

## VALORIZACION DE DERIVADOS DE BIOMASA: PRODUCCIÓN DE LEVULINATO DE ETILO CON BAJO IMPACTO AMBIENTAL EMPLEANDO UN HETEROPOLIÁCIDO DE ESTRUCTURA PREYSSLER

Gustavo A. Pasquale<sup>1</sup>, Diego M. Ruiz<sup>1</sup>, A. Gabriel Sathicq<sup>2</sup>, Graciela Baronetti<sup>3</sup>, Gustavo P. Romanelli<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Curso de Química Orgánica, CISAV, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, Calles 60 y 119, B1904AAN La Plata, República Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina.

<sup>3</sup> Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón Industrias, Ciudad Universitaria (C1428BG) Buenos Aires, Argentina.

gustavopasquale2011@gmail.com

**PALABRAS CLAVE:** Biomasa, levulinato de etilo, heteropoliácidos.

El ácido levulínico (LA), derivado de la catálisis ácida de la biomasa lignocelulósica, uno de los pilares del top-twelve building blocks, es potencialmente una molécula versátil para la síntesis de sustancias químicas para aplicaciones como aditivos de combustibles, precursores de polímeros y resinas. Por ejemplo, el levulinato de etilo (EL), obtenido por esterificación del LA con etanol, puede utilizarse como un aditivo en combustibles [1].

Por otro lado, los procesos catalíticos utilizando heteropoliácidos (HPAs) como catalizadores ácidos sólidos tienen muchas ventajas sobre la catálisis que emplea ácidos líquidos. Los primeros son no corrosivos, son baratos y amigables con el medio ambiente, presentando menos problemas de eliminación. Es posible su reutilización y su separación de productos líquidos es más fácil que para catalizadores homogéneos.

En este trabajo, se presenta la reacción de esterificación de ácido levulínico con etanol absoluto (Figura 1) utilizando un heteropoliácido con estructura Preyssler ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) como catalizador ácido sólido inmovilizado en una matriz de sílice sintetizada por el método sol-gel.

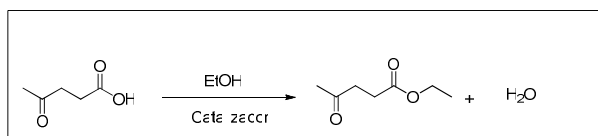


Figura 1. Esterificación de ácido levulínico con etanol.

El ácido con estructura Preyssler ( $PSiO_2$ ) fue incluido en sílice mediante la técnica sol-gel. Una mezcla de etanol y WDA fue adicionada a TEOS, precursor de la sílice, finalmente, agua. La mezcla se agita en atmósfera de nitrógeno durante 1 h, a temperatura ambiente. Luego, la misma mezcla es agitada entre 40-60 °C, durante 24 h. El hidrogel obtenido fue totalmente deshidratado a 80 °C. El contenido de fase activa fue de 20 %. Las experiencias catalíticas se llevaron a cabo pruebas en un reactor agitado a 78 °C. En un experimento típico, el reactor fue cargado con 50 mmol de etanol absoluto, 100 mg de catalizador y 5 mmol de ácido levulínico. La reacción fue seguida por cromatografía gaseosa. El producto fue identificado a través de la comparación con una auténtica muestra de levulinato de etilo y mediante el análisis de espectrometría de

masas. El rendimiento de la reacción fue expresado como la relación de moles % de producto a moles de sustrato inicial.

Se realizaron ensayos a diferentes tiempos de reacción, obteniéndose un rendimiento máximo de 61 % en 24 horas a 78 °C. En todos los ensayos no se observaron productos secundarios (selectividad del 100%). Se realizó un experimento en blanco en ausencia del catalizador (20 % luego de 24 horas de reacción). La reacción en medio homogéneo, con el ácido de Preyssler másico (P), en más rápida proporcionando un rendimiento de 72 % en 8 horas de reacción, sin embargo el catalizador no puede recuperarse. Por otra parte, se estudió el reuso del catalizador en condiciones similares no observándose pérdida de la actividad catalítica.

El catalizador con estructura tipo Preyssler fue inmovilizado por primera vez mediante la técnica sol-gel en sílice. Este catalizador se utilizó en la esterificación del ácido levulínico con etanol, a 78 °C para obtener levulinato de etilo. La reacción de esterificación entre el ácido levulínico y etanol, para producir levulinato de etilo, han demostrado que el  $PSiO_2$  incluido en la sílice HPA es activo y selectivo para esta reacción, y mantuvo su estructura y actividad catalítica después de dos ciclos consecutivos de reacción. El procedimiento descrito permite reemplazar los catalizadores ácidos solubles usuales, contribuyendo a una reducción de la generación de residuos.

### REFERENCIAS

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals". *Chem. Rev.* 107, **2007**, 2411-2502.
- [2] G. Romanelli, J. Autino. "Recent applications of heteropolyacids and related compounds in heterocycles synthesis." *Minirev. Org. Chem.* 6, **2009**, 359-366
- [3] H.R. Morales, A. Bulbarela, R. Contreras, "New synthesis of dihydro- and tetrahydro-1,5-benzodiazepines by reductive condensation of o-phenylenediamine and ketones in the presence of sodium borohydride", *Heterocycles* 24, **1986**, 135-139.