

**VALORIZACIÓN SUSTENTABLE DE DERIVADOS DE BIOMASA PARA ADITIVOS DE COMBUSTIBLE:
PRODUCCIÓN DE LEVULINATO DE ETILO**

Pasquale G¹, Igal K², Aispuro PM², Elia A², Vázquez P², Baronetti G³, Romanelli G^{1,2}

- 1** Curso de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, Calles 60 y 119, B1904AAN La Plata, República Argentina. gustavo@abastonet.com.ar
- 2** Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge Ronco” (CINDECA), Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina. gpr@quimica.unlp.edu.ar
- 3** Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón Industrias, Ciudad Universitaria (C1428BG) Buenos Aires, Argentina. baroneti@di.fcen.uba.ar

El ácido levulínico (LA), derivado de la catálisis ácida de la biomasa lignocelulósica, uno de los pilares del top-twelve building blocks [2] es potencialmente una molécula versátil para la síntesis de sustancias químicas para aplicaciones como aditivos de combustibles, precursores de polímeros y resinas. Por otra parte, la catálisis mediante HPAs es un área bien establecida con beneficios para la realización de procesos no contaminantes y amigables con el medio ambiente. El heteropoliácido con estructura Wells-Dawson (HPA) fue inmovilizado por primera vez en una matriz de sílice mediante la técnica de sol-gel. Estos catalizadores se utilizaron en la esterificación del ácido levulínico con etanol, a 78 °C, para obtener levulinato de etilo. La síntesis de inclusión del HPA fue satisfactoria y las muestras mantienen intacta su estructura HPA después de la misma. Los tests catalíticos para la reacción de esterificación entre el ácido levulínico y etanol para producir levulinato de etilo han demostrado que el HPA con estructura Wells-Dawson incluido en sílice son catalizadores activos y selectivos para esta reacción. Debe señalarse que el HPA incluido en sílice mantuvo su estructura y actividad catalítica después de dos ciclos consecutivos de reacción. Estos resultados indicaron que estos ácidos sólidos son catalizadores promisorios para la esterificación de ácido levulínico en condiciones de reacción heterogénea.

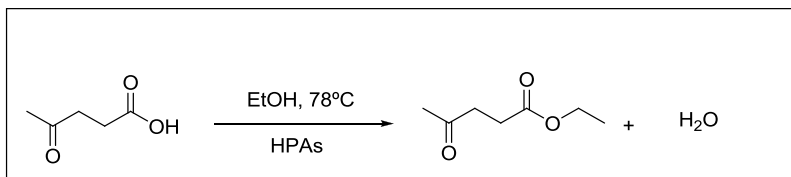
Introducción

La biomasa se define como cualquier materia orgánica que está disponible a partir de fuentes renovables, incluyendo cultivos con propósitos energéticos como árboles, alimentos agrícolas, residuos de cosechas, plantas acuáticas, madera y residuos de madera, desechos animales y de otros tipos de materiales [1, 2]. La producción anual de biomasa es cercana a $1.7\text{--}2.0 \times 10^{11}$ toneladas [3]; sin embargo, sólo 6×10^9 toneladas se utilizan actualmente para aplicaciones alimentarias y no alimentarias. Los hidratos de carbono de la biomasa son los recursos renovables disponibles más abundantes y, actualmente, son compuestos promisorios como materia prima para la química verde del futuro [4-6].

El ácido levulínico (LA), derivado de la catálisis ácida de la biomasa lignocelulósica, uno de los pilares del top-twelve building blocks [2] es potencialmente una molécula versátil para la síntesis de sustancias químicas para aplicaciones como aditivos de combustibles, precursores de polímeros y resinas [7-11], entre otros. Se han reportado varios trabajos que describen las propiedades y posibles aplicaciones industriales del LA y sus derivados [1, 12-13], habiendo numerosos compuestos útiles derivados del ácido levulínico. Por ejemplo, el levulinato de etilo (EL), obtenido por esterificación del LA con etanol, el que puede utilizarse como un aditivo en combustibles. Otros ésteres de ácido levulínico pueden obtenerse por reacción de esterificación en presencia de un catalizador ácido, como los ácidos: sulfúrico, polifosfórico o p-tolurnsulfónico en medio homogéneo [14-16].

