. Aunque, cada vez está más extendido el uso de propilenglicol.

La elección de un solvente adecuado en procesos desarrollados para la obtención de productos destinados a ingesta humana o animal resulta imprescindible. La toxicidad del solvente, los requerimientos de separación, las posibilidades de reúso y la disposición final del mismo son aspectos muy importantes a considerar para evaluar la viabilidad de un proceso.

Se han reportado mezclas de solventes para esta reacción con catalizadores básicos homogéneos entre las que se encuentran: isopropanol-hexano, agua- etanol, etilenglicol, DMF, t-butanol, DMSO, propilenglicol. La reacción de isomerización en agua- etanol procede por encima de la temperatura de ebullición de los solventes por lo que requiere operar a presiones mayores que la atmosférica. Las temperaturas de reacción requeridas a presión atmosférica limitan la elección a solventes con punto de ebullición superior a los 160 °C. El etilenglicol y el DMSO son dos de los solventes más utilizados en las reacciones de sistemas homogéneos^{15 16}, dado que poseen puntos de ebullición adecuados para la reacción (198 y 189°C,

respectivamente). Sin embargo, se cuestiona su uso debido a que resultan tóxicos aún en muy bajos niveles de impurezas. Actualmente el uso de propilenglicol como solvente en la producción industrial de CLA con catalizadores homogéneos, ha proporcionado resultados de productividad aún más satisfactorios que al utilizar etilenglicol¹⁷. El propilenglicol tiene un punto de ebullición superior a 180°C y no se reportan características tóxicas para el mismo. Existen en la literatura estudios realizados sobre la reacción de migración de doble enlace en los que se considera la isomerización de metil linoleato (éster de ácido linoleico) sobre catalizadores de metales nobles en alcoholes, los cuales funcionarían como agentes de transferencia de hidrógeno¹⁸.

7.2 Isomerización de aceite de girasol: Ensayos Catalíticos

La elección de los parámetros operacionales y de los catalizadores, partiendo de aceite de girasol como sustrato para la síntesis de CLA, se fundamenta en los resultados obtenidos para la reacción de isomerización de LA puro reportados en el capítulo 5 y particularmente previendo la implementación de un proceso con características tecnológicas superadoras a las actualmente empleadas y que a su vez sean favorables desde una perspectiva medioambiental.

Se asumió como molécula modelo al ácido linoleico y por lo tanto la posibilidad de correlacionar su comportamiento en el medio de reacción con el

de la molécula de ácido linoleico integrada al triglicérico. En la Figura 7.1 se ha representados la estructura de una molécula de triglicérido constituida por los ésteres provenientes de ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1 9cis) y ácido linoleico (C18:2 9cis 12cis):

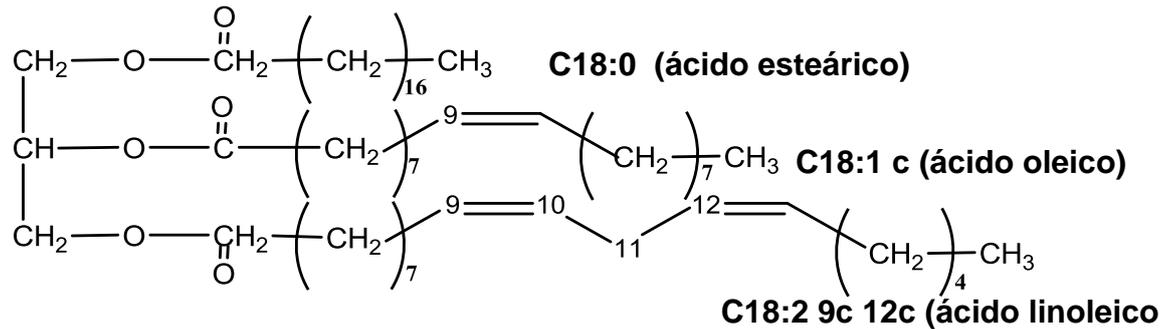


Figura 7.1 Estructura de molécula de triglicérico

En vista de una futura aplicación tecnológica, el uso de un reactor a pequeña escala de diseño robusto, cuyos parámetros operacionales sean asimilables por un proceso de mayor envergadura¹⁹, resultaría más conveniente que el de un reactor de vidrio. Pudimos corroborar que la reacción llevada a cabo en flujo de N₂ en reactor de vidrio permite obtener resultados de laboratorio de manera muy sencilla y conduce a su vez a un sistema más selectivo a CLA dado que prácticamente no se generan productos hidrogenados. Sin embargo, un proceso de estas características sería inviable a escala industrial.

Los ensayos de isomerización de aceite de girasol se realizaron en un reactor Parr de acero inoxidable de 100 mL.

Dado que, a diferencia del reactor de vidrio, el reactor Parr no cuenta con un sistema de reflujo que permita la condensación de vapores a la salida del reactor, la reacción se llevó a cabo a la presión de vapor del solvente usado en cada experiencia. Dichas experiencias se evaluaron a iguales condiciones operacionales, siendo la única variable la proticidad del solvente. Al igual que en los ensayos de isomerización de LA, se usaron octanol y decano, pero además se agregó propilenglicol, un solvente prótico como el octanol, pero a diferencia de este último más aceptado en la industria alimenticia y farmacéutica²⁰.

7.2.1 Procedimientos y condiciones operacionales

En todos los casos, previo a la reacción, el catalizador ensayado fue reducido *in situ* durante 1 hora a 100°C en flujo de H₂. Los reactivos se incorporaron al reactor siguiendo igual procedimiento que el implementado en los ensayos de isomerización de LA. En cambio, el muestreo de productos a diferentes tiempos se realizó a través de una válvula, descargando la muestra impulsada por la presión de vapor del solvente en el medio de reacción.

En la Tabla 7.2 se realiza un resumen de las condiciones operacionales y características de reacción.

Tabla 7.2 Parámetros operacionales aplicados a la reacción de isomerización de aceite de girasol

Parámetro operacional	
Temperatura	165 °C
Presión	Pv octanol= 1080 mmHg ²¹ Pv decano=1160 mmHg ²¹ Pv propilenglicol=1150 mmHg ²¹
Velocidad de agitación	600 rpm
Masa de catalizador	100 mg
Sustrato	Aceite de girasol comercial
Relación aceite : catalizador	0,1
Tiempo de reacción	390 min
Volumen de solvente	35 mL

Las muestras extraídas se caracterizan siguiendo los mismos procedimientos analíticos estipulados para las muestras obtenidas en la reacción de isomerización de LA²². Los perfiles de conversión así como la distribución de productos de reacción en la isomerización de LA se obtuvieron a partir del área de la señal cromatográfica. Estos datos, así como la relación entre dichas señales cromatográficas, aportaron información suficiente para realizar una evaluación de los distintos catalizadores soportados, principalmente en términos de actividad y selectividad.

Sin embargo, en función del catalizador y solvente usados, en los ensayos de isomerización de aceite de girasol se evalúan fundamentalmente las características del producto obtenido. Por tal motivo resulta indispensable determinar el contenido de CLA en el aceite modificado. La cuantificación se realizó agregando un estándar interno (C17:1-ácido heptadecanoico) a las muestras de aceite isomerizado antes de su derivatización a metil ésteres. Se asume el mismo factor de respuesta para la detección cromatográfica de los metilésteres de los ácidos grasos identificados. En el capítulo 4, se muestra en la Figura 4.6 los cromatogramas correspondiente a una de las reacciones de isomerización llevadas a cabo con aceite de girasol.

7.2.2 Ensayos de isomerización con catalizadores de Ru soportados

Los catalizadores ensayos fueron seleccionados en base a su desempeño catalítico en los ensayos de isomerización de LA. En estas experiencias se utilizaron Ca-Ru/MgO AA ($\text{CO}_3^{=}$), Ru/MgO AA y Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$.

La respuesta en cada uno de los ensayos se midió en función del contenido de CLA total para determinar el potencial enriquecimiento del aceite. A su vez, se evaluó el perfil de ácido grasos producidos durante la reacción: esteárico (C18:0), elaídico (C18:1t), oleico (C18:1c), C18:2tt no conjugados, C18:2ct no conjugados, CLA ct-tc (C18:2ct-tc), CLA tt (C18:2tt).

7. 2.2.1 Ru/MgO AA

De los catalizadores soportados sobre MgO de alta pureza, el Ru/MgO AA fue el que presentó mejor desempeño catalítico en la reacción de isomerización de LA. Por esta razón se lo seleccionó para los ensayos en las reacciones de isomerización de aceite de girasol

En la Figura 7.2 se muestra el contenido de CLA en el aceite, expresado en mg de CLA por gramo de aceite de girasol en función del tiempo reacción, señalándose particularmente los datos correspondientes a 150 y 390 min. Cada uno de los perfiles corresponde a la reacción en distintos solventes: decano, octanol y propilenglicol (pplenglicol).

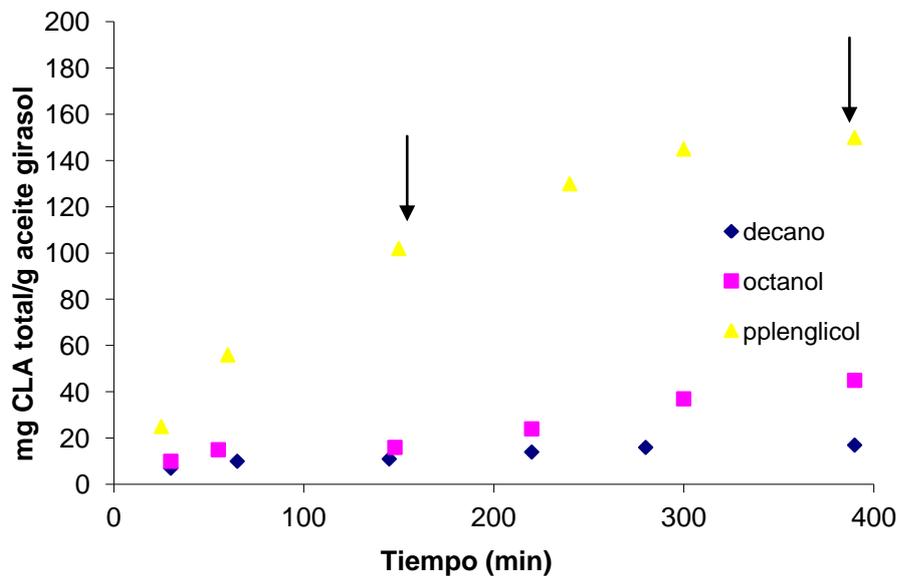


Figura 7.2 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador Ru/MgO AA en ♦decano, ■octanol y ▲pplenglicol

La conversión de LA en el aceite de girasol se midió a 150 min y a tiempo final de reacción (390 min), obteniéndose 2 y 5% en decano, 4 y 12% en octanol y 30 y 63% en propilenglicol respectivamente.

A su vez se calculó el valor de productividad para los distintos ácidos grasos obtenidos durante la reacción de isomerización. La distribución de ácidos grasos en el producto obtenido se calculó en base a la diferencia entre la concentración inicial y final de ácidos grasos. A partir de los datos de conversión de LA obtenido (X_{LA}) y de selectividad (S_i), se calculó la productividad (P_i), expresada en m/m, para cada compuesto:

$$P_i = S_i X_{LA} \quad \text{Ec. 7.1}$$

En la Tabla 7.3 se reportan los valores de productividad de los compuestos obtenidos durante la isomerización de aceite de girasol utilizando los distintos solventes.

Tabla 7.3 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes

Solvente Ác. graso	Pi (Decano- X _{LA} =2%)	Pi (Decano- X _{LA} =5%)	Pi (Octanol- X _{LA} =4%)	Pi (Octanol- X _{LA} =12%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =30%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =63%)
C18:0	0,33	0,22	0,06	0,18	1,06	1,90
C18:1t	0	0	1,03	2,30	5,58	37,5
C18:1c	0	0,59	0	0	1,48	0
C18:2tt	0	0	0,84	2,52	2,70	7,65
C18:2ct	0	0	0	0	2,96	8,53
CLA ct-tc	4	9,95	4,26	10,15	19,59	15,46
CLA tt	0,65	0,96	1,66	2,35	7,46	11,45

7.2.2.2 Ca-Ru/ MgO AA (CO₃⁼)

Entre los catalizadores modificados con sales de calcio, la mezcla física Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃⁼) es la que presenta mejores propiedades catalíticas.

En la Figura 7.3 se muestra el contenido de CLA en el aceite en función del tiempo de reacción. Se señalan en el gráfico los datos correspondientes a 150 y 390 min.

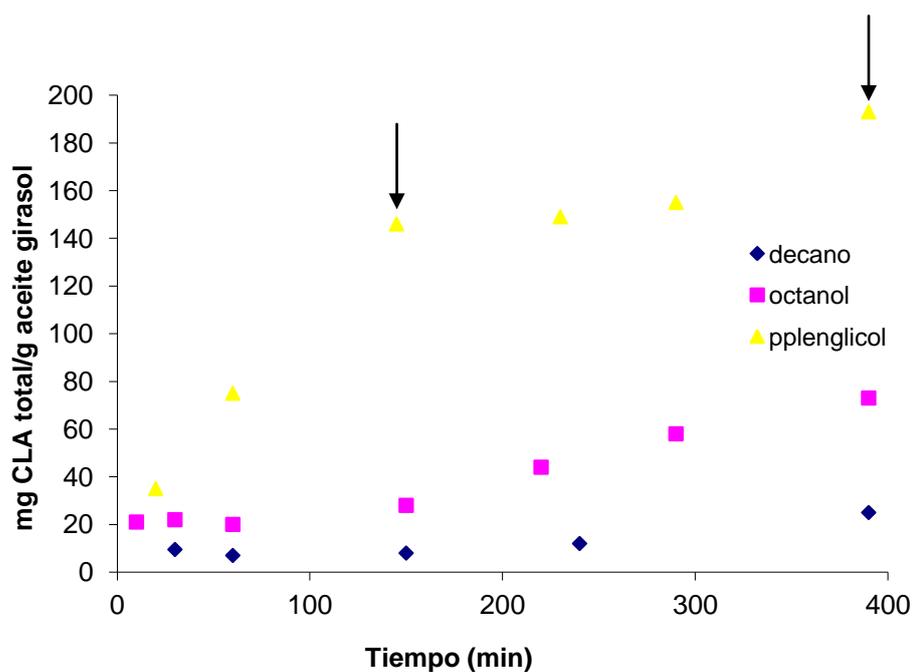


Figura 7.3 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃) (O₂/H₂) en ♦decano, ■octanol y ▲ppilenglicol

La conversión de LA en el aceite de girasol se midió a 150 min y a tiempo final de reacción (390 min), obteniéndose 3,4 y 7% en decano, 4 y 15% en octanol y 42 y 82% en propilenglicol, respectivamente.

La productividad para cada compuesto obtenido como producto en el aceite de girasol se calculó de igual manera que con Ru/MgO AA (Tabla 7.4)

Tabla 7.4 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes

Solvente Ác. graso	Pi (Decano- X _{LA} =3,4%)	Pi (Decano- X _{LA} =7%)	Pi (Octanol- X _{LA} =4%)	Pi (Octanol- X _{LA} =15%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =42%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =82%)
C18:0	0,6	0,30	0,04	0,20	1,48	2,56
C18:1t	0	0	0,76	3,13	7,33	50,82
C18:1c	0	0,81	0,05	0	2,07	0
C18:2tt	0	0	0,62	3,00	3,78	10,40
C18:2ct	0	0	0	0	4,15	9,77
CLA ct-tc	7,2	13,89	3,15	12,78	26,82	19,79
CLA tt	1,17	1,38	1,22	3,09	11,00	15,28

7.2.2.3 Ru/ γ Al₂O_{3org}

Los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ no presentaron un desempeño catalítico satisfactorio comparado con los soportados sobre MgO en las reacciones de isomerización de LA. Sin embargo, este catalizador está constituido por un soporte con características ácido – base diferentes a MgO, por lo que podría aportar información que contribuya a la comprensión del sistema. En estas experiencias se ensayó el catalizador Ru/ γ Al₂O_{3org}, dado que resultó ser más activo que Ru/ γ Al₂O_{3in3org}.

En la Figura 7.4 se muestra el contenido de CLA en el aceite a diferentes tiempos de reacción. Al igual que en los gráficos anteriores se

señalan los datos a 150 y 390 min, obteniéndose a estos tiempos una conversión de LA en el aceite de girasol de 1 y 3% en decano, 2 y 6% en octanol y 6 y 8% en propilenglicol, respectivamente.

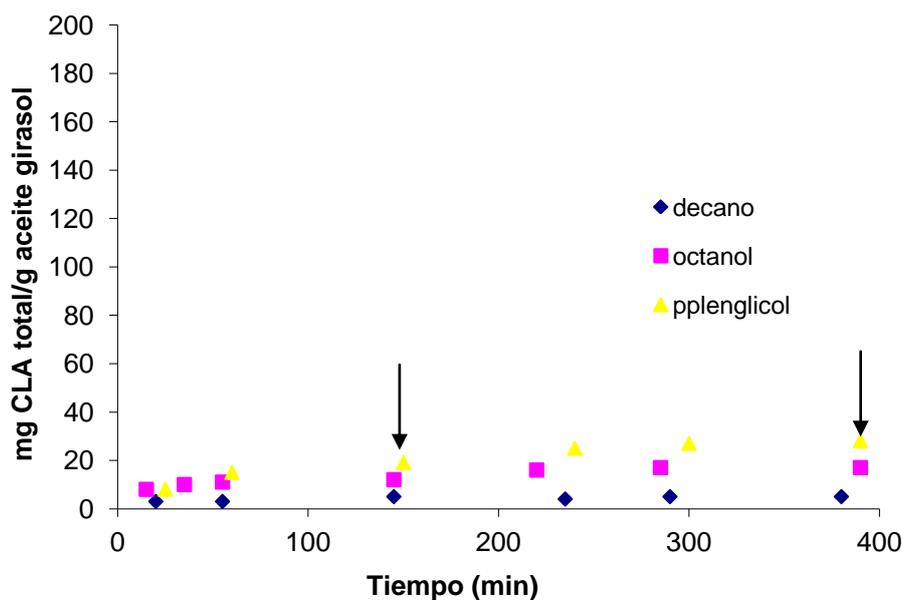


Figura 7.4 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador $\text{Ru}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ en \blacklozenge decano, \blacksquare octanol y \blacktriangle propilenglicol

La productividad para cada compuesto obtenido como producto en el aceite de girasol se calculó de igual manera que con los dos catalizadores anteriores (Tabla 7.5).

Tabla 7.5 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes

Solvente	Pi (Decano- X _{LA} =1%)	Pi (Decano- X _{LA} =3%)	Pi (Octanol- X _{LA} =2%)	Pi (Octanol- X _{LA} =6%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =6%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =8%)
C18:0	0,16	0,11	0,02	0,08	0,19	0,20
C18:1t	0	0	0	0	1,11	4,5
C18:1c	0	0,36	0	1,25	0,35	1,23
C18:2tt	0	0	0	0	0,54	0,65
C18:2ct	0	0	0,31	1,24	0,59	0,32
CLA ct-tc	2	5,56	1,57	4,45	3,91	3,3
CLA tt	0,32	0,79	0,61	1,88	1,49	1,7

7.2.2.4 Blancos de reacción: reactividad del solvente

A iguales condiciones operacionales que el resto de los ensayos se llevaron a cabo reacciones de isomerización en ausencia de catalizador para evaluar la reactividad del solvente, constituyendo cada una de estas experiencias los blancos de reacción. En particular, se buscó determinar si los solventes práticos conducían a productos de hidrogenación mediante reacciones de transferencia de hidrógeno. Si bien en el caso del propilenglicol se observa conversión hacia productos de hidrogenación, la reactividad del

solvente no resulta significativa en comparación con el grado de extensión de la reacción en presencia de catalizador. La conversión de LA en el aceite no fue mayor al 1% del LA inicial, en todo caso comparable con la conversión más baja observada para Ru/ γ -Al₂O₃.

7.2.3 Discusión de resultados

Al igual que en las reacciones de isomerización de LA el catalizador Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃⁻) (O₂/H₂) es el que presenta mayor actividad hacia CLA.

La diferencia de reactividad química entre el ácido linoleico y el aceite de girasol en las reacciones de isomerización para la obtención de CLA estaría dada en primer lugar por la funcionalidad de la molécula de sustrato, un ácido frente a un éster de glicérido en el aceite. Probablemente, el mecanismo de adsorción de estas moléculas sobre la superficie catalítica sea determinante para la cinética de la reacción. De igual manera a lo planteado para la molécula de LA (capítulo 5 sección 4.1), un aumento en la basicidad de la superficie del catalizador resultaría favorable para la interacción de los dobles enlaces del triglicérido con el sitio activo, aunque el tamaño de la molécula podría dificultar estéricamente dicha interacción.

En cuanto a los solventes, en decano, los catalizadores resultan mucho menos activos en las reacciones de isomerización llevadas a cabo con aceite

que cuando se usa LA. Cuando se usa solvente prótico en el medio de reacción, y en particular propilenglicol, se observa un incremento de la actividad catalítica. Si bien no se observa una mejora de la selectividad, el cambio en la performance del catalizador es notorio. Igualmente a lo planteado con LA en el capítulo 5 (5.5.2), los solventes próticos actuarían como fuente de transferencia de hidrógeno²³. Para el propilenglicol, se observa una reactividad mucho mayor a igual volumen de solvente que con octanol. Una de las razones podría ser que a igual volumen de solvente la concentración de hidrógenos ácidos en el propilenglicol es 4.3 veces mayor que la correspondiente al 1-octanol.

Los ensayos en ausencia de catalizador muestran que con propilenglicol hay formación de compuestos hidrogenados, pero resulta insignificante frente al perfil de productos formados con catalizador en el medio de reacción.

El uso de solventes próticos, definitivamente favorece la producción de CLA con cualquiera de los catalizadores de Ru soportados. En particular, el uso de propilenglicol como solvente de reacción aumenta significativamente la actividad de los catalizadores soportados sobre MgO. Sin embargo, un incremento de la actividad del catalizador conlleva un aumento en la producción de compuestos hidrogenados trans. Es importante destacar este aspecto de la reacción, dado que no sería beneficioso incrementar el contenido de CLA en el aceite a expensas de un aumento desmedido del contenido de trans. Específicamente estos trans perjudiciales corresponden a C18:1t y

C18:2tt no conjugado²⁴. En algunos trabajos en los que se muestra el desempeño de catalizadores heterogéneos para la obtención de CLA, se hace referencia a los compuestos hidrogenados totales sin diferenciar a los trans²⁵.

