

# ENSAYO COMPARATIVO

## DE TRES CATALIZADORES EN LA PRODUCCIÓN DE METIL PARABENO

HAIVER GALEANO P.,  
GERARDO RODRIGUEZ N.,  
NELSON CORREA G.,  
LUIS A. CAICEDO

### RESUMEN

*En este artículo se presenta un estudio experimental para la producción de metil parabeno, se analiza la influencia del tipo y la cantidad de catalizador así como la relación molar en la mezcla reaccionante para esta reacción de Esterificación. Se estudian como catalizadores el Acido Sulfúrico y dos resinas de intercambio iónico (Amberlist 1<sup>3</sup> wet y Dowex<sup>2</sup> monosphere 650 C), siendo el Acido Sulfúrico el que muestra mayores rendimientos.*

### INTRODUCCION

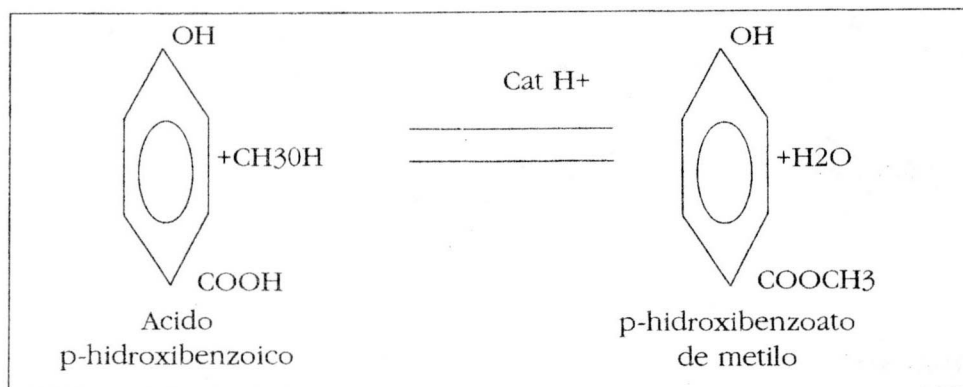
El metil parabeno (p-hidroxibenzoato de metilo) es el éster metílico del ácido p-hidroxibenzoico usado como preservativo en la industria química, farmacéutica y alimenticia (2,3). Se obtiene por una reacción de Esterificación (Reacción de Fischer) a partir de ácido p-hidroxibenzoico y metanol, en presencia de un catalizador ácido, como ácido sulfúrico.

<sup>1</sup> Marca registrada de  
"ROHM and HAAS  
Company".

<sup>2</sup> Marca registrada de  
"The DOW Chemical  
Company".

Los ésteres del ácido p-hidroxibenzoico (parabenos) tienen propiedades cuya aplicación es muy diversa y entre ellas, una de las más notables, es su alto poder bacteriostático y fungistático en concentraciones bajas frente a numerosos microorganismos, motivo por el cual ha sido propuesta su aplicación como preservativos en alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos, textiles, etc.

El metil parabeno se obtiene por reacción entre el ácido p-hidroxibenzoico y el metanol en presencia de un catalizador en una proporción de 0,1 a 0,6 equivalentes por mol. El alcohol se emplea en exceso con el fin de disolver el ácido y asegurar una reacción en fase homogénea. El tiempo de reacción varía entre 10 y 15 horas(3). La reacción general es la siguiente:



En la Tabla 1 se presentan algunos datos de ensayos realizados por otros autores para la síntesis del metil parabeno.

Algunos autores han estudiado la síntesis del éster propílico<sup>3</sup> utilizando una resina de intercambio catiónico en reemplazo del catalizador común (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El uso de ésta simplifica el proceso de separación, ya que excluye el lavado del ácido sulfúrico e incrementa el rendimiento desde 65 a 75 % con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta 85 %.

