



Esterificación de ácido mirístico catalizada por biocarbones funcionalizados, monitoreada por CG-FID y ATR-FTIR

Esterification of myristic acid catalyzed by functionalized biochar, monitored by GC-FID and ATR-FTIR

Loffredo, Camila M.^{1,2*} , Rebouças, Julio S.² , Alvarez, Mariana¹ 

¹ Universidad Nacional del Sur, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

² Universidade Federal da Paraíba, Brasil

* camila.loffredo@uns.edu.ar

Resumen

Se preparó un catalizador ácido heterogéneo a partir de un biocarbón obtenido de la pirólisis de residuos de poda. El material fue caracterizado y evaluado en la reacción de metilesterificación de ácido mirístico. La actividad catalítica fue determinada mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama (CG-FID), y la conversión se correlacionó con resultados de ATR-FTIR realizados sobre las alícuotas. Los resultados demostraron que el catalizador presenta una elevada actividad en condiciones suaves de reacción, alcanzando conversiones superiores al 95 %, luego de 6 horas. El estudio del avance de reacción realizado por ATR-FTIR permitió confirmar las transformaciones moleculares asociadas al proceso de esterificación y monitorear la evolución gradual de los reactivos hacia los productos. De esta manera, se estableció una correlación consistente entre los datos obtenidos por CG-FID y los registrados por espectroscopía, confirmando la utilidad de la técnica ATR como herramienta complementaria de análisis y control de sistemas catalíticos heterogéneos en reacciones de esterificación.

Palabras clave: esterificación; biodiesel; catalizadores ácidos heterogéneos

Abstract

A heterogeneous acid catalyst was prepared from biochar obtained through the pyrolysis of pruning waste. The material was characterized and evaluated in the methyl esterification reaction of myristic acid. The catalytic activity was determined using gas chromatography coupled with a flame ionization detector (GC-FID), and conversion was correlated with ATR-FTIR results performed on the aliquots. The results demonstrated that the catalyst exhibited high activity under mild reaction conditions, reaching conversions exceeding 95% after 6 hours. The study of the reaction progress via ATR-FTIR confirmed the molecular transformations associated with the esterification process and monitored the gradual evolution from reactants to products. Consequently, a consistent correlation was





established between the GC-FID data and the spectroscopic records, supporting the application of the ATR technique as a complementary tool for the analysis and control of heterogeneous catalytic systems in esterification reactions.

Keywords: esterification; biodiesel; heterogeneous acid catalysts

1. INTRODUCCIÓN

La progresiva disminución de las reservas de combustibles fósiles y el impacto ambiental asociado a su explotación, especialmente por la emisión de gases de efecto invernadero, han consolidado la necesidad de desarrollar fuentes de energía renovables y sostenibles. En este escenario, el biodiesel, compuesto principalmente por ésteres metílicos de ácidos grasos, se posiciona como una alternativa viable debido a su compatibilidad con los motores diésel actuales, su baja toxicidad y su capacidad para reducir las emisiones de compuestos contaminantes como SO_x , NO_x y material particulado (Hedge *et al.*, 2022).

El biodiesel puede obtenerse mediante procesos de transesterificación o esterificación catalítica de aceites vegetales, grasas animales o subproductos industriales, utilizando metanol por su bajo costo y eficiencia en la reacción. En particular, la esterificación permite valorizar materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres, como los aceites residuales, lo que aporta un valor económico y ambiental significativo. Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos tradicionales (como H_2SO_4 o $NaOH$) conlleva limitaciones operativas importantes, entre las que destacan la formación de jabones, la corrosión de los equipos, y la complejidad en la separación y tratamiento de efluentes (Peixoto *et al.*, 2019).

Con el fin de mitigar estas limitaciones, los catalizadores sólidos se presentan como una alternativa de interés, cuyo potencial continúa siendo objeto de investigación. Los biocarbones obtenidos por pirólisis de residuos lignocelulósicos resultan especialmente interesantes debido a su porosidad, estabilidad térmica y la presencia de grupos funcionales en su superficie. Estas características facilitan su funcionalización con sitios ácidos (como grupos $-SO_3H$ o $-COOH$), optimizando su capacidad catalítica en procesos de esterificación (Yusuf *et al.*, 2024).

