



---

## Estudio de catalizadores mesoporosos funcionalizados en la esterificación del glicerol con ácidos grasos

Maquirriain, Maira A., Tonutti, Lucas G., Dalla Costa, Bruno O., Querini, Carlos A., Pisarello Maria L.\*

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE – UNL/CONICET). Predio CCT CONICET Santa Fe. Colectora Ruta Nac. N° 168 Km. 0 - Paraje El Pozo, C.P. 3000, Santa Fe, Argentina.*

[mmaquirriain@fiq.unl.edu.ar](mailto:mmaquirriain@fiq.unl.edu.ar)

**Palabras Claves:** esterificación de glicerol, ácidos grasos, catalizador mesoporoso, SBA15.

---

### Resumen

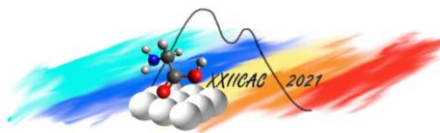
La esterificación de ácidos grasos es una reacción de importancia en las biorrefinerías para el aprovechamiento de las corrientes ricas en ácidos grasos, normalmente llevada a cabo usando metanol para producir metilésteres. Otra alternativa es esterificar los ácidos grasos (FFA) con glicerol (GOH), también disponible en las plantas de producción de biodiesel, para producir glicéridos que pueden reinyectarse en el aceite. Este sistema reaccionante tiene como ventaja la baja volatilidad de los reactivos comparada con la del producto agua, lo que posibilita usar mayores temperaturas de reacción a fin de desplazar el equilibrio hacia productos. En este trabajo se estudia la esterificación de ácidos grasos con glicerina usando catalizadores ácidos sólidos (tipo SBA funcionalizados con distintos niveles de acidez: 5%, 10% y 15%) en un rango de temperaturas de 120–160 °C. Partiendo de ácidos grasos prácticamente puros, es posible lograr conversiones del orden del 95% en 6 h de reacción a 160 °C al emplear el catalizador SBA 10% en una concentración del 1,2 % p/p, mientras que al aumentar dicha cantidad al 3 % p/p la reacción alcanza una conversión del 96,65% en 3 h.

---

### Abstract

The fatty acids esterification is an important reaction in biorefineries in order to add value to by products rich in these compounds. One of the common procedures involves the use of methanol to obtain methylesters. Another alternative process consists of the esterification of glycerol, which is a product available in the biorefinery, to obtain glycerides, which can be re-injected in the oil stream. This reacting system has the advantage of the very low volatility of the reactants, compared to that of the water which is a product of the reaction, which makes it possible to use higher reaction temperatures in order to shift the equilibrium towards products. In this work, the esterification of fatty acids with glycerol is studied using solid acid catalysts (SBA type functionalized with different acidity levels: 5%, 10% and 15%) in a temperature range of 120 – 160 °C. In reaction carried out with pure fatty acids, it is possible to reach conversions of 95% in 6 h at 160 °C when using the SBA 10% catalyst at a concentration of 1.2 % w/w, while increasing said amount to 3 % w/w the reaction reaches a conversion of 96.65% in 3 h.

---



## Introducción

Existen al menos 3 corrientes que presentan ácidos grasos libres dentro de la industria del aceite vegetal y biodiesel que pueden ser aprovechadas. Por un lado, existe una gran variedad de materias primas potenciales para elaborar biodiesel que tienen un nivel de acidez entre 3% y 10%, para las cuales la neutralización clásica produce una pérdida de rendimiento muy alta. Por otro lado, durante la purificación la glicerina obtenida como subproducto en el proceso de producción de biodiesel, se separa una fracción oleosa denominada oleínas, con una concentración de ácidos grasos en el rango 50% - 80% aproximadamente. Por último, el biodiesel luego de la separación de la fase glicerina, arrastra una cierta cantidad de jabones, que son neutralizados formando ácidos grasos y confiriéndole al biodiesel una acidez que puede llegar a estar fuera de especificación.