El p-hidroxibenzoato de metilo también es conocido como metil parabeno, nipagin, tegosept, metil chemosept, y metil parasept. Se encuentra disponible en grado puro y técnico (9). Este

último tiene una pureza mínima del 99 %. El grado puro se usa en productos farmacéuticos, cosméticos y alimenticios. No se ha determinado el color y el olor estándar para el producto de ésta calidad. El grado técnico se utiliza industrialmente para preservar pastas, soluciones de goma, adhesivos, tintas, latex, esmaltes, pinturas, productos fotográficos, betunes, pegantes, etc.

Su gran aplicación en el campo de los preservativos se debe a que posee todas las características teóricas (2) de los preservativos:

\* Es efectivo contra todos los tipos de microorganismos que causan descomposición.

<sup>3</sup> CHEMICAL  
ABSTRACTS. Vol. 94,  
174574n (1981).

Acido p-idroxibenzoico		Metanol		Catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Solvente	Tiempo de reacción	Metil parabeno producido		
g.	mM*	ml	mM	ml	mM	ml	hr	punto de fusión (°C)	rendimiento	
									g.	%
13,8	100	17	516	8,5	153	30 benceno	10	128	11,3	74,3
13,8	100	18	450	4,0	72	10 benceno	10	126	13,7	90,0
13,8	100	20	503	0,5	9		10	126	14,4	95,0
13,8	100	12	303	1,5	27	30 dicloruro etileno	15	128	15,3	100

\* mM : Milimoles

▲  
 TABLA 1. Condiciones estudiadas en la producción de metil parabeno (2).

\* Es soluble en la mayoría de solventes comunes<sup>4</sup> a la concentración usada.

\* No es tóxico interno ni externo a la concentración a la cual se emplea.

\* Es compatible con las sustancias con las que se utiliza.

\* No altera el carácter organoléptico (Olor, color y sabor). Es prácticamente neutro y no altera el pH del compuesto.

\* Su costo no influye en el producto sino en una mínima cantidad.

\* Su efecto de inhibición es duradero.

Presenta sobre otros preservativos la ventaja de actuar tanto en medio ácido como básico, manteniendo su acti-

vidad en una zona de pH entre 3 y 8,5, propia de la mayoría de las sustancias alimenticias. Su toxicidad es prácticamente nula en el organismo humano, habiéndose comprobado que es aún inferior a la de la sal de cocina y no produce irritación en las mucosas.

El objetivo de este trabajo es evaluar diferentes condiciones experimentales para la producción de metil parabeno a partir de ácido p-hidroxibenzoico y metanol. Con este propósito, se utiliza un diseño de experimentos tipo factorial. Las variables a estudiar son el tipo de catalizador, la relación molar de reactivos y la concentración de catalizador en la masa reaccionante. Cada una de estas se estudia a tres niveles. Dentro de los catalizadores que se estudian en el diseño factorial se utilizan las Resinas de Intercambio Iónico, las cuales presentan algunas ventajas sobre los catalizadores convencionales, tales

<sup>4</sup> Agua, Etanol, Propilenglicol, Acetona, Benceno, Aceite de maní y Eter.

---

como el Acido sulfúrico. Con el fin de optimizar el tiempo de reacción se estudia la cinética de esta reacción, para las mejores condiciones encontradas en el diseño factorial de experimentos.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para analizar el comportamiento de las variables seleccionadas, se utiliza un diseño de experimentos tipo factorial tres a la tres (Diseño 33). La interpretación de los resultados se realiza mediante un análisis de varianza estándar para diseños factoriales de este tipo. De él se pueden deducir las condiciones más aceptables para el proceso y como éste es afectado por las interacciones entre los diferentes factores estudiados (1,7).

Además se estudia la cinética con el fin de optimizar el tiempo de reacción. Para esto se halla experimentalmente la variación de la composición con el tiempo a diferentes temperaturas, con el fin de proponer una ecuación cinética que describa el cambio de la concentración con el tiempo y con la temperatura de reacción.

Elección de las variables y sus niveles. Las variables susceptibles de estudiar son la temperatura, el exceso de metanol, el tipo y la cantidad de catalizador, la presión y el tiempo de reacción.

