



**Encuentro  
de Jóvenes  
Investigadores**

## **ESTUDIO DE CATALIZADORES MESOPOROSOS EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE ACETILACIÓN DE GLICEROL**

**Benítez, Ma. Guillermina**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET*

Director: Tonutti, Lucas Gabriel

Área: Ingeniería

Palabras claves: catálisis, mesoporosos, acetilación

### **INTRODUCCIÓN**

Actualmente, una de las principales causas de contaminación a nivel mundial es el empleo de recursos fósiles, tanto como fuente de energía, así como materia prima para una amplia gama de productos. En respuesta a esta problemática, surge como combustible alternativo el biodiesel obtenido a partir de materias primas renovables (aceites vegetales). En la producción de biodiesel se obtiene glicerol como subproducto, y el proceso global puede hacerse más eficiente si al mismo se lo transforma en compuestos de mayor valor agregado, que incluso sustituyan a otros de origen fósil. Al ser una molécula altamente funcionalizada, el glicerol puede participar en múltiples reacciones, enfocándose el presente trabajo en el estudio de la obtención de ésteres a partir de glicerol y ácido acético. Estos compuestos son aditivos con propiedades humectantes, emulsificantes y plastificantes, empleados en las industrias petroquímica, alimenticia, cosmética y farmacéutica. La reacción consiste en tres etapas de equilibrio sucesivas donde en cada una se adiciona una molécula de ácido acético, obteniéndose entonces en primer lugar los monoacetilgliceroles (MAG), luego los diacetilgliceroles (DAG) y finalmente el triacetilglicerol (TAG) (Fig. 1). A tal fin, se emplearon sólidos ácidos, capaces de catalizar la esterificación, y con estructura mesoporosa para facilitar la difusión moléculas voluminosas.

### **OBJETIVOS**

- Estudiar la acetilación de glicerol sobre sílices tipo SBA-15 con grupos propil-sulfónicos.
- Correlacionar los resultados de actividad catalítica con las propiedades de los materiales, particularmente la acidez y la estructura porosa.
- Comparar la performance con ácidos de uso industrial.

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: Dr. Bruno Dalla Costa





## Encuentro de Jóvenes Investigadores

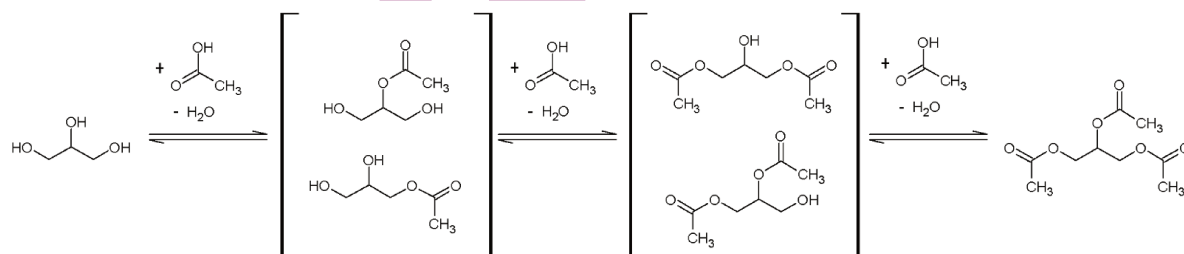


Figura 1. Esquema de reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

### METODOLOGÍA

Los materiales fueron sintetizados según el método descrito por Margolese y col. (2000) con leves modificaciones. Partiendo de una solución de HCl 1,9 N, se utilizó Pluronic® 123 como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, (3-mercaptopropil)-trimetoxi-silano (MPTMS) como precursor funcional y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Se empleó una temperatura de 40 °C y una duración de síntesis de 5 horas, incluyendo 1 h de prehidrólisis del TEOS. Se prosiguió con tratamiento hidrotérmico a 130 °C y extracción del surfactante con etanol en Soxhlet. Las cantidades de TEOS y MPTMS se adecuaron de modo de tener cargas de 5, 10 y 15% en moles de grupos funcionales manteniendo constante los moles de silicio agregados, denominándose respectivamente S5, S10 y S15.