En estas 3 corrientes (aceites ácidos, oleínas y biodiesel ácido) presentes en una biorrefinería, se tienen ácidos grasos libres, y representan una situación a resolver, ya sea por una cuestión de calidad, o para mejorar significativamente los rendimientos globales.

Una alternativa para aprovechar estas corrientes es utilizar la reacción de esterificación de los ácidos grasos con la glicerina generada en el proceso de producción de biodiesel. En esta reacción, el glicerol y los ácidos grasos se combinan formando mono, di y triglicéridos en forma secuencial, generando un aceite de segunda generación que puede ser empleado para producir biodiesel, aumentando así el rendimiento de la biorrefinería y generando un biocombustible a partir de subproductos o corrientes de residuos. Esta reacción se ha estudiado principalmente para producir fracciones ricas en monoglicéridos, para ser usados como emulsionante. Es catalizada por líquidos ácidos minerales y orgánicos fuertes (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluensulfónico), a temperaturas en el rango de 80 - 180 °C obteniéndose una mezcla compuesta por 40% de monoglicéridos, 50% de diglicéridos y 10 % de triglicéridos [1, 2]. El agua generada durante el proceso debe ser eliminada, debido a que forma emulsiones en la mezcla reaccionante e inhibe la reacción por desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia la izquierda [3-5].

Por otro lado, la bibliografía disponible sobre la síntesis de monoglicéridos por catálisis heterogénea ácida es limitada. Se requieren de catalizadores meso y macroporosos cuya acidez sea alta por lo que en este trabajo se aborda el estudio de la reacción de esterificación de ácidos grasos con glicerina catalizada por sílices mesoporosas del tipo SBA-15 funcionalizado con grupos propil sulfónico, para obtener distintas fuerzas ácidas.

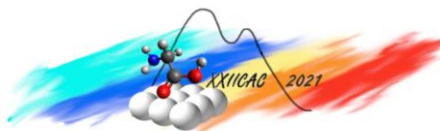
## Experimental

### *Reactivos*

Las experiencias de reacción se realizaron empleando una mezcla de ácidos grasos (FFA) de soja, obtenidos en laboratorio, con una acidez de 98,1% y glicerina (GOH) anhidra 99,5% pro-análisis, marca Cicarelli.

### *Síntesis del catalizador*

Los materiales mesoporosos, Sílices tipo SBA-15 con grupos sulfónicos fueron sintetizadas de acuerdo con procedimientos síntesis directa [6,7], partiendo de HCl 1,9 N como medio, Pluronic®123 como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, mercaptopropil-trimetoxi-silano (MPTMS) como precursor funcional y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. La preparación consistió en disolver el surfactante en la solución de ácido clorhídrico durante la noche. Luego se calentó a 40 °C y agrego el TEOS y dejo 1 h de hidrólisis. Después de eso, se agregaron MPTMS y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y maduro por 4 h. Prosiguió con tratamiento hidrotérmico de 24 h 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, los materiales fueron etiquetados como SBA 5%, SBA 10% y SBA 15% respectivamente.



### *Caracterización del catalizador*

Las propiedades texturales se midieron mediante isotermas 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 del tamaño de poro empleando el método BdB. Los contenidos de S y Si en los sólidos se midieron mediante fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF). La cantidad de sitios ácidos determinó mediante valoración potenciométrica con butilamina empleando acetonitrilo como solvente empleado un electrodo de LiCl saturado en etanol conectado a un medidor de pH Metrohm 913. Normalmente, se suspendieron 30 mg de sólido con 40 ml de acetonitrilo en un matraz Erlenmeyer de 50 ml con agitación vigorosa y se mantuvieron hasta una posible estabilización. Luego, se bombeó una solución de butilamina 0,01 M en acetonitrilo a una velocidad de 0,10 ml/min en el matraz mientras se registraba el potencial hasta que los valores alcanzaron una meseta clara. El punto de equivalencia se determinó como la intersección de la tangente en el punto de inflexión y la tangente en la meseta final de la curva potencial vs volumen.