La temperatura de reacción corresponde a la de ebullición de la mezcla a la presión del sistema. La presión de trabajo en todos los ensayos corresponde a la atmosférica de Santafé de Bogotá (560 mm Hg). Para efectos prácticos se decidió realizar todos los trata-

mientos con un tiempo de reacción de 10 horas, debido a que en ensayos preliminares se obtuvieron rendimientos aceptables con este valor. El exceso de metanol en la mezcla de reacción permite desplazar el equilibrio hacia la mayor producción de éster y disolver el ácido a esterificar, ya que la cantidad estequiométrica de metanol es insuficiente para disolver todo el ácido en la mezcla. En los ensayos preliminares se observó la diferencia entre los diversos catalizadores utilizados (Acido sulfúrico, p-toluensulfónico y las resinas de intercambio catiónico Dowex 88, Amberlyst 31 wet, Dowex marathon C, Dow HGRW-2 y Dowex monosphere 650 C). De los cuales se seleccionaron el Acido sulfúrico, y las resinas Amberlyst 31 wet y Dowex monosphere 650 C para utilizarlos en el diseño de experimentos.

Las variables seleccionadas para la programación de experimentos son la cantidad de metanol, expresada en moles por mol de ácido, el tipo y la cantidad de catalizador expresada en equivalentes de éste por mol de ácido p-hidroxibenzoico.

Procedimiento experimental. Inicialmente se mide la cantidad a utilizar de ácido p-hidroxibenzoico, metanol y catalizador para ser alimentada al reactor y se agita vigorosamente hasta solubilizar todo el ácido. Una vez car-

---

---

**La interpretación de los resultados se realiza mediante un análisis de varianza estándar para diseños factoriales de este tipo.**

gado el reactor se inicia el calentamiento manteniendo el sistema en ebullición y a reflujo total durante 10 horas siempre con una agitación fuerte. Cumplido el tiempo de reacción se enfría hasta temperatura ambiente manteniendo siempre la agitación y el reflujo.

Si el catalizador es una resina de intercambio, se filtra y luego se lava con metanol y agua. El líquido obtenido se titula con NaOH usando como indicador azul de bromotimol. Si el catalizador es ácido sulfúrico, es necesario adicionar a la mezcla de reacción el metanol necesario para mantener homogéneo el sistema.

El producto se lava con agua destilada (aproximadamente tres veces el volumen de la mezcla), manteniendo una agitación fuerte. De esta forma, el éster del ácido p-hidroxibenzoico cristaliza y el metanol y el ácido sulfúrico (si se utilizó como catalizador) se solubilizan en ella, luego se filtra y lava repetidamente con agua. El sólido obtenido, se suspende en agua y se neutraliza el ácido que no reaccionó con bicarbonato de sodio hasta alcanzar un pH de 7. Una vez neutralizado, se filtra y se lava el sólido para secarlo sobre un vidrio de reloj en horno a una temperatura de 60 °C.

Métodos de análisis. Para calcular el rendimiento de la reacción se toma una alícuota de la mezcla homogénea y se titula con hidróxido de sodio y azul de bromotimol(5, 6) con el uso de técnicas convencionales. Se utiliza este indicador ya que cambia de color en un intervalo de pH entre 6,8 y 7,5. El uso de fenolftaleína en este caso no es aconsejable puesto que se cambia a un pH alto (entre 8 y 9,8), en el que reacciona el hidróxido de sodio con el grupo fenólico del ácido, dando valores errados en la titulación.

## DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El comportamiento de esta reacción se estudia con un diseño de experimentos tipo factorial, el cual permite tomar todas las condiciones a evaluar en diferentes niveles para determinar el efecto de cada una y las formas posibles mediante las cuales cada factor puede afectarse por la variación de los otros. En este estudio se analizan tres variables o factores, cada uno a tres niveles, usando un diseño tres a la tres, siendo 27 el número de ensayos a realizar. En la Tabla 2 se muestran los niveles estudiados para cada factor.

TABLA 2. Factores y niveles estudiados.