Si bien la determinación de la conversión a ésteres en este tipo de sistemas suele realizarse empleando técnicas cromatográficas, este trabajo propone integrar el uso de la cromatografía de gases (CG-FID) con la espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). El objetivo es desarrollar un enfoque simplificado que permita cuantificar la transformación de ácidos grasos en ésteres a partir de sus bandas de absorción características. Esta metodología no solo agiliza el seguimiento del perfil de reacción, sino que constituye una herramienta analítica accesible y no destructiva para el estudio cinético de sistemas catalíticos en fase líquida.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis del catalizador

El biocarbón se obtuvo a partir del proceso de pirólisis de residuos de poda provenientes del Vivero Municipal de la localidad de Coronel Dorrego. Previo a su procesamiento, la biomasa fue sometida a una etapa de secado y triturado. Los ensayos de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de flujo descendente, integrado en un horno tubular a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Para garantizar una atmósfera inerte, se mantuvo un flujo constante de nitrógeno (200 mL/min). El residuo carbonoso obtenido en el proceso se denominó BCp.

Posteriormente, el BCp se funcionalizó mediante un tratamiento de sulfonación ácida. En este procedimiento, se suspendió 1 g de sólido en 15 mL de H_2SO_4 concentrado, manteniendo el sistema a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, con agitación constante. Una vez completado el tratamiento, los sólidos se recuperaron y se lavaron repetidamente con agua destilada caliente hasta eliminar el exceso de ácido. El material funcionalizado, denominado BCp-S, se secó en estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.



2.2. Caracterización de los materiales

La modificación superficial del BCp se analizó mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) utilizando un equipo Nicolet Nexus iS50 en el rango 400-4000 cm^{-1} . La composición química elemental de BCp y BCp-S se determinó mediante análisis elemental (AE) empleando un analizador elemental C, H, N, S Traço Unicube con patrón de sulfanilamida.

Para la cuantificación de la acidez superficial, se empleó el método de titulación ácido-base. En este procedimiento, las muestras se mantuvieron en contacto con una solución de NaCl 2 M bajo agitación constante durante 1 hora. Tras este periodo, los sólidos se separaron por filtración y la acidez del filtrado resultante se determinó por titulación con una solución estandarizada de NaOH 0.4 M, utilizando fenolftaleína como indicador. Las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado.

2.3. Reacciones de esterificación

La actividad catalítica se evaluó en la reacción de esterificación de Fischer, utilizando ácido mirístico (AM, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$) y metanol (MeOH) como reactivos. La misma se llevó a cabo en un balón a presión atmosférica, utilizando una relación molar MeOH:ácido de 30:1 y un 15 % (m/m) de catalizador en relación a la masa de ácido graso (AG). La temperatura de reacción se mantuvo constante a 60 °C.

Para determinar el avance de la esterificación en función del tiempo, se tomaron alícuotas a intervalos definidos durante el transcurso del ensayo. Asimismo, se realizaron experiencias de control en ausencia de catalizador bajo las mismas condiciones operativas para establecer la línea de base del proceso.

La formación de metil ésteres (ME) se determinó mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID), utilizando una columna de fase polar. El análisis se realizó bajo un programa de temperatura controlado, empleando nitrógeno como gas portador. Finalmente, el grado de conversión se cuantificó mediante la aplicación de la Ec. (1):

$$\% \text{ conversión} = \frac{\text{área del ME}}{(\text{área del ME} + \text{área del AG})} 100 \quad (1)$$

De manera complementaria, se realizaron estudios mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), colocando una gota de las alícuotas de reacción sobre la ventana de diamante del equipo de ATR-FTIR. El propósito de este análisis fue establecer una correlación cuantitativa entre la intensidad de las señales características de los productos y los niveles de conversión determinados por CG-FID.

Para el registro de los espectros, se depositó una gota de la muestra en cada tiempo preestablecido sobre la ventana de diamante del instrumento. Cada medición se efectuó por cuadruplicado para garantizar la reproducibilidad de los datos espectroscópicos. Posteriormente, se integraron las áreas de las bandas de absorción de interés y los valores obtenidos se sometieron a un ajuste estadístico para validar la correlación entre ambas técnicas analíticas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de BCp y BCp-S

Los espectros FT-IR de los materiales se presentan en la Fig. 1. En ambos perfiles se identifican las bandas características de las estructuras carbonosas. La señal localizada en 1440 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento C=C de los anillos aromáticos, mientras que la banda en 876 cm^{-1} corresponde a las deformaciones fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos.

