



---

## Evaluación del comportamiento de ZrO<sub>2</sub>-SBA-15-H en la esterificación del ácido cítrico con *n*-butanol

Aguzín, Federico L.<sup>1\*</sup>; Martínez, María L.<sup>2</sup>; Beltramone, Andrea R.<sup>2</sup>; Padró, Cristina L.<sup>3</sup>; Okulik, Nora B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA), Universidad Nacional del Chaco Austral, Comte. Fernández 755, 3700, Pres. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina. federicoaguzin@unca.edu.ar

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Colectora Ruta Nacional 168 Km 0, Predio Conicet Dr. Alberto Cassano, 3000, Santa Fe, Argentina.

**Palabras Claves:** catálisis, esterificación, ácido cítrico.

---

### Resumen

En este trabajo se estudió la reacción de esterificación de ácido cítrico (AC) con alcohol *n*-butílico (BtOH) en un reactor discontinuo, empleando catalizadores sólidos ácidos basados en ZrO<sub>2</sub> soportada sobre SBA-15 sulfatados (ZS) con distintas relaciones Si/Zr y se comparó con una resina comercial Amberlyst 36 (A36). Los catalizadores se caracterizaron por fisisorción de N<sub>2</sub> y la acidez fue medida por titulación. El efecto de la temperatura, velocidad de agitación, relación de reactivos y concentración de catalizador fue analizado utilizando A36. Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador de ZS con una relación Si/Zr = 10 que permitió obtener conversión total antes de las 2 h de reacción y rendimiento al producto de la tri esterificación (citrato de tributilo) mayores a 60% a las 6 h trabajando a 110 °C.

---

### Abstract

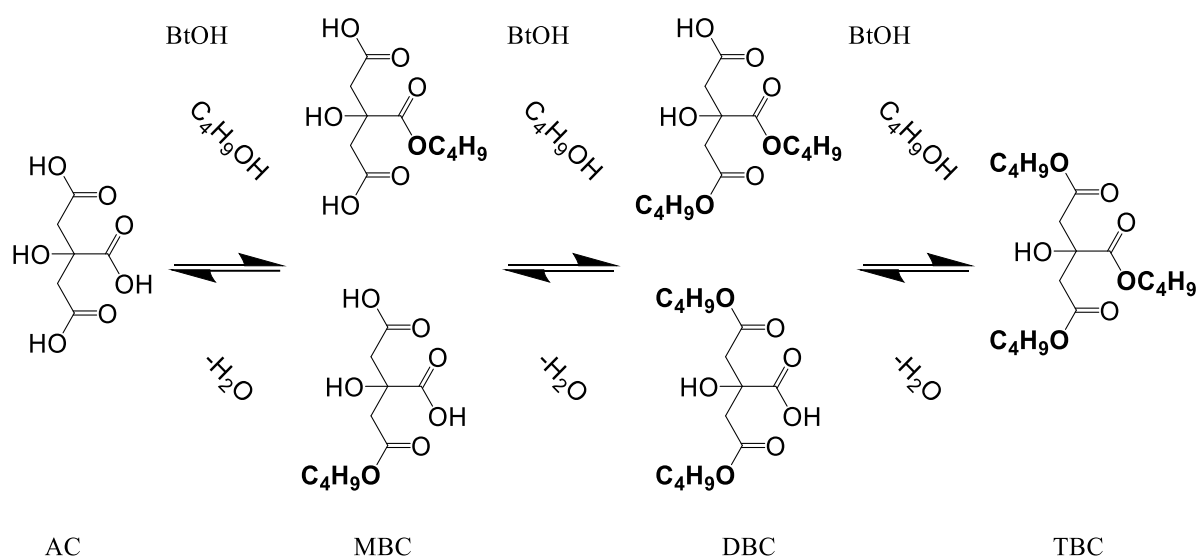
In this work, the esterification of citric acid (AC) with *n*-butyl alcohol (BtOH) was studied in a batch reactor, using solid acid catalysts based on sulphated ZrO<sub>2</sub> supported on SBA-15 (ZS) with different Si/Zr ratio and compared with a commercial resin Amberlyst 36 (A36). The catalysts were characterized by physisorption of N<sub>2</sub> and the acidity was measured by titration. The effect of temperature, stirring rate, reactant ratio, and catalyst concentration was analyzed using A36. The best results were obtained with the SZ with a Si/Zr ratio = 10 that allows to obtain total conversion before 2 h of reaction and yield to the tri-esterification product (tributyl citrate) greater than 60% at 6 h, working at 110 °C.