Analizando la situación más favorable para la obtención de un aceite enriquecido en CLA, se observa que si bien para el catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) en propilenglicol se obtiene un contenido de CLA mayor a 190 mg/g aceite a una X_{LA} de 82%, la productividad de compuestos hidrogenados trans (C18:1t, C18:2tt (no conjugado)) es de un 70%. La relación entre CLA ct-tc/tt fue de 1,30. En cambio, a X_{LA} menores (42%) se obtiene un contenido de CLA en el aceite de alrededor de 150 mg/g aceite con una productividad de trans mucho menor (11%). Siendo la relación CLA ct-tc/tt igual a 2,44. Cabe aclarar que si bien se calcula la conversión en base a LA consumido, los productos de isomerización y de hidrogenación también se obtienen a partir del ácido oleico (C18:1c) que originalmente contiene el aceite.

Se observan características similares para el comportamiento del catalizador Ru/MgO AA en propilenglicol. A una X_{LA} de 63% se obtiene un contenido total de CLA de 140 mg/g aceite con una productividad de compuestos hidrogenados trans (C18:1t) de 45%. La relación CLA ct-tc/tt fue de 1,35. Para una X_{LA} de 30 % el contenido de CLA resultó ser de 100 mg/g aceite y la productividad de trans de aproximadamente 8%. En este caso la relación CLA ct-tc/tt fue de 2,63.

Con octanol como solvente, la actividad de los catalizadores soportados sobre MgO disminuye considerablemente resultando la X_{LA} a 6 hs de reacción de 15 y 12 % para Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁻) (O₂/H₂) y Ru/MgO AA, respectivamente. El contenido de total de CLA correspondió 70mg/g de aceite para el primero y 50 mg/g de aceite para el segundo, con productividades similares de hidrogenados trans (5-6%). En decano la actividad de ambos catalizadores cayó abruptamente (X_{LA} =4%).

El catalizador Ru/ γ Al₂O₃ presenta una actividad muy baja. La máxima X_{LA} (8%) se observó en propilenglicol, para la cual se obtuvo un contenido total de CLA de 25 mg/g aceite. Siendo la productividad de trans de un 5%.

Los estudios realizados con LA como molécula modelo en el capítulo 5 no resultan fácilmente transferibles a la mezcla compleja de triglicéridos que componen un aceite vegetal. Sin embargo, la aplicación de una metodología experimental similar, permite avanzar en el diseño de un sistema específicamente configurado para aceites.

7.3 Ensayos de Reúso del Catalizador

En general, los catalizadores usados en los procesos relacionados con aceites vegetales sufren una desactivación importante²⁶. Para determinar la capacidad de reúso del catalizador en las reacciones de síntesis de CLA se trabajó en la recuperación de las dos formulaciones que presentaron mejor desempeño catalítico al evaluar conjuntamente actividad y selectividad a CLA: Ru/MgO AA y Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻). Los ensayos se realizaron en las reacciones de isomerización de LA, bajo las condiciones de reacción que resultaron más favorables para la producción de CLA.

7.3.1 Recuperación de Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻)

La posibilidad de reúso de un catalizador está condicionada por diferentes causas: pérdida de Ru por “leaching”, obstrucción de los poros y cambios fisicoquímicos irreversibles. La experiencia de recuperación y reúso llevada a cabo para este catalizador consistió en el siguiente procedimiento:

Una vez finalizada la reacción de isomerización de LA, se detiene la agitación y se mantiene circulando N₂ sobre el espacio de cabeza del reactor, hasta enfriar la mezcla. Se encontró que la recuperación mecánica de Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻) no presentaba mayores dificultades. El catalizador se estratifica hasta que decanta casi por completo sobre la base del reactor, lo cual permite retirar el sobrenadante y evaporar en flujo de N₂ el exceso de

líquido (Fig 7. 6-a)). Luego se activó en H₂ a 100°C durante 1 hora, se agregó mezcla reactiva fresca (LA/decano) y se llevó a cabo la reacción de isomerización en iguales condiciones que cuando se utiliza catalizador fresco.

En la Figura 7.5 se muestra la conversión de LA durante el tiempo de reacción. Al cabo de 6 horas, la formulación Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) alcanza una conversión de LA de un 50 % frente al 94 % alcanzada para el catalizador fresco.

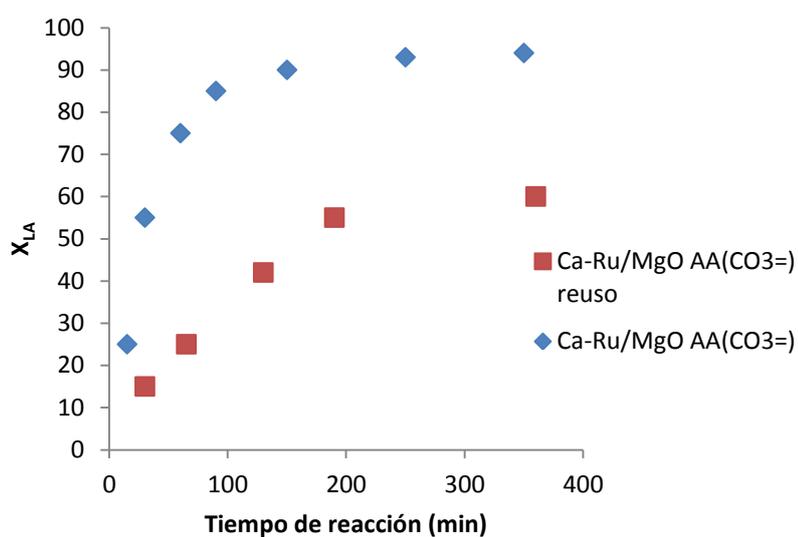


Figura 7.5 ◆ Evolución de la reacción de isomerización de LA con Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) (O₂/H₂) fresco ■ Evolución de la reacción de isomerización con Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) (O₂/H₂) usado

7.3.2 Recuperación de Ru/MgO AA

Aún centrifugando, el catalizador de Ru/MgO AA permanece en suspensión (Figura 7.6-b)). No se pudo recuperar por decantación y separación del solvente. Mediante filtrado fue posible separar el catalizador del producto de reacción, sin embargo la adherencia del catalizador al filtro no permitió recuperarlo para su reuso.

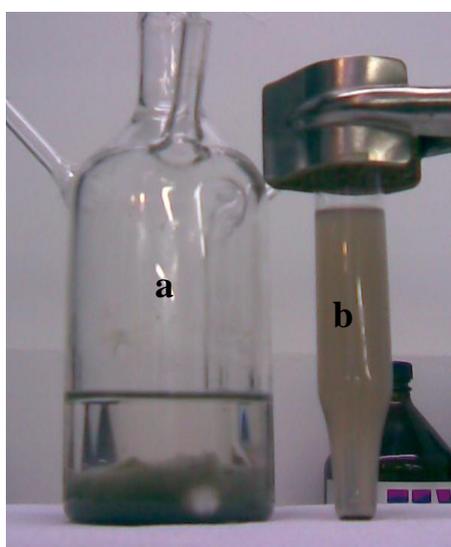


Figura 7.6- a) Catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻) decantado luego de la reacción de isomerización de LA,- b) Catalizador Ru/MgO AA disperso luego de la reacción de isomerización de LA

7.3.3 Discusión de resultados

El ensayo de recuperación del catalizador solo se pudo realizar con el catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) Las partículas del catalizador RuMgO AA se disgregan en el solvente manteniéndose muy separadas entre sí quizá debido a que el material que da origen al catalizador es un MgO constituido por partículas muy pequeñas (< 50nm -nanopolvo). En la mezcla física el carbonato de calcio agregado serviría de aglomerante del catalizador por lo que favorecería que las partículas de catalizador se mantengan unidas y consecuentemente decanten con facilidad.

La desactivación de un catalizador puede evaluarse realizando experiencias consecutivas sobre la misma muestra de catalizador, generalmente lavando con solvente al material catalítico luego de cada ensayo para extraer la mayor cantidad de sustrato y producto que pudiese quedar adherido al sólido. Puede observarse que la actividad del catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) cae casi a la mitad al usarlo una segunda vez en reacción. El catalizador no fue lavado con solvente fresco luego de la primera reacción. El producto o sustrato que hubiese quedado adsorbido al catalizador, luego de evaporar el solvente de reacción, podría haber provocado el taponamiento de los poros y en consecuencia se generaría la desactivación parcial del catalizador. En la caracterización realizada al catalizador usado mediante FTIR (Anexo A.4) se puede identificar la banda correspondiente a CH₂-CH₃ de linoleato en la región 2900 cm⁻¹ y una correspondiente a COO⁻ en 1590 cm⁻¹.

Dado que la finalidad del ensayo fue evaluar la posibilidad de recuperación del catalizador, no solo para posteriores reusos sino también para separarlo de los productos de reacción, no se estudiaron exhaustivamente otras causas para la caída de la actividad.

7.4 Conclusiones

Durante la isomerización de aceites vegetales en un reactor batch es posible un aumento del contenido de CLA mediante el uso de catalizadores heterogéneos. La actividad del catalizador respecto a las reacciones llevadas a cabo con ácido linoleico puro como sustrato disminuye considerablemente si se utiliza decano como solvente. El aumento en el contenido de CLA resulta significativo si la reacción se lleva a cabo en solventes próticos. Dentro de los solventes utilizados en estos ensayos, el propilenglicol condujo al aceite con mayor enriquecimiento de CLA.

La dosis terapéutica de CLA implica un consumo de 3 o 4 g diarios. Esta cantidad se encuentra por ejemplo en 6 Kg de carne vacuna²⁷ o 2,5 -4,5 kg de manteca^{28 29}, por lo que resulta imposible consumir la dosis sugerida a través de un alimento sin modificar.

El producto obtenido mediante isomerización de aceite de girasol en propilenglicol con el catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼), con una X_{LA} de 82%,

contiene unos 200 mg de CLA/ g de aceite a unas 6 horas de reacción. Un aceite de girasol enriquecido en CLA de estas características requeriría un consumo diario total de entre ¹15 y 20 g. Este resultado se revelaría auspicioso si no fuera que el producto contiene ácidos grasos monoinsaturados trans (ácido elaídico) en cantidades considerablemente elevadas. Sin embargo, durante la misma reacción, evaluando la composición del producto a una X_{LA} de 42%, el contenido de CLA obtenido es de 150 mg/g de aceite. Considerando dicho análisis composicional, la dosis terapéutica se lograría con unos 20-25 g de aceite diarios. El producto aún contiene monoinsaturados trans pero en cantidades significativamente menores (5 veces).

Respecto a las posibilidades de reuso del catalizador en la reacción de isomerización de aceite de girasol, los resultados de los ensayos indican que es fundamental la incorporación de un modificador o aditivo a la formulación de base (Ru/MgO AA). Además de lograr un mejor desempeño catalítico, dicha incorporación pareciera incrementar la resistencia mecánica de las partículas de catalizador, impidiendo su disgregación y posibilitando la recuperación del mismo para reuso.

¹ 15 g de aceite equivalen a 1 cucharada sopera

REFERENCIAS

- ¹ Tesis: Control de trans-isómeros en la hidrogenación de aceite de girasol” Autor: María Belén. Fernandez. Bahía Blanca , Argentina 2006
- ² Tesis: Estudio de la utilización de catalizadores y reactores estructurados en la Hidrogenación de aceites. Autor: Jhon Sanchez. Bahía Blanca , Argentina 2011.
- ³ Tesis en curso: Desarrollo de catalizadores monolíticos con sustrato de aluminio anodizado. Tesista: Diego Bodriini.
- ⁴ Tesis en curso: "Síntesis de lípidos estructurados utilizando catalizadores heterogéneos" Tesista: Ana Julia Avila
- ⁵ Tesis en curso: Síntesis en dos etapas de lípidos estructurados del tipo general MLM utilizando reacciones enzimáticas o químico-enzimáticas. Tesista: Daniel Sanchez
- ⁶ Valenzuela A., Sanhueza J. Rev. chil. nutr. v.35 n.4 Santiago dic. 2008 versión On-line ISSN 0717-7518 doi: 10.4067/S0717-75182008000500001
- ⁷ http://www.inti.gob.ar/productos/pdf/mat_alim_funcional.pdf
- ⁸ CIARA, Cámara de la industria aceitera de la república argentina <http://www.ciaracec.com.ar>
- ⁹ 4to Congreso Argentino de Girasol - ASAGIR 2007
- ¹⁰ Pakdeechanuan P, Intarapichet K., Fernando L, Gru I. J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 923.
- ¹¹ Pierre Villeneuvea,* , Regina Lagoa,b, Nathalie Barouha, Bruno Bareaa, Georges Piombo, Jean-Yves Dupréc, Anne Le Guillouc, and Michel PinaaJAOCS, Vol. 82, no. 4 (2005) 261.
- ¹² P. Villeneuve a,* , N. Barouh a, B. Bare´a a, G. Piombo a, M.C. Figueroa-Espinoza a, F. Turon c, M. Pina a, R. Lago a,bFood Chemistry 100 (2007) 1443.
- ¹³ Iwata T., Kamegai T., Sato Y., Watanabe K., Kasai M., EP 0839897 A1 1998
- ¹⁴ Deshpande V., Gadkari R., Mukesh D., Narasimhan C. J. Am. Oil. Chem. Soc. 62 (1985) 734
- ¹⁵ Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume
- ¹⁶ Ritz J. and Reese J. US Patent 3984444 (1976).
- ¹⁷ Patente EP 0 839 897 B1T. Iwata, T. Kamegai, S. Yoshie. Asignada a Rinouro Oil Mills Co., Ltd.
- ¹⁸ Mukesh D., Narasimhan C., Deshpande V., Ramnarayan K. Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 409.
- ¹⁹ Donati G., Paludetto R. Catalysis Today 34 (1997) 483.
- ²⁰ Reaney, M. J. T., Liu, Y. D. y Westcott, N. D.(1999): Advances in Conjugated Linoleic Research, Vol 1.
- ²¹ Perry R., Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook: Vapor Pressure of Pure Substances. 1999.
- ²² Método IUPAC2.301-2.302. Determinación de la composición de ácidos grasos
- ²³ Braun F., Diez V., Ferretti C., Apesteguía C., Di Cósimo I. 12-16 de Noviembre de 2007. La Plata, Argentina XV Congreso Argentino de Catálisis.
- ²⁴ Kromhout D., Menotti A., Bloemberg B., Aravanis C., Blackburn H., Buzina R., Dontas A., Fidanza F., Giampaoli S., Jansen A., Et A.. Prev. Med. 24 (1995) 308
- ²⁵ Mukesh D, Narasimhan C. , Desphande V., Ramnarayan K. Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 409.
- ²⁶ Veldsink J. , Bouma M., Schöön N., Beenackers A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 39(3) (1997) 253.
- ²⁷ Mira Z., Rushfeldta M.L., Mira P.S., Patersona L.J., Weselakeb R.J. Small Ruminant Research 36 (2000) 25.
- ²⁸ Donato Goncalves M.F., Baggio S..Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 32(3) (2012) 629
- ²⁹ Kamphuyis M. Int. J. Obes; 27 (2003) 840.

CAPÍTULO 6

ASPECTOS TERMODINÁMICOS, CINÉTICOS Y MECANÍSTICOS

RESUMEN

Haciendo uso de los datos experimentales previos y los antecedentes reportados en la literatura, en este capítulo se realiza un análisis de parámetros termodinámicos y cinéticos de la reacción de isomerización de ácido linoleico con catalizadores de Ru soportados. A partir de dicho análisis, fue posible establecer conclusiones respecto a la cinética de la reacción, energía de activación, estimación de controles difusionales, así como también aspectos mecanísticos de la ruta de reacción.

6.1 Aspectos termodinámicos y cinéticos

6.1.1 Concentración del sustrato LA

La variación de la concentración inicial de sustrato en una reacción química permite inferir el orden de una reacción. Se realizaron una serie de ensayos con el catalizador Ru/MgO AA en los que se varió la concentración de LA, manteniendo constante la masa de catalizador, el volumen de solvente y demás condiciones operativas. Los ensayos se realizaron a bajas conversiones de LA (Figura 6.1).

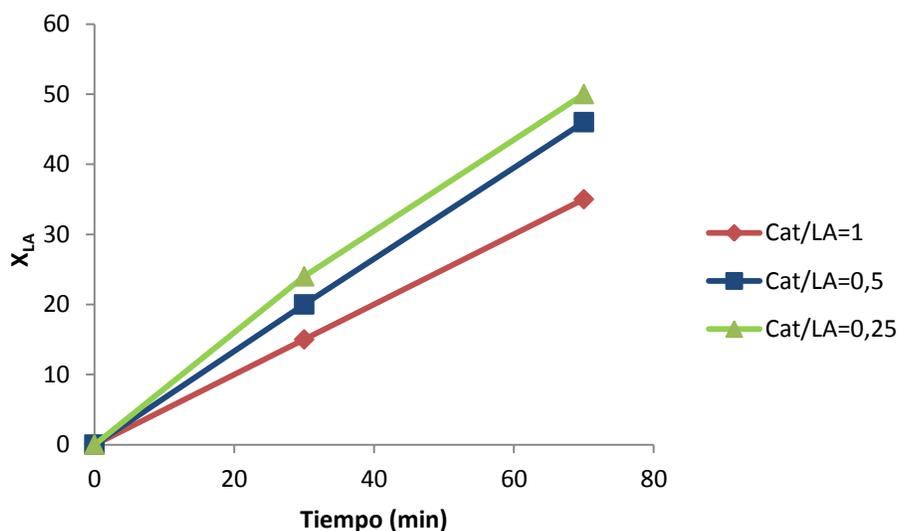


Figura 6.1 Efecto de la concentración inicial de LA sobre la actividad catalítica en la reacción de isomerización sobre Ru/MgO AA

La velocidad inicial para las diferentes concentraciones iniciales de sustrato se determinó evaluando la concentración de LA a 30 min de reacción (Tabla 6.1).

Como se explicará en detalle más adelante los problemas difusionales tanto externos como internos pueden despreciarse para las condiciones de reacción elegidas.

Tabla 6.1 Velocidad inicial de reacción para diferentes concentraciones iniciales de LA

$[LA^0]$ mol/L	$r_{LA\ isom}^0$ ($\times 10^3$) mol.min ⁻¹ .g ⁻¹
0,01	0,9
0,02	2,2
0,04	4,7

Aplicando el método de las velocidades iniciales, se considera una ecuación cinética de la forma: $r^0 = k[LA^0]^m$, donde m corresponde al orden de reacción para LA, se grafica $\ln(r^0)$ vs $\ln[LA^0]$ y se aplica un ajuste lineal de los datos experimentales.

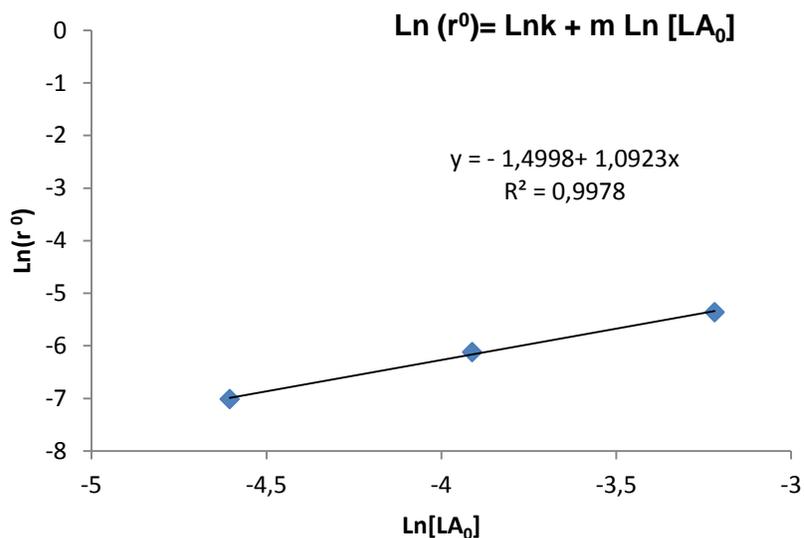


Figura 6.2 Determinación del orden de reacción en la isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

La pendiente de la ecuación corresponde a una estimación del valor del orden de reacción. En este caso, el valor de m es de 1.09, lo cual indica que resultaría adecuado asumir que la isomerización es de primer orden respecto a LA. Este resultado avalaría el cálculo de las constantes de velocidad de reacción (k), para el cual, de acuerdo a lo discutido en el capítulo anterior, se había considerado un orden de reacción igual a 1.

6.1.2 Temperatura de reacción

La influencia de la temperatura en la reacción de isomerización de LA se investigó para el catalizador Ru/MgO AA. El estudio se realizó a tres temperaturas: 135, 150 y 165°C.

En la Figura 6.3 se muestra la variación de la conversión de LA con el tiempo a las diferentes temperaturas de reacción consideradas.

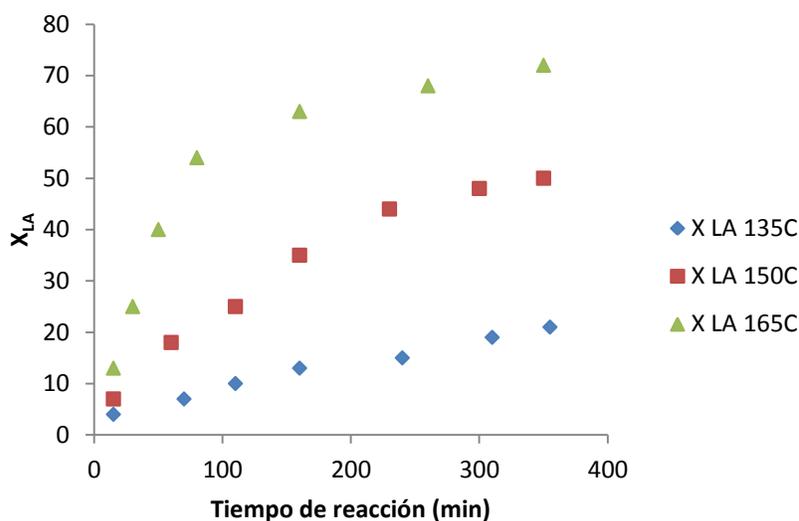


Figura 6.3 Efecto de la temperatura en la actividad catalítica de la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

Las conversiones de LA a 6 horas de reacción a 135°C, 150°C y 165°C son de 21, 50 y 72%, respectivamente.