### *Experiencias de Reacción Heterogénea*

Las experiencias de reacción se llevaron a cabo en forma batch en un reactor de vidrio, en un baño termostático, con agitación magnética aplicando un vacío de 60 cm Hg durante las primeras 2 h y vacío total (76 cm Hg) el resto del tiempo. Se tomaron alícuotas de muestras en el tiempo a las cuales se les realiza una etapa de centrifugado a fin de separar el catalizador y la glicerina de la fase oleosa que contiene los ácidos grasos y los glicéridos formados para su posterior análisis y caracterización.

La reacción fue evaluada a distintas temperaturas comprendidas en el rango de 120 a 160 °C con incrementos de 20 °C, además se varió la relación molar (RM) de reactivos FFA:GOH 1:1, 3:1 y 1:3. La concentración de los tres catalizadores sólidos evaluados, tomada en masa total de catalizador por unidad de masa del sistema reaccionante correspondió al 1,2 % p/p. También se realizaron experiencias análogas con cantidades correspondientes al 2 % p/p y 3 % p/p.

### *Caracterización productos de reacción*

Para evaluar el avance de la reacción se cuantifican tanto los glicéridos formados como los ácidos grasos que desaparecen. Para ello se determina la acidez de la fase oleosa (EN ISO 660), mientras que el contenido de glicéridos formados (mono- (MG), di- (DG) y triglicéridos (TG)) se analiza mediante cromatografía gaseosa según lo descrito por las normas ASTM D 6584 y UNE-EN 14105 adecuadas al rango de concentraciones requeridas en este caso.

## **Resultados y discusión**

### *Caracterización del catalizador*

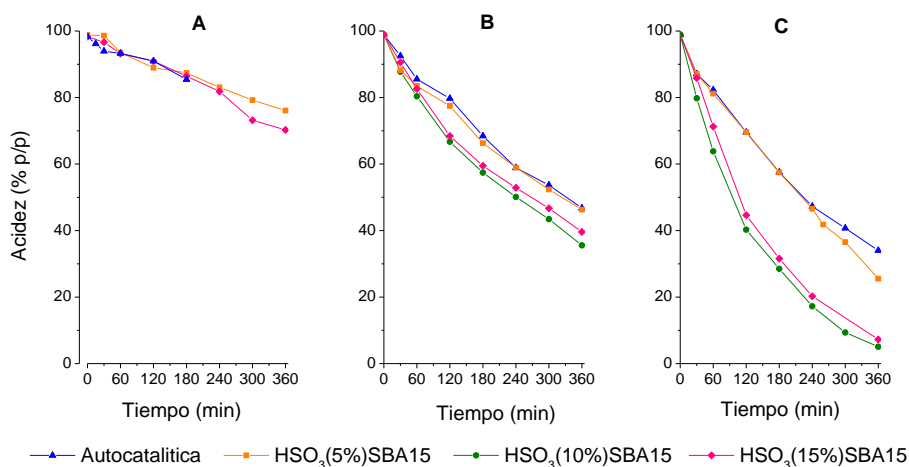
En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados y que se van a ensayar en la reacción de esterificación. Se observa que efectivamente al incrementar la cantidad de MPTMS agregados se logra aumentar la acidez del catalizador y el área superficial total. Sin embargo, la mayor carga de MPTMS (SBA 15 %) afecta el ordenamiento de la estructura, lo cual se ve reflejado en una disminución del volumen de poro y distribución del diámetro de poros respecto a la SBA 10 %, ambas consecuencia de lo observado en los espectros SAXS y los bucles de histéresis alargados en la sortometría de nitrógeno (resultados no mostrados).