Factor Nivel	Relacion Molar Alcohol/Acido +	Cantidad de Catalizador ‡	Tipo de Catalizador
Nivel uno	4	0,1	Acido Sulfúrico
Nivel dos	5	0,3	Amberlyst 31 wet
Nivel tres	6	0,5	Dowex monosphere 650 c

+ Moles de metanol/Mol de ácido p-hidroxibenzoico

‡ Equivalentes de catalizador/ Mol de ácido p-hidroxibenzoico

## RESULTADOS OBTENIDOS

Para determinar claramente la mejor de las condiciones estudiadas, a continuación se representan gráficamente los resultados obtenidos experimentalmente. Se muestran las curvas de rendimiento en función de la cantidad de catalizador (Figuras 1, 2 y 3) y el exceso molar de metanol (Figuras 4, 5 y 6) para cada uno de los catalizadores.

Cálculo de la cinética de reacción. Para obtener una expresión de la velocidad de reacción en términos de variables medibles (composición y temperatura), se realizan mediciones de concentración en función del tiempo a tres temperaturas diferentes. El seguimiento de la reacción se lleva a cabo por titulación. Las concentraciones se calculan a partir de la valoración del ácido presente en la mezcla. Los tres ensayos a temperaturas diferentes se hicieron a las siguientes condiciones:

\* Tipo de catalizador : Acido sulfúrico

\* Cantidad de catalizador : 0,1 equivalentes/mol ácido p-hidroxibenzoico

\* Exceso de metanol : 4 moles de metanol/mol ácido p-hidroxibenzoico.

En las Figuras 7, 8 y 9 se representan gráficamente los resultados obtenidos en el seguimiento de la reacción con ácido sulfúrico para las tres temperaturas evaluadas.

Análisis del producto. Al producto obtenido bajo las mejores condiciones del estudio se le realizaron algunas pruebas comparativas con el comercial,

para determinar la calidad del metilparabeno sintetizado. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

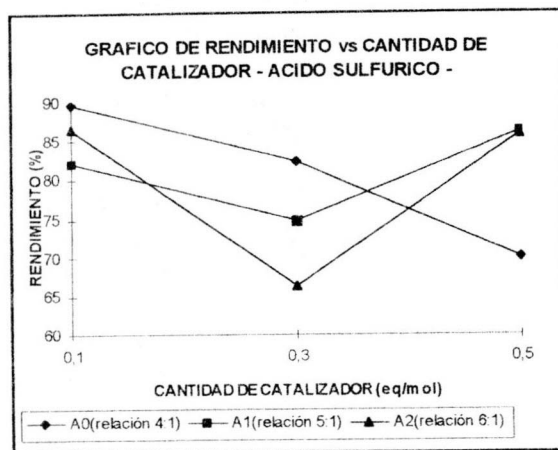


FIGURA 1.  
Gráfica de rendimiento vs cantidad de catalizador (Acido sulfúrico)

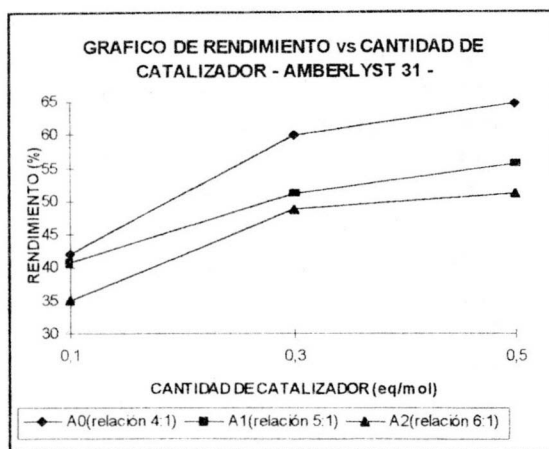


FIGURA 2.  
Gráfica de rendimiento vs cantidad de catalizador (AMBERLYST 31)