Si bien el cambio en la actividad catalítica con el aumento de la temperatura de reacción es significativo, la selectividad hacia los CLA en conjunto disminuye levemente, debido principalmente a la formación de compuestos hidrogenados. Sin embargo, si se evalúa el cambio en la distribución de CLA ct-tc y tt, el aumento de la temperatura genera un aumento en la producción de los tt a tiempos de reacción prolongados (Fig. 6.4). Estas observaciones concuerdan con lo expuesto por Fernandez¹ respecto a que un aumento de la temperatura de reacción, durante la hidrogenación catalítica de aceite de girasol, promueve la trans-isomerización.

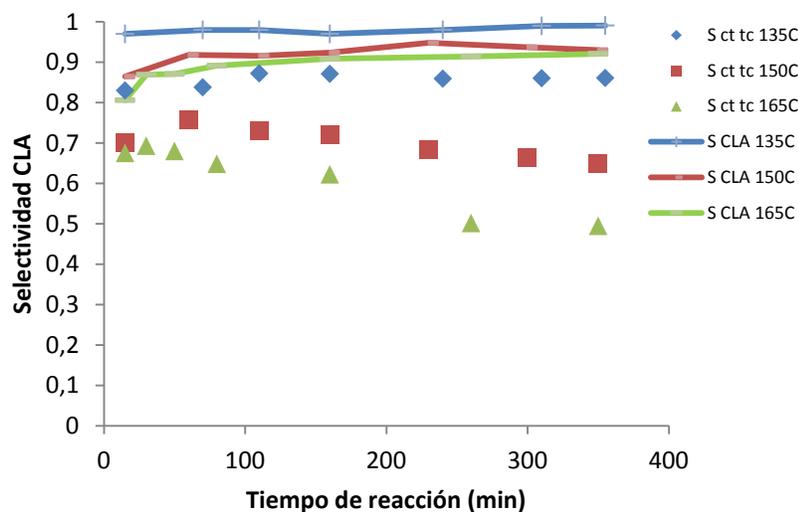


Figura 6.4 Efecto de la temperatura sobre la selectividad a CLA total y a los isómeros ct tc en la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

Para una reacción de primer orden, se puede plantear la siguiente expresión matemática de velocidad inicial:

$$-\frac{d[LA]}{dt} = k[LA] \quad \text{Ec. 6.1}$$

A partir del gráfico obtenido con los datos experimentales ($\ln[LA]$ vs t) se estiman las constantes de velocidad para los ensayos realizados a distintas temperaturas (Anexo: A.6.4). Los R^2 en la Tabla 6.2 indican que el ajuste de la reacción con una ley de velocidad de primer orden resulta adecuado.

Tabla 6.2 Constantes de velocidad obtenidas para distintas temperaturas de reacción

$1/T \times 10^3 (K^{-1})$	$\ln k$	R^2
2,45	-7,42	0,97
2,36	-5,91	0,99
2,28	-4,56	0,99

R^2 : factor de correlación para el cálculo de k a partir de $\ln[LA]$ vs t

Si se considera la expresión de Arrhenius (Ec. 6.2) para la constante de velocidad es posible determinar la energía de activación aparente de la reacción (E_a):

$$k = Ae^{-[E_a/RT]} \quad \text{Ec 6.2}$$

En la Figura 6.5 se representa el logaritmo natural de la constante de velocidad en función de la inversa de la temperatura absoluta. El valor de Energía de activación (E_a) obtenido a partir del ajuste lineal de los datos experimentales corresponde a 113 KJ/mol (27 Kcal/mol). El factor pre-exponencial tiene un valor de 1,79E11.

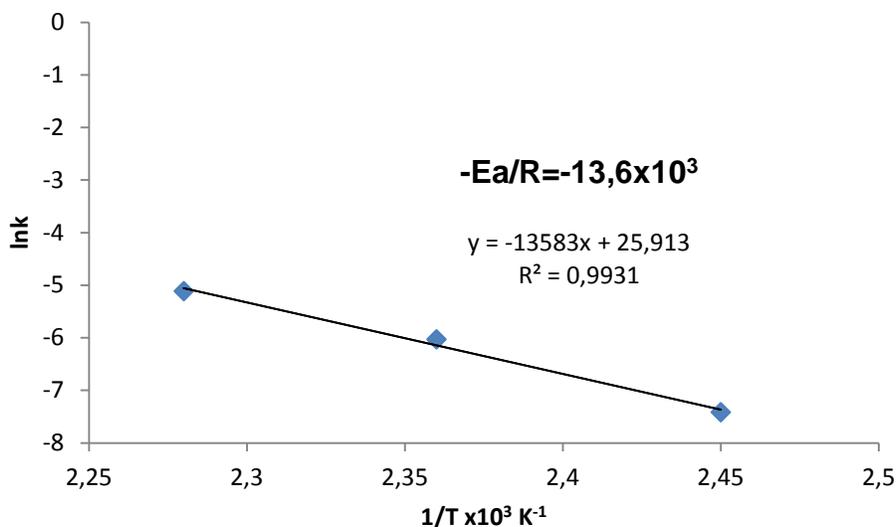


Figura. 6.5 Energía de activación para la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA

Los parámetros de ajuste de modelos cinéticos propuestos para mecanismos de reacción que contemplan hidrogenación e isomerización sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃ arrojan valores de energía de activación de entre 40 y 58 KJ/mol para la hidrogenación de dobles enlaces. Para las reacciones de isomerización, sin discriminar conjugación del doble enlace, la energía de activación reportada se encuentra entre 55 y 60 KJ/mol¹. A partir de datos experimentales se ha estimado que la energía de activación de la reacción de hidrogenación de olefinas es aproximadamente la mitad a la determinada para la reacción de migración de dobles enlaces^{2 3}. Una mayor energía de activación para las reacciones de isomerización corrobora la influencia que tiene la temperatura sobre este tipo de reacciones.

Los modelos cinéticos obtenidos a partir de parámetros de ajuste presentados por Bernas y Murzin para una reacción de primer orden con catalizadores de Ru/Al₂O₃ reportan valores de energías de activación de unos 80 KJ/mol⁴.

6.1.3 Estimación de los efectos difusionales

Las reacciones catalíticas llevadas a cabo en sistemas heterogéneos implican eventualmente la existencia de problemas difusionales externos e internos. Según Weber y Smith⁵, la transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas (Figura. 6.6):

- la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida),
- la transferencia del compuesto a través de la película de líquido que rodea la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa- K_f),
- la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intrapartícula- D_s y D_p),
- adsorción del compuesto en el sólido.

La cinética de adsorción está determinada por la etapa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intrapartícula superficial (D_s) y/o porosa (D_p). En general se considera que el efecto de la difusión superficial D_s es mayor al ser comparada con la difusión porosa D_p . Komiyama y Smith⁶ estimaron que el efecto de la difusión superficial es veinte veces más importante que el efecto de la difusión porosa. En el caso de la isomerización de LA sobre

catalizadores soportados, los efectos difusionales externos corresponden a la difusión de LA en el solvente y su transferencia a través de la película líquida alrededor de las partículas de catalizador y los internos a la difusión intrapartícula solo de LA, dado que es el único reactivo en el medio.

Si bien el H_2 interviene en la reacción, el mismo se encuentra quimisorbido en la superficie del catalizador, por lo que no corresponde evaluar dichos efectos difusionales.

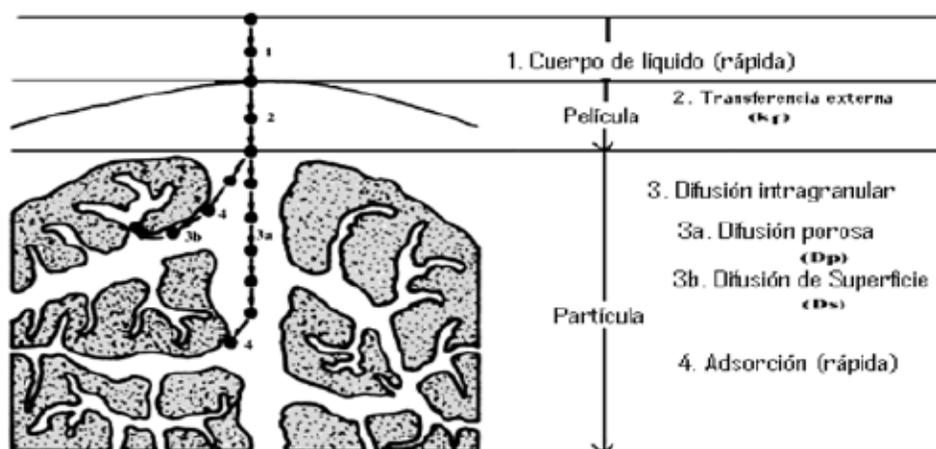


Figura 6.6 Mecanismo de adsorción propuesto por Weber y Smith (1987)

6.1.3.1 Influencia de los efectos de masa externa(interfase líquido-sólido)

En las reacciones de hidrogenación de ácidos grasos insaturados, entre los que se encuentra el ácido linoleico, los efectos de transferencia de masa externa se verifican evaluando la velocidad de la reacción en función de la velocidad de agitación^{7 8}. La agitación de la mezcla es fundamental para el sistema trifásico (gas-líquido-sólido) no solo para mantener dispersas de manera uniforme las partículas de catalizador, sino también para facilitar el transporte de H₂ a través de la interfase gas-líquido y del reactivo líquido hacia la superficie del catalizador.

La reacción de isomerización de LA, básicamente involucra dos fases, líquido-sólido= LA/solvente-catalizador, las cuales se requieren estén en contacto íntimo para favorecer la reacción. Si bien el H₂ forma parte del sistema catalítico, en la mayoría de las experiencias realizadas en este trabajo, el H₂ no es suministrado como reactivo sino quimisorbido en la superficie del catalizador, motivo por el cual no es considerado para evaluar efectos difusionales. Con la finalidad de asegurar la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido, se llevaron a cabo experiencias variando la velocidad de agitación en el medio de reacción para el catalizador Ru/MgO AA.

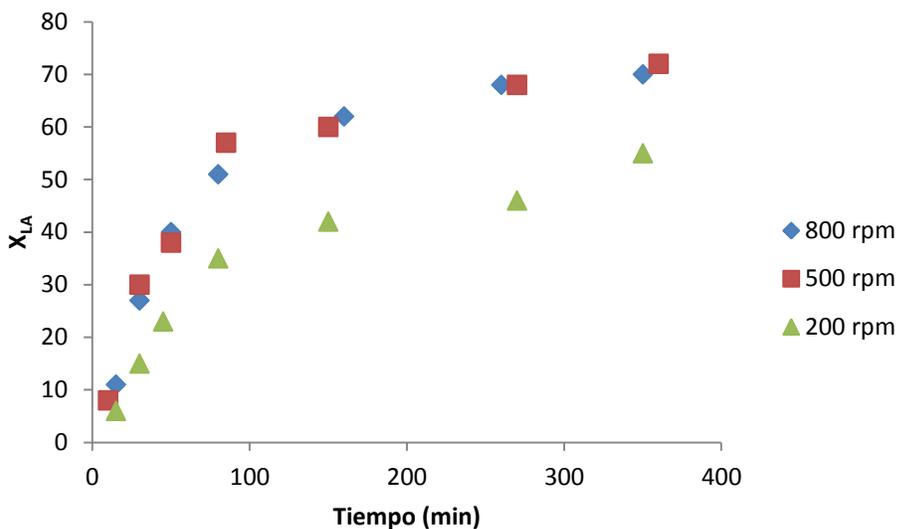


Figura 6.7 Conversión de LA en el tiempo para distintas velocidades de agitación del medio de reacción

La Figura 6.7 muestra la variación de la actividad en el tiempo para distintas velocidades de agitación en revoluciones por minuto del agitador. Puede observarse que a partir de 500 rpm los efectos de transferencia de masa externa sobre la actividad (velocidad de reacción) resultaron no ser significativos.

Tampoco se observaron cambios en la selectividad con la velocidad de agitación, por lo que puede concluirse que por encima de 500 rpm la resistencia al transporte externo es despreciable. Cabe mencionar que a 200 rpm el catalizador no se encuentra uniformemente disperso en el medio de reacción, algunas partículas se depositan aleatoriamente sobre la base del reactor.

6.1.3.2 Influencia de los efectos de difusión interna sobre la velocidad de reacción

La difusión de reactivos y productos dentro de los poros del catalizador sucede simultáneamente con la reacción. Por esta razón, debe analizarse la influencia de la difusión interna como limitante de la velocidad de reacción.

Es posible poner de manifiesto dicha influencia mediante dos tipos de ensayos ampliamente estudiados: determinar las velocidades de reacción variando el tamaño de partícula de catalizador o determinar las velocidades de reacción para un determinado tamaño de partícula a diferentes temperaturas. En la Figura 6.8 se muestra la gráfica obtenida para el segundo caso⁹, indicándose las zonas donde el sistema presenta resistencias a la transferencia de masa interna (control difusional).

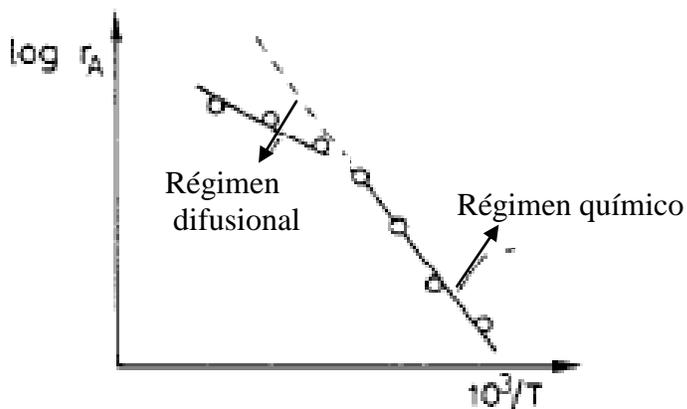


Figura 6.8 Dependencia del log de la velocidad de reacción con la inversa de la temperatura absoluta⁹

El ajuste lineal de los datos en la Figura 6.5, correspondiente a la determinación de la energía de activación en la isomerización de LA con Ru/MgO AA, no resulta suficiente para corroborar o despreciar efectos difusionales, debido a que no es posible inferir a que región de trabajo de la Figura 6.8 se debería asignar.

El diámetro máximo de las partículas para los catalizadores evaluados (Ru/MgO AA, Ru/Al₂O₃ y CaRu/MgO AA) se encuentra entre 70-100 μ m. De acuerdo a los datos reportados en la literatura para reacciones similares con este tipo de catalizadores, dicho diámetro permitiría despreciar limitaciones difusionales internas¹⁰. Las experiencias realizadas por Bernas y col.¹¹ con catalizadores de Ru/C y Ru/Al₂O₃ muestran que tanto la conversión como la velocidad de reacción

inicial para la isomerización de LA disminuyen a la mitad al aumentar el diámetro de partícula del catalizador desde el rango 0-45 μm al rango 0-180 μm , lo cual indica inhibición de la velocidad por difusión interna debido a las partículas de catalizador de mayor tamaño. Con las partículas de menor tamaño, la velocidad de reacción se aproxima a un valor constante y a un plateau de la velocidad inicial contra el tamaño de partícula, alcanzando el régimen químico.

Para corroborarlo se llevaron a cabo una serie de cálculos utilizando criterios y correlaciones matemáticas disponibles en la bibliografía para determinar limitaciones de transferencia de masa interna.

Uno de los métodos utilizados para estimar efectos difusionales es el criterio de Weisz Prater, el cual queda definido mediante la ecuación 6.3:

$$C_{WP} = \frac{\rho_p r_{v,obs} d_p^2}{36 D_{eff} c_s} \left(\frac{n+1}{2} \right) \quad \text{Ec. 6.3}$$

El criterio de Weisz Prater establece que para $C_{WP} \ll 1$ no hay limitaciones para la difusión, y en consecuencia tampoco hay gradientes de concentración intrapartícula. En cambio, cuando $C_{WP} \gg 1$ la difusión interna limita significativamente la cinética de la reacción. Los parámetros utilizados para el cálculo de la resistencia difusional intrapartícula se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Parámetros usados para el cálculo del módulo de Weisz Prater

Parámetro	Ru/MgO AA	Ru/Al ₂ O ₃	Ca-Ru/MgO AA
ρ_p (Kg/m ³)	1100	1600	1100
$r_{obs-165^\circ C}$ (mol/(Kg _{cat} s))	0,0026	0,0010	0.0044
d_p (m)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ϵ_p	0,40	0,47	0,40
τ	3	3	3
$D_{eff, LA}$ (m ² /s)	1.07E-09	1.25E-09	1.07E-09
[LA] (mol/m ³)	10	10	10
n	1	1	1
C_{WP}	0,074	0,03	0,12

La velocidad de reacción de LA (r_{LA}) fue determinada a partir de los datos de reacción experimentales a una temperatura de 165°C.

La difusividad efectiva (D_{eff}) puede calcularse mediante la ecuación que la relaciona con una difusividad combinada D_i :

$$D_{eff} = \frac{D_i \epsilon_p}{\tau} \quad Ec . 6. 4$$

ϵ_p y τ representan respectivamente la porosidad y la tortuosidad del catalizador. La porosidad fue determinada experimentalmente a partir de la densidad del sólido y el volumen de poros. Para la tortuosidad del catalizador se aceptó el criterio de Scott Fogler¹².

El valor de la difusividad (D_i) se puede estimar utilizando distintas correlaciones de mezclas binarias diluidas de no electrolitos¹³. En este caso, la estimación de la difusividad de LA en decano se realizó mediante la correlación de Wilke y Chang¹⁴.

$$D_i = D_{12} = 1.1728E-16 T \frac{(X_2 M_2)^{1/2}}{\mu_2 V^{0.6}} \quad \text{Ec. 6.5}$$

El volumen molar (V_m) de LA a la temperatura de ebullición puede determinarse por el método de Tyn y Calus¹⁵.

$$V_m = 0,285V_c^{1,048} \quad \text{Ec 6.6}$$

V_c es el volumen crítico y corresponde a $3,625 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kg}$ ($1,015 \text{ m}^3/\text{Kmol}$) determinado de acuerdo al método de Ambrose que contempla el cálculo de parámetros críticos (P,T yV) para compuestos puros hidrocarbonados¹⁶.

$$V_c = 10^{-3}(40 + \sum \Delta v) \quad \text{Ec 6.7}$$

El valor de la viscosidad de decano (μ_2) a 165°C se obtiene mediante la correlación de Lewis-Squires¹⁷, que contempla el cálculo de viscosidad de líquidos a temperaturas cercanas al punto de ebullición.

$$\mu_L^{-0.2661} = \mu_K^{-0.2661} + \frac{T - T_k}{233} \quad \text{Ec 6.8}$$

C_{WP} = parámetro de Weisz- Prater

ϵ_p = Porosidad de la partícula

τ = Tortuosidad

D_i = Coeficiente de difusión (difusión de un compuesto en otro, m^2/s)

ρ_p = densidad de la partícula de catalizador

$r_{v,obs}$ = velocidad observada

d_p = diámetro de partícula del catalizador

D_{eff} = Difusividad efectiva (m^2/s)

c_s = Concentración inicial de sustrato

$n = 1$ (orden de reacción)

D_{12} : difusividad de LA en decano (m^2/s)

μ_2 : viscosidad decano Pa s

V : volumen molar de LA a la temperatura de ebullición normal ($m^3/kmol$)

X_2 : parámetro de asociación del solvente (≈ 1 para solventes no polares)¹⁸

M_2 : peso molecular decano (Kg/Kmol)

6.2 Consideraciones sobre el mecanismo de reacción

Para los catalizadores de metales de transición soportados se ha descrito que cuando los mismos son preactivados en H_2 , la migración del doble enlace en olefinas se lleva a cabo mayoritariamente mediante un mecanismo Horiuti-Polanyi¹⁹.

Si se considera el mecanismo Horiuti - Polanyi para la reacción de migración del doble enlace de ácido linoleico (LA) con catalizadores metálicos soportados, durante la preactivación, el H_2 se quimisorbe sobre la superficie metálica generando sitios de H quimisorbido. Luego, el mismo LA se quimisorbe sobre la superficie metálica preactivada, y un átomo de H de la superficie se adiciona a LA generando un intermedio semihidrogenado quimisorbido (Fig. 6.9).

La siguiente etapa (etapa 2) contempla dos reacciones competitivas que dependen fuertemente del hidrógeno quimisorbido en la superficie metálica. Si el recubrimiento de H_2 en la superficie es bajo, el metal abstrae un átomo de H de un átomo de C adyacente y se produciría el corrimiento del doble enlace o conjugación (ISOMERIZACIÓN). Si en cambio, el recubrimiento de H en la superficie metálica es alto, un segundo átomo de H se adiciona al intermediario semihidrogenado quimisorbido generando la hidrogenación del doble enlace (HIDROGENACIÓN).

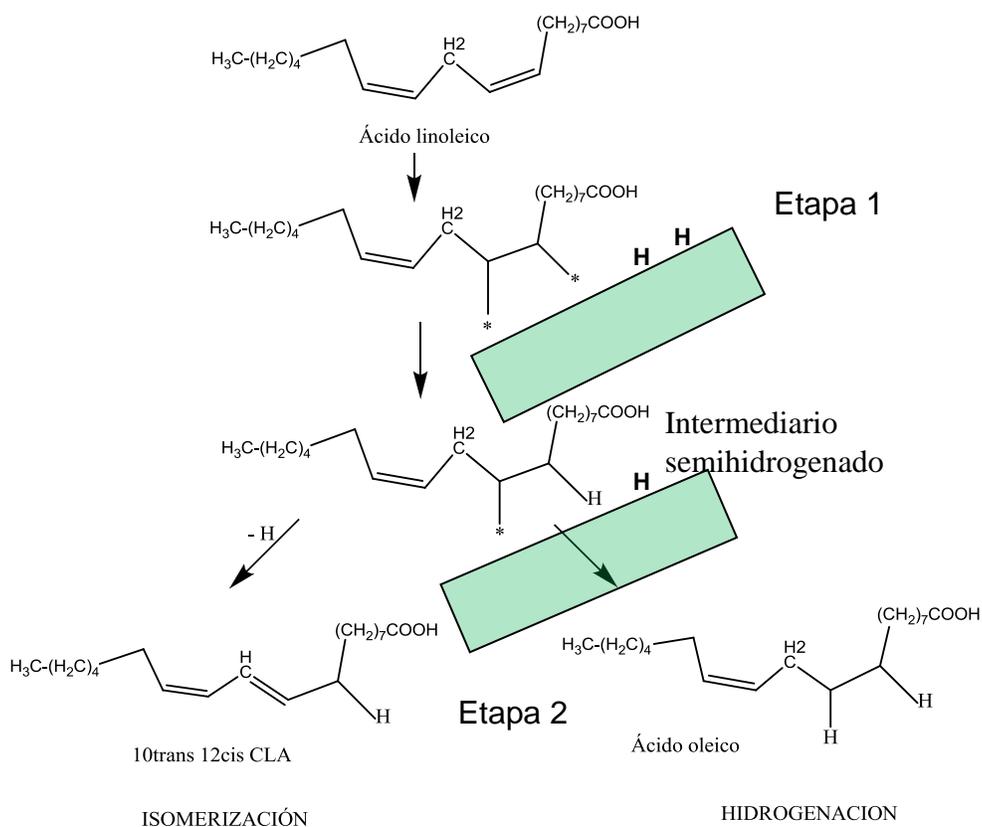


Figura 6.9 Isomerización e hidrogenación de ácido linoleico mediante mecanismo Horiuti- Polanyi

Mediante este mecanismo, el conjunto de reacciones que podrían tener lugar sobre la superficie de catalizadores metálicos es el siguiente:

- Migración de dobles enlaces de LA para obtener CLA (9cis 11trans, 10trans 12cis, 9cis 11cis, 9trans 11trans),
- Isomerización geométrica y posicional de CLA,

- Hidrogenación del doble enlace de LA para obtener un ácido graso monoinsaturado,
- Hidrogenación del doble enlace de CLA para obtener un ácido graso monoinsaturado,
- Isomerización geométrica y posicional del ácido graso monoinsaturado,
- Hidrogenación del doble enlace de CLA para obtener ácido esteárico.

