

VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE BIOMASA: ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO 2-FUROICO USANDO ÁCIDO TUNGTOFOSFÓRICO SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE ZIRCONIA COMO CATALIZADOR

Angélica M. Escobar, Ángel G. Sathicq, Mirta N. Blanco, Luis R. Pizzio, Gustavo P. Romanelli

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), CCT-La Plata-CONICET, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257 (B1900AJK) La Plata.

angelicaescobar@gmail.com

RESUMEN: Nuevos catalizadores heterogéneos basados en ácido tungstofosfórico (TPA) inmovilizados sobre óxido de zirconia, fueron sintetizados vía sol-gel a partir de propóxido de zirconia y polietilenglicol (PEG) como agente formador de poros. Se caracterizaron por técnicas fisicoquímicas (BET, XRD, FT-IR y ^{31}P MAS-RMN) y se estudió su actividad catalítica en reacciones de esterificación para la obtención de compuestos de alto valor agregado de derivados de biomasa como es el caso del ácido furoico empleando diferentes alcoholes y en ausencia de solvente. Se encontró que el rendimiento de la reacción depende en gran medida de la estructura del alcohol empleado como sustrato de partida, siendo favorecida por alcoholes primarios.

PALABRAS CLAVE: Álquil-2-furoatos, heteropoliácidos/zirconia, valorización biomasa.

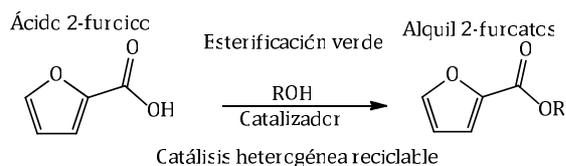
La catálisis heterogénea es una herramienta importante en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan optimizar los procesos tanto a escala de laboratorio como industrial, logrando condiciones de reacción de menor impacto ambiental, cumpliendo, de esta manera, con los lineamientos de la Química Verde [1].

Bajo estas ideas, se inicia el estudio de nuevos materiales que cumplan con estos lineamientos para ser usados como catalizadores y entre ellos se encuentran los heteropoliácidos (HPAs) usados tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos [2]. Estos son oxidantes multielectrónicos y al mismo tiempo, ácidos con fuerza superior a la de un ácido convencional que los hace propicios para su uso en reacciones de esterificación, las cuales representan una de las transformaciones más estudiadas en Química Orgánica, debido a la amplia aplicación de los ésteres que pueden formarse. Un ejemplo es la transformación de biomasa lignocelulósica mediante hidrólisis en glucosa, fructosa y xilosa, y posterior deshidratación de estos monosacáridos generando 5-hidroxiacetilfurfural y 2-furfural los cuales al ser oxidados y esterificados con alcoholes se convierten en productos de alto valor agregado empleados mayormente en síntesis orgánica como intermediarios en la preparación de medicamentos y fragancias, agente de recubrimiento, biocombustibles y productos químicos puros [3]. Estas reacciones son catalizadas generalmente por ácidos minerales líquidos como HCl y H_2SO_4 , altamente corrosivos y que deben ser neutralizados con grandes cantidades de base.

En esta oportunidad se soportó ácido tungstofosfórico (TPA) sobre óxido de zirconia, el cual es un material interesante para ser usado como soporte de catalizadores debido a su estabilidad térmica y sus propiedades ácidas y básicas y con el cual no se han realizado muchos estudios sobre la adición de heteropoliácidos tipo Keggin [4,5].

El catalizador fue caracterizado por técnicas fisicoquímicas y se estudió su actividad en la reacción de esterificación de ácido furoico con n-butanol bajo diferentes parámetros para optimizar las condiciones de reacción, se realizaron también esterificaciones variando el alcohol

(Esquema 1) y así comparar como la estructura de éste afecta el rendimiento de la reacción.



Esquema 1. Obtención de alquil 2-furoatos.