Las propiedades texturales fueron estudiadas mediante isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La superficie específica y volumen de micro- y mesoporos fueron estimadas por los métodos BET y t-plot y la distribución de tamaño de poro fue determinada aplicando el método BdB a las ramas de desorción. El ordenamiento en las sílices SBA-15 fue determinado por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Se determinaron las relaciones S/Si en las sílices SBA-15 mediante fluorescencia de rayos X (XRF) por dispersión de energía (EDX). Las medidas de acidez en los materiales se realizaron por titulación potenciométrica con butilamina empleando acetonitrilo como solvente.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en fase líquida a 120 °C con reflujo. Se utilizó una relación molar ácido acético: glicerol de 6:1 y una carga de catalizador de 4 g cada 100 g de glicerol. Se tomaron muestras a intervalos regulares, las cuales fueron analizadas por cromatografía en fase gas, con una columna HP-FFAP y un detector FID. Las muestras de reacción se enfriaron rápidamente diluyendo en 1 ml de etanol y se doparon con etilenglicol previo a la inyección, siendo este último empleado como estándar interno para la cuantificación. El etilenglicol no reacciona con los demás componentes de la mezcla, y cumple con las características de estándar interno por ser una molécula similar a los analitos y su tiempo de retención no interfiere con el de las demás especies.

### RESULTADOS

Las principales propiedades texturales y ácidas de los sólidos se resumen en la Tabla 1. Los espectros SAXS de las sílices mostraron que todas poseen una mesoestructura con ordenamiento de tipo hexagonal 2D, aunque con señales más ensanchadas para S15. Los análisis de sortimetría de N<sub>2</sub> resultaron isotermas tipo IV con bucles de histéresis tipo H2 según