Si bien el mecanismo Horiuti - Polanyi es el que habitualmente se propone para la migración de los dobles enlaces, el modelamiento de la cinética de isomerización de ácidos grasos propuesta por Bernás y Muezin para obtener información sobre el rol del hidrógeno quimisorbido no resulta satisfactorio si solo se considera este mecanismo²⁰. Cabe destacar que dicho mecanismo mayormente considera que el metal se encuentra con estado de oxidación 0.

La caracterización realizada mediante XPS a los catalizadores de Ru en el presente trabajo indican que en la superficie catalítica no solo existen partículas metálicas Ru^0 sino que también se observa la presencia de especies oxídicas Ru^{n+} . La existencia de especies de Ru diferentes también se evidencia en los ensayos de TPR. Es posible entonces considerar que la isomerización de LA sobre catalizadores de Ru soportados podría involucrar otros mecanismos de reacción distintos a Horiuti- Polanyi.

La migración del doble enlace también podría realizarse sobre sitios oxidados de Ru. Ya se ha mencionado que los estados de oxidación de Ru más altos favorecen la migración de dobles enlaces²¹. Siguiendo el esquema de la Figura 6.9, la primera etapa catalítica implica una ruptura del enlace C-H y se generaría un intermediario alílico sobre un sitio metálico. La hidrogenación subsiguiente en un átomo de C diferente resultaría en la migración del doble enlace²². LA se adsorbe formando un complejo π sobre la superficie coordinado a un sitio ácido Lewis. Si hay presentes sitios ácido Brønsted, se protonaría el LA, resultando en un intermediario carbenio donde se ha perdido el carácter de doble enlace. La pérdida subsiguiente de un protón de otro átomo de C resultaría en la migración intramolecular del doble enlace^{23 24}.

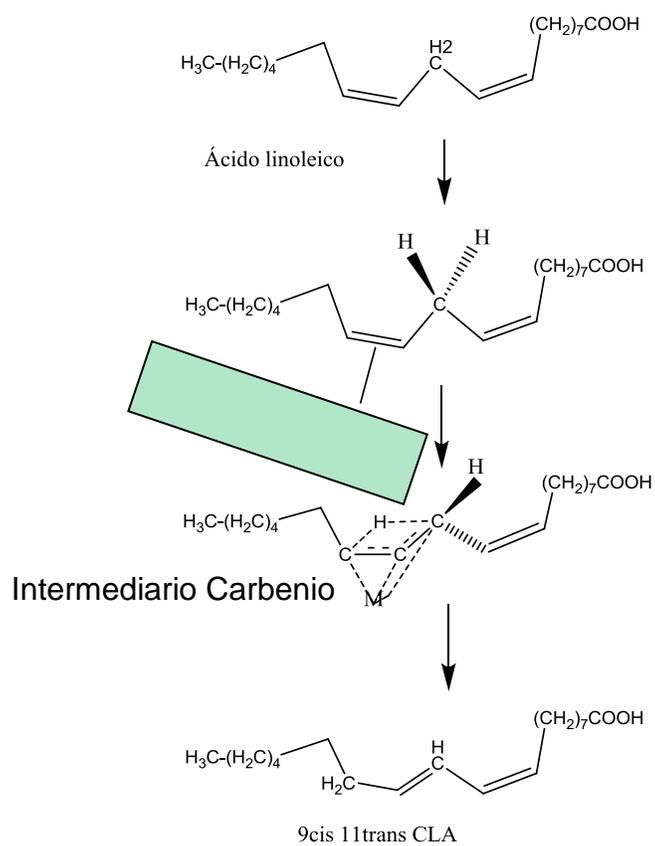


Figura 6.10 Isomerización de ácido linoleico mediante mecanismo intramolecular

6.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos con el catalizador Ru/MgO AA para determinar el orden de reacción, permitieron inferir que la reacción de isomerización de linoleico seguiría una cinética de primer orden.

La posibilidad que la reacción de isomerización de ácido linoleico sobre catalizadores de Ru soportados se lleve a cabo mediante mecanismos diferentes, implica la presencia de especies de Ru oxídicas y metálicas. Sobre el catalizador preactivado en hidrógeno, la migración del doble enlace y la hidrogenación ocurrirían mediante un mecanismo Horiuti-Polanyi. A medida que disminuye el recubrimiento de H₂ quimisorbido sobre la superficie de metal preactivado, comenzaría a tener lugar el mecanismo de deshidrogenación o corrimiento intramolecular sobre las especies oxídicas.

Cuando para una reacción se obtienen energías de activación menores a 6-7 Kcal/mol o mayores a 50 Kcal/mol, dichos valores sugieren la existencia de efectos difusionales externos o de gradientes térmicos respectivamente²⁵. El valor de energía de activación hallado para el catalizador Ru/MgO AA a partir del gráfico que obedece la ecuación de Arrhenius (Fig. 6.5), si bien es mayor que el encontrado en la literatura para reacciones de isomerización, presenta un valor aceptable para una reacción que se encuentra bajo régimen químico. En las

reacciones gobernadas por régimen químico la velocidad es proporcional a la concentración de sustrato como se corrobora en la Tabla 6.1 y no se encuentra afectada por un aumento de la velocidad de agitación del medio como se puede observar en la Figura 6.7.

En este trabajo de tesis no se realizaron experiencias a diferente tamaño de partícula que permita realizar un análisis de los efectos difusionales internos. Sin embargo, se aplicó el criterio de Weisz Prater (C_{WP}) para poder estimarlos. Los valores del módulo de Weisz Prater, obtenidos a partir de la ecuación 3 resultaron menores a 1 para los tres catalizadores evaluados, lo cual indicaría que la distribución de tamaños de partículas no conduce a efectos de difusión interna que pudiesen considerarse significativos. Tampoco resultaron significativos los efectos de transferencia de masa externa sobre la actividad a partir de 500 rpm.

REFERENCIAS

- ¹ Tesis: "Control de trans isómeros en la hidrogenación de aceite de girasol". Autor: Fernandez M.B. Bahía Blanca. Argentina , 2006
- ² Twigg G. H, Proc. Roy. Soc., A 178, 106 (1941).
- ³ Dibeler V., Taylor T, J. Phys. Chem., 55, 1036 (1951).
- ⁴ Bernas A., Murzin D. Chemical Engineering Journal 115 (2005) 23
- ⁵ Weber J, Smith E. Env. Sci. Technol. 21 (1987) 1040.
- ⁶ Komiyama H., Smith J. M. AIChE Journal 20, Issue 6 (1974) 1110.
- ⁷ Eldib I., Albright L Ind. And Eng. Chem. 49 (1957) 825.
- ⁸ Wisniak J. , Stein S. JAOCs. 51 (1974) 482.
- ⁹ E. Santacesaria. Catalysis Today 34 (1997) 411.
- ¹⁰ Bernas A, Kumar N, Mañki-Arvela P, Holmbom B, Salmi T, Murzin D., Organic Process Research & Development, 8 (2004) 341.
- ¹¹ Bernas A., Kumar K., Mañki-Arvela P., Holmbom B., Salmi T, Murzin D. Ind. Eng. Chem. Res., 42,4, (2003)
- ¹² Scott Fogler H. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 4^{ta} Edición
- ¹³ Perry R., Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook: Mass Transfer 5-51, table 5.18.
- ¹⁴ Wilke C., Chang P., AIChE J., 1 (1955): 264
- ¹⁵ Tyn M., Calus W., Processing, 21, 4 (1975) 16.
- ¹⁶ Prieto M., Bada Gancedo J., Lombardía Prendes M, Graciani E. Grasas y Aceites. 49, 2 (1998) 151.
- ¹⁷ Poling B. Prausnitz J, O'Connell J. The properties of gases and liquids. . 5th Edition.
- ¹⁸ Perry R., Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook: 2-370 Physical and Chemical Data.
- ¹⁹ Pines H. The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions.: Academic Press, New York, 1981
- ²⁰ Bernas A, Murzin D. Chemical Engineering Journal 115 (2005) 23.
- ²¹ Mukesh D., Chakravarthula S. Narasimhan, Vinayak M. Desphande and k. Ramnarayan. Ind. Eng. Chem. Res 1988, 27, 409.
- ²² Pines H., Stalick W., Base Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds. Academic Press., New York 1977
- ²³ Ramani N. , Sullivan J. Eckerdt. J. J. of Catal. 173 (1998) 105.
- ²⁴ Goetz J., Volpe, M., Touroude. J. of Catal 164, (1996) 369.
- ²⁵ E. Santacesaria. Catalysis Today 34 (1997) 393.

CAPÍTULO 7

APLICACIÓN TECNOLÓGICA: ISOMERIZACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL CON CATALIZADORES DE RU SOPORTADOS

RESUMEN

A partir de los estudios realizados en el capítulo 5, y en el contexto de una futura aplicación tecnológica, el Capítulo 7 se desarrolla con el objetivo de analizar las posibilidades de implementar un proceso limpio aplicado a la obtención de CLA a partir de aceites vegetales comerciales. Particularmente, las experiencias se realizaron con aceite de girasol, no solo por ser uno de los más adecuados para este fin, sino debido a que su producción ocupa el segundo lugar en nuestro país. Además, se analizaron las posibilidades de reúso del catalizador.

7.1 Introducción

La síntesis de productos oleaginosos sofisticados, como los destinados para la elaboración de alimentos funcionales, suplementos dietarios y nutraceuticos, ha tenido una evolución muy importante en los últimos años y constituye un desafío tecnológico permanente. En general, los procesos involucrados son de alta complejidad y requieren ser continuamente optimizados debido a la necesidad de obtener productos de alta pureza, al menor costo económico e impacto ambiental posible. Esto ha conducido a explorar diferentes rutas de reacción para modificación química de aceites vegetales comestibles tendientes a funcionalizar o modificar estructuralmente los triglicéridos que componen el aceite vegetal en estudio.

Como ya ha sido mencionado, a partir del estudio de catalizadores heterogéneos, nuestro grupo de investigación trabaja en distintas líneas de oleoquímica vinculadas a resolver problemas tecnológicos o a desarrollar productos de alto valor agregado a partir de aceites de girasol o soja. La línea asociada a procesos de hidrogenación catalítica se ha centrado principalmente en el estudio de soportes monolíticos de catalizadores metálicos selectivos, bajo condiciones operacionales que conlleven a la minimización de grasas trans y a su vez simplifiquen el proceso^{1 2 3}. En cuanto al desarrollo de productos con valor agregado, además del trabajo de investigación que se lleva a cabo en el desarrollo de la presente tesis, se trabaja en la formulación de lípidos estructurados de cadena media y larga^{4 5}.

Los lípidos estructurados son una iniciativa relativamente reciente cuya finalidad es la obtención de ácidos grasos diseñados a medida de la funcionalidad fisiológica o nutricional deseada y al igual que los CLA, se pretende incorporarlos al mercado de consumo como alimento funcional o nutracéutico^{6 7}.

En nuestro país, la producción de aceites de los cinco principales granos oleaginosos es de unas 10 millones de toneladas, de las cuales 7,5 millones corresponden a aceite de soja y 2 millones a aceite de girasol. Las quinientas mil toneladas restantes están repartidas en la producción de aceites de maní, lino, algodón, cártamo y canola. En cuanto al girasol, la producción de granos en el período 2011-2012 fue de 3340000 Tn, correspondiendo a la Provincia de Buenos Aires más de la mitad de la producción⁸.

Argentina es el segundo productor y primer exportador mundial de aceite de girasol. Las exportaciones de girasol incluyen granos, aceites (crudo y refinado) y pellets. Al igual que con el aceite, el cultivo de girasol es el segundo cultivo oleaginoso en importancia, ocupando la soja el primer lugar.

El aceite de girasol es el más utilizado en alimentación en nuestro país. Se procesa un 92 % del grano de girasol producido. El 70% de ese valor se exporta como aceite crudo a granel y harina proteica y 30% restante como

aceite refinado envasado. A partir de una tonelada de girasol se extrae un 41% de aceite, 42% de subproductos y 7% de desperdicio⁹.

Dada la importancia de las oleaginosas para la economía de nuestro país, es fundamental trabajar en el desarrollo e implantación de procesos de modificación de aceites para obtención de productos con valor agregado, ya sea como alimento funcional, nutracéutico o suplemento dietario.

7.1.1 Obtención de CLA a partir de aceites vegetales

Si bien en estudios de laboratorio se utiliza habitualmente ácido linoleico o metil linoleato como sustrato modelo, en los últimos años ciertos aceites vegetales con alto contenido de ácido linoleico (soja, girasol, cártamo) han servido de precursores para la obtención de CLA. A nivel mundial, el aceite de cártamo (77- 79% ácido linoleico) es uno de los más utilizados en los procesos de isomerización por su alto contenido de LA. Los aceites comestibles están constituidos por una mezcla de triglicéridos. Los ácidos grasos típicos en estas moléculas de triglicéridos mayormente están conformados por cadenas de 18 átomos de C: ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1, cis-9), elaídico (C18:1, trans-9) y linoleico (C18:2, cis,cis-9,12) .

Los aceites vegetales utilizados para la síntesis de CLA tienen en su composición un alto contenido de ácido linoleico. En la Tabla 7.1 se reporta el contenido de ácido linoleico en distintos aceites vegetales.

Tabla 7.1 Composición en % peso de ácido linoleico en diferentes aceites vegetales

Aceite vegetal	Acido Linoleico ($\omega 6$) - C18:2
Aceite de almendra	17
Aceite de canola	22
Aceite de coco	2
Aceite de maíz	58
Aceite de linaza	16
Aceite de oliva	10
Aceite de maní	32
Aceite de sésamo	45
Aceite de girasol	68
Aceite de semilla de algodón	54
Aceite de semilla de uva	73
Aceite de palma	10
Aceite de cártamo	78
Aceite de soja	54
Aceite de nueces	51

Si lo que se busca es la síntesis de CLA logrando un producto de alta pureza, quizá el aceite de cártamo sea la mejor opción. Sin embargo, debido a su mayor producción y masividad de consumo, el aceite de girasol resultaría más apropiado para la obtención de un producto enriquecido en CLA.

En la actualidad, los procesos industriales para la obtención de CLA son aún poco aceptables, principalmente desde el punto de vista medioambiental.

Los procesos que involucran tecnologías más limpias, como el uso de catalizadores soportados o enzimáticos, aún se encuentran en etapas incipientes^{10 11 12}. Generalmente, la reacción se lleva a cabo mediante isomerización alcalina, teniendo como principal desventaja el uso excesivo de bases fuertes como el hidróxido de potasio y metóxido de sodio¹³ y solventes con cierta toxicidad (etilenglicol, dimetilsulfóxido)¹⁴. Aunque, cada vez está más extendido el uso de propilenglicol.

La elección de un solvente adecuado en procesos desarrollados para la obtención de productos destinados a ingesta humana o animal resulta imprescindible. La toxicidad del solvente, los requerimientos de separación, las posibilidades de reúso y la disposición final del mismo son aspectos muy importantes a considerar para evaluar la viabilidad de un proceso.

Se han reportado mezclas de solventes para esta reacción con catalizadores básicos homogéneos entre las que se encuentran: isopropanol-hexano, agua- etanol, etilenglicol, DMF, t-butanol, DMSO, propilenglicol. La reacción de isomerización en agua- etanol procede por encima de la temperatura de ebullición de los solventes por lo que requiere operar a presiones mayores que la atmosférica. Las temperaturas de reacción requeridas a presión atmosférica limitan la elección a solventes con punto de ebullición superior a los 160 °C. El etilenglicol y el DMSO son dos de los solventes más utilizados en las reacciones de sistemas homogéneos^{15 16}, dado que poseen puntos de ebullición adecuados para la reacción (198 y 189°C,

respectivamente). Sin embargo, se cuestiona su uso debido a que resultan tóxicos aún en muy bajos niveles de impurezas. Actualmente el uso de propilenglicol como solvente en la producción industrial de CLA con catalizadores homogéneos, ha proporcionado resultados de productividad aún más satisfactorios que al utilizar etilenglicol¹⁷. El propilenglicol tiene un punto de ebullición superior a 180°C y no se reportan características tóxicas para el mismo. Existen en la literatura estudios realizados sobre la reacción de migración de doble enlace en los que se considera la isomerización de metil linoleato (éster de ácido linoleico) sobre catalizadores de metales nobles en alcoholes, los cuales funcionarían como agentes de transferencia de hidrógeno¹⁸.

7.2 Isomerización de aceite de girasol: Ensayos Catalíticos

La elección de los parámetros operacionales y de los catalizadores, partiendo de aceite de girasol como sustrato para la síntesis de CLA, se fundamenta en los resultados obtenidos para la reacción de isomerización de LA puro reportados en el capítulo 5 y particularmente previendo la implementación de un proceso con características tecnológicas superadoras a las actualmente empleadas y que a su vez sean favorables desde una perspectiva medioambiental.

Se asumió como molécula modelo al ácido linoleico y por lo tanto la posibilidad de correlacionar su comportamiento en el medio de reacción con el

de la molécula de ácido linoleico integrada al triglicérico. En la Figura 7.1 se ha representados la estructura de una molécula de triglicérido constituida por los ésteres provenientes de ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1 9cis) y ácido linoleico (C18:2 9cis 12cis):

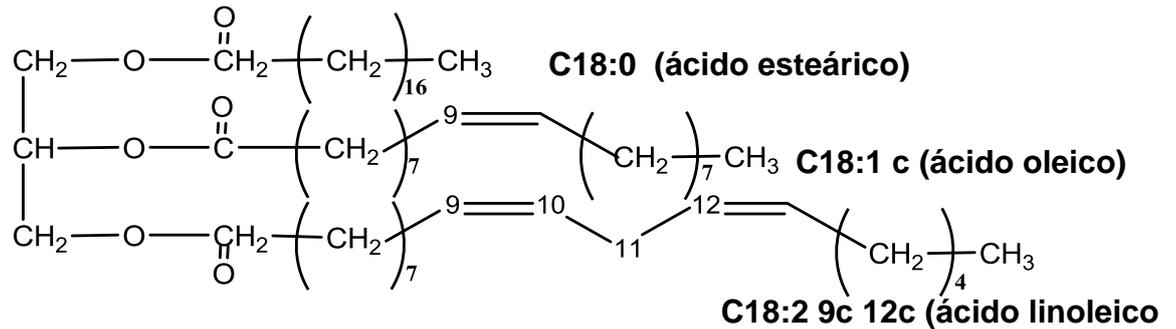


Figura 7.1 Estructura de molécula de triglicérico

En vista de una futura aplicación tecnológica, el uso de un reactor a pequeña escala de diseño robusto, cuyos parámetros operacionales sean asimilables por un proceso de mayor envergadura¹⁹, resultaría más conveniente que el de un reactor de vidrio. Pudimos corroborar que la reacción llevada a cabo en flujo de N₂ en reactor de vidrio permite obtener resultados de laboratorio de manera muy sencilla y conduce a su vez a un sistema más selectivo a CLA dado que prácticamente no se generan productos hidrogenados. Sin embargo, un proceso de estas características sería inviable a escala industrial.

Los ensayos de isomerización de aceite de girasol se realizaron en un reactor Parr de acero inoxidable de 100 mL.

Dado que, a diferencia del reactor de vidrio, el reactor Parr no cuenta con un sistema de reflujo que permita la condensación de vapores a la salida del reactor, la reacción se llevó a cabo a la presión de vapor del solvente usado en cada experiencia. Dichas experiencias se evaluaron a iguales condiciones operacionales, siendo la única variable la proticidad del solvente. Al igual que en los ensayos de isomerización de LA, se usaron octanol y decano, pero además se agregó propilenglicol, un solvente prótico como el octanol, pero a diferencia de este último más aceptado en la industria alimenticia y farmacéutica²⁰.

7.2.1 Procedimientos y condiciones operacionales

En todos los casos, previo a la reacción, el catalizador ensayado fue reducido *in situ* durante 1 hora a 100°C en flujo de H₂. Los reactivos se incorporaron al reactor siguiendo igual procedimiento que el implementado en los ensayos de isomerización de LA. En cambio, el muestreo de productos a diferentes tiempos se realizó a través de una válvula, descargando la muestra impulsada por la presión de vapor del solvente en el medio de reacción.

En la Tabla 7.2 se realiza un resumen de las condiciones operacionales y características de reacción.

Tabla 7.2 Parámetros operacionales aplicados a la reacción de isomerización de aceite de girasol

Parámetro operacional	
Temperatura	165 °C
Presión	Pv octanol= 1080 mmHg ²¹ Pv decano=1160 mmHg ²¹ Pv propilenglicol=1150 mmHg ²¹
Velocidad de agitación	600 rpm
Masa de catalizador	100 mg
Sustrato	Aceite de girasol comercial
Relación aceite : catalizador	0,1
Tiempo de reacción	390 min
Volumen de solvente	35 mL

Las muestras extraídas se caracterizan siguiendo los mismos procedimientos analíticos estipulados para las muestras obtenidas en la reacción de isomerización de LA²². Los perfiles de conversión así como la distribución de productos de reacción en la isomerización de LA se obtuvieron a partir del área de la señal cromatográfica. Estos datos, así como la relación entre dichas señales cromatográficas, aportaron información suficiente para realizar una evaluación de los distintos catalizadores soportados, principalmente en términos de actividad y selectividad.