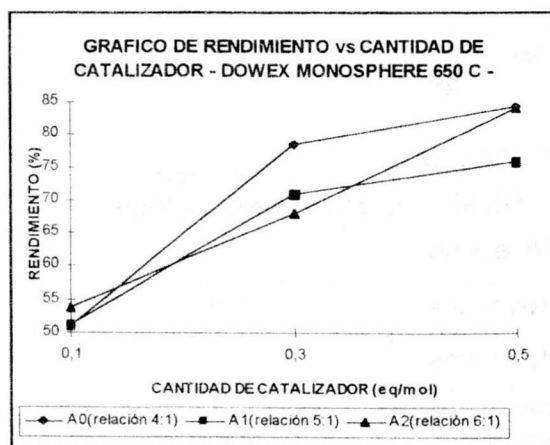


FIGURA 3.  
Gráfica de rendimiento vs cantidad de catalizador (DOWEX-MONOSPHERE 650C)

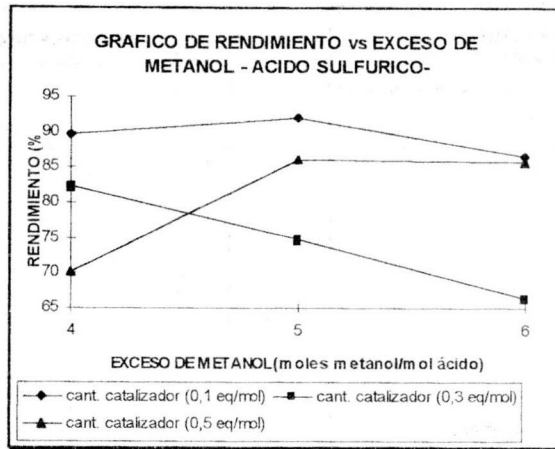


FIGURA 4.  
Gráfica de rendimiento vs exceso de metanol (Acido sulfúrico).

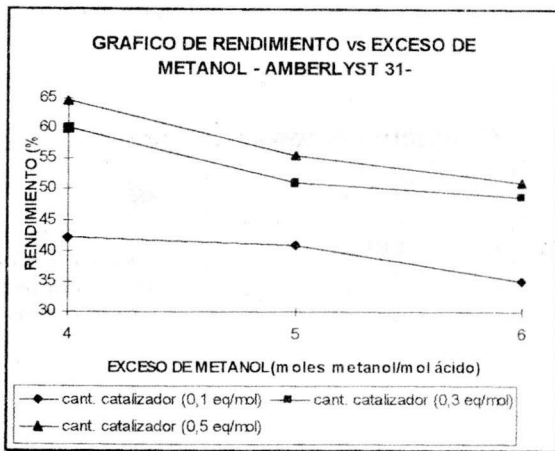


FIGURA 5.  
Gráfica de rendimiento vs exceso de metanol (AMBERLYST 31).

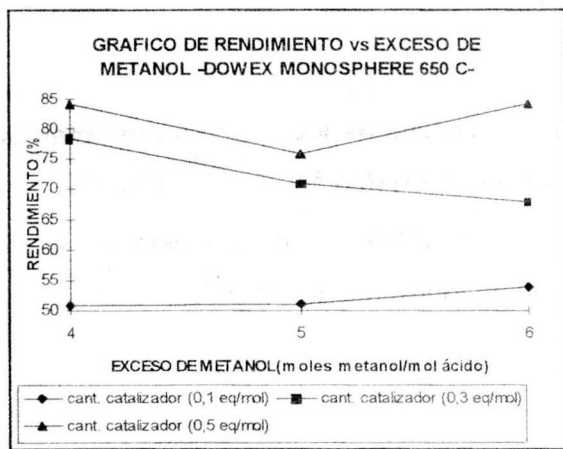


FIGURA 6.  
Gráfica de rendimiento vs exceso de metanol (DOWEX MONOSPHERE 650C).