---

## Introducción

Los plásticos industriales requieren el uso de plastificantes para facilitar su procesabilidad y mejorar sus propiedades mecánicas. Los ftalatos son los ésteres orgánicos más utilizados en la industria como plastificantes. Su capacidad de migrar a través del plástico contaminado el ambiente y sus efectos perjudiciales sobre la salud, han conducido en los últimos años al desarrollo de acciones que busquen reducir su uso [1,2].

En respuesta a esto se han propuesto plastificantes alternativos más “ecológicos” [3,4], libres de ftalatos, de base biológica que son de interés por ser renovables y biodegradables, además de no tóxicos para los seres humanos. Entre estos podemos destacar los ésteres de dos productos que pueden ser obtenidos por fermentación, el ácido cítrico (AC) y el *n*-butanol (BtOH). El producto final de esta esterificación es el tributil citrato (TBC) el cual, además de ser un bioplastificante, tiene múltiples aplicaciones en diferentes ramas de la industria (**Figura 1**).



**Figura 1.** Esterificación de ácido cítrico (AC) con *n*-butanol (BtOH) por la cual se obtienen monobutil citrato (MBC), dibutil citrato (DBC) y tributil citrato (TBC).

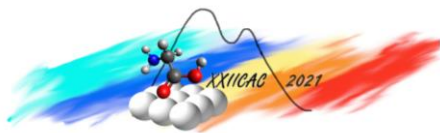
Las reacciones de esterificación son favorecidas por la presencia de sitios ácidos de Brønsted [5]. Sin embargo, existen estudios donde se sugiere un posible efecto sinérgico entre ambos sitios ácidos (Brønsted y Lewis) [6].

La esterificación de ácido cítrico con *n*-butanol ha sido estudiada empleando catalizadores sólidos ácidos, como los carbonos sulfatados reportados por Pan *et al.*, que a 110 °C alcanzaron conversiones de AC de 81,3% [7]. También se han empleado heteropoliácidos como  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  soportado sobre SBA-15 que desarrollaron velocidades de esterificación de hasta 98% [8]. Mientras que, Nandiwale *et al.* [9] informaron conversiones del 100% con zeolitas Y funcionalizadas con fósforo y rendimiento al TBC de 93% a 140 °C. Por otra parte, se ha realizado un estudio cinético de la reacción comparando un catalizador sólido (Amberlyst 70) y uno homogéneo (ácido metanosulfónico) [10].

En este trabajo, con el objetivo de mejorar el rendimiento hacia el TBC en condiciones de temperatura moderadas, se estudió el efecto de diferentes variables de la reacción en la actividad y selectividad utilizando Amberlyst 36 y el comportamiento de catalizadores de  $ZrO_2$  impregnados sobre un soporte mesoporoso como la SBA-15 sulfatados.

## Experimental

### Preparación y caracterización de catalizadores



La resina comercial, Amberlyst™ 36 húmeda (A36, Sigma-Aldrich®) se secó antes de la reacción por calentamiento a 80 °C durante 12 h.