Sin embargo, en función del catalizador y solvente usados, en los ensayos de isomerización de aceite de girasol se evalúan fundamentalmente las características del producto obtenido. Por tal motivo resulta indispensable determinar el contenido de CLA en el aceite modificado. La cuantificación se realizó agregando un estándar interno (C17:1-ácido heptadecanoico) a las muestras de aceite isomerizado antes de su derivatización a metil ésteres. Se asume el mismo factor de respuesta para la detección cromatográfica de los metilésteres de los ácidos grasos identificados. En el capítulo 4, se muestra en la Figura 4.6 los cromatogramas correspondiente a una de las reacciones de isomerización llevadas a cabo con aceite de girasol.

7.2.2 Ensayos de isomerización con catalizadores de Ru soportados

Los catalizadores ensayos fueron seleccionados en base a su desempeño catalítico en los ensayos de isomerización de LA. En estas experiencias se utilizaron Ca-Ru/MgO AA ($\text{CO}_3^{=}$), Ru/MgO AA y Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$.

La respuesta en cada uno de los ensayos se midió en función del contenido de CLA total para determinar el potencial enriquecimiento del aceite. A su vez, se evaluó el perfil de ácido grasos producidos durante la reacción: esteárico (C18:0), elaídico (C18:1t), oleico (C18:1c), C18:2tt no conjugados, C18:2ct no conjugados, CLA ct-tc (C18:2ct-tc), CLA tt (C18:2tt).

7. 2.2.1 Ru/MgO AA

De los catalizadores soportados sobre MgO de alta pureza, el Ru/MgO AA fue el que presentó mejor desempeño catalítico en la reacción de isomerización de LA. Por esta razón se lo seleccionó para los ensayos en las reacciones de isomerización de aceite de girasol

En la Figura 7.2 se muestra el contenido de CLA en el aceite, expresado en mg de CLA por gramo de aceite de girasol en función del tiempo reacción, señalándose particularmente los datos correspondientes a 150 y 390 min. Cada uno de los perfiles corresponde a la reacción en distintos solventes: decano, octanol y propilenglicol (pplenglicol).

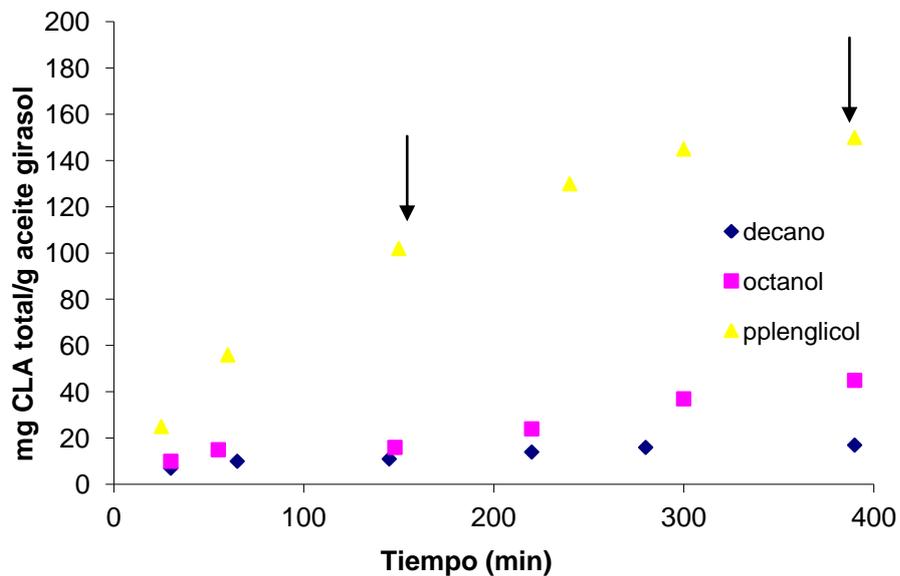


Figura 7.2 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador Ru/MgO AA en ◆decano, ■octanol y ▲pplenglicol

La conversión de LA en el aceite de girasol se midió a 150 min y a tiempo final de reacción (390 min), obteniéndose 2 y 5% en decano, 4 y 12% en octanol y 30 y 63% en propilenglicol respectivamente.

A su vez se calculó el valor de productividad para los distintos ácidos grasos obtenidos durante la reacción de isomerización. La distribución de ácidos grasos en el producto obtenido se calculó en base a la diferencia entre la concentración inicial y final de ácidos grasos. A partir de los datos de conversión de LA obtenido (X_{LA}) y de selectividad (S_i), se calculó la productividad (P_i), expresada en m/m, para cada compuesto:

$$P_i = S_i X_{LA} \quad Ec. 7.1$$

En la Tabla 7.3 se reportan los valores de productividad de los compuestos obtenidos durante la isomerización de aceite de girasol utilizando los distintos solventes.

Tabla 7.3 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes

Solvente Ác. graso	Pi (Decano- $X_{LA}=2\%$)	Pi (Decano- $X_{LA}=5\%$)	Pi (Octanol- $X_{LA}=4\%$)	Pi (Octanol- $X_{LA}=12\%$)	Pi (pplenglicol- $X_{LA}=30\%$)	Pi (pplenglicol- $X_{LA}=63\%$)
C18:0	0,33	0,22	0,06	0,18	1,06	1,90
C18:1t	0	0	1,03	2,30	5,58	37,5
C18:1c	0	0,59	0	0	1,48	0
C18:2tt	0	0	0,84	2,52	2,70	7,65
C18:2ct	0	0	0	0	2,96	8,53
CLA ct-tc	4	9,95	4,26	10,15	19,59	15,46
CLA tt	0,65	0,96	1,66	2,35	7,46	11,45

7.2.2.2 Ca-Ru/ MgO AA ($CO_3^{=}$)

Entre los catalizadores modificados con sales de calcio, la mezcla física Ca-Ru/MgO(AA)($CO_3^{=}$) es la que presenta mejores propiedades catalíticas.

En la Figura 7.3 se muestra el contenido de CLA en el aceite en función del tiempo de reacción. Se señalan en el gráfico los datos correspondientes a 150 y 390 min.

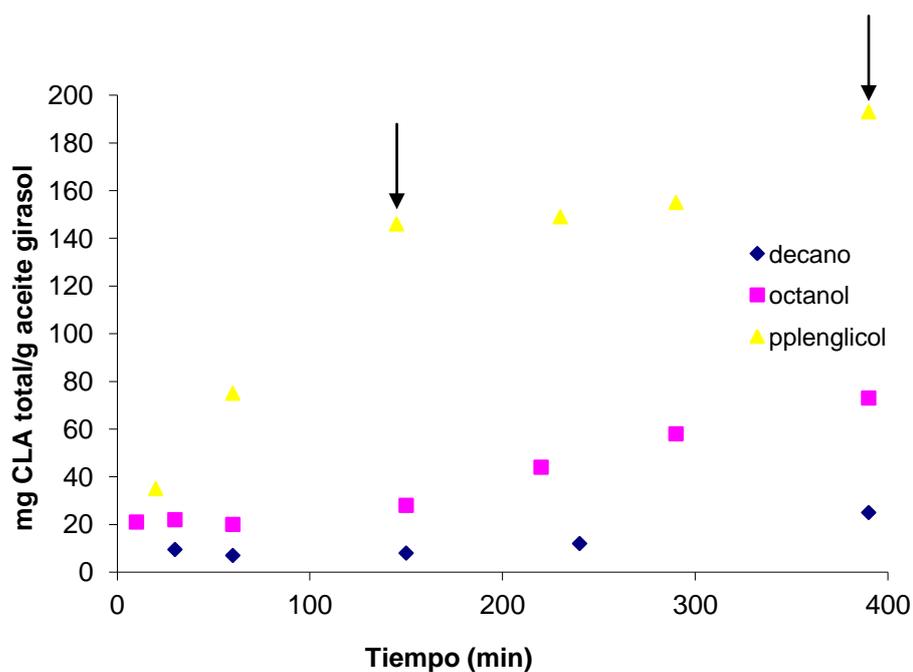


Figura 7.3 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃) (O₂/H₂) en ◆decano, ■octanol y ▲ppilenglicol

La conversión de LA en el aceite de girasol se midió a 150 min y a tiempo final de reacción (390 min), obteniéndose 3,4 y 7% en decano, 4 y 15% en octanol y 42 y 82% en propilenglicol, respectivamente.

La productividad para cada compuesto obtenido como producto en el aceite de girasol se calculó de igual manera que con Ru/MgO AA (Tabla 7.4)

Tabla 7.4 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes

Solvente Ác. graso	Pi (Decano- X _{LA} =3,4%)	Pi (Decano- X _{LA} =7%)	Pi (Octanol- X _{LA} =4%)	Pi (Octanol- X _{LA} =15%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =42%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =82%)
C18:0	0,6	0,30	0,04	0,20	1,48	2,56
C18:1t	0	0	0,76	3,13	7,33	50,82
C18:1c	0	0,81	0,05	0	2,07	0
C18:2tt	0	0	0,62	3,00	3,78	10,40
C18:2ct	0	0	0	0	4,15	9,77
CLA ct-tc	7,2	13,89	3,15	12,78	26,82	19,79
CLA tt	1,17	1,38	1,22	3,09	11,00	15,28

7.2.2.3 Ru/ γ Al₂O_{3org}

Los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ no presentaron un desempeño catalítico satisfactorio comparado con los soportados sobre MgO en las reacciones de isomerización de LA. Sin embargo, este catalizador está constituido por un soporte con características ácido – base diferentes a MgO, por lo que podría aportar información que contribuya a la comprensión del sistema. En estas experiencias se ensayó el catalizador Ru/ γ Al₂O_{3org}, dado que resultó ser más activo que Ru/ γ Al₂O_{3in3org}.

En la Figura 7.4 se muestra el contenido de CLA en el aceite a diferentes tiempos de reacción. Al igual que en los gráficos anteriores se

señalan los datos a 150 y 390 min, obteniéndose a estos tiempos una conversión de LA en el aceite de girasol de 1 y 3% en decano, 2 y 6% en octanol y 6 y 8% en propilenglicol, respectivamente.

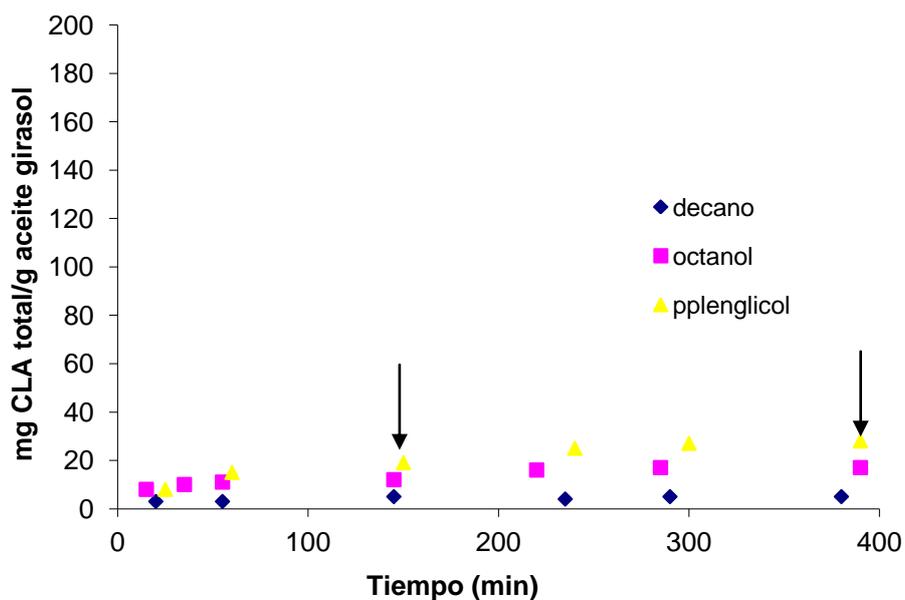


Figura 7.4 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador $\text{Ru}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_{3\text{org}}$ en \blacklozenge decano, \blacksquare octanol y \blacktriangle propilenglicol

La productividad para cada compuesto obtenido como producto en el aceite de girasol se calculó de igual manera que con los dos catalizadores anteriores (Tabla 7.5).

Tabla 7.5 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes

Solvente	Pi (Decano- X _{LA} =1%)	Pi (Decano- X _{LA} =3%)	Pi (Octanol- X _{LA} =2%)	Pi (Octanol- X _{LA} =6%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =6%)	Pi (pplenglicol- X _{LA} =8%)
C18:0	0,16	0,11	0,02	0,08	0,19	0,20
C18:1t	0	0	0	0	1,11	4,5
C18:1c	0	0,36	0	1,25	0,35	1,23
C18:2tt	0	0	0	0	0,54	0,65
C18:2ct	0	0	0,31	1,24	0,59	0,32
CLA ct-tc	2	5,56	1,57	4,45	3,91	3,3
CLA tt	0,32	0,79	0,61	1,88	1,49	1,7

7.2.2.4 Blancos de reacción: reactividad del solvente

A iguales condiciones operacionales que el resto de los ensayos se llevaron a cabo reacciones de isomerización en ausencia de catalizador para evaluar la reactividad del solvente, constituyendo cada una de estas experiencias los blancos de reacción. En particular, se buscó determinar si los solventes práticos conducían a productos de hidrogenación mediante reacciones de transferencia de hidrógeno. Si bien en el caso del propilenglicol se observa conversión hacia productos de hidrogenación, la reactividad del

solvente no resulta significativa en comparación con el grado de extensión de la reacción en presencia de catalizador. La conversión de LA en el aceite no fue mayor al 1% del LA inicial, en todo caso comparable con la conversión más baja observada para Ru/ γ -Al₂O₃.

7.2.3 Discusión de resultados

Al igual que en las reacciones de isomerización de LA el catalizador Ca-Ru/MgO(AA)(CO₃⁻) (O₂/H₂) es el que presenta mayor actividad hacia CLA.

La diferencia de reactividad química entre el ácido linoleico y el aceite de girasol en las reacciones de isomerización para la obtención de CLA estaría dada en primer lugar por la funcionalidad de la molécula de sustrato, un ácido frente a un éster de glicérido en el aceite. Probablemente, el mecanismo de adsorción de estas moléculas sobre la superficie catalítica sea determinante para la cinética de la reacción. De igual manera a lo planteado para la molécula de LA (capítulo 5 sección 4.1), un aumento en la basicidad de la superficie del catalizador resultaría favorable para la interacción de los dobles enlaces del triglicérido con el sitio activo, aunque el tamaño de la molécula podría dificultar estéricamente dicha interacción.

En cuanto a los solventes, en decano, los catalizadores resultan mucho menos activos en las reacciones de isomerización llevadas a cabo con aceite

que cuando se usa LA. Cuando se usa solvente prótico en el medio de reacción, y en particular propilenglicol, se observa un incremento de la actividad catalítica. Si bien no se observa una mejora de la selectividad, el cambio en la performance del catalizador es notorio. Igualmente a lo planteado con LA en el capítulo 5 (5.5.2), los solventes próticos actuarían como fuente de transferencia de hidrógeno²³. Para el propilenglicol, se observa una reactividad mucho mayor a igual volumen de solvente que con octanol. Una de las razones podría ser que a igual volumen de solvente la concentración de hidrógenos ácidos en el propilenglicol es 4.3 veces mayor que la correspondiente al 1-octanol.

Los ensayos en ausencia de catalizador muestran que con propilenglicol hay formación de compuestos hidrogenados, pero resulta insignificante frente al perfil de productos formados con catalizador en el medio de reacción.

El uso de solventes próticos, definitivamente favorece la producción de CLA con cualquiera de los catalizadores de Ru soportados. En particular, el uso de propilenglicol como solvente de reacción aumenta significativamente la actividad de los catalizadores soportados sobre MgO. Sin embargo, un incremento de la actividad del catalizador conlleva un aumento en la producción de compuestos hidrogenados trans. Es importante destacar este aspecto de la reacción, dado que no sería beneficioso incrementar el contenido de CLA en el aceite a expensas de un aumento desmedido del contenido de trans. Específicamente estos trans perjudiciales corresponden a C18:1t y

C18:2tt no conjugado²⁴. En algunos trabajos en los que se muestra el desempeño de catalizadores heterogéneos para la obtención de CLA, se hace referencia a los compuestos hidrogenados totales sin diferenciar a los trans²⁵.

Analizando la situación más favorable para la obtención de un aceite enriquecido en CLA, se observa que si bien para el catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) en propilenglicol se obtiene un contenido de CLA mayor a 190 mg/g aceite a una X_{LA} de 82%, la productividad de compuestos hidrogenados trans (C18:1t, C18:2tt (no conjugado)) es de un 70%. La relación entre CLA ct-tc/tt fue de 1,30. En cambio, a X_{LA} menores (42%) se obtiene un contenido de CLA en el aceite de alrededor de 150 mg/g aceite con una productividad de trans mucho menor (11%). Siendo la relación CLA ct-tc/tt igual a 2,44. Cabe aclarar que si bien se calcula la conversión en base a LA consumido, los productos de isomerización y de hidrogenación también se obtienen a partir del ácido oleico (C18:1c) que originalmente contiene el aceite.

Se observan características similares para el comportamiento del catalizador Ru/MgO AA en propilenglicol. A una X_{LA} de 63% se obtiene un contenido total de CLA de 140 mg/g aceite con una productividad de compuestos hidrogenados trans (C18:1t) de 45%. La relación CLA ct-tc/tt fue de 1,35. Para una X_{LA} de 30 % el contenido de CLA resultó ser de 100 mg/g aceite y la productividad de trans de aproximadamente 8%. En este caso la relación CLA ct-tc/tt fue de 2,63.

Con octanol como solvente, la actividad de los catalizadores soportados sobre MgO disminuye considerablemente resultando la X_{LA} a 6 hs de reacción de 15 y 12 % para Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁻) (O₂/H₂) y Ru/MgO AA, respectivamente. El contenido de total de CLA correspondió 70mg/g de aceite para el primero y 50 mg/g de aceite para el segundo, con productividades similares de hidrogenados trans (5-6%). En decano la actividad de ambos catalizadores cayó abruptamente (X_{LA} =4%).

El catalizador Ru/ γ Al₂O₃ presenta una actividad muy baja. La máxima X_{LA} (8%) se observó en propilenglicol, para la cual se obtuvo un contenido total de CLA de 25 mg/g aceite. Siendo la productividad de trans de un 5%.

Los estudios realizados con LA como molécula modelo en el capítulo 5 no resultan fácilmente transferibles a la mezcla compleja de triglicéridos que componen un aceite vegetal. Sin embargo, la aplicación de una metodología experimental similar, permite avanzar en el diseño de un sistema específicamente configurado para aceites.

7.3 Ensayos de Reúso del Catalizador

En general, los catalizadores usados en los procesos relacionados con aceites vegetales sufren una desactivación importante²⁶. Para determinar la capacidad de reúso del catalizador en las reacciones de síntesis de CLA se trabajó en la recuperación de las dos formulaciones que presentaron mejor desempeño catalítico al evaluar conjuntamente actividad y selectividad a CLA: Ru/MgO AA y Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻). Los ensayos se realizaron en las reacciones de isomerización de LA, bajo las condiciones de reacción que resultaron más favorables para la producción de CLA.

7.3.1 Recuperación de Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻)

La posibilidad de reúso de un catalizador está condicionada por diferentes causas: pérdida de Ru por “leaching”, obstrucción de los poros y cambios fisicoquímicos irreversibles. La experiencia de recuperación y reúso llevada a cabo para este catalizador consistió en el siguiente procedimiento:

Una vez finalizada la reacción de isomerización de LA, se detiene la agitación y se mantiene circulando N₂ sobre el espacio de cabeza del reactor, hasta enfriar la mezcla. Se encontró que la recuperación mecánica de Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻) no presentaba mayores dificultades. El catalizador se estratifica hasta que decanta casi por completo sobre la base del reactor, lo cual permite retirar el sobrenadante y evaporar en flujo de N₂ el exceso de

líquido (Fig 7. 6-a)). Luego se activó en H_2 a $100^\circ C$ durante 1 hora, se agregó mezcla reactiva fresca (LA/decano) y se llevó a cabo la reacción de isomerización en iguales condiciones que cuando se utiliza catalizador fresco.

En la Figura 7.5 se muestra la conversión de LA durante el tiempo de reacción. Al cabo de 6 horas, la formulación Ca-Ru/MgO $AA(CO_3^-)$ alcanza una conversión de LA de un 50 % frente al 94 % alcanzada para el catalizador fresco.

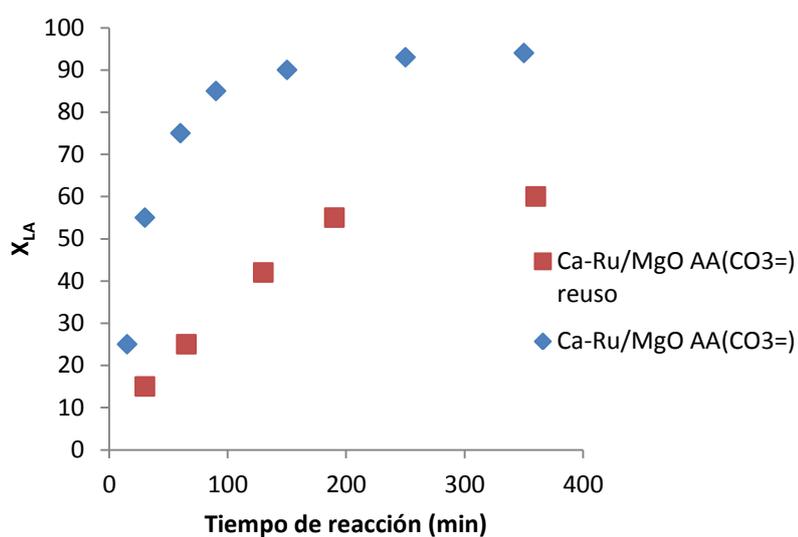


Figura 7.5 ♦ Evolución de la reacción de isomerización de LA con Ca-Ru/MgO $AA(CO_3^-)$ (O_2/H_2) fresco ■ Evolución de la reacción de isomerización con Ca-Ru/MgO $AA(CO_3^-)$ (O_2/H_2) usado

7.3.2 Recuperación de Ru/MgO AA

Aún centrifugando, el catalizador de Ru/MgO AA permanece en suspensión (Figura 7.6-b)). No se pudo recuperar por decantación y separación del solvente. Mediante filtrado fue posible separar el catalizador del producto de reacción, sin embargo la adherencia del catalizador al filtro no permitió recuperarlo para su reuso.