**Tabla 1:** Composición de los catalizadores.

Catalizador	S/Si (% mol)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p<sub>BdB</sub></sub> (nm)	Acidez (mmol/g)	Sitios ácidos (1/nm <sup>2</sup> )
SBA 5%	3,8	498	1,07	10	0,34	0,41
SBA 10%	8,5	681	1,38	10	0,92	0,81
SBA 15%	12,1	709	0,88	7,9	1,44	1,22

### Reacción de esterificación

A los fines de evaluar el efecto de la temperatura y la acidez de los catalizadores en la reacción en estudio se realizan experiencias a distintas temperaturas, usando SBA 5 %, 10 % y 15 % al 1,2 %p/p como catalizador y una relación molar de reactivos FFA:GOH 1:1. En la Figura 1 se muestra evolución temporal de la acidez para la reacción a 120 °C (A), 140 °C (B) y 160 °C (C) para los distintos catalizadores y la correspondiente reacción autocatalítica. Se puede observar que la evolución de la acidez empleando el catalizador al 5 % fue análogo al presentado por la reacción autocatalítica, alcanzando una de conversión de ácidos grasos del 15,02 %, 40 % y 52,84 % en 240 min de reacción a reacción a 120 °C, 140 °C y 160 °C, respectivamente. Sólo cuando se trabajó a 160 °C el comportamiento de estas experiencias llegó a diferenciarse levemente, recién al término de las 360 min.



**Figura 1:** Evolución temporal de la acidez para la reacción con una RM FFA:GOH 1:1, autocatalítica y con catalizadores de distintos grados de acidez en una concentración 1,2 %p/p a **A:** 120 °C, **B:** 140 °C y **C:** 160 °C.

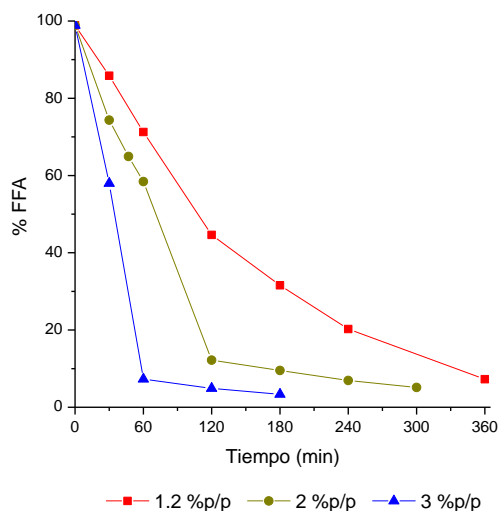
Por otro lado, el comportamiento de las reacciones al utilizar los catalizadores SBA 10 % y 15 %, fue similar entre sí, diferenciándose de manera apreciable del observado en las experiencias en las que se usó sólido SBA 5 % a 140 y 160 °C, logrando una conversión mayor a 60 % y 94 % luego de 360 minutos respectivamente.

Si bien los catalizadores SBA con cargas del 10% y 15% presentaron una actividad similar para la reacción de esterificación, se observaron conversiones levemente mejores para el catalizador de menor carga. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta la caracterización de los catalizadores donde se confirma que la mayor carga de grupos sulfónicos (15%) afecta el ordenamiento de la estructura. Como se mostró Tabla 1, las SBA 15% poseen un menor volumen de poro y distribución del diámetro de poros, esto hace que se reduzca el área accesible para la reacción, reflejándose en valores de acidez final mayores. Por lo que, se considera una carga óptima para la relación de S/Si del 10% y se mostrarán los estudios de las diferentes variables de reacción con dicho catalizador.

A continuación se varió la carga del catalizador entre 1,2, 2 y 3 %p/p, para ello se trabajó con SBA 10 % a 160 °C y una RM FFA:GOH 1:1. Al llevar a cabo la reacción con una concentración de catalizador del 1,2 %p/p se había alcanzado una conversión del 95% luego de 360 min de reacción. Se observó un aumento en la velocidad de reacción para una concentración de 2 %p/p, alcanzando la misma conversión en un tiempo de 5 h. Para la concentración de 3 %p/p, la actividad catalítica mejora notablemente, alcanzándose conversiones del 96,65 % en 180 min (Figura 2).