Los catalizadores mesoporos de ZrO<sub>2</sub> impregnados sobre SBA-15, denominados aquí como ZS, se prepararon de acuerdo a Valles *et al.* [11]. La síntesis de SBA-15 se realizó por tratamiento hidrotérmico en un medio fuertemente ácido y se utilizó un bloque de copolímeros Pluronic 123 (P123, Sigma-Aldrich®) como agente plantilla y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich®) como fuente de silicio. La incorporación de ZrO<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante la impregnación del sólido mesoporoso con oxocloruro de circonio hidratado (Cl<sub>2</sub>OZr·xH<sub>2</sub>O). El sólido obtenido se secó a 100 °C durante 24 h, se trató a 470 °C bajo flujo de N<sub>2</sub> utilizando una rampa de calentamiento de 4 °C/min, luego se mantuvo a esta temperatura durante 5 h y seguidamente se calcinó en aire a 500 °C. La sulfatación se llevó a cabo mezclando el sólido con una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% en volumen durante 12 h, luego se filtró y se secó a 100 °C durante 3 h. Finalmente, se calcinó en aire a razón de 3 °C/min hasta 500 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 h. De esta forma se prepararon tres catalizadores con distintas cargas de Zr y se nombraron estos materiales de acuerdo con las relaciones Si/Zr 10, 20 y 30 como ZS(10), ZS(20) y ZS(30), respectivamente.

Los catalizadores se caracterizaron por retro titulación potenciométrica para determinar el número total de sitios ácidos (NTSA) usando un titulador automático TitroLine™ 7000. Una solución 0,01 N de HCl se usó para valorar el exceso de NaOH de la solución de la muestra. También se utilizó la fisisorción de nitrógeno a -196 °C para determinar áreas superficiales y distribución de tamaños de poros empleando un analizador de adsorción ASAP 2020 Plus 2.00.

**Actividad catalítica** Las reacciones de ácido cítrico (99%, Sigma-Aldrich®) y *n*-butanol (Biopack®) se llevaron a cabo en un reactor discontinuo Parr de 300 cm<sup>3</sup> de capacidad, con control de temperatura y agitación. Las muestras se extrajeron de forma periódica y se analizaron mediante un equipo de HPLC Thermo Scientific™ modelo UltiMate™ 3000 equipado con una columna C18 de 30 cm modelo Gemini® de Phenomenex®, y un detector de arreglo de diodos. El AC y sus ésteres se analizaron por detección UV a una longitud de onda de 210 nm.

Las variables estudiadas para esta reacción son: concentración de catalizador, velocidad de agitación, temperatura y la relación molar de reactivos (expresado como moles de ácido por moles de alcohol). Estos parámetros fueron evaluados a través de la conversión de AC y la selectividad hacia el TBC.

Con los valores de las variables seleccionados como los más convenientes, se evaluó el comportamiento de los catalizadores sintetizados ZS(10), ZS(20) y ZS(30) con diferentes relaciones de carga de ZrO<sub>2</sub>, que se comparó con los hallados para la resina A36 y también con una reacción sin catalizador sólido (blanco).

## Resultados y discusión

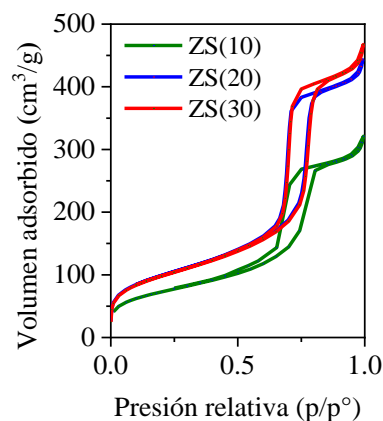
### Caracterización de catalizadores:

Los resultados de titulación potenciométrica y fisisorción de nitrógeno se resumen en la **Tabla 1**.