Preparación de los catalizadores: El óxido de zirconia se obtuvo por el método sol-gel mediante hidrólisis ácida de propóxido de zirconia en metanol, en presencia de N_2 a temperatura ambiente. Después de 3h, se agregó una solución de polietilenglicol (PEG)- alcohol- agua (1:5:1) del 10% en peso con relación al material final bajo agitación vigorosa. Se prepararon soluciones de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cuya concentración fue variada para obtener una concentración de TPA de 30 y 60% w/w de carga en el sólido, la cual fue agregada de dos formas, 1) junto con la solución de PEG (TPA30T, TPA60T); y 2), luego de agregar el PEG (TPA30B y TPA60B). Los geles obtenidos se secaron a temperatura ambiente y luego se lavaron con agua destilada para remover el PEG y se secaron a 100 °C por 24 h.

Caracterización de los catalizadores: El área superficial y el tamaño de poros de los sólidos fue determinado por isoterma de adsorción-desorción de N_2 usando un equipo Micrometrics ASAP 2020. Los difractogramas de rayos X (DRX) se obtuvieron con un equipo Philips PW-1732. Los espectros de resonancia magnética nuclear para el ^{31}P (^{31}P MAS-RMN) fueron tomados usando la técnica CP/MAS ^1H - ^{31}P . Los espectros de IR-FT fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker IFS 66 FT-IR en el rango de longitudes de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . La acidez de los sólidos fue estimada por titulación potenciométrica con n-butilamina en acetonitrilo usando un Metrohm 794 Basic Titrino con electrodo de doble unión.

Procedimiento para las reacciones de esterificación: Un matraz con condensador de reflujo de agua se usó como reactor. Para encontrar las condiciones óptimas de la reacción se estudió la esterificación del ácido furoico con *n*-butanol, donde se varió la temperatura (95, 110, 125 y 140 °C), relación ácido/alcohol (1:2, 1:5, 1:11 y 1:33mmoles) y la cantidad de catalizador (50, 100, 150 y 200 mg). Se tomaron muestras a diferentes intervalos. Cada volumen de muestra fue de 10µL y se diluyó en 100 µL de etanol. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por CG/FID (Shimadzu, modelo 2010) mediante curva de calibración. El producto se confirmó por análisis de CG-MS. Se realizaron hasta 4 pruebas de reuso del catalizador. Una vez determinadas las condiciones óptimas, se procedió a variar el alcohol utilizando diferentes alcoholes primarios, secundarios y terciarios

Caracterización del catalizador: Las isotermas de adsorción-desorción mostraron las características típicas asignadas a materiales mesoporosos y pudieron ser clasificadas como tipo IV. Las histéresis fueron apenas visibles y son atribuidas a un arreglo ordenado presente en este tipo de materiales como fue reportado para materiales mesoporosos de titania modificada con TPA [6].

La fuerza ácida determinada por valoración potenciométrica de las muestras modificadas (cerca a 400 mV) fue notablemente mayor que la de la zirconia no modificada ($E_i=140$ mV), pero menor que la del TPA másico ($E_i = 620$ mV). Sin embargo, fueron casi independientes de la concentración de TPA y el tiempo transcurrido entre la adición de la solución de PEG y la incorporación del TPA.

Los espectros de ^{31}P MAS-RMN presentan una única línea de resonancia a un valor de corrimiento químico (δ) igual a -13.6 ppm, asignada a la presencia del anión $[\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$.

Test catalítico: Cuatro catalizadores HPAs soportados sobre óxido de zirconio fueron estudiados tomando como reacción modelo la esterificación del ácido furoico con *n*-butanol. Primero se realizó la reacción en ausencia de catalizador donde se determinó que bajo las condiciones de reacción (1 mmol de ácido furoico, 33 mmoles de *n*-butanol y 140 °C) luego de 24 horas se obtuvo un 10% de 2-furoato de 2-butilo (Tabla 1, Entrada 1). Luego se estudió cual de los cuatro catalizadores presentaba mejores rendimientos, para lo que se realizaron 4 reacciones con los diferentes catalizadores bajo las mismas condiciones y cantidad de fase activa, 100 mg de TPA60T y TPA60B y 200 mg de TPA30T y TPA30B. Se determinó que una cantidad menor de fase activa soportada daba rendimientos más altos en un mismo tiempo de reacción (Tabla 1, Entradas 2 y 4).

Tabla 1. Comparación catalizadores.

Entrada	Catalizador	E_i (mV)	Rendimiento (%)
1	Blanco		10
2	TPA30T	394	90
3	TPA60T	397	79
4	TPA30B	416	95
5	TPA60B	420	75

Porcentaje de rendimiento (%) de butil-2-furoato por diferentes catalizadores. 24h, 140 °C.