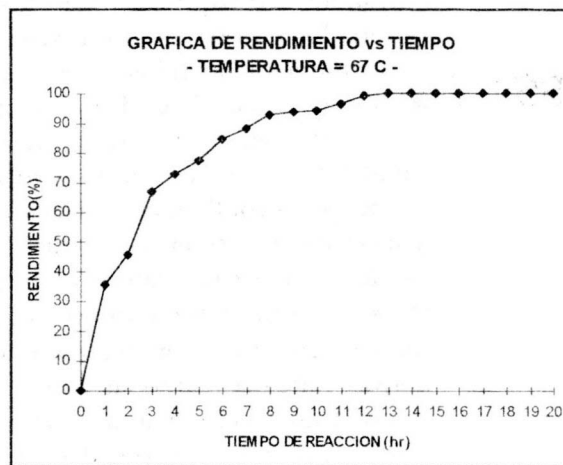


FIGURA 7.  
Gráfica de rendimiento vs tiempo de reacción. Temperatura 67°C.

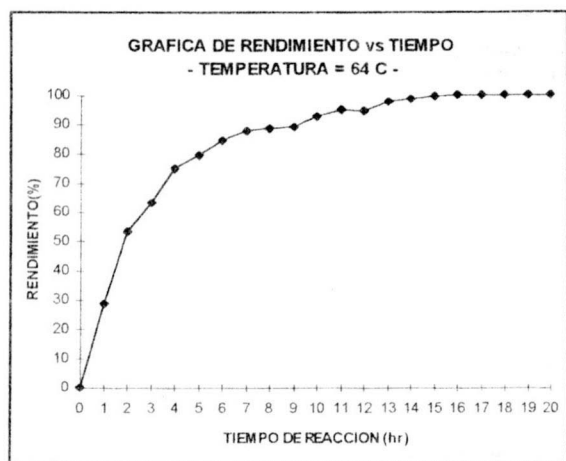


FIGURA 8.  
Gráfica de rendimiento  
vs tiempo de reacción.  
Temperatura 64°C.

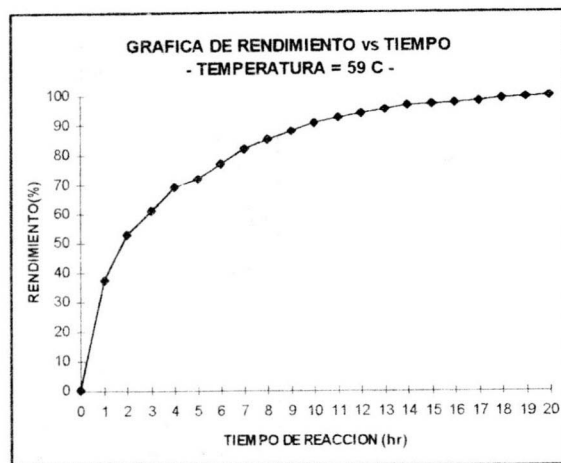


FIGURA 9.  
Gráfica de rendimiento  
vs tiempo de reacción.  
Temperatura 59°C.

Característica	Producto obtenido	Producto comercial
Intervalo de fusión ((C)	125-127	125-128
Acidez	neutro - ligeramente ácido	neutro
Índice de saponificación	360	361

◀  
TABLA 3.  
Análisis comparativo  
del producto obtenido  
con el comercial.

## CONCLUSIONES

El mejor catalizador, de los estudiados para esta reacción, es el ácido sulfúrico, con el que se obtuvieron los mayores rendimientos, con una pureza aceptable. A pesar de los problemas relacionados con su uso (neutralización, doble filtración, lavados sucesivos, etc.) se observó que el rendimiento global de la reacción no se afecta de forma significativa por las pérdidas inherentes del proceso. Para esta reacción, con ácido sulfúrico, se encontró que la mejor cantidad de catalizador es la más baja ( $C_0 = 0,1$  equivalentes/mol ácido p-hidroxibenzoico), con el cual se logran conversiones cercanas al 100% en 13 horas de reacción. Además, se encontró que la variación en el exceso de



metanol resultó no ser significativa para el diseño experimental completo. Por lo tanto, se define como mejor nivel el más bajo de los tres estudiados ( $a_0 = 4$  moles metanol/mol ácido p-hidroxibenzoico), teniendo en cuenta, principalmente, aspectos económicos y prácticos de la reacción.