Asimismo, se observa una banda en 1387 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de estiramiento C-O, junto con una señal en torno a 1710 cm^{-1} asociada al estiramiento C=O de grupos carbonilo. Por último, la absorción registrada en 1600 cm^{-1} se vincula con el estiramiento C=C en sistemas aromáticos conjugados, lo cual es consistente con la naturaleza del biocarbón obtenido (Delgado *et al.*, 2020).

Tras el tratamiento ácido, el espectro del BCp-S exhibe la aparición de nuevas bandas de absorción en 1167 cm^{-1} y 1035 cm^{-1} . Estas señales se asignan, respectivamente, a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) y al estiramiento del enlace S-O. La presencia de estas bandas confirma la incorporación efectiva de sitios activos ácidos en la superficie del biocarbón, en concordancia con lo reportado por investigaciones previas (Cao et al., 2023; Tang et al., 2023).

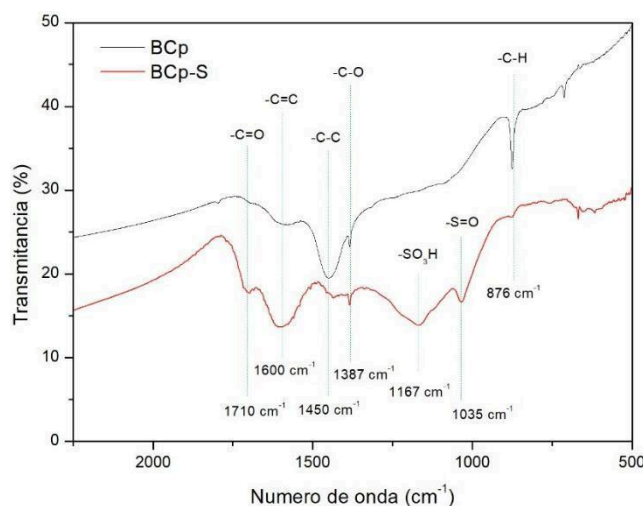


Figura 1. Espectros FT-IR de los materiales sintetizados.

Los resultados obtenidos del análisis elemental y la determinación de la acidez total para ambos materiales se resumen en la Tabla 1. El incremento en el contenido de azufre (S), junto con el aumento en los valores de acidez del BCp-S, corrobora la modificación química superficial del biocarbón. Estos datos cuantitativos son consistentes con las observaciones de los espectros infrarrojos y ratifican la presencia de sitios activos tras el proceso de sulfonación.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores

Material	% N	% C	% H	% S	Acidez (mmol de H^+ /g cat.)
BCp	1 .49	66. 60	2.7 8	0 .00	0.11
BCp-S	1 .03	63. 28	2.8 8	2 .77	0.66

3.2. Actividad catalítica

Los resultados de la actividad catalítica revelaron diferencias significativas según el sistema empleado. El ensayo de control realizado en ausencia de catalizador arrojó una conversión del 4.0 % tras 6 horas de reacción, lo que indica un avance marginal por vía térmica. Al emplear el material BCp, la conversión se incrementó hasta el 17.1 % en el mismo periodo. No obstante, el desempeño más notable se observó al utilizar el catalizador funcionalizado BCp-S, con el cual se alcanzaron grados de esterificación del 96.5 % bajo las mismas condiciones operativas. Este marcado incremento en la actividad catalítica se atribuye directamente a la mayor densidad de sitios ácidos totales incorporados tras el tratamiento de sulfonación.

La cinética de la reacción de esterificación se siguió mediante espectroscopía ATR-FTIR (Fig. 2), observándose cambios en las bandas vibracionales en función del tiempo. En las etapas iniciales de la

reacción, se observa una banda prominente en torno a 1023 cm^{-1} , asignada a los modos de estiramiento C–O del metanol. Asimismo, en la región cercana a los 3000 cm^{-1} , se identifica una señal ancha correspondiente a las vibraciones de estiramiento –OH, atribuibles tanto al alcohol como al ácido graso de partida. La banda centrada en 1710 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de estiramiento C=O del grupo carboxilo del ácido mirístico. Adicionalmente, se identifican señales en 1420 y 1464 cm^{-1} , características de las deformaciones de flexión de los grupos –CH₂, mientras que las absorciones en 2916 y 2854 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos metilo y metileno de la cadena alquílica del ácido graso (Rama Mohan *et al.*, 2015).

