



Encuentro
de JÓVENES
INVESTIGADORES

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DEL TIPO REDES METALO-ORGÁNICAS (MOF), REGULANDO SU ACIDEZ PARA SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON ÁCIDO BUTÍRICO.

Benítez, Ma. Guillermina

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica

INCAPE-UNL-CONICET

Director: Dalla Costa, Bruno

Codirector: Decolatti, Hernán

Área: Ingeniería

Palabras claves: MOF, Esterificación, Tributirina

INTRODUCCIÓN

Los Metal-Organic Frameworks (MOF) son materiales híbridos compuestos por iones metálicos coordinados por ligandos orgánicos. Estas estructuras forman una red tridimensional altamente ordenada con una amplia gama de poros de tamaño nanométrico. Tienen numerosas aplicaciones potenciales, entre las que se destacan procesos de separación, catálisis, biomedicina, etc.

El objetivo de este estudio fue centrarse en la síntesis y caracterización de los MOF, regulando sus niveles de acidez y evaluando su actividad catalítica en la esterificación de glicerol con ácido butírico para obtener tributirina, ya que la misma tiene interesantes aplicaciones para 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. También modera la respuesta inflamatoria, reduciendo el riesgo de numerosas enfermedades, como el colon irritable y el cáncer. La limitante del uso directo del ácido butírico en alimentación se asocia por un lado a su mal olor, y por otro lado 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. Por otra parte, la tributirina puede emplearse como aditivo (plastificante) en biopolímeros como ser por ejemplo el poly(3-hydroxybutyrate) (PHB),

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



produciendo mejoras de las propiedades mecánicas. El conjunto PHB + tributirina resulta biodegradable, siendo una gran ventaja frente a los plásticos derivados del petróleo. Los resultados catalíticos fueron contrastados con el blanco adecuado con el fin de considerar la actividad intrínseca del ácido butírico (autocatálisis), así como también con catalizadores ácidos orgánicos líquidos.

OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar MOFs de la familia de Zr-MOF por diferentes procedimientos para regular la estructura mesoporosa y las características ácidas de los mismos.
- Estudiar la actividad catalítica de los MOFs sintetizados en la esterificación de glicerol con ácido butírico.
- Comparar la performance con ácidos líquidos de uso industrial.

METODOLOGÍA

Se iniciaron los estudios con la preparación de MOF tipo UiO-66, empleando dos métodos de síntesis: En el primer método, se realizó la síntesis en un recipiente cerrado utilizando dimetilformamida (DMF) como disolvente, mientras que en el segundo método la preparación fue en medio acuoso bajo reflujo. Con cada método se realizaron dos experiencias, donde se empleó $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ como fuente de circonio y se varió el ligando, siendo en un caso ácido tereftálico (BDC) y en el otro la sal potásica del ácido 4-sulfobenzoico (KSB).

En el caso del método con DMF, el procedimiento consistió en diluir la cantidad necesaria de la fuente de circonio en 45 ml de disolvente, para luego añadir el ligando. Posteriormente, se llevó a estufa 24 h a 80 °C y luego otras 24 h a 100 °C. Como etapa final de la síntesis se realiza una serie de lavados (soaking). En primer lugar, se lleva a cabo una centrifugación a velocidad máxima durante 5 minutos. Se desecha el sobrenadante, se resuspende el sólido en DMF y se vuelve a centrifugar, repitiendo este procedimiento una vez más. Luego, se descarta el sobrenadante y se resuspende el sólido en acetona, trasvasándolo a un vaso de precipitados, se deja reposar una hora y se vuelve a centrifugar. Este procedimiento se repite una vez más. Finalmente se seca en desecador. El material fue designado MOF1 y el ligando empleado fue KSB.

En el método de reflujo, se disolvió el ligando en agua destilada y se agregó a la fuente de circonio previamente pesada en un balón. Se adicionó ácido acético como modulador, tal que la proporción molar (BDC/KSB): $ZrOCl_2$:Ácido acético resultó 1:0,4157:12,6385. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de reflujo a 120 °C por 8 h. Una vez finalizado el reflujo, se realizó un lavado exhaustivo utilizando agua destilada, seguido de una centrifugación y dos lavados adicionales. El material fue designado MOF2 y el ligando empleado fue BDC.

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por titulación potenciométrica, empleando n-butilamina como titulante y acetonitrilo como solvente, para cuantificar sus sitios ácidos.