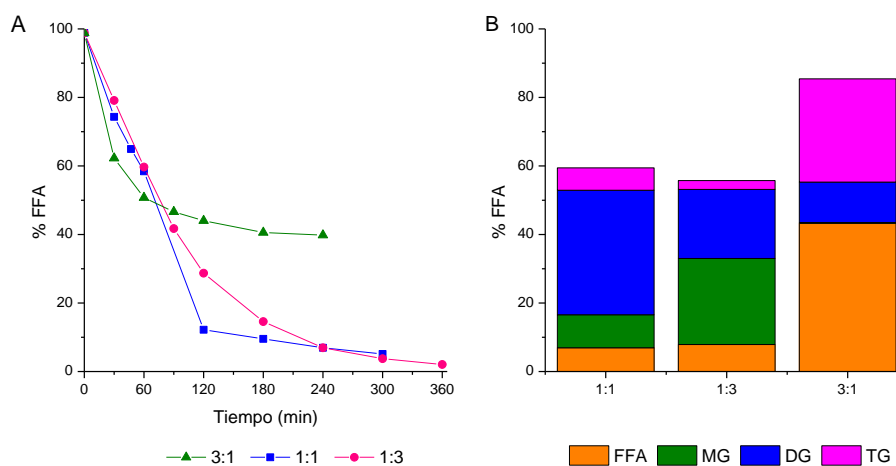
Paralelamente a la desaparición de los ácidos grasos, se siguió la aparición de los glicéridos en el tiempo mediante cromatografía gaseosa. Se puede observar que la concentración de MG pasa por un máximo mientras que la de los DG y TG crecen, esto se debe a que se trata de una reacción secuencial, en donde en una primera instancia se produce la formación del monoglicérido, luego a expensas de éste se forma el diglicérido y posteriormente el triglicérido (resultados no mostrados). Algo a denotar es el incremento en las reacciones secundarias lo cual se reflejó en la disminución en la suma de glicéridos

formados más ácidos grasos sin convertir a medida que avanza la conversión para diferentes cargas de catalizador. Para valores análogos de conversión del 92%, el cual se alcanza a los 60 min con un 3 %p/p de catalizador y a los 360 min con 1,2 %p/p la suma de (FFA+MG+DG+TG) fue del 60% y 67% respectivamente. En trabajos anteriores se reportó que el aumento de la temperatura de reacción también contribuye a la disminución de los rendimientos debido a reacciones secundarias [5].



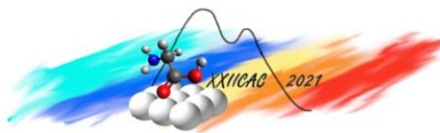
**Figura 2:** Evolución temporal de la acidez para la reacción a 160 °C con una RM FFA:GOH 1:1, SBA 10% y distintas concentraciones.

También se estudió el efecto de las relaciones molares de los reactivos FFA:GOH. Los resultados de estas experiencias se muestran en la Figura 3.A. En todos los casos se observan dos comportamientos marcados, uno donde la velocidad de desaparición de los FFA es elevada y otro donde la misma disminuye y el avance de la reacción se hace más lento, recordando que esta reacción está fuertemente limitada por el equilibrio.



**Figura 3:** Evolución en el tiempo de las distintas especies involucradas en la reacción de esterificación de los ácidos grasos con glicerina a 120 °C y 2 %p/p SBA15 a distintas RM FFA:GOH. **A:** Solo se sigue la acidez en el tiempo. **B:** Productos de reacción obtenidos a los 240 min.