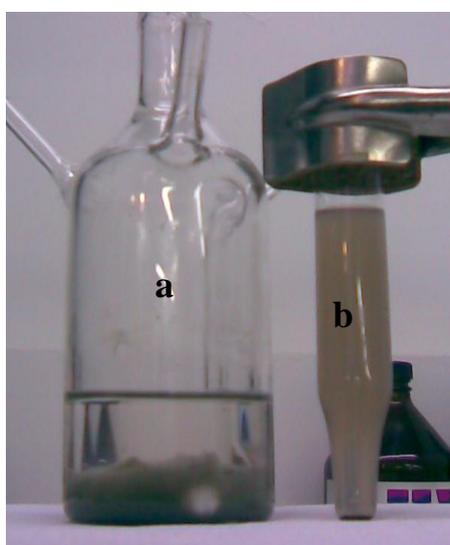


Figura 7.6- a) Catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃²⁻) decantado luego de la reacción de isomerización de LA,- b) Catalizador Ru/MgO AA disperso luego de la reacción de isomerización de LA

7.3.3 Discusión de resultados

El ensayo de recuperación del catalizador solo se pudo realizar con el catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) Las partículas del catalizador RuMgO AA se disgregan en el solvente manteniéndose muy separadas entre sí quizá debido a que el material que da origen al catalizador es un MgO constituido por partículas muy pequeñas (< 50nm -nanopolvo). En la mezcla física el carbonato de calcio agregado serviría de aglomerante del catalizador por lo que favorecería que las partículas de catalizador se mantengan unidas y consecuentemente decanten con facilidad.

La desactivación de un catalizador puede evaluarse realizando experiencias consecutivas sobre la misma muestra de catalizador, generalmente lavando con solvente al material catalítico luego de cada ensayo para extraer la mayor cantidad de sustrato y producto que pudiese quedar adherido al sólido. Puede observarse que la actividad del catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼) cae casi a la mitad al usarlo una segunda vez en reacción. El catalizador no fue lavado con solvente fresco luego de la primera reacción. El producto o sustrato que hubiese quedado adsorbido al catalizador, luego de evaporar el solvente de reacción, podría haber provocado el taponamiento de los poros y en consecuencia se generaría la desactivación parcial del catalizador. En la caracterización realizada al catalizador usado mediante FTIR (Anexo A.4) se puede identificar la banda correspondiente a CH₂-CH₃ de linoleato en la región 2900 cm⁻¹ y una correspondiente a COO⁻ en 1590 cm⁻¹.

Dado que la finalidad del ensayo fue evaluar la posibilidad de recuperación del catalizador, no solo para posteriores reusos sino también para separarlo de los productos de reacción, no se estudiaron exhaustivamente otras causas para la caída de la actividad.

7.4 Conclusiones

Durante la isomerización de aceites vegetales en un reactor batch es posible un aumento del contenido de CLA mediante el uso de catalizadores heterogéneos. La actividad del catalizador respecto a las reacciones llevadas a cabo con ácido linoleico puro como sustrato disminuye considerablemente si se utiliza decano como solvente. El aumento en el contenido de CLA resulta significativo si la reacción se lleva a cabo en solventes próticos. Dentro de los solventes utilizados en estos ensayos, el propilenglicol condujo al aceite con mayor enriquecimiento de CLA.

La dosis terapéutica de CLA implica un consumo de 3 o 4 g diarios. Esta cantidad se encuentra por ejemplo en 6 Kg de carne vacuna²⁷ o 2,5 -4,5 kg de manteca^{28 29}, por lo que resulta imposible consumir la dosis sugerida a través de un alimento sin modificar.

El producto obtenido mediante isomerización de aceite de girasol en propilenglicol con el catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO₃⁼), con una X_{LA} de 82%,

contiene unos 200 mg de CLA/ g de aceite a unas 6 horas de reacción. Un aceite de girasol enriquecido en CLA de estas características requeriría un consumo diario total de entre ¹15 y 20 g. Este resultado se revelaría auspicioso si no fuera que el producto contiene ácidos grasos monoinsaturados trans (ácido elaídico) en cantidades considerablemente elevadas. Sin embargo, durante la misma reacción, evaluando la composición del producto a una X_{LA} de 42%, el contenido de CLA obtenido es de 150 mg/g de aceite. Considerando dicho análisis composicional, la dosis terapéutica se lograría con unos 20-25 g de aceite diarios. El producto aún contiene monoinsaturados trans pero en cantidades significativamente menores (5 veces).

Respecto a las posibilidades de reuso del catalizador en la reacción de isomerización de aceite de girasol, los resultados de los ensayos indican que es fundamental la incorporación de un modificador o aditivo a la formulación de base (Ru/MgO AA). Además de lograr un mejor desempeño catalítico, dicha incorporación pareciera incrementar la resistencia mecánica de las partículas de catalizador, impidiendo su disgregación y posibilitando la recuperación del mismo para reuso.

¹ 15 g de aceite equivalen a 1 cucharada sopera

REFERENCIAS

- ¹ Tesis: Control de trans-isómeros en la hidrogenación de aceite de girasol” Autor: María Belén. Fernandez. Bahía Blanca , Argentina 2006
- ² Tesis: Estudio de la utilización de catalizadores y reactores estructurados en la Hidrogenación de aceites. Autor: Jhon Sanchez. Bahía Blanca , Argentina 2011.
- ³ Tesis en curso: Desarrollo de catalizadores monolíticos con sustrato de aluminio anodizado. Tesista: Diego Bodriini.
- ⁴ Tesis en curso: "Síntesis de lípidos estructurados utilizando catalizadores heterogéneos" Tesista: Ana Julia Avila
- ⁵ Tesis en curso: Síntesis en dos etapas de lípidos estructurados del tipo general MLM utilizando reacciones enzimáticas o químico-enzimáticas. Tesista: Daniel Sanchez
- ⁶ Valenzuela A., Sanhueza J. Rev. chil. nutr. v.35 n.4 Santiago dic. 2008 versión On-line ISSN 0717-7518 doi: 10.4067/S0717-75182008000500001
- ⁷ http://www.inti.gob.ar/productos/pdf/mat_alim_funcional.pdf
- ⁸ CIARA, Cámara de la industria aceitera de la república argentina <http://www.ciaracec.com.ar>
- ⁹ 4to Congreso Argentino de Girasol - ASAGIR 2007
- ¹⁰ Pakdeechanuan P, Intarapichet K., Fernando L, Gru I. J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 923.
- ¹¹ Pierre Villeneuvea,* , Regina Lagoa,b, Nathalie Barouha, Bruno Bareaa, Georges Piombo, Jean-Yves Dupré, Anne Le Guillou, and Michel PinaaJAOCS, Vol. 82, no. 4 (2005) 261.
- ¹² P. Villeneuve a,* , N. Barouh a, B. Bare´a a, G. Piombo a, M.C. Figueroa-Espinoza a, F. Turon c, M. Pina a, R. Lago a,bFood Chemistry 100 (2007) 1443.
- ¹³ Iwata T., Kamegai T., Sato Y., Watanabe K., Kasai M., EP 0839897 A1 1998
- ¹⁴ Deshpande V., Gadkari R., Mukesh D., Narasimhan C. J. Am. Oil. Chem. Soc. 62 (1985) 734
- ¹⁵ Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume
- ¹⁶ Ritz J. and Reese J. US Patent 3984444 (1976).
- ¹⁷ Patente EP 0 839 897 B1T. Iwata, T. Kamegai, S. Yoshie. Asignada a Rinouro Oil Mills Co., Ltd.
- ¹⁸ Mukesh D., Narasimhan C., Deshpande V., Ramnarayan K. Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 409.
- ¹⁹ Donati G., Paludetto R. Catalysis Today 34 (1997) 483.
- ²⁰ Reaney, M. J. T., Liu, Y. D. y Westcott, N. D.(1999): Advances in Conjugated Linoleic Research, Vol 1.
- ²¹ Perry R., Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook: Vapor Pressure of Pure Substances. 1999.
- ²² Método IUPAC2.301-2.302. Determinación de la composición de ácidos grasos
- ²³ Braun F., Diez V., Ferretti C., Apesteguía C., Di Cósimo I. 12-16 de Noviembre de 2007. La Plata, Argentina XV Congreso Argentino de Catálisis.
- ²⁴ Kromhout D., Menotti A., Bloemberg B., Aravanis C., Blackburn H., Buzina R., Dontas A., Fidanza F., Giampaoli S., Jansen A., Et A.. Prev. Med. 24 (1995) 308
- ²⁵ Mukesh D, Narasimhan C. , Desphande V., Ramnarayan K. Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 409.
- ²⁶ Veldsink J. , Bouma M., Schöön N., Beenackers A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 39(3) (1997) 253.
- ²⁷ Mira Z., Rushfeldta M.L., Mira P.S., Patersona L.J., Weselakeb R.J. Small Ruminant Research 36 (2000) 25.
- ²⁸ Donato Goncalves M.F., Baggio S..Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 32(3) (2012) 629
- ²⁹ Kamphuyis M. Int. J. Obes; 27 (2003) 840.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES FINALES

RESUMEN

Existe una creciente demanda de procesos químicos industriales más eficientes y económicos compatibles con el cuidado del medio ambiente. Esto ha generado la necesidad de incorporar a dichos procesos, métodos químicos superadores en términos de productividad, selectividad, costos y química verde.

Actualmente, la obtención industrial de CLA se lleva a cabo en procesos homogéneos utilizando bases. El diseño de catalizadores heterogéneos eficientes contribuiría a la implantación de tecnologías limpias desde la perspectiva medioambiental, sustituyendo el uso de materiales tóxicos por otros considerados de bajo impacto ambiental y facilitando la recuperación del catalizador para su posterior reuso.

El trabajo experimental realizado para el desarrollo de la presente tesis indica que la obtención de CLA mediante isomerización de LA o de aceite de girasol usando catalizadores de Ru soportados es un proceso con grandes posibilidades de implementarse a mayor escala.

8.1 Obtención de CLA a partir de ácido linoleico

La actividad de los catalizadores de Ru en la síntesis de CLA mediante isomerización de LA, resultó marcadamente influenciada por la naturaleza del soporte. Los catalizadores de Ru soportados sobre un óxido básico como es el MgO presentaron mejor desempeño que los soportados sobre Al_2O_3 .

El carbonato de calcio en sí mismo no presenta actividad catalítica, tampoco como soporte de Ru. Sin embargo, la incorporación de carbonato de calcio a catalizadores de naturaleza básica produce una mejora significativa en la actividad. Este comportamiento podría asumirse como un efecto sinérgico, dado que se observa un incremento de la basicidad en la formulación obtenida respecto del catalizador original. La especiación de Ru en la superficie pudo correlacionarse con la basicidad del catalizador. Una mayor basicidad implicó un aumento en la relación de especies de Ru oxidadas respecto a la metálica. Dado que la actividad catalítica depende de dicha relación, la basicidad cumpliría un rol indirecto.

La selectividad observada hacia el conjunto de CLA con las distintas formulaciones, no muestra diferencias que resulten de relevancia significativa. En general, al analizar la selectividad hacia CLA específicos (ct-tc, tt), se pone en evidencia que a altas conversiones de LA, la mezcla de isómeros conduce al equilibrio termodinámico, es decir a la formación de tt.

Los parámetros de reacción así como también el pre-tratamiento de los catalizadores son factores determinantes de la actividad y la selectividad a CLA. Bajo ciertas condiciones consideradas óptimas, se logra convertir la mayor parte de LA en forma selectiva a CLA totales:

- Temperatura de reducción del catalizador: 100°C
- Solvente: aprótico
- Temperatura de reacción: 165°C
- Velocidad de agitación: 500-800 rpm
- Sistema en flujo de N₂

Uno de los principales parámetros condicionantes de la selectividad es la disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción. La conjugación de dobles enlaces se favorece si se mantiene baja la concentración de hidrógeno en el medio. Un alto recubrimiento de hidrógeno en el catalizador o un exceso de hidrógeno en el solvente de reacción, conlleva a la saturación de dobles enlaces. El uso de solventes próticos conduce a un aumento de compuestos hidrogenados en el producto.

8.2 Obtención de CLA a partir de aceite de girasol

Como se ha mencionado, la finalidad de este trabajo de investigación es realizar un aporte que contribuya a una mejora tecnológica en el proceso de producción de CLA ya sea para su uso como nutracéutico o alimento funcional.

Los ensayos de isomerización con aceite de girasol resultaron ser alentadores dada la posibilidad de formulación de un alimento funcional mediante el enriquecimiento de CLA en el aceite.

La isomerización de aceite de girasol en un reactor batch con catalizadores de Ru soportados, conduce a un aumento del contenido de CLA en el aceite. Aunque a diferencia de las reacciones con LA, el aumento en el contenido de CLA resulta significativo si la reacción se lleva a cabo en solventes próticos, en particular cuando se utiliza propilenglicol.

Usando el catalizador de Ru soportado sobre MgO modificado con CaCO_3 (CaRu/MgO AA) en la isomerización de aceite de girasol se obtiene un producto

que contiene 150 mg CLA /g aceite, con lo cual la dosis terapéutica diaria se lograría con 20-25 g de aceite. Una característica desfavorable del producto es que contiene, aunque en bajas concentraciones, ácidos grasos monoinsaturados trans.

Respecto a las posibilidades de reuso del catalizador, los resultados de los ensayos indican que la incorporación de un modificador a la formulación de base (Ru/MgO AA) resulta fundamental. Además de lograr un mejor desempeño catalítico, dicha incorporación pareciera incrementar la resistencia mecánica de las partículas de catalizador, impidiendo su disgregación y posibilitando la recuperación del mismo para reuso.

8.3 Trabajo Futuro

Considerando los resultados presentados, el trabajo futuro debería centrarse en realizar un estudio exhaustivo respecto a la durabilidad y estabilidad de los catalizadores de Ru soportados sobre MgO y en particular los modificados con CaCO₃ sometidos a sucesivos reusos.

Una alternativa a los sistemas con el catalizador en suspensión, muy interesante de desarrollar, sería la utilización de monolitos cerámicos o metálicos

como soportes del catalizador de Ru, tanto en la reacción de isomerización de LA como de en la de aceite de girasol. A través del desarrollo de las tesis doctorales de Sanchez Morales y Boldrini referenciadas en el capítulo 7, nuestro grupo de investigación ha adquirido experiencia en la preparación de catalizadores monolíticos utilizados en reacciones de hidrogenación de aceites vegetales.

Por último, la producción de aceite de girasol enriquecido en CLA como alimento funcional posibilitaría la incorporación del producto a un mercado de mayor consumo que el que se alcanzaría con el CLA obtenido a partir de LA. En consecuencia, la eliminación de compuestos monoinsaturados trans generados durante la isomerización de aceite es uno de los objetivos que sin duda se debe plantear en una planificación prospectiva del trabajo de investigación sobre este tema.

Anexo

A.1 Tratamiento de expansión de área del soporte óxido de magnesio

Los soportes MgO(AA) (ALDRICH) y MgO(AA)(VR) fueron obtenidos a partir de un tratamiento de expansión de área de los MgO(BA) y MgO(BA)(VR), respectivamente. Originalmente el MgO(BA) tiene un área de 40 m²/g y el MgO(BA)(VR) tiene un área de 18 m²/g. El procedimiento de expansión de área se realiza de la siguiente manera:

En primer lugar se lleva a cabo la descomposición del MgO para formar Mg(OH)₂. Para ello se suspende el óxido (7%p/p) en agua, la cual se agrega lentamente en agitación a temperatura ambiente. Una vez suspendido se aumenta la temperatura a 80°C y se mantiene en agitación durante 4 h. Al cabo de las 4 h, se aumenta la temperatura a 85 °C, manteniéndolo a esta temperatura durante 24 h, para eliminar el exceso de agua. Posteriormente se oxida en aire, en principio a 350°C durante 2 h, luego se eleva la temperatura a 500°C y se mantiene a esta temperatura durante 8h. Por último, el óxido así obtenido se enfría en aire .

A.2 Determinación de la composición de ácidos grasos

Para la determinación de la composición de ácidos grasos se utilizó el método IUPAC 2.301 – 2.302: Metilación en caliente con metanoato de sodio, seguida de esterificación en medio ácido.

A.2.1 Definición

La cromatografía gas líquido requiere el uso de ésteres metílicos, o sea la conversión del aceite vegetal y animal o ácidos grasos de cualquier origen en los ésteres metílicos de los ácidos grasos. Esto se realiza mediante metanólisis alcalina de los glicéridos, seguida de esterificación de los ácidos grasos en medio ácido.

A.2.2 Reactivos

- Solución de sodio en metanol: pesar 0.5 g de Na y llevar a 100 mL con metanol.
- Fenolftaleína al 1% en metanol.
- Solución 5-6 % p/p de ácido sulfúrico ($\delta = 1.04$) en metanol anhidro [3 mL de sulfúrico en 100 mL de metanol]
- Solución saturada de NaCl.

A.2.3 Procedimiento de derivatización de ácidos grasos a metil ésteres

- Pesar 0.15 – 0.20 g de aceite en un matraz de 50 mL
- Agregar bolitas de vidrio o placa porosa.
- Agregar 10 mL de metilato sódico con embudo.
- Hervir a reflujo hasta obtener una sola fase (mínimo 5 min, máximo 15 min) [sobre placa calefactora en recipiente conteniendo arena]
- Quitar de la placa calefactora y agregar fenolftaleína.
- Agregar el sulfúrico hasta que la fenolftaleína vire a transparente.
- Calentar a reflujo durante 10 minutos.
- Agregar la solución saturada de NaCl en agua.
- Extraer con 1 mL de hexano.
- Agregar agua para que la fase hexano quede en el cuello del matraz y facilitar su extracción del mismo.

Los ésteres metílicos obtenidos se pueden conservar 24 h en frascos bien tapados en atmósfera de nitrógeno a 2º C. La identificación de los mismos se realiza por cromatografía gaseosa mediante los Métodos 1 o 2 indicados en el capítulo 4.

A.3 Cuantificación de ácidos grasos en aceite de girasol

El contenido de ácidos grasos en el producto de isomerización de aceite de girasol se determina mediante el agregado de un estándar interno a las muestras obtenidas. Previo a la derivatización, se agrega a las muestras una

solución de ácido heptadecanoico (C17:0) de concentración conocida. Luego de analizan los metil ésteres mediante el procedimiento A.2.3.

A partir del cromatograma obtenido (Fig. A.3.1.) se identifican los distintos ácido grasos en la muestra. El contenido de un determinado ácido graso se calcula mediante la Ecuación A.3.1. Se considera que la detección de todos los ácidos grasos en las muestras tiene igual factor de respuesta que el ácido heptadecanoico:

$$M_{ag1} = \frac{A_{ag1}M_{HP}}{A_{HP}} \quad \text{Ec. A. 3.1}$$

M_{ag1} = masa de ácido graso 1 identificado en la muestra.

A_{ag1} =área del pico obtenida en el cromatograma para el ácido graso 1.

M_{HP} = masa de ácido heptadecanoico en la muestra.

A_{HP} = área del pico obtenida en el cromatograma para el ácido heptadecanoico.

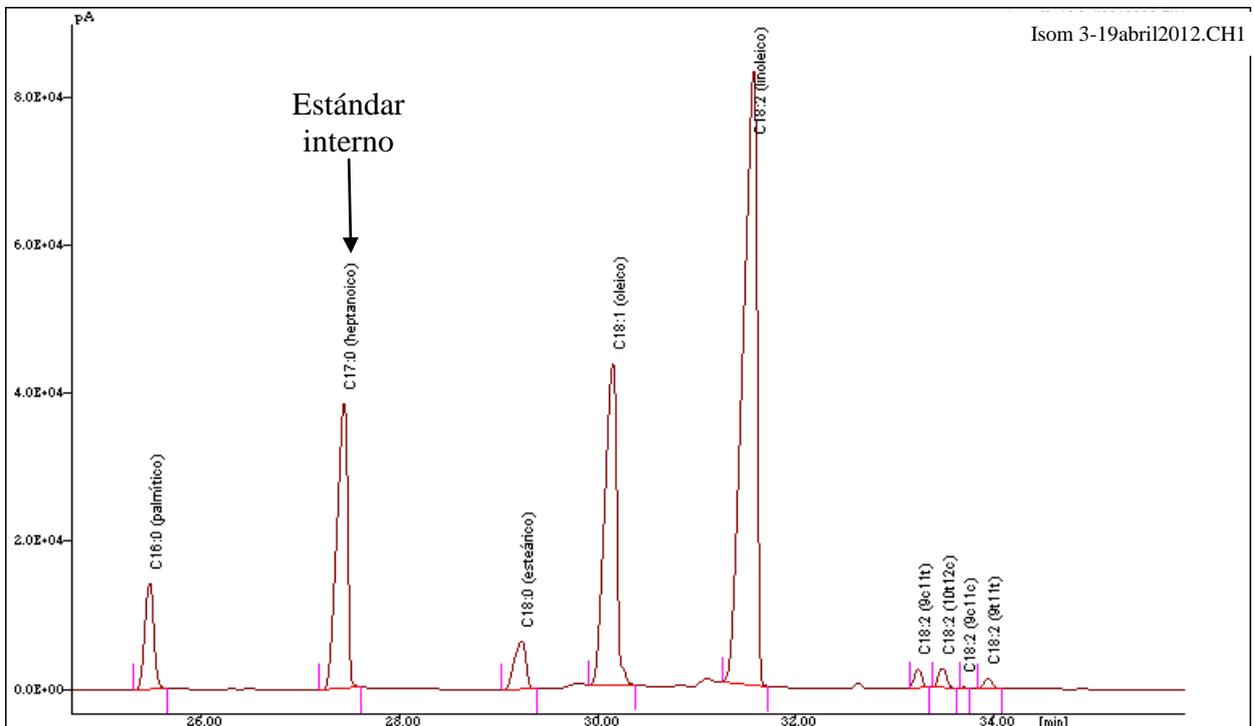


Figura A.3.1 Muestra de aceite de girasol isomerizado con agregado de estándar interno (C17:0) previo a la derivatización