Dado que el catalizador TPA30B presentó los mejores resultados, las siguientes pruebas se hicieron con este catalizador. Se analizaron las condiciones óptimas de reacción variando la temperatura (95, 110, 125 y 140 °C), la relación molar alcohol/ácido (1:2, 1:5, 1:11 y 1:33 mmoles) y

A.M. Escobar et al. / Inv. Jov. 2 (2) (2015), 63-65 - III Jornadas de Investigación del CINDECA – La Plata, 13-14 de octubre 2015

la cantidad de catalizador: (50, 100, 150 y 200 mg). Donde se encontró que a 95 °C el rendimiento de la reacción es bajo (Tabla 2, Entrada 4) pero se favorece con un aumento a 125 °C (Tabla 2, Entrada 3) y que no hay diferencia significativa en el rendimiento cuando se aumenta a 140 °C (Tabla 2, Entrada 5).

Pero la condición que más favorece el rendimiento de la reacción es la relación molar de los reactivos, ya que como puede verse en la tabla 2, Entradas 6 a 9, al mantener las demás condiciones constantes, se observa una tendencia hacia un mayor rendimiento de la reacción al disminuir la relación molar ácido/alcohol. Se plantea que esto se debe a que una cantidad grande de alcohol actúa como solvente dispersando los reactivos, provocando un menor contacto entre el ácido y el catalizador. El mecanismo de reacción propuesto sugiere la formación de un intermediario protonado del ácido 2-furoico con el que reacciona el alcohol.

Una vez determinadas las condiciones óptimas se procedió a hacer diferentes esterificaciones variando el alcohol, se observó que la estructura de éste es clave en la conversión al producto de esterificación. El orden de reactividad hacia la esterificación con ácido 2-furoico fue como sigue: alcoholes primarios > alcoholes secundarios > alcohol terciario, debido a un efecto estérico por su estructura.

Tabla 2. Optimización de las condiciones de reacción en la producción de 2-furoato de 2-butilo con el catalizador TPA30B.

Entrada	Temp. (°C)	Cantidad de catalizador (mg)	Relación	
			ácido/alcohol (mmoles)	Rto%
1	125	100	1:33	89
2	125	150	1:33	92
3	125	200	1:33	93
4	95	200	1:33	23
5	140	200	1:33	95
6	125	50	1:33	68
7	125	50	1:11	77
8	125	50	1:5	93
9	125	50	1:2	97

CONCLUSIONES

Se prepararon y caracterizaron materiales obtenidos por incorporación de ácido tungstosfórico en zirconia los cuales presentaron buena dispersión del TPA, manteniendo la estructura Keggin, además de una acidez fuerte para el uso en las reacciones estudiadas, encontrando las condiciones óptimas para obtener tanto el 2-furoato de 2-butilo como otros alquil esterres, con altos rendimientos y pudo ser reutilizado sin pérdida significativa de su actividad hasta en 4 reusos. La reacción libre de disolvente, los excelentes rendimientos de reacción, un procedimiento directo, y una toxicidad relativamente baja del catalizador son otras ventajas destacables de este método.

REFERENCIAS

- [1] J. B. Manley, P. A. P. T. Anastas, B. W. Cue. "Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing". *J. Clean. Prod.* 16, **2008**, 743-750.
- [2] J. H. Clark. "Solid Acids for Green Chemistry". *Acc. Chem. Res.* 35, 2002, 791-797.

[3] A. Corma, S. Iborra, A. Vely; "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals". *Chem. Rev.* 107, **2007**, 2411-2502.

[4] I. Kozhevnikov. "Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids". *J. Mol. Catal. A: Chem* 262, **2007**, 86-92.

[5] T.S. Rivera, A. Sosa, G.P. Romanelli. M.N. Blanco, L.R. Pizzio, "Tungstophosphoric acid/zirconia composites prepared by the sol-gel

method: An efficient and recyclable green catalyst for the one-pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes". *Appl. Catal., A: General* 443-444, **2012**, 207-213.

[6] V.M. Fuchs, E. L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio. "Direct modification with tungstophosphoric acid of mesoporous titania synthesized by urea-templated sol-gel reactions". *J. Colloid Interface Sci.* 327, **2008**, 403-411.