**Tabla 1. Resultados de la caracterización de los catalizadores.**

Catalizador	NTSA (mmol H <sup>+</sup> /g <sub>cat</sub> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
A36 <sup>(a)</sup>	3,30	33	-	0,20	-	24
ZS(10)	2,96	264	30	0,49	1,03x10 <sup>-2</sup>	5,04
ZS(20)	2,30	358	36	0,68	7,93x10 <sup>-3</sup>	5,02
ZS(30)	2,38	354	32	0,71	1,09x10 <sup>-2</sup>	5,03

<sup>(a)</sup> Datos provistos por el proveedor.



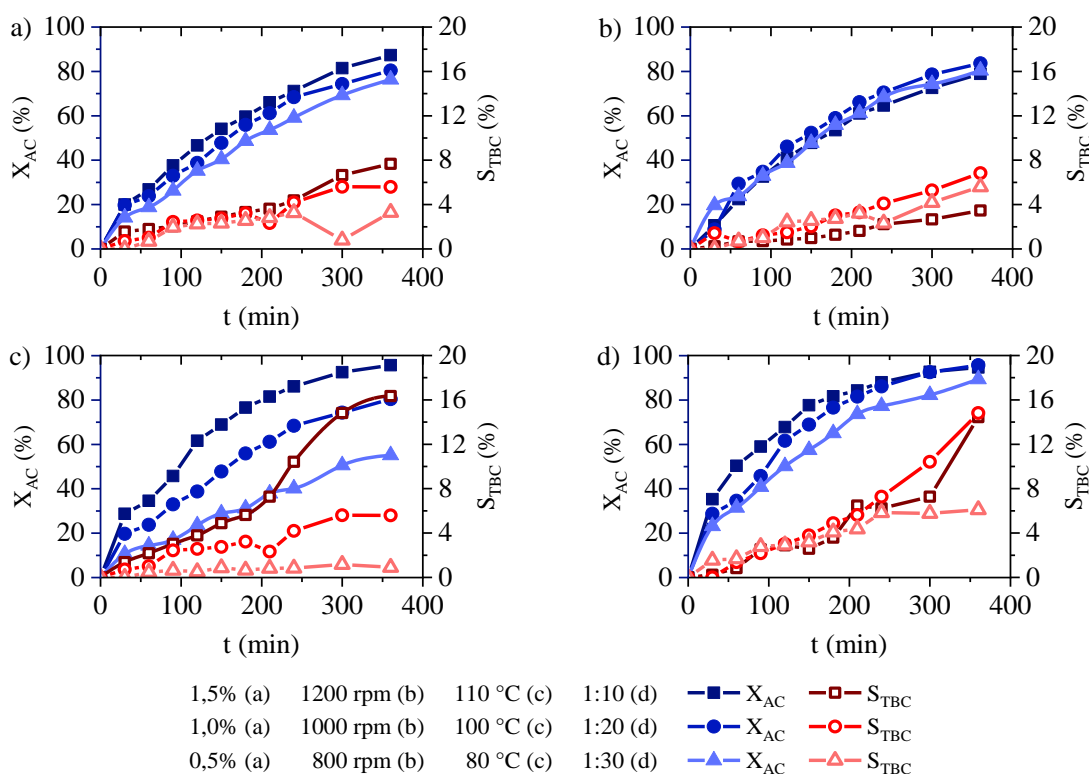
**Figura 2.** Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de ZS(10), ZS(20) y ZS(30).

El valor de concentración de sitios ácidos más elevado (3,3 mmol  $H^+$ /g<sub>cat</sub>) corresponde a A36, mientras que para los catalizadores ZS se obtuvieron concentraciones entre 2,96 mmol  $H^+$ /g<sub>cat</sub> y 2,38 mmol  $H^+$ /g<sub>cat</sub>. Los catalizadores ZS(20) y ZS(30) pese haberse sintetizado con diferentes cargas de Zr muestran valores similares de acidez. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales ZS se muestran en la **Figura 2**. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC estas isotermas son de tipo IV con lazo de histéresis H1, características de materiales SBA-15 con poros de tamaño y forma uniformes.