Tabla A.3.1 Reporte de perfil cromatográfico

Data File : C:\HP3398A\andrea\isom3-19abril2012.CH1				
Operator : ANDREA				
Group : CATALISIS				
System Name : System 1				
File Information : 1uL mtra3 rx isomerizacion 18 de abril de 2012 , aceite 100% girasol cañuelas con Ca-Ru/MgO AA prep. el 26 marzo de 2012 -35 mL decano a 165 C. Tomada a tiempo de rx =150min.+ 1 uL de C17 metilado				
Injection Date : 19-Apr-2012 14:26:46				
Curr. Date : 22-Apr-2012 8:49:40				
Acquisition Time : 40.00 [mins]				
Injection Volume = 1.0000				
Dilution(%) = 100.000				
Multiplier = 1.000				
Vial # = 1				
Instrument Method : Método 2				
Calculation Mode : % Area				
Nb of integration : 1				
Date of last Integration : 22-Apr-2012 9:40:12				
#	Name	RT [min]	Area [pA*s]	Amount [%]
1	C16:0 (palmítico)	25.473	77031	5.2765
2	C17:0 (heptanoico)	27.435	253045	17.3333
3	C18:0 (esteárico)	29.227	45444	3.1129
4	C18:1 (oleico)	30.148	327132	22.4082
5	C18:2 (linoleico)	31.567	728236	49.8833
6	C18:2 (9c11t)	33.225	10297	0.7053
7	C18:2 (10t12c)	33.468	12215	0.8367
8	C18:2 (9c11c)	33.685	198	0.0136
9	C18:2 (9t11t)	33.933	6279	0.4301

A.4 Ensayos de Reúso: FTIR

Con la finalidad de identificar restos de reactivo o productos ocluidos en el catalizador CaRu/MgO AA, se realizó un análisis de FTIR en el catalizador fresco y luego de ser usado en la reacción de isomerización de LA (Cap 7-7.3). Previo al análisis, el catalizador usado se sometió a un lavado con decano a 100°C y luego fue filtrado y secado en N₂ a temperatura ambiente

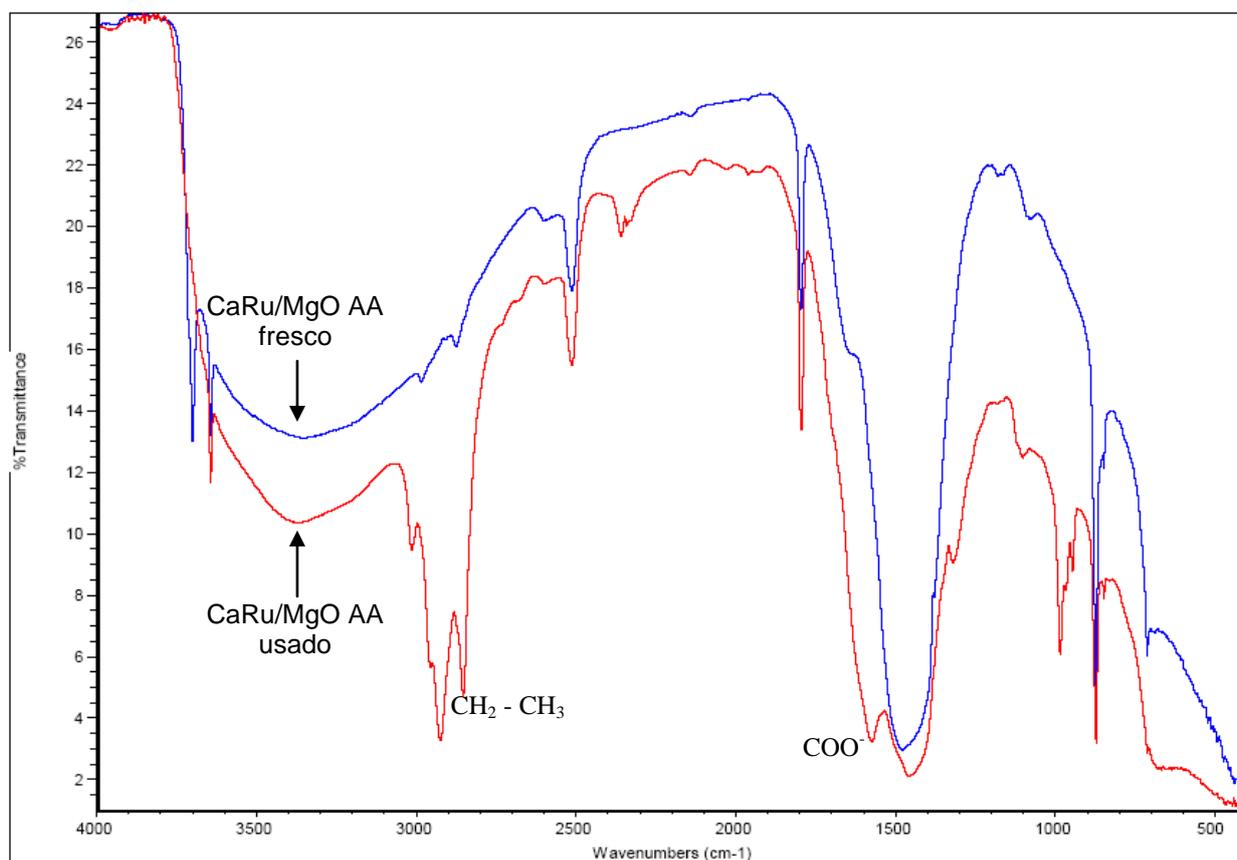


Figura A.4.1 FTIR CaRu/MgO AA fresco y usado

El catalizador usado presenta bandas características correspondientes a CH₂-CH₃ de linoleato en la región 2900 cm⁻¹ y COO⁻ en la región 1590 cm⁻¹.

A.5 Ensayos de Isomerización de ácido linoleico: Cálculo de Conversión y Selectividades

A.5.1 Reproducibilidad de resultados

La reproducibilidad de los resultados de actividad y selectividad de los distintos catalizadores se evaluó experimentalmente a partir de la realización de ensayos sistemáticos. Se llevaron a cabo al menos tres experiencias de isomerización de LA en las que se ensayó un mismo catalizador bajo iguales condiciones experimentales (Tabla A.5.1.1).

Tabla A.5.1.1 Condiciones de reacción en ensayos de reproducibilidad

Condiciones reacción	
Masa de catalizador, mg	100
T° reduc. Cat	100°C
Caudal H ₂	100 mL/min.
Volumen de solvente	35 mL
Masa ácido linoleico, g	100
Caudal N ₂	100 mL/min.
T° de reacción	165° C
Velocidad de agitación	800 rpm

En las Figuras A.5.1.1 y A.5.1.2 se presentan datos de conversión y selectividad respectivamente, para cada uno de las experiencias realizadas con el catalizador CaRu/MgO AA (CO_3^-)

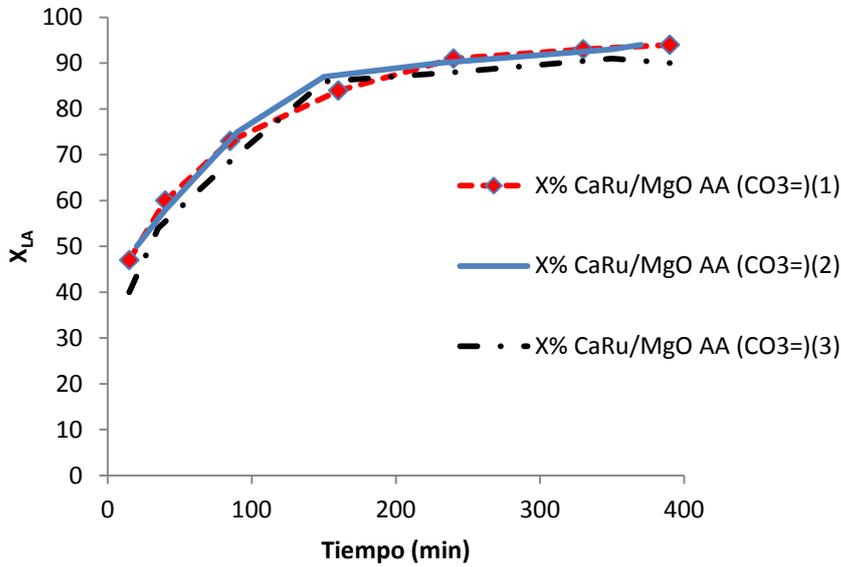


Figura A.5.1.1 Conversión de LA en la reacción de isomerización a CLA con CaRu/MgO AA (CO_3^-) en tres ensayos diferentes (1, 2 y3)

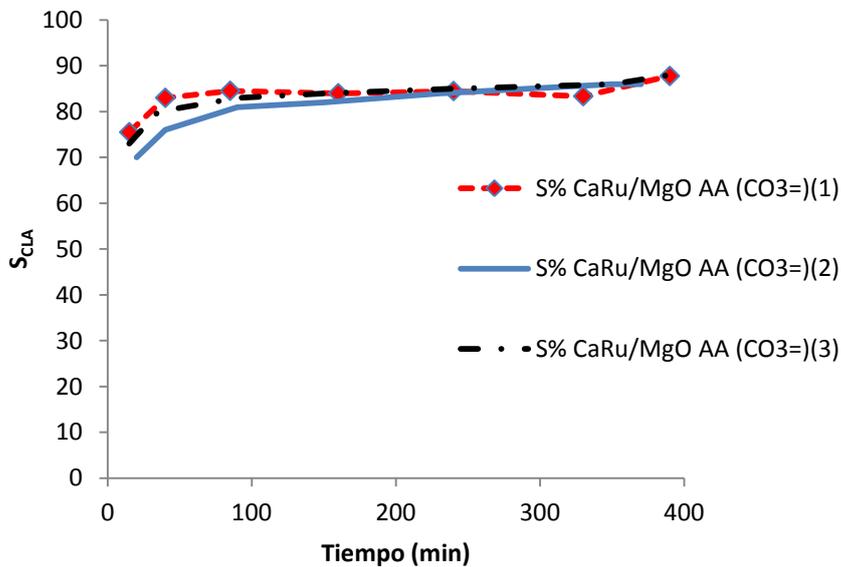


Figura A.5.1.2 Selectividad a CLA total con CaRu/MgO AA (CO_3^-) en tres ensayos diferentes (1, 2 y3)

A.5.2 Conversión y Selectividad

Los valores de conversión ($X\%$) y selectividad a CLA y distintos productos (S_x) se determinó a partir de las áreas obtenidas del análisis cromatográfico ($A_{\text{productos}}, A_{\text{reactivos}}$) de la siguiente manera:

$$\text{Conversión } (X\%) = \frac{\sum A_{\text{productos}}}{\sum A_{\text{reactivos}} + \sum A_{\text{productos}}} \times 100 \quad \text{Ec. A.5.2.1}$$

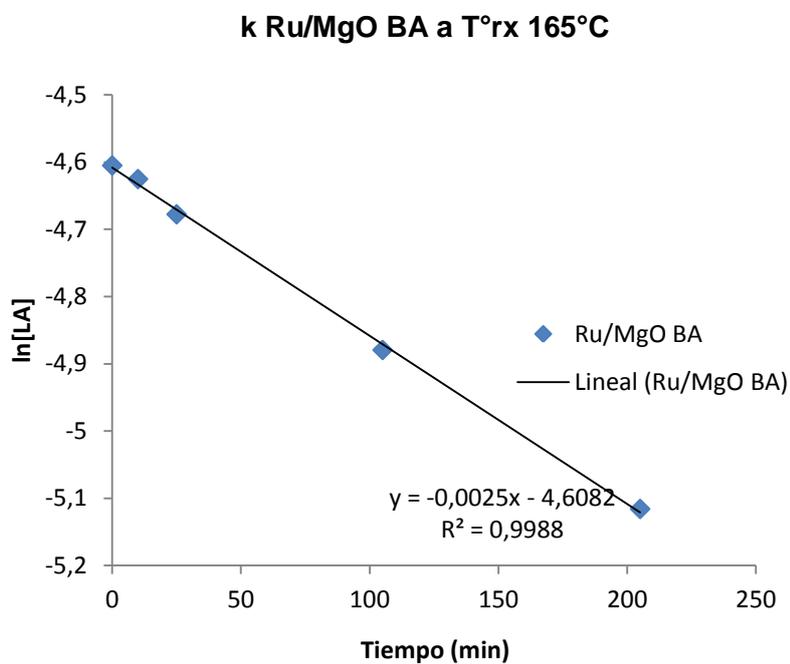
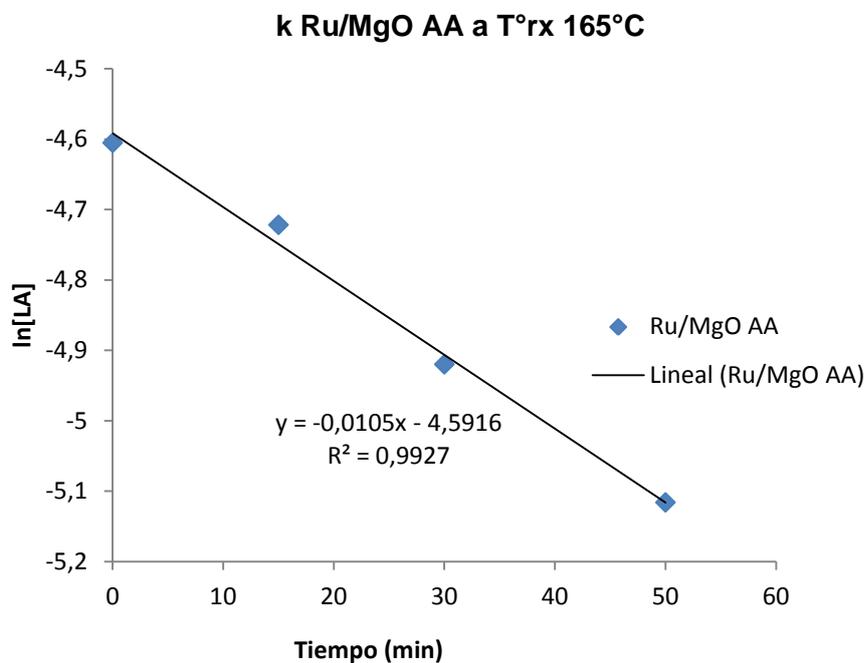
$$\text{Selectividad } (S_x) = \frac{A_x}{\sum A_{\text{productos}}}; \quad \text{Selectividad\% } (S_x\%) = S_x \times 100 \quad \text{Ec. A.5.2.2}$$

A.6 Determinación de las constantes de velocidad de reacción (k)

Las constantes de velocidad de reacción global de primer orden (k) a 165°C para los distintos catalizadores ensayados se evaluaron a conversiones de hasta 40% a partir de los datos de conversión de ácido linoleico $[A]$ con el tiempo de reacción:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A_0] \quad \text{Ec. A. 6.1}$$

A.6.1 Catalizadores Ru/MgO



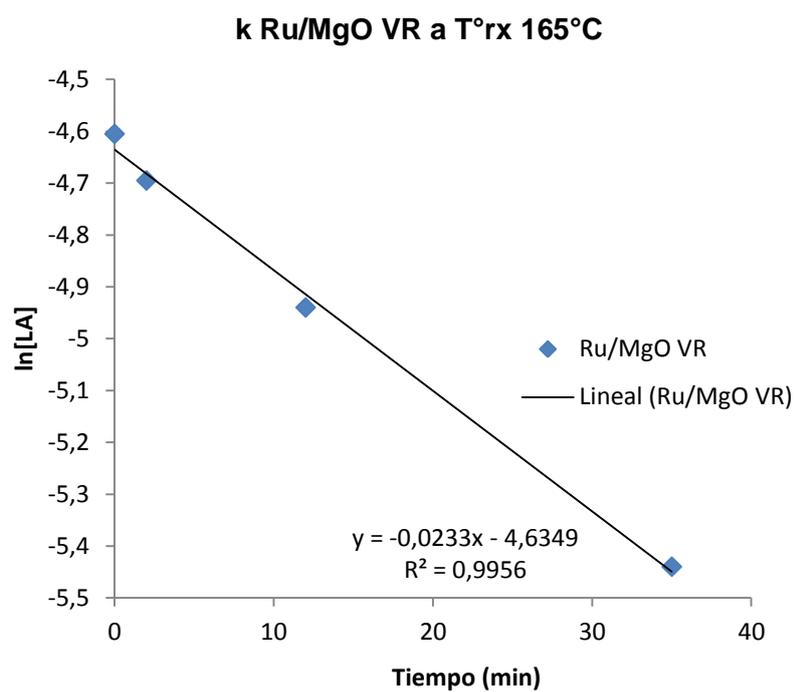


Figura A.6.1 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con Ru/MgO

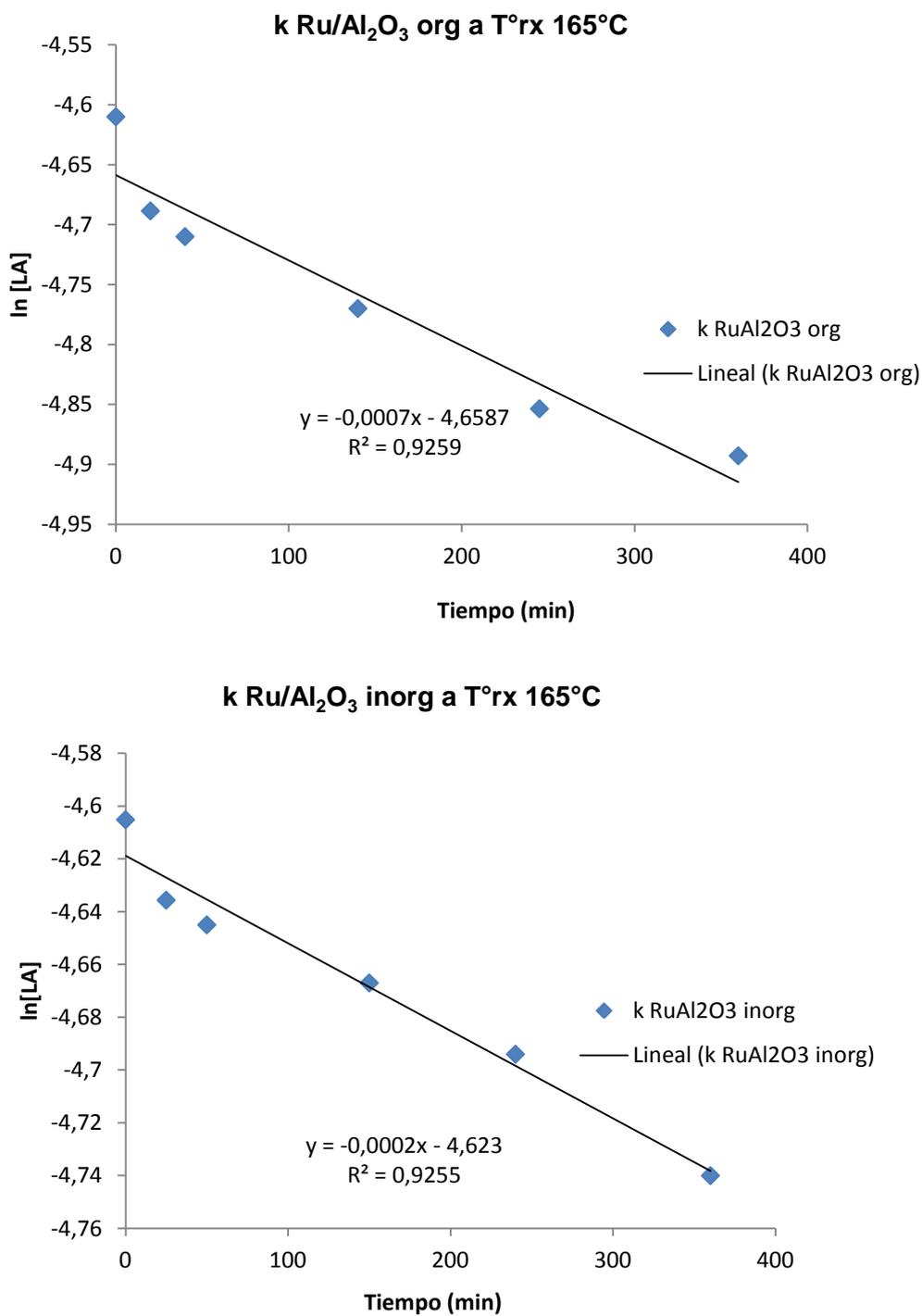
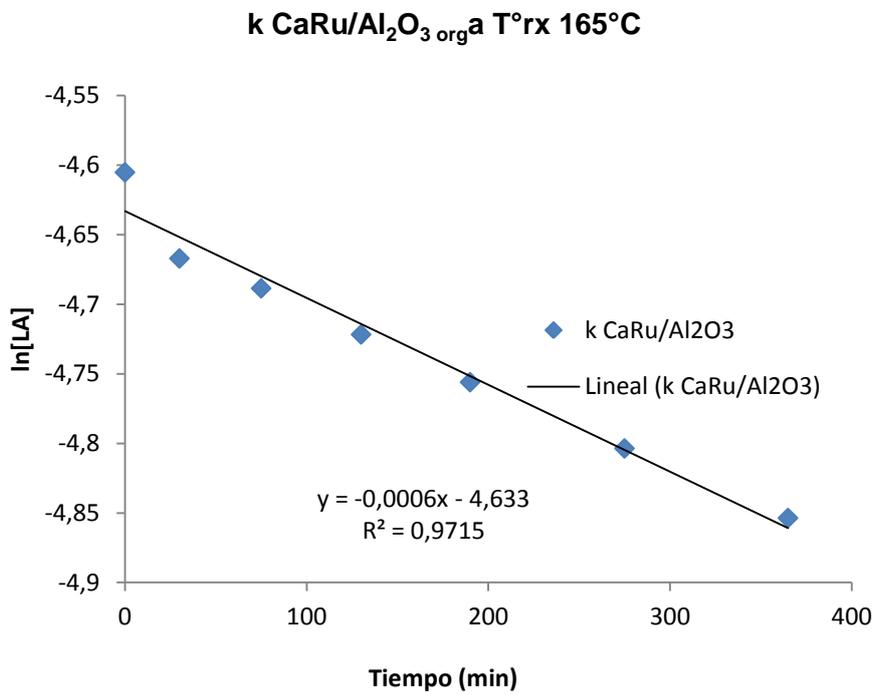
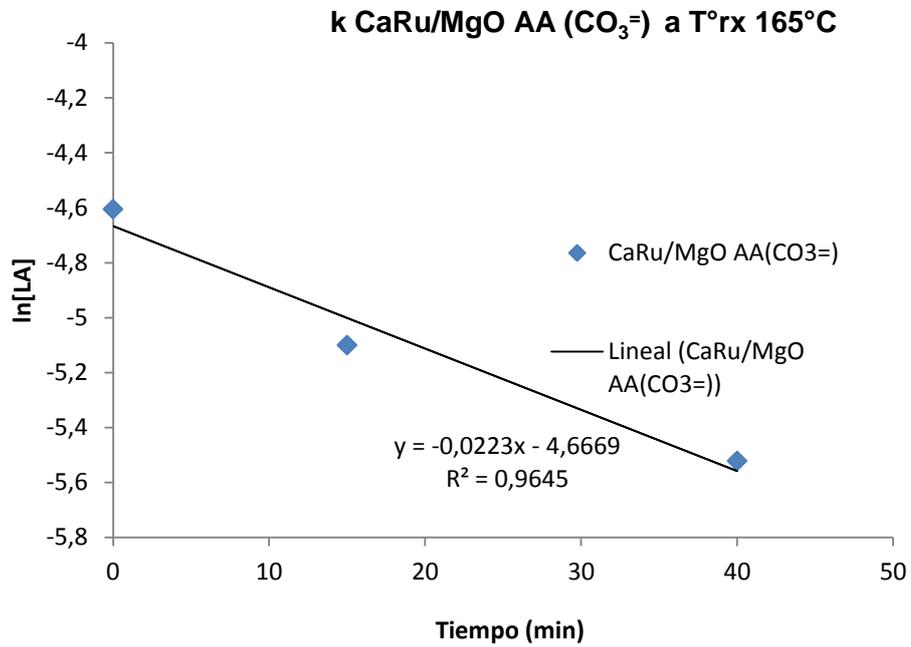
A.6.2 Catalizadores Ru/ γ -Al₂O₃