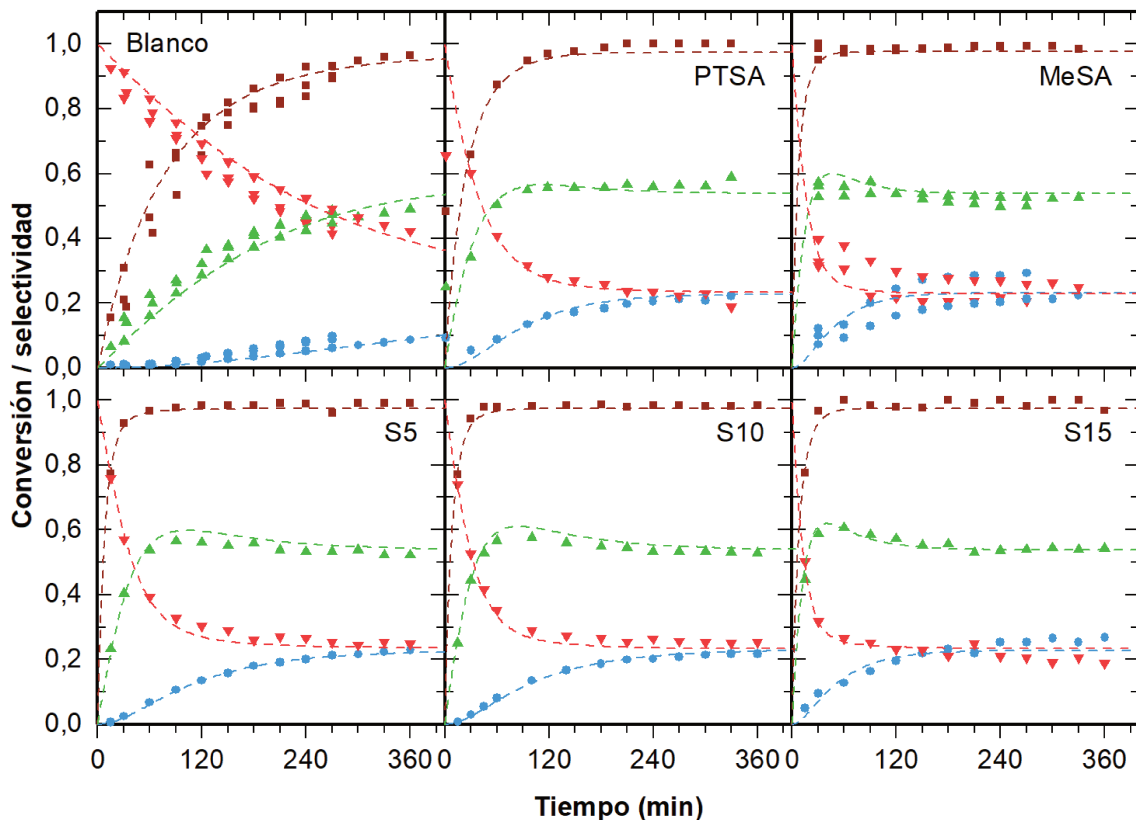
## Encuentro de Jóvenes Investigadores

la clasificación IUPAC, fenómeno asociado a la presencia de mesoporos. S15 presentó una menor superficie específica y volumen de poros, lo que se asocia a un ordenamiento más defectuoso. La cantidad de azufre incorporado fue proporcional a la agregada en la síntesis y la carga de sitios ácidos fue proporcional, indicando una buena conversión del precursor mercaptano en grupos sulfónicos.

**Tabla 1:** Propiedades texturales y ácidas de los materiales estudiados.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$D_P$ (nm)	S/Si (mol/mol)	Acidez (mmol/g)
S5	549	1,10	10,5	0,039	0,37
S10	623	1,13	9,5	0,079	0,81
S15	422	0,78	10,4	0,155	1,52

En la Figura 2 se presentan los resultados de conversión de glicerol y selectividad a MAG, DAG y TAG para los ensayos batch de reacción autocatalítica (“blanco”), catalizadas con ácidos industriales y con sílices mesoporosas funcionalizadas. Las curvas siguen la forma típica de productos obtenidos en reacciones secuenciales, siendo la composición asintótica a los valores de equilibrio.





## Encuentro de Jóvenes Investigadores

Figura 2: Curvas de conversión de glicerol (■) y selectividades a monoacetilglicerol (▼), diacetilglicerol (▲) y triacetilglicerol (●), en función del tiempo de reacción en batch, para el caso sin catalizador ("Blanco") y en presencia de distintos catalizadores.

La reacción denominada blanco es la catalizada por el mismo ácido acético que actúa como reactivo y por lo tanto representa la mínima actividad esperable en un ensayo. Luego de 6 horas de reacción, alcanza conversiones superiores al 90% y una selectividad a TAG de 10%, por lo que su contribución no es despreciable.

Los catalizadores industriales presentan elevada actividad, alcanzando la composición de equilibrio para las 6 horas. Mientras que el (ácido p-toluensulfónico) PTSA alcanza un 100% de conversión de glicerol luego de 3,5 horas, el (ácido metanosulfónico) MeSA lo alcanza en los primeros 30 minutos.

Las sílices sulfónicas presentan una actividad intermedia entre PTSA y MeSA, obteniéndose curvas muy similares entre ellas e indicando que los grupos funcionales tienen una química similar y poseen buena accesibilidad. La velocidad de reacción es mayor cuanto mayor cantidad de grupos ácidos tiene el catalizador.

### CONCLUSIONES

La reacción de esterificación de glicerol (G) con ácido acético (AA) (acetilación) es catalizada por ácidos tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos, permite obtener como productos monoacetilgliceroles (MA), diacetilgliceroles (DA) y triacetilglicerol (TA).

Se estudió la síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 con grupos sulfónicos. Se obtuvieron materiales de elevada acidez, tamaño de poros grande y buen ordenamiento mediante un proceso de co-condensación de la fuente de silicio con el precursor funcional de 4 horas, seguido por un envejecimiento de 24 horas en autoclave y finalizando con una extracción del surfactante en un aparato Soxhlet.

La actividad normalizada por cantidad de sitios disminuye al aumentar la carga de grupos funcionales debido principalmente a impedimentos estéricos. Asimismo, se probó que las sílices no pierden actividad al reutilizarse, requiriendo solo un lavado con solvente anhidro entre ciclos de uso. Por lo que estos materiales pueden tenerse en cuenta para reemplazar a los ácidos líquidos, con ventajas asociadas no solo a la reutilización, sino también a su facilidad de separación de la mezcla de reacción, y a que se evitan problemas de corrosión en los reactores.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., Chmelka B. F., Stucky G. D.,** 2000. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chemistry of Materials*, 12, 2448-2459.

**Melero J. A., Iglesias J., Morales G.,** 2009. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry*, 11, 1285-1308.