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. La catálisis mediante HPAs es un área bien establecida con beneficios verdes y tiene el potencial de poseer una gran recompensa económica por lo mencionado anteriormente [17]. En particular, la aplicación de ácido fosfotúngstico con estructura Wells-Dawson como catalizador, es un campo de creciente importancia en la catálisis ácida sostenible [18]. Este HPA posee la fórmula $[(X_{n+})_2M_{18}O_{62}]$, donde cada X_{n+} es un átomo central, P(V) en este caso, rodeado por átomos adenda tales como W(VI), cada uno de estas unidades rodeadas por módulos octaédricos. Las desventajas de estos HPAs como catalizadores heterogéneos se encuentran en su baja área específica y alta solubilidad en medios polares, por lo que se han hecho intentos para estabilizarlos buscando soportarlos en sílice, alúmina, titanía, entre otros [19]. La interacción de los ácidos con los soportes ha llevado a una fuerte mejora de las propiedades catalíticas. Recientemente, se ha reportado la esterificación de ácidos grasos libres con metanol, usando heteropoliácidos con estructura Keggin inmovilizados en sílice [20].

En este trabajo, se presenta la reacción de esterificación de ácido levulínico con etanol absoluto a 78 °C usando, por primera vez, el ácido fosfotúngstico con estructura Wells-Dawson (WDA) como catalizador ácido sólido inmovilizado en una matriz de sílice sintetizada por el método de gel de sol (Esquema 1).



Experimental

Síntesis de los catalizadores

El ácido fosfotúngstico con estructura Wells-Dawson (WDA) fue incluido en sílice mediante la técnica sol-gel [21]. Una mezcla de n-butanol 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. Se sintetizaron muestras con dos cantidades diferentes de WDA incluido en sílice (denominado: xWDA-S), con x = 2.5 y 5 % (p/p). El ácido fosfotúngstico con estructura Wells-Dawson másico fue sintetizado por el método desarrollado en nuestro laboratorio [22].

Caracterización de los catalizadores

-Determinación de ³¹P MAS-NMR

Los espectros se registraron en un equipo Bruker MSL-300. Los desplazamientos químicos se expresaron en ppm, respecto al 85% H₃PO₄ como estándar externo.

-Determinación de propiedades texturales

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C sobre los sólidos fueron determinadas por medio de un analizador de área superficial y porosidad Micromeritics ASAP 2020. La desgasificación previa se realizó durante 700 min, a 100 °C, por debajo de 30 μm Hg.

-Difracción de rayos X- DRX

Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos mediante un difractómetro Philips PW-1390 (control del canal), PW-1394 (control de motor) empleando radiación CuKα (λ=1.5417 Å) y filtro de Ni para valores de 2θ entre 20° y 80°. Las condiciones de operación utilizadas fueron: 20 mA en la fuente de corriente, 40 kV en la fuente de alta tensión, velocidad del goniómetro 2° (2θ)/min y amplitud de la escala vertical 1000 cuentas por segundo.

-Espectroscopía IR con transformada de Fourier-FT-IR

Se usó un equipo Bruker IFS 66, midiendo en el rango de 4000-400 cm⁻¹, para obtener los espectros de distintas muestras preparadas en forma de pastillas en KBr.

-Titulación potenciométrica con n-butilamina

Las propiedades ácidas de los catalizadores fueron determinadas por valoración potenciométrica utilizando una solución de n-butilamina, en acetonitrilo (0.025 N), mediante un aparato de Metrohm 794 básica Titrino.

-Test catalítico

Se llevaron a cabo pruebas catalíticas en un reactor agitado a 78 °C. En un experimento típico, el reactor fue cargado con 30 mmol de etanol absoluto, 250 mg de 5-WDA-S (5 x 10⁻⁴ mmol de WDA/g SiO₂) y 2 mmol de ácido levulínico. La reacción fue seguida por TLC (cromatografía en capa fina, hasta un tiempo de reacción de 10 h, utilizando una mezcla de hexano: acetato de etilo 4: 1 como disolvente). Se utilizaron hojas de aluminio de TLC (60 F254 Merck de gel de sílice). El catalizador fue filtrado y lavado dos veces con etanol absoluto, 2 ml cada vez. El filtrado y el líquido de lavado fueron combinados y concentrados en vacío. El residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (10 ml) y la solución se lava con NaHCO₃ 5% (3 x 2 ml) y agua (1 x 5 ml), para separar el ácido levulínico. La fase orgánica fue tratada con Na₂SO₄ anhidro, el disolvente se evapora, y se obtiene el levulinato de etilo crudo. 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.