Figura A.6.2 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con Ru/ γ -Al₂O₃

A.6.3 Catalizadores de Ru soportados modificados con sales de calcio



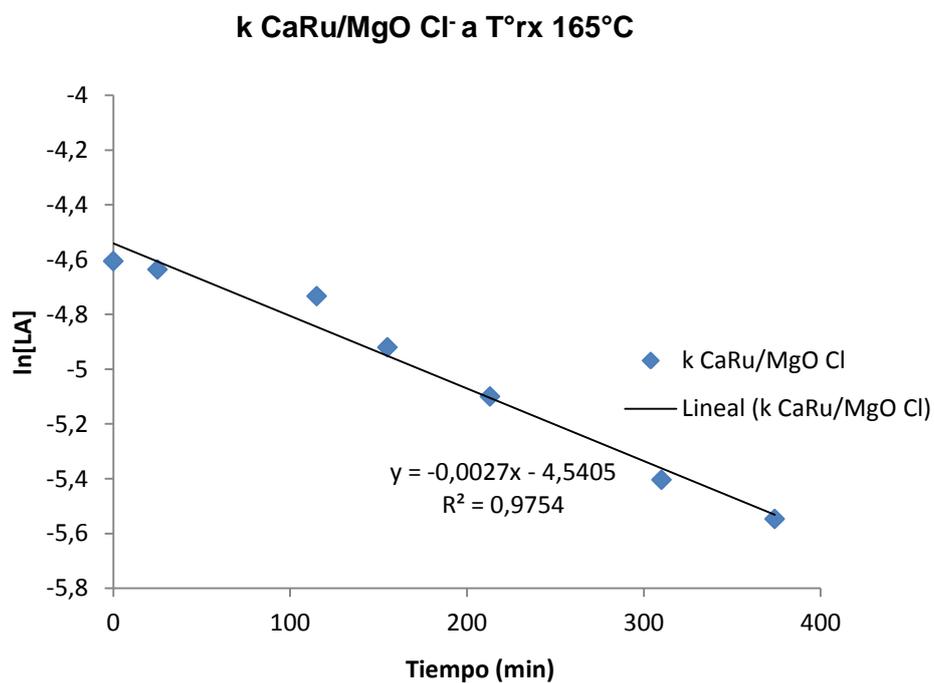
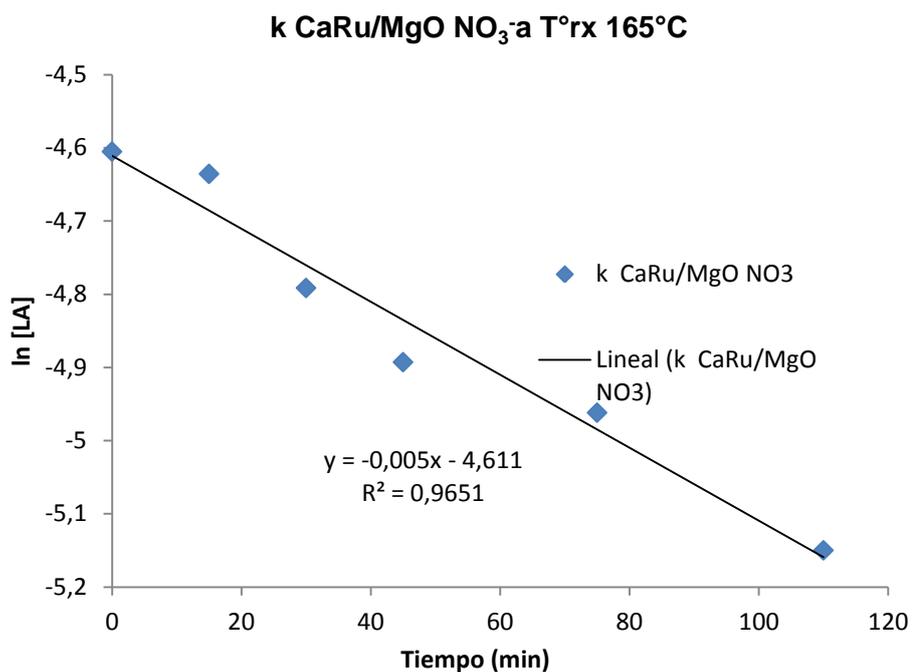


Figura A.6.3 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con catalizadores de Ru soportados modificados con sales de calcio

A.6.4 Catalizadores Ru/MgO: Temperatura de reacción 135 y 165°C

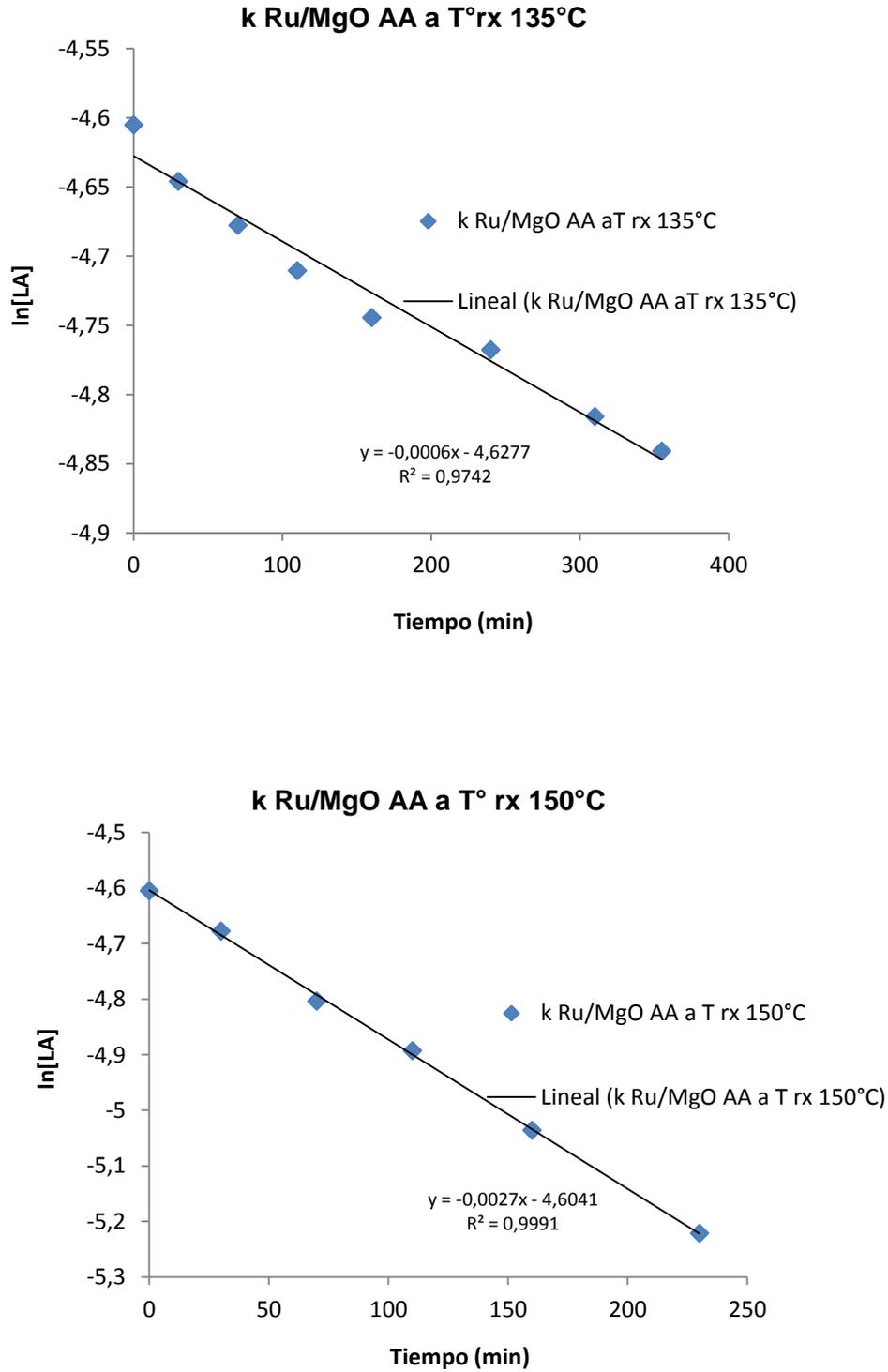


Figura A.6.4 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con Ru/MgO a 135 y 150°

Índice de Figuras

Figura 1.1 Vías de síntesis de CLA y destino metabólico.....	4
Figura 1.2 Estructuras de ácido linoleico (9cis 12cis= 9c 12c) y CLA.....	7
Figura. 1.3 Vías metabólicas que participan en la formación de CLA.	8
Figura 2.1 Mecanismo de migración de un doble enlace olefínico.....	25
Figura 2.2 Reacción de migración de doble enlace mediante mecanismo adición /eliminación de complejos del hidruro metálico.....	27
Figura 2.3 Reacción de migración de doble enlace mediante mecanismo hidruro π – alilo.....	28
Figura 2.4 Mecanismo Horiuti-Polanyi en la hidrogenación y migración de dobles enlaces en alquenos.....	30
Figura 2.5 Mecanismo de corrimiento intramolecular de hidrógeno.....	31
Figura 2.6 Mecanismo de transferencia de hidrógeno intramolecular sobre catalizadores básicos.....	34
Figura 2.7 Estructura hidrocarbonada con dobles enlaces conjugados.....	38
Figura 2.8 Esquema de reacciones de isomerización e hidrogenación de ácido linoleico mediante catálisis heterogénea.....	45
Figura 2.9 Reactor con membrana de Pd.....	52
Figura 2.10 Perfiles de actividad y selectividad para los catalizadores de Ru soportados.....	54
Figura 3.1 Diagrama del procedimiento experimental en los ensayos de TPR.....	78
Figura 3.2-TPR de catalizadores de Ru soportados sobre alúmina y modificados con carbonato de calcio.....	80
Figura 3.3 TPR de catalizadores de Ru soportados sobre óxido de magnesio y modificados con carbonato de calcio.....	82
Figura 3. 4 TPR de catalizadores de Ru soportados sobre óxido de magnesio modificados con carbonato de calcio.....	85
Figura 3.5. Difractograma de los catalizadores: 1-CaRu/MgO AA, 2-MgO AA, 3-Ru/MgO AA, 4-Ru/MgO VR, 5-CaCO ₃ -MgO AA.....	95
Figura 3.6 Perfiles XPS de la región Ru 3p ^{3/2}	100
Figura 3.7- Isotermas de adsorción- desorción y distribución de tamaño de poros de catalizadores de Ru soportados y de soportes.....	106
Figura 3.8 Micrografías TEM de catalizadores de Ru soportados.....	110

Figura 3.9 SEM A-MgO AA B- MgO BA, C- CaRu/MgO AA (CO ₃ ⁼).....	113
Figura 4.1 Reactor artesanal de vidrio de 100 ml.....	118
Figura 4.2 Reactor Parr de 100 ml.....	119
Figura 4.3 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 9c11t.....	129
Figura 4.4 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 10t12c.....	129
Figura 4.5 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 9t11t.....	130
Figura 4.6 Isomerización de ácido linoleico a CLA contrastado con 9c11c.....	130
Figura 4.7 Perfiles cromatográficos de reacción de isomerización de LA con CaRu/MgO AA (CO ₃ ⁼)	132
Figura 4.8 Perfiles cromatográficos de reacción de isomerización de aceite de girasol con CaRu/MgO AA (CO ₃ ⁼). Solvente: propilenglicol.....	135
Figura 5.1- Estructura de enlaces conjugados a) y no conjugados b).....	138
Figura 5.2 Conversión de ácido linoleico (LA) en el tiempo durante la reacción de isomerización con los catalizadores Ru/MgO AA, Ru/MgO BA y Ru/MgO VR.....	142
Figura 5.3. Evolución de LA y productos de reacción con el tiempo sobre Ru/MgO AA.....	143
Figura 5.4. Evolución de LA y productos de reacción con el tiempo sobre Ru/MgO BA.....	143
Figura 5.5 Evolución de LA y productos de reacción con catalizador Ru/MgO VR.....	144
Figura 5.6 Conversión de ácido linoleico (LA) en la reacción de isomerización para los catalizadores Ru/Al ₂ O _{3org} y Ru/Al ₂ O _{3inorg}	147
Figura 5.7 Evolución de productos de reacción con catalizador Ru/Al ₂ O _{3org}	148
Figura 5.8 Evolución de productos de reacción con catalizador Ru/Al ₂ O _{3inorg}	149
Figura 5.9 Evolución de reactivos y productos en 6 horas de reacción con catalizador CaRu/MgO AA(CO ₃ ⁼).....	159
Figura 5.10 Evolución de productos en las 6 horas de reacción con catalizador CaRu/Al ₂ O _{3org}	160
Figura 5.11 Efecto del pretratamiento de formulaciones de MgO modificadas y sin modificar sobre la actividad catalítica en la reacción de isomerización de LA.....	162
Figura 5.12 Cambio en la selectividad a ct tc respecto a tt y de la X _{LA} en el eje secundario con el tiempo de reacción para Ru/MgO AA.....	167

Figura 5.13 Cambio en la selectividad a ct tc respecto a tt y de la X_{LA} en el eje secundario con el tiempo de reacción para Ca-Ru/MgO AA ($CO_3^{=}$).....	168
Figura 5.14 Cambio en la selectividad a ct tc respecto a tt y de la X_{LA} en el eje secundario con el tiempo de reacción para Ru/ Al_2O_3 org.....	168
Figura 5.15 Cambio en la selectividad hacia ct tc y tt con la conversión de LA para los catalizadores Ru/MgO AA, CaRu/MgO AA ($CO_3^{=}$).....	170
Figura 5.16 Estructuras con isomería trans y cis.....	172
Figura 5.17 Superficie de MgO y de Al_2O_3	174
Figura 5.18. Cambios en la actividad catalítica del catalizador de Ru soportado sobre \blacklozenge MgO AA con el agregado de \blacktriangle CaCO ₃ y el Ru soportado sobre \blacksquare MgO VR.....	176
Figura 5.19 a) CaCO ₃ en contacto con 2,4 dinitroanilina b) MgO AA en contacto con 2,4 dinitroanilina c) CaCO ₃ /MgO AA en contacto con 2,4 dinitroanilina.....	179
Figura 5.20 Efecto de la temperatura de activación de Ru/MgOAA sobre la actividad catalítica y la selectividad a CLA.....	182
Figura 5.21 Efecto de la naturaleza del solvente sobre la actividad catalítica y la selectividad a CLA e hidrogenados para la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA.....	184
Figura 5.22 Intermediario superficial en la formación del compuesto hidrogenado (HG) durante la reacción llevada a cabo con octanol como solvente.....	185
Figura 5.23 Efecto de la naturaleza del solvente sobre la actividad catalítica y la selectividad a CLA y HG para la reacción de isomerización de LA sobre Ru/ Al_2O_3 org.....	186
Figura 5.24 Influencia de la disponibilidad de H ₂ sobre la actividad catalítica y la selectividad a distintos CLA en la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA.....	188
Figura 6.1 Efecto de la concentración inicial de LA sobre la actividad catalítica en la reacción de isomerización sobre Ru/MgO AA.....	195
Figura 6.2 Determinación del orden de reacción en la isomerización de LA sobre Ru/MgO AA.....	197
Figura 6.3 Efecto de la temperatura en la actividad catalítica de la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA	198
Figura 6.4 Efecto de la temperatura sobre la selectividad a CLA total y a los isómeros ct tc en la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA.....	199
Figura 6.5 Energía de activación para la reacción de isomerización de LA sobre Ru/MgO AA.....	201
Figura 6.6 Mecanismo de adsorción propuesto por Weber y Smith (1987).....	204

Figura 6.7 Conversión de LA en el tiempo para distintas velocidades de agitación del medio de reacción.....	206
Figura 6.8 Dependencia del log de la velocidad de reacción con la inversa de la temperatura absoluta.....	208
Figura 6.9 Isomerización e hidrogenación de ácido linoleico mediante mecanismo Horiuty – Polanyi.....	215
Figura 6.10 Isomerización de ácido linoleico mediante mecanismo intramolecular.....	218
Figura 7.1. Estructura de molécula de triglicérico.....	229
Figura 7.2 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador Ru/MgO AA en ♦decano, ■octanol y ▲ppilenglicol.....	233
Figura 7.3 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador Ca-Ru/MgO(AA)(CO ₃ ⁼) (O ₂ /H ₂) en ♦decano, ■octanol y ▲ppilenglicol.....	236
Figura 7.4 Evolución del contenido de CLA con el avance de la reacción de isomerización de aceite de girasol para el catalizador Ru/Al ₂ O _{3org} en ♦decano, ■octanol y ▲ppilenglicol.....	238
Figura 7.5 ♦ Evolución de la reacción de isomerización de LA con Ca-Ru/MgO AA(CO ₃ ⁼) (O ₂ /H ₂) fresco ■ Evolución de la reacción de isomerización con Ca-Ru/MgO AA(CO ₃ ⁼) (O ₂ /H ₂) usado.....	245
Figura 7.6- a) Catalizador Ca-Ru/MgO AA(CO ₃ ⁼) decantado luego de la reacción de isomerización de LA,- b) Catalizador Ru/MgO AA disperso luego de la reacción de isomerización de LA.....	246
Figura A.3.1 Muestra de aceite de girasol isomerizado con agregado de estándar interno (C17:0) previo a la derivatización.....	261
Figura A.4 .1 FTIR CaRu/MgO AA fresco y usado.....	263
Figura A.5.1.1 Conversión de LA en la reacción de isomerización a CLA con CaRu/MgO AA (CO ₃ ⁼) en tres ensayos diferentes (1, 2 y3).....	265
Figura A.5.1.2 Selectividad a CLA total con CaRu/MgO AA (CO ₃ ⁼) en tres ensayos diferentes (1, 2 y3).....	265
Figura A.6.1 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con Ru/MgO.....	268

Figura A.6.2 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con Ru/ γ -Al ₂ O ₃	269
Figura A.6.3 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con catalizadores de Ru soportados modificados con sales de calcio.....	271
Figura A.6.4 Constante de velocidad global de primer orden para la isomerización de LA con Ru/MgO a 135 y 150°C.....	272

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Efecto de las distintas variables de reacción sobre la migración de dobles enlaces olefínicos.....	36
Tabla 2.2: Principales características de reacciones de laboratorio para la obtención de CLA para consumo humano.....	41
Tabla 2.3 Contenido metálico de los catalizadores usados en el estudio preliminar.....	50
Tabla 2.4: Resultados de conversión y selectividad obtenido para los catalizadores heterogéneos ensayados en el estudio preliminar.....	53
Tabla 3.1. Contenido metálico de los catalizadores de Ru sin modificar.....	73
Tabla 3.2 Contenido metálico de los catalizadores de Ru a partir del precursor $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ modificados con distintas sales de calcio.....	74
Tabla 3.3 -Condiciones de operacionales en TPR.....	77
Tabla 3.4. pK_{BH} y Color de los distintos indicadores en su forma ácida y básica.....	89
Tabla 3.5 Fuerza básica de sitios presentes en los distintos soportes.....	91
Tabla 3.6 Cuantificación de sitios básicos con ácido benzoico usando distintos indicadores de Hammett.....	92
Tabla 3.7 Análisis elemental mediante XRFS del catalizador Ru/MgO VR.....	94
Tabla 3.8 Fases identificadas en los patrones de DRX de catalizadores soportados sobre MgO y modificados con CaCO_3	96
Tabla 3.9 Energías de Enlace para Ru^0 y Ru^{n+}	102
Tabla 3.10 Características de los soportes y catalizadores de Ru soportados.....	106
Tabla 4.1 Condiciones de reacción.....	122
Tabla 4.2. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases.....	127
Tabla 4.3 Tiempos de retención correspondientes a CLA y otros C18 productos de reacción.....	131
Tabla 4.4 Tiempos de retención correspondientes a CLA y ácidos grasos productos de reacción la reacción de isomerización de aceite de girasol.....	134
Tabla 5.1 Datos fisicoquímicos, resultados cinéticos y propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre MgO.....	145
Tabla 5.2 Datos fisicoquímicos, resultados cinéticos y propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre Al_2O_3	150

Tabla 5.3 Datos cinéticos, fisicoquímicos y propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre MgO y Al ₂ O ₃	158
Tabla 5.4 Selectividad a CLA en función de la disponibilidad de H ₂ en el medio de reacción.....	187
Tabla 6.1 Velocidad inicial de reacción para diferentes concentraciones iniciales de LA.....	196
Tabla 6.2 Constantes de velocidad obtenidas para distintas temperaturas de reacción.....	200
Tabla 6.3 Parámetros usados para el cálculo del módulo de Weisz Prater.....	210
Tabla 7.1 Composición en % peso de ácido linoleico en diferentes aceites vegetales.....	226
Tabla 7.2 Parámetros operacionales aplicados a la reacción de isomerización de aceite de girasol.....	231
Tabla 7.3 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes.....	235
Tabla 7.4 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes.....	237
Tabla 7.5 Productividad de ácidos grasos en la reacción de isomerización en distintos solventes.....	239
Tabla A.3.1 Reporte de perfil cromatográfico.....	260
Tabla A.5.1.1 Condiciones de reacción en ensayos de reproducibilidad.....	262