Dado que la glicerólisis es una reacción reversible, un exceso de glicerina debería producir el desplazamiento de la reacción hacia productos. En otras palabras, a medida que la relación molar disminuye de 3:1 a 1:3, la conversión de FFA debería aumentar, lo que implicaría que la acidez final



sea menor a una relación FFA:GOH más baja. En los tres casos mostrados en la Figura 3.A se pudo verificar este comportamiento, la conversión final obtenida con la relación FFA:GOH 3:1 fue la más baja, como lo indica la acidez final más alta en comparación con las otras relaciones FFA:GOH.

A mayores concentraciones de FFA (RM 3:1) la velocidad de reacción inicial es más elevada, pero alcanza las concentraciones de equilibrio a menores tiempos, con un valor final de acidez del 40 %p/p. Mientras que a menor relación de ácidos grasos (RM 1:3), la velocidad de reacción inicial es menor y se necesita más tiempo para obtener acidez más baja cuando se utiliza una relación molar 1:1, a pesar de estos la se convierten casi en su totalidad a glicéridos. Esto se atribuye al hecho de que el catalizador se ubica preferencialmente en la fase de glicerina y, a medida que esta fase aumenta proporcionalmente con respecto a la fase FFA, el catalizador se diluye más y la velocidad de reacción disminuye.

El estudio de las RM se complementó siguiendo la formación de los glicéridos mediante cromatografía gaseosa. En la Figura 3.B se muestra la distribución de compuestos en la fase oleosa a los 240 min de reacción. En el caso de la relación molar FFA:GOH igual a 3:1, es decir, la estequiométrica hacia la formación de triglicéridos, los principales productos son los DG y TG, con una concentración muy baja de MG. En el otro extremo, a una relación FFA: GOH 1:3, es decir, con un gran exceso de glicerina, los productos principales son DG y MG, con una concentración muy baja de TG. En el caso de la relación FFA:GOH de 1:1 aparecen los tres grupos de compuestos, siendo nuevamente los diglicéridos el producto principal.

### Conclusiones

Para los catalizadores sólidos se pudo estudiar el efecto de las distintas condiciones de reacción en la actividad catalítica. No se observaron diferencias significativas entre las reacciones empleando los tres catalizadores al reaccionar a 120 °C, esto podría explicarse al considerar que sólo están actuando los sitios activos presentes en la superficie exterior de las partículas de los catalizadores.

Por otro lado, para obtener conversiones significativamente superiores a la reacción autocatalítica es necesario trabajar a mayores temperaturas (160 °C), sin embargo, en estas condiciones también se producen reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento de la reacción.

La reacción muestra versatilidad en cuanto al glicérido que se quiera favorecer en la mezcla de productos al variar la relación molar con que se trabaje.

El producto de reacción (mezcla de glicéridos con baja acidez, también llamado aceite de segunda generación) podría ser mezclado con el aceite de alimentación a la producción de biodiesel o en la industria oleoquímica, aumentando así el rendimiento global del proceso.

### Agradecimientos

Se agradece a los entes que financian los proyectos: CONICET, ANPCyT, ASaCTel y Universidad Nacional del Litoral.

### Referencias

- [1] Swern, D; Journal of the American Oil Chemists' Society 56 (1979) 770A-773A.
- [2] Pouilloux, Y. Abro, S. Vanhove, C. Barrault, J.; J. of Molecular Catalysis A: Chemical 149 (1999) 243–254.
- [3] Erguen, N. Panning, P. US Patent 7 256 301 (2007).
- [4] Aracil, J. Corma, A. Rodriguez, M. Sánchez, N. WO/1994/013617. (1994).
- [5] Maquirriain, M.A. Querini, C.A. Pisarello, M.L., Chem. Engineering Research and Design 171 (2021) 86–99.
- [6] G.M. Ziriani, N. Lashgari, A. Badiei, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 397 (2015) 166-191.
- [7] Meynen, V., Cool, P., Vansant E.F., Microp. Mesop. Mat. 125 (2009) 170-223.