El levulinato de etilo fue identificado por medio de la determinación de su espectro de masa de impacto electrónico: MS (IE), 70 eV, m/z (intensidad de REL): 144 (4) □M+□, 129 (22), 99 (67), 74 (20), 43 (100), 29 (17).

Pruebas de estabilidad de los catalizadores WDA incluido en la matriz de sílice se llevaron a cabo con dos experimentos consecutivos, en las mismas condiciones de reacción. Después de cada prueba, el catalizador fue separado de la mezcla de reacción por filtración, lavado con etanol absoluto (2 x 2 ml), secado al vacío y, a continuación, se volvió a utilizar.

Resultados y discusión

El espectro del WDA másico determinado mediante ^{31}P MAS-NMR presenta sólo un pico principal en la región -12.8,-13 ppm debido a que tiene dos átomos de P equivalentes [23]. En la Figura 1 se muestran los espectros de ^{31}P MAS-NMR del WDA-SiO₂ con dos diferentes cargas de WDA: 5 y 2.5WDA-S (curvas a y b, respectivamente). Los resultados indicaron que el WDA muestra un pico principal a -13.2 ppm, indicando que el WDA, después de la síntesis y secado, el ácido mantiene su estructura de Wells-Dawson. Se pueden observar señales adicionales a -12.4 y -11.7 ppm. Estas señales podrían estar relacionadas con la presencia de diferentes especies del HPA, tales como $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ fuertemente interactuando con los grupos de Si-OH del soporte y de especies como $\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}^{6-}$, respectivamente [23].

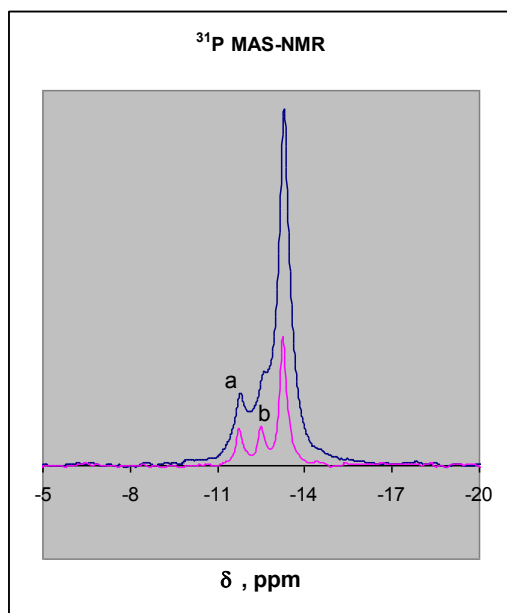


Figura 1: Espectro de ^{31}P MAS-NMR del WDA incluido en sílice: a) 5WDA-S; b) 2.5WDA-S