Los MOF preparados se evaluaron en la reacción de esterificación de glicerol con ácido butírico. La reacción en estudio consiste en tres etapas consecutivas y de equilibrio (Figura 1), en las cuales 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.



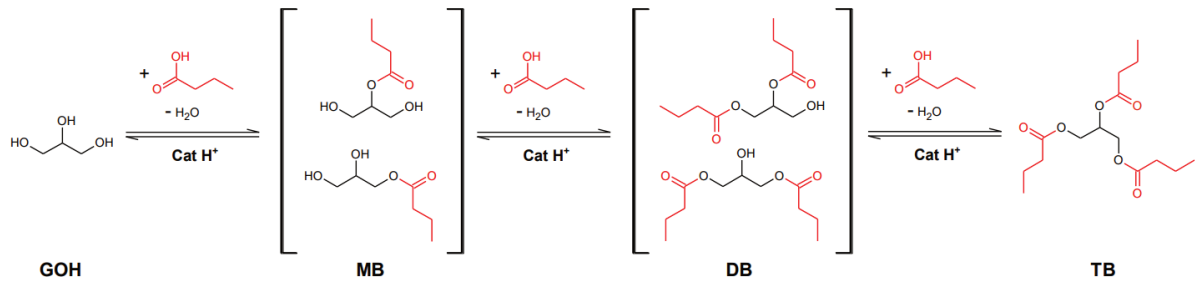


Figura 1: Mecanismo de esterificación de glicerol con ácido butírico.

Las reacciones fueron realizadas en un reactor batch (10 ml), con baño termostatzado, a presión atmosférica, bajo agitación y a reflujo. Se analizó también, con fines comparativos, el desempeño de catalizadores líquidos como el ácido paratoluensulfónico (PTSA) y el ácido metanosulfónico (MeSA), y además se realizaron las correspondientes pruebas sin catalizador (Blanco) a fin de considerar la actividad intrínseca de los reactivos. La relación molar ácido butírico/glicerina fue de 6:1, la temperatura empleada fue 160 °C y la reacción se llevó a cabo durante 6 h, tomando muestras a intervalos regulares y analizándolas por cromatografía gaseosa, empleando una columna FFAP y un detector FID.

RESULTADOS / CONCLUSIONES

La cuantificación de sitios ácidos mediante titulación potenciométrica permitió determinar un valor de acidez de 0,42 meq/g para el caso del MOF sintetizado con dimetilformamida (MOF1), y 0,85 meq/g para el MOF sintetizado con el método de reflujo (MOF2). En la Figura 2 se muestran los resultados de la reacción de esterificación de glicerol con ácido butírico realizada a 160 °C. Se representa la conversión de glicerol y selectividad hacia los productos monobutirina, dibutirina y tributirina en función del tiempo de reacción, obtenidas en los ensayos batch de reacción autocatalítica (“blanco”), catalizadas con ácidos líquidos industriales y con las Metal-Organic Frameworks, siendo MOF1 el sintetizado con DMF, mientras que MOF2 el realizado con el método de reflujo en agua. Las curvas siguen la forma típica de productos obtenidos en reacciones secuenciales, siendo la composición asintótica a los valores de equilibrio termodinámico a la temperatura de reacción. En el caso del blanco, es el mismo ácido butírico el que actúa como catalizador además de ser reactivo (autocatálisis) y por lo tanto representa la mínima actividad esperable en un ensayo.

La reacción autocatalítica presenta conversiones completas de glicerol y selectividades elevadas a di- y tributirina, aproximadamente del 60 y 30% respectivamente a las 6 h de reacción. En cuanto a los ácidos industriales, el PTSA alcanza un 100% de conversión de glicerol en los primeros 20 min, mientras que el MeSA lo alcanza al transcurrir una hora de reacción. Para ambos casos se obtienen selectividades elevadas a di- y tributirina.

Los MOF exhiben velocidades de reacción inferiores en comparación con los ácidos orgánicos, sin embargo, se logra la conversión completa del glicerol en una hora de reacción para el MOF1, mientras que el MOF2 requiere 2.5 horas. En términos de selectividad a tributirina, el MOF1 alcanza un valor cercano al 75% y el MOF2 un valor de 50%.

Por otro lado, puede verse que no se alcanzan las composiciones de equilibrio para las especies productos. Esto debe analizarse en profundidad, e identificar las posibles causas de este desplazamiento del equilibrio termodinámico. Como hipótesis a estudiar es analizar la capacidad de adsorción de agua (producto de la reacción) por parte de los MOFs.