A medida que progresa la reacción, se observa una disminución gradual en la intensidad de las bandas asociadas al grupo carboxilo (1710 cm^{-1}) y al metanol (1023 cm^{-1}), lo que evidencia el consumo de los reactivos. Simultáneamente, emerge una nueva señal en 1740 cm^{-1} , característica de los estiramientos C=O de los ésteres, junto con una banda en 1170 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de estiramiento C–C(=O)–O. La evolución de estas señales confirma la formación de los productos de esterificación mediante la síntesis del enlace éster, en concordancia con lo reportado por la literatura (Kartnaller *et al.*, 2016).

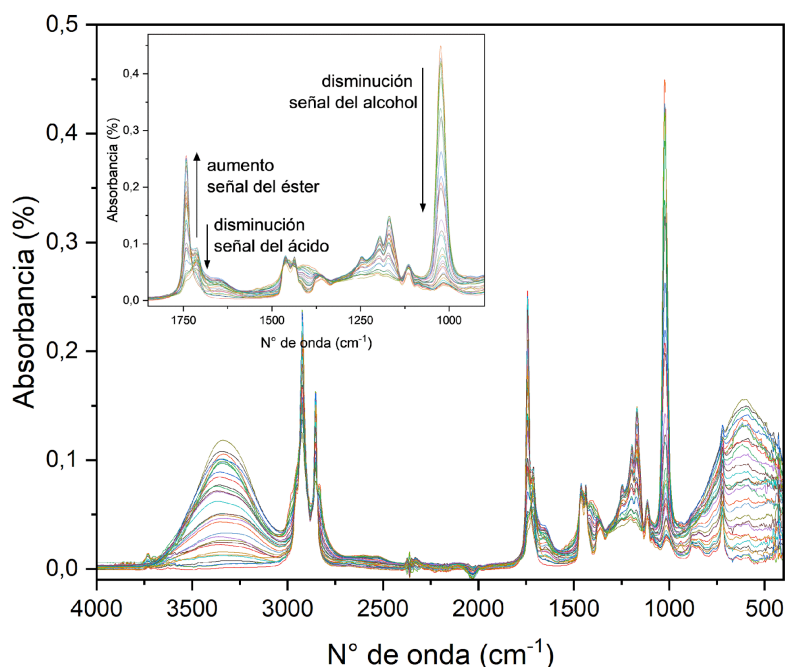


Figura 2. Cinética de esterificación de AM monitoreada por FT-IR.

Con el objetivo de realizar un análisis cuantitativo de la cinética de esterificación, se determinó el área de la banda correspondiente al carbonilo del éster (1740 cm^{-1}) en los espectros ATR-FTIR recolectados durante las 6 horas de reacción. Se procesaron un total de 36 valores de área, que se vincularon con los niveles de conversión obtenidos mediante CG-FID. A partir de estos pares de datos, se desarrolló un modelo de regresión para establecer una función de correlación entre la respuesta espectroscópica y la conversión cromatográfica. Como se ilustra en la Fig. 3, ambas técnicas presentan una correlación satisfactoria, ajustándose a un modelo lineal de la forma $y = b + ax$, donde y representa el logaritmo natural del área de la señal en 1740 cm^{-1} , x la conversión a éster determinada por cromatografía y a y b son las constantes de ajuste. El coeficiente de determinación alcanzado ($R^2 = 0.9873$) ratifica la robustez del ajuste y la reproducibilidad de las mediciones.

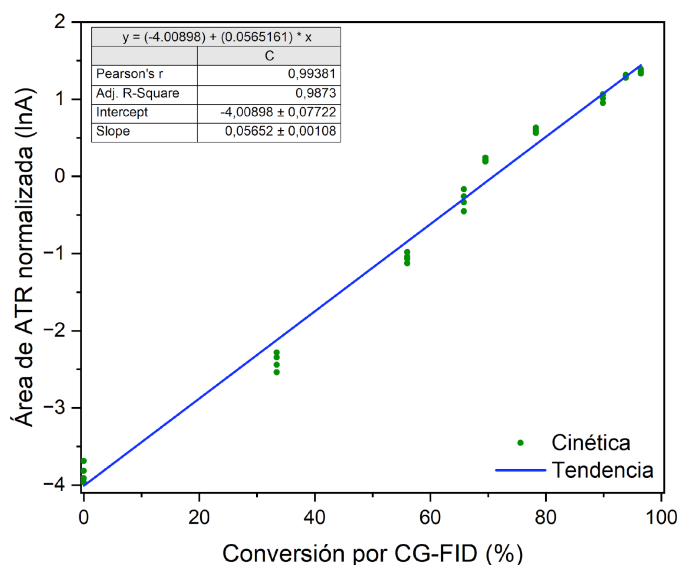


Figura 3. Correlación estadística de conversión a éster por CG-FID y área de señal por ATR-FTIR.