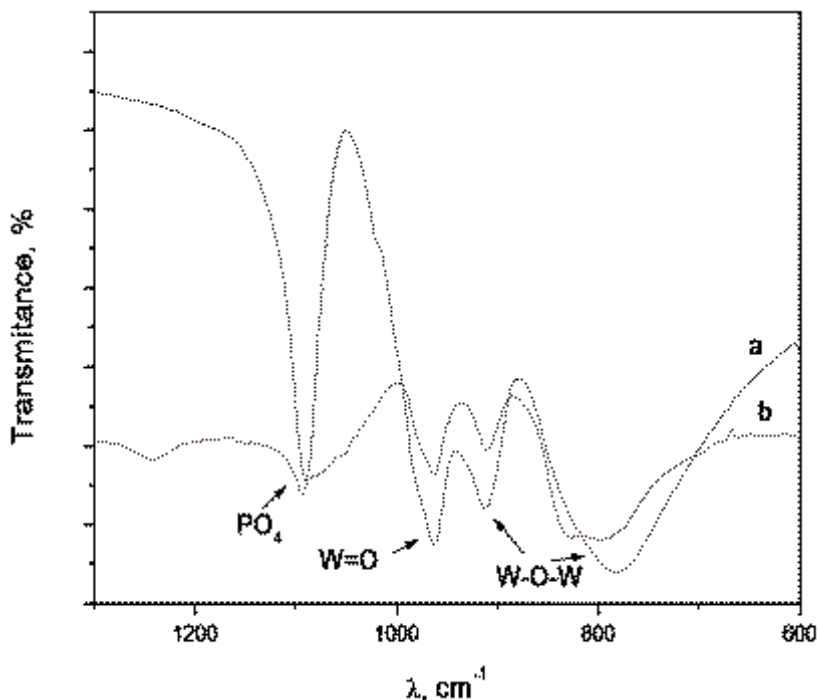
Por otro lado, los espectros de FTIR (Figura 2), también muestran que después de la síntesis, el WDA mantiene su estructura. Figura 2 presenta los espectros del WDA másico y para la muestra de 5WDA-S, después de la resta de los espectros que se corresponden al soporte. Las bandas características del HPA con estructura de Dawson son 1091 (frecuencia estiramiento del tetraedro PO₄), 963 (enlaces terminales W=O), 911 y 778 cm⁻¹ (puentes "inter" e "intra" W-O-W, respectivamente) [23]. Se puede observar que el ácido incluido en sílice, muestra las mismas bandas características. Sin embargo, existe un ensanchamiento de la banda en 1091 cm⁻¹. Este hecho puede ser debido a una pérdida de simetría del tetraedro [23], debido a la interacción entre grupos de silanoles de la sílice y grupos WO₆ octaédricos. Un cambio de la banda de 778 cm⁻¹ (puentes "intra" W-O-W), también pueden atribuirse al efecto mencionado anteriormente.

Tanto ^{31}P MAS-NMR como FTIR muestran que después de su inmovilización en sílice el ácido WDA mantiene intacta su estructura de Wells-Dawson.

Las propiedades ácidas de estas muestras se midieron por titulación potenciométrica mediante n-butilamina. Esta técnica permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. El potencial de electrodo inicial (E) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y los valores de V (ml de n-butilamina), al alcanzar la meseta, indican el número total de sitios ácidos. La fuerza ácida puede asignarse del siguiente modo: sitios muy fuerte, E □ 100 mV, sitios fuertes, 0 □ E □ 100 mV, sitios débiles, -100 □ E □ 0 mV, sitios muy débiles, E □ -100 mV. La n-butilamina es considerada una base fuerte, por lo que podría esperarse su

adsorción en sitios de diferente fuerza ácida. Se valora la acidez total del sólido sin distinguir el tipo de acidez. En cuanto a las propiedades ácidas, la acidez de los HPAs es Brönsted [24].

Figura 2:
Espectros de FTIR:
a) WDA másico y
b) muestra 5WDA-S



El WDA másico mostró sitios ácidos muy fuertes, con un E superior a 800 mV. Los valores de E para los catalizadores sintetizados e incluidos en sílice fueron cercanos a 500 y 700 mV, para 2.5 y 5WDA-S, respectivamente (Figura 3). Estos resultados indican que los catalizadores incluidos en sílice poseen sitios ácidos fuertes.

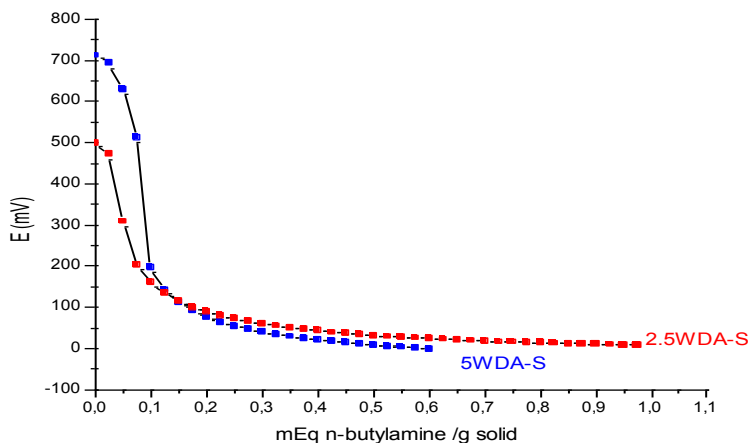


Figura 3:
Curvas potenciales de las
muestras: 2.5WDA-S y 5WDA-S

En la Tabla 1, se pueden observar los resultados de la esterificación del ácido levulínico con etanol a 78 °C, para WDA másico e incluido en sílice, con diferentes cargas de WDA. En todas los ensayos no se observaron productos secundarios, asumiendo entonces que la selectividad siempre fue del 100%. Se realizó un experimento en blanco en ausencia del catalizador, en condiciones similares, y en esta condición de reacción no se detectó ninguna conversión de LA.

