

## PRODUCCIÓN DE TRIBUTIRINA A PARTIR DE LA ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON ÁCIDO BUTÍRICO

**Leschiutta, Ma. Emilia**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
INCAPE-UNL-CONICET  
Director: Tonutti, Lucas G.*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Esterificación, Tributirina, Ácido paratoluensulfónico

### INTRODUCCIÓN

El ácido butírico (AB), como otros ácidos grasos de cadena corta (SCFA – short-chain fatty acids, C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>), tiene gran importancia en la nutrición animal y humana, tanto como fuente de energía para el metabolismo basal (particularmente en los rumiantes), como así también en el transporte intestinal de agua y electrolitos (Bugaut, M. 1987). También modera la respuesta inflamatoria, reduciendo el riesgo de numerosas enfermedades, como el colon irritable y el cáncer (Li, M. 2018). La limitante del uso directo del ácido butírico en alimentación se asocia por un lado a su mal olor, y por otro lado a su rápida descomposición, que reduce la cantidad de producto que finalmente alcanza el intestino del animal. En consecuencia, resulta sumamente interesante la alternativa de incorporar ácido butírico a través de la tributirina. La misma es una molécula altamente estable frente a variaciones de pH, temperatura y humedad, lo que la convierte en una opción a considerar durante el proceso de fabricación del alimento y, además, su estabilidad se mantiene a lo largo del tránsito digestivo, lo que le permite alcanzar el intestino delgado, donde se descompone gracias a la acción de las lipasas pancreáticas. La inclusión de tributirina en alimentos balanceados (piensos) destinados al ganado y a las aves de corral no solo promueve su salud y preserva la integridad intestinal, sino que también mejora la digestibilidad de dichos piensos (Dang, D.X. 2023). Asimismo, se han investigado los beneficios de la tributirina en el campo de la acuicultura (Palma, M. 2023).

Por otra parte, la tributirina puede emplearse como aditivo (plastificante) en biopolímeros como ser por ejemplo el poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) (Seoane, I.T. 2018), produciendo mejoras de las propiedades mecánicas. El conjunto PHB + tributirina resulta biodegradable, siendo una gran ventaja frente a los plásticos derivados del petróleo.

Título del proyecto: DISEÑO Y SÍNTESIS DE CATALIZADORES ÁCIDOS MESOPOROSOS Y SU EMPLEO EN REACCIONES DE APROVECHAMIENTO DE BIOMASA EN BIO/REFINERÍAS.

Instrumento: CAI+D CÓDIGO 50620190100153LI.

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: UNL

Director/a: Dr. Bruno Dalla Costa



La reacción en estudio consiste en tres etapas consecutivas y de equilibrio (Figura 1), en las cuales a partir del glicerol (GOH) se producen secuencialmente monobutirinas (MB), dibutirinas (DB) y tributirina (TB). La reacción es catalizada por ácidos, existiendo la posibilidad de autocatálisis por el ácido butírico (AB). En este trabajo se estudiaron distintas condiciones de reacción con el fin de desplazar el equilibrio hacia el producto final deseado empleando ácido paratoluensulfónico (PTSA), un ácido orgánico fuerte disponible típicamente en el ámbito de las biorrefinerías.

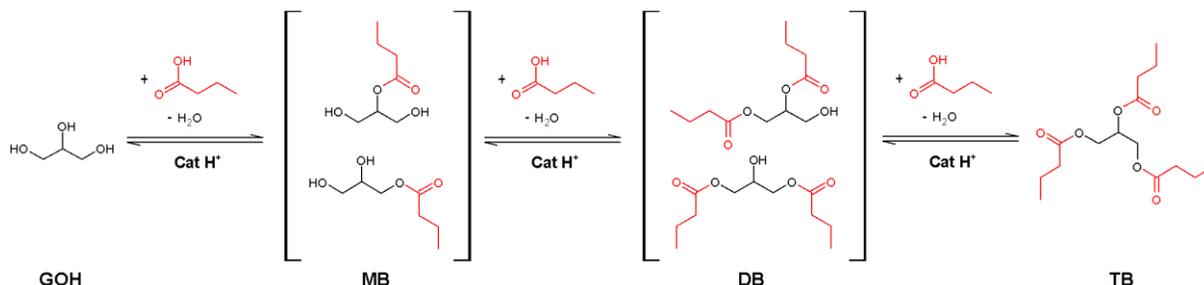


Figura 1. Mecanismo de esterificación de glicerol con ácido butírico.

## OBJETIVOS

- Estudiar condiciones de temperatura, concentración de catalizador, concentración de reactivos y presión que maximicen la conversión de reactivos y la selectividad hacia tributirina.
- Estudiar el escalado de la reacción y la purificación del producto final.