Estos resultados son especialmente prometedores si se considera que el análisis mediante ATR-FTIR constituye una metodología rápida, directa y de bajo costo operativo. A diferencia de las técnicas convencionales, este enfoque prescinde de requisitos adicionales como el uso de gases portadores, protocolos estrictos de control térmico o el empleo de reactivos auxiliares para la preparación de muestras.

De este modo, se establece un método confiable para el seguimiento de la conversión en reacciones de esterificación, que complementa con éxito los datos obtenidos por cromatografía gaseosa, ampliando el espectro de herramientas disponibles para la caracterización de sistemas catalíticos.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se preparó y caracterizó un catalizador ácido heterogéneo a partir de biocarbón derivado de la pirólisis de residuos de poda, funcionalizado mediante un tratamiento con H_2SO_4 concentrado. Los ensayos catalíticos revelaron que el material resultante exhibe una elevada actividad en la esterificación de ácido mirístico bajo condiciones de reacción moderadas, alcanzando conversiones superiores al 95 % en un periodo de 6 horas.

Asimismo, se estableció una correlación sólida entre los datos obtenidos por CG-FID y ATR-FTIR. En este contexto, el monitoreo por espectroscopía infrarroja no solo permitió confirmar las transformaciones moleculares inherentes al proceso, sino también cuantificar de manera efectiva la conversión de reactivos a productos. Estos hallazgos ponen de manifiesto la idoneidad de la técnica ATR-FTIR como una herramienta complementaria y robusta para el análisis de sistemas catalíticos heterogéneos, reforzando su aplicabilidad en el desarrollo de procesos sostenibles para la obtención de biocombustibles.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo de la Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Además, fue parcialmente financiado por los proyectos PICT 2020-02308, PGI 24/Q134, CNPq 406804/2022-2 (INCT-CiMol) y CNPq 314241/2021-3 (PQ-1B). C.M. Loffredo se desempeña como becaria CONICET y de CAPES. M. Alvarez y J. S. Rebouças se desempeñan como investigadores de CONICET y CNPq, respectivamente.



Referencias

- Cao, M., Lu, M., Yin, H., Zhu, Q., Xing, K. y Ji, J. (2023). Effect of hemicellulose extraction pretreatment on sulfonated corncob biochar for catalytic biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109058. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109058>
- Delgado, F., Gutierrez, V. S., Dennehy, M. y Alvarez, M. (2020). Stable and efficient metal-biochar supported catalyst: degradation of model pollutants through sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Biochar*, 2, 319–328. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00058-y>
- Hegde, V., Pandit, P., Rananaware, P. y Brahmkhatri, V. P. (2022). Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica catalyst with different morphology for biodiesel production *Frontiers in Chemical Engineering*, 16, 1198–1210. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2133-z>
- Kartnaller, V., Junior, I. I., De Souza, A. V. A., Costa, I. C. R., Rezende, M. J. C., Da Silva, J. F. C. y De Souza, R. O. M. A. (2016). Evaluating the kinetics of the esterification of oleic acid with homo and heterogeneous catalysts using in-line real-time infrared spectroscopy and partial least squares calibration. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 123, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.09.015>
- Peixoto, A. F., Silva, S. M., Costa, P., Santos, A. C., Valentim, B., Lázaro-Martínez, J. M. y Freire, C. (2019). Acid functionalized coal fly ashes: New solid catalysts for levulinic acid esterification. *Catalysis Today*, 357, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.038>
- Tang, W., Gao, M., Zhang, B., Wang, X., Wu, C., Wang, Q. y Liu, S. (2023). Performance and deactivation mechanism of a carbon-based solid acid catalyst in the esterification of soybean saponin acid oil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109797. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109797>
- Trivedi, M. K., Tallapragada, R. M., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Mishra, R. K. y Jan, S. (2015). Physical, spectroscopic and thermal characterization of biofield treated myristic acid. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, 5(5), 1000180. <http://dx.doi.org/10.4172/2090-4541.1000180>
- Yusuf, B. O., Oladepo, S. A. y Ganiyu, S. A. (2024). Efficient and sustainable biodiesel production via transesterification: Catalysts and operating conditions. *Catalysts*, 14(9), 581. <https://doi.org/10.3390/catal14090581>