Tabla 1: Esterificación del ácido levulinico con etanol usando WDA como catalizador

Entrada	Catalizador	Rendimiento de levulinato de etilo (%) ^b
1	WDA _{másico} ^a	85
2	2.5WDA-S	51
3	5WDA-fresco	64
4	5WDA-S-1er Reuso	61

Condiciones de reacción: LA 2 mmol, etanol 30 mmol, T 78 °C, t 10 h.

^a Reacción en fase homogénea.

^b Rendimiento del levulinato de etilo (%): mmol obtenido/ mmol teórico x 100

Por otra parte, se realizaron pruebas de estabilidad de los catalizadores WDA incluidos en sílice (usando la muestra con la actividad más alta). Se llevaron a cabo dos experimentos consecutivos, en las mismas condiciones de reacción para la muestra 5WDA-S. Después de cada prueba, el catalizador fue separado de la mezcla de reacción por filtración, lavado con etanol absoluto (2 x 2 ml), secado al vacío y, a continuación, se vuelve a utilizar (ver Experimental). Esta muestra re-usada se caracterizó mediante ³¹P MAS-NMR y se comparó con la muestra sintetizada antes del test catalítico. Puede observarse que los catalizadores incluidos en sílice mantienen su estructura después de dos ciclos de reacción (Figura 4, curvas a y b, respectivamente).

³¹P MAS-NMR

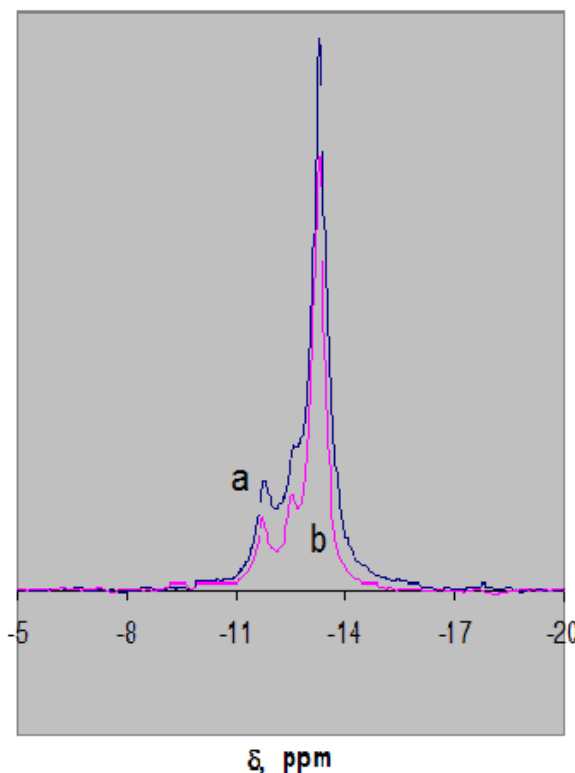


Figura 4:

Espectros de ³¹P MAS-NMR de las muestras:
 a) catalizador fresco 5WD-S y
 b) catalizador 5WD-S después de dos re-usos

El mecanismo de la reacción podría describirse a través de la adsorción de ácido levulínico sobre sitios de Brønsted del catalizador, formando intermediario que sería el ácido levulínico protonado. El etanol reaccionaría con este intermedio protonado para formar el éster correspondiente y el agua.

Conclusiones

El ácido fosfotúngstico con estructura Wells-Dawson fue inmovilizado por primera vez mediante la técnica sol-gel en sílice. Estos catalizadores (WDA-S) se utilizaron en la esterificación del ácido levulínico con etanol, a 78 °C para obtener levulinato de etilo. La síntesis del HPA incluido en la matriz de sílice fue satisfactoria y las muestras mantienen intacta su estructura, después de la síntesis. La reacción de esterificación entre el ácido levulínico y etanol, para producir levulinato de etilo, han demostrado que el WDA incluido en la sílice HPA es activo y selectivo para esta reacción. Debe señalarse que el WDA incluido en la sílice mantuvo su estructura y actividad catalítica después de dos ciclos consecutivos de reacción.