A partir de las isotermas de la **Figura 2**, se determinaron superficie específica (por método de BET), el volumen de microporos (por método t-plot) y tamaño de poros (por método de BJH), que se incluyen en la **Tabla 1**. La resina A36 (datos suministrados por el proveedor), registra el menor valor de superficie BET ( $S_{BET}$ ). De los materiales con Zr el ZS(10) es el que posee menor superficie, probablemente por ser el de mayor carga de impregnación. Sin embargo, los catalizadores ZS(20) y ZS(30) que difieren en el contenido nominal de Zr presentan isotermas casi idénticas y en consecuencia valores similares de superficie, volumen y tamaño de poros. Los estudios de fisisorción muestran que el aumento en la cantidad de circonio afecta principalmente al volumen de mesoporos ( $V_{meso}$ ), mientras que el diámetro de poros ( $D_p$ ) y volumen de microporos ( $V_{micro}$ ) no se ven afectados en gran medida.

#### Estudio de la influencia de los parámetros de reacción:

La influencia de la carga de catalizador, velocidad de agitación, temperatura de reacción y relación molar de reactivos fueron evaluados sobre la reacción de esterificación de AC con BtOH, los resultados



**Figura 3.** Evaluación de la influencia sobre la  $X_{AC}$  y  $S_{TBC}$  de: **a)** carga de catalizador [800 rpm, 100 °C, AC:BtOH 1:20], **b)** velocidad de agitación [1,0% p/p cat., 100 °C, AC:BtOH 1:20]; **c)** temperatura de reacción [1,0% p/p cat., 800 rpm, AC:BtOH 1:20] y **d)** relación molar [1,0% p/p cat., 110 °C, 800 rpm].

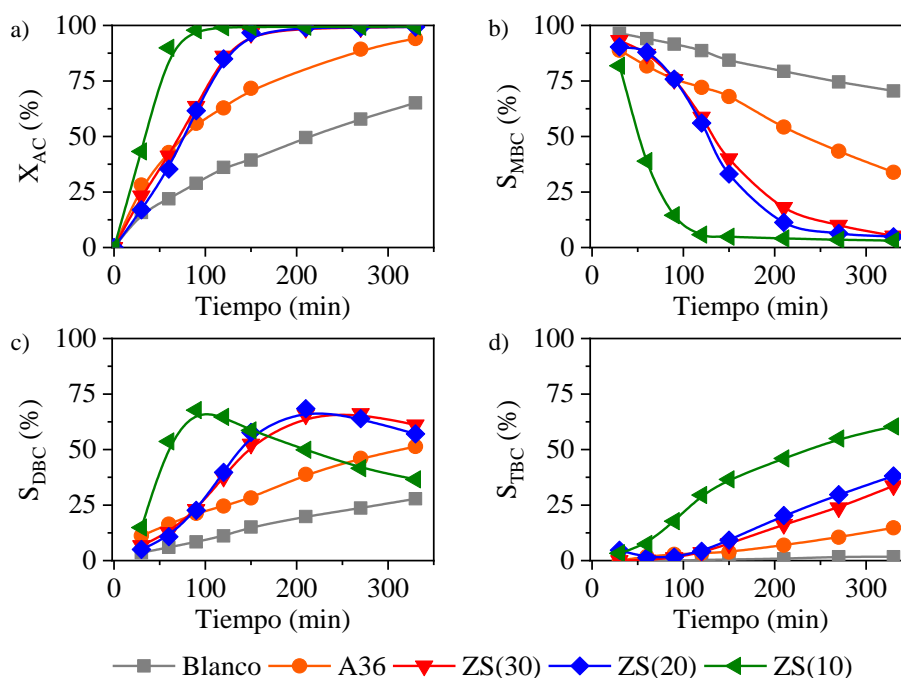
expresados como conversión de AC ( $X_{AC}$ ) y selectividad hacia el tributilcitrato ( $S_{TBC}$ ) se muestran en la **Figura 3**. La concentración de catalizador no afecta de manera significativa a la reacción en el rango estudiado (**Figura 3a**). Tampoco se observa una influencia importante de la velocidad de agitación, por