## METODOLOGÍA

Las reacciones de esterificación fueron realizadas en un reactor batch (10 ml), en baño termostático, bajo agitación, a presión atmosférica sin reflujo. Las relaciones molares de referencia se fijaron en AB:GOH:PTSA = 6:1:0,005. También se realizaron pruebas sin catalizador (Blanco). Las temperaturas empleadas fueron 100, 140 y 160 °C. Las reacciones se llevaron a cabo durante 6 h, tomando muestras a intervalos regulares y analizándolas por cromatografía gaseosa, empleando una columna FFAP y un detector FID. La conversión de glicerol y las selectividades se definieron como:

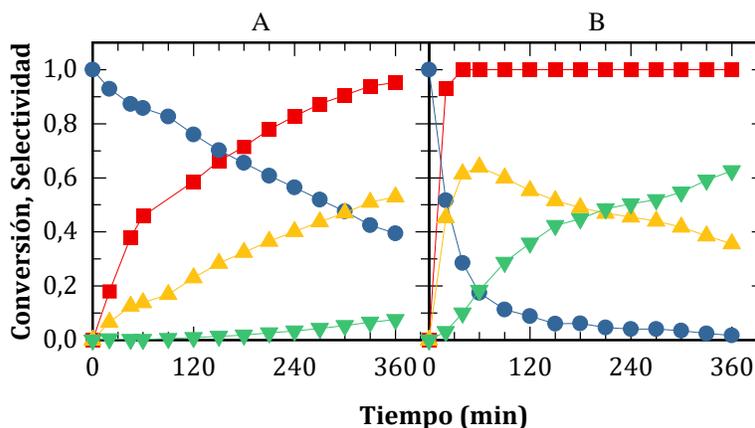
$$X = \frac{\text{moles de glicerol convertidos}}{\text{moles de glicerol iniciales}} \quad (1)$$

$$S_{\alpha} = \frac{\text{moles de glicerol convertidos al producto } \alpha}{\text{moles de glicerol convertidos}} \quad (2)$$

## RESULTADOS / CONCLUSIONES

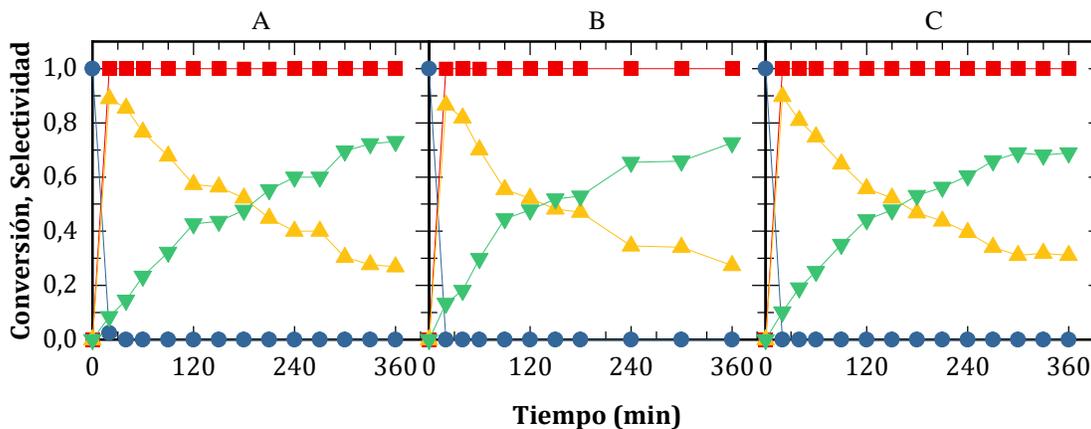
Como se mencionó, la reacción puede proceder de manera autocatalítica (el mismo ácido butírico cataliza la reacción). Esta contribución debe restarse a la actividad propia del catalizador externo estudiado, por lo que es importante contrastar su actividad con la de una prueba Blanco (ausencia de catalizador externo agregado o autocatálisis). Dichos resultados se muestran en la Figura 2. El comportamiento es típico de una reacción secuencial, no alcanzándose el equilibrio termodinámico en ningún caso durante el tiempo estudiado. Puede notarse que la prueba Blanco arroja cantidades

significativas de MB y DB (Figura 2A), pero la cantidad de TB es realmente baja. La mejora en la velocidad de reacción es notoria con la presencia del catalizador PTSA (Figura 2B). En este caso, luego de 6 h de reacción se llegó a un 62% de TB y 35% de DB, siendo 100% la conversión de glicerol desde los 40 min (Figura 2B).



**Figura 2.** Actividad observada en pruebas a 140 °C, ensayo Blanco (A) y con PTSA:GOH = 0.005 (B). Referencias: Conversión de glicerol (■), Selectividades a MB (●), DB (▲) y TB (▼).