Estos resultados indicaron que estos catalizadores ácidos sólidos son catalizadores promisorios para la reacción de esterificación del ácido levulínico con etanol a levulinato de etilo en condiciones de reacción heterogénea.

El procedimiento descrito proporciona una alternativa útil, limpia y rápida para preparar cinamatos de arilo, compuestos con potencial aplicación como insectostáticos de bajo impacto ambiental. Las ventajas de esta metodología son: simplicidad operativa, empleo de un catalizador no corrosivo y reutilizable, condiciones suaves y buenos rendimientos. El uso del catalizador sólido permite reemplazar los catalizadores ácidos solubles usuales, contribuyendo a una reducción de la generación de residuos. Dentro de los catalizadores sólidos heteropoliácidos ensayados, el ácido comercial con estructura de Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$ resulta el de mayor rendimiento para la esterificación directa de ácidos cinámicos con fenoles. Asimismo se demuestra que es posible un reuso del catalizador, sin mucha variación en los rendimientos.

Agradecimientos

Autores agradecen al Prof. Dr. Horacio Thomas para sus valiosos aportes. Esta investigación ha recibido financiación de la Unión Europea Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) en virtud del acuerdo de subvención N° 227248. También se desea agradecer al CONICET y ANPCyT por el apoyo financiero brindado.

Referencias

- [1] B. Girisuta. Tesis: " Levulinic acid from lignocellulosic biomass", University of Groningen (2007). ISBN 978-90-367-3229-1
- [2] B. Kamm, M. Kamm, P. R. Gruber, S. Kromus, Biorefinery Systems -An Overview. In Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions, Volumen 1, B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim (2006).
- [3] H. Zoebelin, Dictionary of Renewable Resources. Wiley VCH: Weinheim (2001).
- [4] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chem. Rev. 107 (2007) 2411.
- [5] F. W. Lichtenthaler, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 728.
- [6] F. W. Lichtenthaler, Carbohydrat. Res. 313 (1998) 69.
- [7] B. Timokhim, V. Baransky, G. Eliseeva, Russ. Chem. Rev. 68 (1999) 73.
- [8] V. Ghorpade, M. Hanna, US Patent 5859263 (1996)
- [9] J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Sunjic, Tetrahedron Lett. 26 (1985) 2111.
- [10] S. Fritzpatrick, WO Patent 8910362 (1989)
- [11] S. Fritzpatrick, WO Patent 9640609 (1996)
- [12] R. H. Leonard. Ind. Eng. Chem. 48 (1956) 1331-1341.
- [13] M. Kitano, F. Tanimoto, M. Okabayashi, Chem.Econ.Eng.Rev. 7 (1975) 25-29.
- [14] P. Ayoub, WO Patent 2005070867 (2005)
- [15] A. R. Bacler, A. D. Kontowicz, J. Am. Chem. Soc. 75 (21) (1953) 5416.
- [16] G. A. Olah, J. Welch, Synthesis 9 (1974) 652.
- [17] I.V. Kozhevnikov, J. Molec. Catal. A: Chem. 262 (2007) 86.

III CONGRESO INTERNACIONAL SOBRE CAMBIO CLIMATICO Y DESARROLLO SUSTE

- [18] J. Sambeth, G. Romanelli, J.C., Autino, H. Thomas, G. Baronetti, Appl. Catal. A: General, 378 (1) (2010) 114
- [19] P.G. Vázquez, M.N. Blanco, C.V. Cáceres, Catal. Lett. 60 (4) (1999) 205.
- [20] C. Caetano, I. Fonseca, A. Ramos, J. Vital, J. Castanheiro, Catal. Comm. 9 (2008) 1996.
- [21] E.I. Basaldella, P.G. Vázquez, F. Iucolano, D. Caputo, J.of Coll. and Inter. Sci. Vol 313 (2) (2007) 574
- [22] G.T. Baronetti, L.E. Briand, U. Sedran, H. J. Thomas, Appl. Catal. A 172 (1998) 265.
- [23] G. Baronetti, H. Thomas, C. Querini, Appl. Catal. A: General 217 (2001) 131
- [24] P. Villabrille, G. Romanelli, L. Gassa, P. Vázquez, C. Cáceres, Appl. Catal. A, General 324 (2007) 69.