

## NUEVOS MATERIALES MAGNÉTICOS BASADOS EN HETEROPOLIÁCIDOS TIPO KEGGIN Y SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO LEVULÍNICO PARA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE BIOMASA

Escobar Caicedo, Angélica M.<sup>1</sup>; Mirta N. Blanco<sup>1</sup>; José J. Martínez Zambrano<sup>2</sup>; Jairo A. Cubillos Lobo<sup>2</sup>; Luis R. Pizzio<sup>1</sup>; Gustavo P. Romanelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Vía Paipa, Tunja, Boyacá, Colombia.

[angelicaescobar@gmail.com](mailto:angelicaescobar@gmail.com)

**PALABRAS CLAVE:** Heteropolioxometalatos, materiales magnéticos, biomasa.

Este trabajo se encuentra dirigido a valorizar residuos de biomasa, mediante catálisis heterogénea a través del estudio de un nuevo material sólido basado en ácido tungstosfórico (TPA), un heteropoliácido tipo Keggin, inmovilizado sobre materiales magnéticos recubiertos con sílice mesoporosa sintetizados vía sol-gel, y su aplicación en reacciones de esterificación para la obtención de compuestos de alto valor agregado derivados de biomasa. La actividad catalítica se estudió en la síntesis de levulinato de n-butilo a partir de ácido levulínico y n-butanol, producto de gran importancia por sus usos, como fragancia o como aditivo en gasolina y biodiesel, entre otros [1].

El catalizador se preparó en tres pasos: 1) Se sintetizaron las nanopartículas magnéticas (NPMs) por el método de co-precipitación, mediante la técnica de iones férricos y ferrosos en solución alcalina. 2) El revestimiento de sílice sobre la superficie de las MNPs se hizo por el método sol-gel. 3) Se hizo un segundo recubrimiento de SiO<sub>2</sub>, donde se agrega el TPA. Finalmente, se calcinó a 400 °C bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2h. El catalizador se denominó Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>/TPA.

Para la evaluación catalítica, un tubo de reacción se usó como reactor. Las condiciones de reacción variadas fueron: Temperatura: 40, 50, 60, 70 y 80 °C; relación ácido:alcohol 1:2, 1:14, 1:5 y 1:10 mmoles; y las cantidades de catalizador 25, 50, 100 y 150 mg. Se tomaron muestras a diferentes intervalos. Se estimó la conversión por el método de normalización de áreas mediante CG/FID.

Luego de analizar los resultados, se determinó que la velocidad de reacción fue directamente proporcional a la cantidad de catalizador, debido al aumento proporcional del número de sitios activos a mayor cantidad de material. El blanco de la reacción dio un rendimiento de 25 % en 5 horas, y con el catalizador los rendimientos fueron 82, 95, 98 y 100 %, para las cantidades 25, 50, 100 y 150 mg respectivamente, por lo que se escogió una cantidad de 100 mg por mol de ácido levulínico como la cantidad óptima. En cuanto a la temperatura, esta tiene un efecto proporcional sobre el rendimiento y la velocidad de la reacción ya que se consiguió un rendimiento del 100% en 5 horas a 80°C, comparado con el 20 % que se alcanzó cuando se hizo a 40 °C. Esto se debe principalmente a que temperaturas altas ayudan a eliminar el agua generada en la reacción desplazando el equilibrio hacia la formación del éster. En la prueba de relación molar de reactivos, se encontró que un exceso demasiado grande de alcohol como una relación 1:8, tiene un efecto negativo sobre el rendimiento, debido probablemente a que una mayor cantidad de alcohol actúa como solvente, provocando un menor contacto entre el ácido y el catalizador; una relación de 1:2 favorece la velocidad de reacción, con la ventaja adicional de mejorar la eco-compatibilidad del proceso.

El catalizador, se reutilizó hasta 4 ciclos donde los rendimientos fueron 100, 95, 95 y 95% respectivamente en 5 horas. Demostrando que se puede reutilizar sin una pérdida significativa del rendimiento.

### REFERENCIAS

[1] A. Démolis, N. Essayem, , “Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates”, *ACS Sustain Chem Eng.* 2, **2014**, 1338-1352.