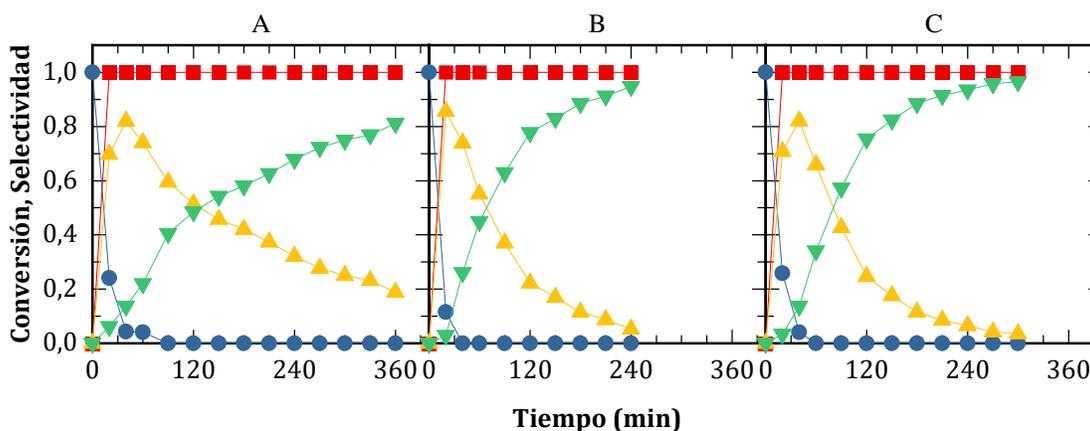
Con el fin de mejorar la producción de TB, se evaluó el incremento en la cantidad de catalizador agregado (Figura 3), manteniendo la temperatura de reacción. Como puede apreciarse, un primer aumento a PTSA:GOH = 0.006 condujo a una mayor velocidad de reacción y selectividad al producto deseado, pero mayores cantidades no resultaron en cambios efectivos.



**Figura 3.** Actividad observada en pruebas a 140°C sin reflujo. Aumento de la relación molar PTSA:GOH: 0.006 (A), 0.009 (B) y 0.015 (C). Referencias: ídem Figura 2.

Para desplazar la reacción se estudiaron diferentes alternativas de proceso: A) El uso de vacío, reduciendo la temperatura a 100 °C no fue efectivo. Se obtuvieron cinéticas muy lentas y se perdieron

cantidades significativas de ácido butírico a pesar de la reducción en la temperatura. B) También se estudiaron cambios en el agregado de reactivos. El agregado del ácido butírico en dos partes (mitad al inicio y mitad luego de 2 h) no resultó en una mejor performance. Agregados adicionales (alcanzando relaciones molares AB:GOH = 7:1) no provocaron un impacto significativo, y cantidades aún mayores implicarían dificultades en la purificación. C) Finalmente, se estudió el incremento de la temperatura (Figura 4 A-B). A 160 °C, cerca del punto de ebullición normal de AB (163,5 °C), la velocidad de reacción es tal que se alcanza la conversión total de GOH y 95% de selectividad a TB en 4 h. Estas condiciones fueron replicadas a mayor escala, quintuplicando las cantidades (Fig. 4C), alcanzándose esta selectividad en 4,5 h. A continuación se aplicó vacío por 30 min con el fin de eliminar el AB sin reaccionar, obteniéndose TB con una pureza cercana al 90%.



**Figura 4.** Actividad observada en pruebas a 150°C (A), 160°C (B) y 160°C escalado 5 veces (C). Referencias: ídem Figura 2.

Como actividades futuras se plantea el escalado a lotes mayores, así como también la optimización de la purificación a fin de obtener un producto final de mayor pureza. También existe la posibilidad de ensayar catalizadores sólidos, que puedan recuperarse al final de la reacción y reutilizarse.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Bugaut, M.** 1987. Occurrence, absorption and metabolism of short chain fatty acids in the digestive tract of mammals, *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*. 86 p.439–472.
- Dang, D. X., Lee, H., Lee, S. J., Song, J. H., Mun, S., Lee, K. Y., Han, K., Kim, I. H.** 2023. Tributyrin and anise mixture supplementation improves growth performance, nutrient digestibility, jejunal villus height, and fecal microbiota in weaned pigs, *Front Vet Sci*. 10 p.18.
- Li, M., Van Esch, B. C. A. M., Wagenaar, G. T. M., Garssen, J., Folkerts, G., Henricks, P. A. J.** 2018. Pro- and anti-inflammatory effects of short chain fatty acids on immune and endothelial cells, *Eur J Pharmacol*. 831 p.52–59.
- Palma, M., Magnoni, L. J., Morais, S., Viegas, I.** 2023. Tributyrin supplementation in fish and crustacean nutrition: A review, *Rev Aquac*. 15 p.785–800.
- Seoane, I. T., Manfredi, L. B., Cyras, V. P.** 2018. Effect of two different plasticizers on the properties of poly(3-hydroxybutyrate) binary and ternary blends, *J Appl Polym Sci*. 135 p.46016.