De las resinas de intercambio catiónico utilizadas como catalizadores, la que presentó mejores resultados fue la resina Dowex monosphere 650 C, la cual muestra rendimientos cercanos a los obtenidos con ácido sulfúrico. Al contrario de los ensayos que utilizan este ácido, una mayor cantidad de catalizador favorece el rendimiento de la reacción. Probablemente si se aumenta la cantidad de catalizador se logren obtener rendimientos cercanos o superiores a los del ácido sulfúrico. Con el uso de resinas de intercambio catiónico se elimina completamente la posibilidad de reacciones colaterales y se garantiza un producto de muy buena pureza.

Además, se encontró que para esta reacción la resina de intercambio tipo gel produce mejores rendimientos que las de tipo macrorreticular empleadas. Aunque el proceso en sí sea más complicado por algunas dificultades adicionales, como el lavado de la resina y la relativa menor estabilidad térmica y mecánica de una resina de este tipo.

Del estudio cinético, se concluye que un tiempo de reacción de ocho horas es suficiente para obtener rendimientos aceptables, sin embargo a la 13 horas de reacción se logran conversiones cercanas al 100 %, lo que impli-

ca que se debe definir el tiempo óptimo teniendo en cuenta principalmente aspectos económicos y prácticos del proceso. También, se reafirmó que la mejor temperatura de reacción es la de ebullición de la mezcla de reacción (67 °C).

Se obtuvo una ecuación cinética y se comprobó que esta reacción es de segundo orden e irreversible, además se verificó su aplicabilidad generando una curva de rendimiento vs tiempo, que se ajusta al comportamiento experimental. También, se comprobó que la variación de la constante de velocidad con la temperatura cumple la ecuación de Arrhenius, ajustándose a la tendencia de la mayoría de reacciones de este tipo. La ecuación cinética generada utilizando como catalizador ácido sulfúrico es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 12594.66 e^{\frac{-7338.71}{T}} C_A C_B$$

donde:

CA: Concentración molar de ácido p-hidroxibenzoico en gmol/L.

CB: Concentración molar de etanol en gmol/L.

T: Temperatura de reacción en K.

Paralelamente es necesario estudiar la producción alterna de otros de los ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, como por ejemplo el propil parabeno y el heptil parabeno, que son de los más utilizados a nivel mundial. Gracias a la similitud de los procesos se pueden producir estos ésteres en una misma planta. Además, es necesario realizar el estudio de la producción del ácido p-

---

hidroxibenzoico, como paso fundamental y básico en la síntesis del metil parabeno.

## **BIBLIOGRAFIA**

---

(1) **DAVIES, O.L.** The design and analysis of industrial experiments. 1 ed. s.l.: Hafner publishing Co., 1968.

(2) **DE LEON, S.; HOPE, P. y MACIAS, C.** Síntesis del ácido parahidroxibenzoico y sus ésteres. En: Revista de la Sociedad Química Mexicana. Vol. 8 (enero 1964); p. 13-18.

(3) **EASTMOND GALLEGO, John Henry.** Obtención de Metilparabeno y Propil parabeno a partir de ácido salicílico. Santafé de Bogotá; 1990. Tesis(Ingeniero Químico). Fundación Universidad de América. Facultad de Ingeniería.

(4) **ION EXCHANGE** : A new esphere of action. En: Chemical Engineering. (sept 1992); p.63-67.

(5) **KALITHOFF, I.** The acidimetric titration of p-hydroxibenzoic acid alone

and in the presence of acetic acid. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 57, No. 6 (June 7, 1935); p.973-974.

(6) **LA MER, V. y GREENSPAN, J.** An extracción method for the determination of acids and its application to parahydroxybenzoic acid. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 57, No. 6 (June 7, 1935); p.969-973.

(7) **MONTGOMERY, D.C.** Design and analysis of experiments. 2 ed. New York: John Wiley & sons, 1984.

(8) **ROHM AND HAAS COMPANY.** Ion exchange catalysis and matrix effects: separation technologies. Philadelphia : R & H Co, 1988.

(9) **TENNECO CHEMICAL INC.** Product data : Methyl Parasept. Technical Bulletin.