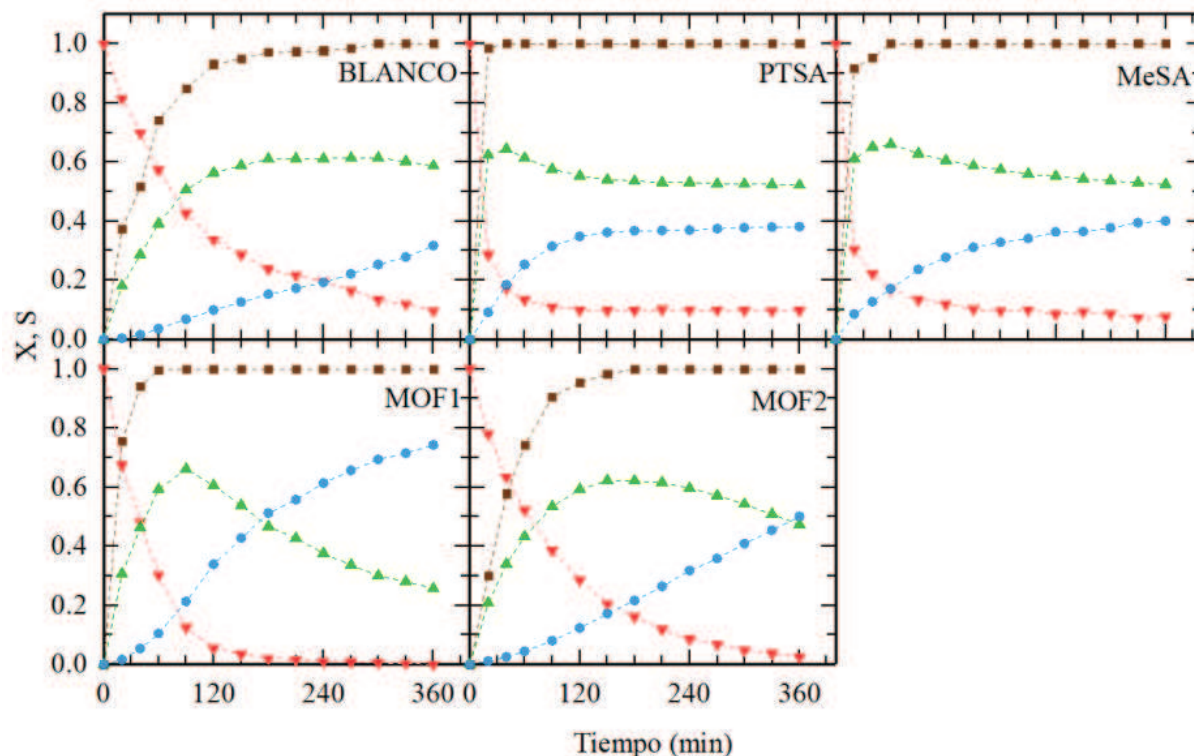


Figura 2: Curvas de conversión de glicerol (■) y selectividades a monobutirina (▼), dibutirina (▲) y tributirina (●), en función del tiempo de reacción en batch, para el caso sin catalizador (“Blanco”) y en presencia de distintos catalizadores.

Los MOFs mostraron velocidades de reacción más bajas en comparación con los ácidos industriales, el MOF1 (sintetizado con DMF) logró una conversión completa del glicerol en menor tiempo que el MOF2 (sintetizado a reflujo). Además, se observó que las composiciones de equilibrio no se alcanzaban en los productos de reacción, lo que sugirió la necesidad de investigar la influencia de la adsorción de agua por parte de los MOFs en este fenómeno.

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(3), 439–472.

Ficagna, C. A., Galli, G. M., Zatti, E., Sponchiado, B. M., Cecere, B. G. de O., Deolindo, G. L., ... da Silva, A. S. (2022). Butyric acid glycerides in the diet of broilers to replace conventional growth promoters: effects on performance, metabolism, and intestinal health. *Archives of Animal Nutrition*, 76(3–6), 191–204.

Iraporda, C., Errea, A., Romanin, D. E., Cayet, D., Pereyra, E., Pignataro, O., ... Rumbo, M. (2015). Lactate and short chain fatty acids produced by microbial fermentation downregulate proinflammatory responses in intestinal epithelial cells and myeloid cells. *Immunobiology*, 220(10), 1161–1169.

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. *European Journal of Pharmacology*, 831, 52–59.

J. Yang, Q. Zhao, J. Li and J. Dong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 130 (2010) 174.

J. Fernández-Morales et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* 290 (2019) 109686