lo que se puede suponer que por encima de 800 rpm no existen restricciones difusionales externas (**Figura 3b**). La temperatura de reacción es el parámetro que mayor influencia tiene sobre la reacción existiendo un aumento considerable al aumentar la temperatura de 80 a 110 °C tanto de la  $X_{AC}$  (de 55% a 95%) como de la  $S_{TBC}$  que se incrementó de 1% a 16% (**Figura 3c**). Los ensayos realizados con relaciones molares (AC:BiOH) de 1:10 y 1:20 no muestran cambios significativo en  $X_{AC}$  y  $S_{TBC}$ , mientras que un aumento en la relación molar de 1:20 a 1:30 provocó una disminución principalmente de la selectividad al tributilcitrato a elevados tiempos de reacción (**Figura 3d**). A partir de los resultados presentados en la **Figura 3** se decide comparar los catalizadores preparados utilizando las siguientes condiciones de reacción: temperatura: 110 °C concentración de catalizador: 1,0% p/p, velocidad de agitación: 800 rpm y relaciones de reactivos 1:20.

#### Evaluación de catalizadores:

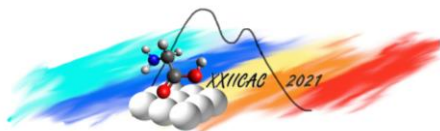
El AC tiene tres grupos carboxilos que pueden reaccionar con el *n*-butanol, debido a esto su esterificación es una reacción consecutiva de tres pasos como se observa en la **Figura 1**. En el primer paso, se forman los productos primarios isómeros de la esterificación de un grupo carboxílico (terminal o del centro) que denominamos MBC. Por esterificación de un segundo grupo se pueden obtener dos isómeros del DBC y finalmente la esterificación del DBC da lugar a la obtención del TBC.

El desempeño de los catalizadores evaluados como  $X_{AC}$  y  $S_i$  hacia los productos de reacción se muestran en la **Figura 4**. En todas las reacciones ensayadas el balance de carbono promedió por encima del 80%. A modo de comparación se incluyen también los resultados obtenidos en ausencia de catalizador sólido (Blanco) que muestran valores crecientes de conversión que llegan a 65% a las 6 h de reacción (**Figura 4a**), esto se debe a que la reacción puede catalizarse por el AC, sin embargo, la formación del TBC fue despreciable.



**Figura 4.** Desempeño de los catalizadores evaluados por la conversión de AC y las selectividades hacia los productos de reacción (MBC, DBC y TBC). [1,0% p/p cat., 800 rpm, 110 °C y 1:20 (AC:BiOH)].

La conversión obtenida con los catalizadores de  $ZrO_2$  incorporados a la SBA-15 (ZS) fue superior a menores tiempos de reacción que la obtenida con la resina comercial A36. De hecho, con los catalizadores de Zr se observa que la conversión es prácticamente total a partir de los 200 minutos de reacción mientras que a igual tiempo la resina A36 alcanza un 81%. Además, del gráfico de conversión se aprecia que los catalizadores ZS(20) y ZS(30) presentan un comportamiento similar, mientras que



con ZS(10) se logró una conversión del 100% a los 100 min, esto se corresponde con la acidez de estos materiales, es decir, a mayor acidez mayor conversión. Los catalizadores con menores relaciones de carga presentan sus valores de NTSA y parámetros de superficie muy parecidos, a diferencia de ZS(10).

La selectividad al MBC (**Figura 4b**) sobre todos los catalizadores disminuye conforme avanza la reacción, acorde al comportamiento de un producto primario que reacciona para formar DBC. Esta disminución es más marcada sobre ZS(10), haciéndose igual a 0 antes de las 2 h de reacción, mientras que con A36 disminuye a 30% a las 6 h de reacción. El di éster (DBC) excepto sobre A36 y en ausencia de catalizador, pasa por un máximo, típico comportamiento de un compuesto intermediario (**Figura 4c**) que se desplaza a menores tiempos de reacción sobre el catalizador más activo (ZS(10)). Finalmente, el producto de la tri esterificación, TBC presenta pendiente inicial nula y se observa su formación a partir de los 100 min en todos los catalizadores excepto sobre ZS(10) que comienza a formarse antes de la primer hora de reacción. Además, se observa que sobre este catalizador se logra una selectividad final superior al 60%. De los catalizadores ensayados el material ZS(10) es el que mejor comportamiento en reacción obtuvo, tanto en conversión como en selectividad, alcanzando una  $S_{TBC}$  por encima del 60%. En otro trabajo [12] se ha reportado la presencia de sitios Brønsted y Lewis en estos materiales, que de acuerdo a lo informado por Han *et al.* [6] tienen un efecto sinérgico sobre la reacción de esterificación. Esto explicaría porque los catalizadores ZS en este trabajo muestran un mejor comportamiento que la resina A36 pese a que esta tiene mayor acidez.

## Conclusiones

El efecto de diferentes parámetros fue estudiado en la esterificación de AC con BtOH y se encontró que la temperatura es el que más influye sobre la  $X_{AC}$  y  $S_{TBC}$ .

De los catalizadores comparados en este trabajo, los preparados con SBA-15 y  $ZrO_2$  fueron mejores catalizando la reacción de AC con BtOH que la resina Amberlyst 36. Siendo el catalizador ZS(10) el de mejor desempeño con una selectividad hacia el TBC cuatro veces mayor al registrado por A36. La presencia conjunta de sitios ácidos de naturaleza Brønsted y Lewis en este material sería más importante que la concentración de sitios ácidos superior que presenta la resina A36.

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional del Chaco Austral y al CONICET por el soporte financiero.

## Referencias

- [1] A. Saillenfait, A. Laudet-Hesbert, *EMC-Toxicol. Pathol.* 2 (2005) 137-150.
- [2] T. Kawakami, K. Isama, A. Matsuoka, *J. of Environmental Science and Health Part A.* 46 (2011) 855-864.
- [3] C. E. Rehberg, T. J. Dietz, P. E. Meiss, M. B. Dixon, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2191-2195.
- [4] H. C. Erythropel, S. Shipley, A. Börmann, J. A. Nicell, M. Maric, R. L. Leask, *Polymer.* 89 (2016) 18-27.
- [5] C. Reddy, P. Iyengar, G. Nagendrappa, B. Prakash; *J. of Molecular Catalysis A: Chem.* 229 (2005) 31-37
- [6] X. Han, H. Du, C. Hung, L. Liu, P. Wu, D. Ren, S. Huang, S. Liu; *Green Chem.* 17 (2015) 499-508.
- [7] H. Pan, J. Sun, J. Liu, Y. Zhang, S. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* 770 (2021) 138395.
- [8] B. Hu, C. Hu, L. Nie, M. Fan; *Adv. Mater. Res.* 236-238 (2011) 1019-1022.
- [9] K. Nandiwale, P. Gogoi, V. Bokade; *Chem. Eng. Res. Des.* 98 (2015) 212-219.
- [10] O. Osorio-Pascuas, M. Santaella, G. Rodriguez, A. Orjuela; *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 50 (2015) 12534-12542.
- [11] V. A. Valles, Y. Sangasaeng, M. L. Martínez, S. Jongpatiwut, A. R. Beltramone, *Fuel* 240 (2019) 138-152.
- [12] F. Aguzín, M. Martínez, A. Beltramone, C. Padró, N. Okulik; *Chem. Eng. Technol.* 44 (2021) 1185-1194.