

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE UIO-66-NH₂

Bravo Fuchineco Daiana* ⁽¹⁾; Heredia Angélica ⁽¹⁾; Rodríguez Castellón Enrique ⁽²⁾; Crivello Mónica ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / CONICET / UTN-FRC, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía / Universidad de Málaga, Málaga, España.

* E-mail: dbravo@frc.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La conversión de moléculas plataforma en productos químicos de alto valor es una estrategia importante para la utilización de los recursos de biomasa. El ácido levulínico ha sido reconocido como el puente químico entre la biomasa y el petróleo. Ha demostrado un gran potencial para producir biocombustibles y aditivos de alta calidad, como los ésteres levulínicos (Yu et al., 2019). Estos ésteres generalmente son sintetizados mediante catálisis homogénea con H₂SO₄, HCl y H₃PO₄ generando inconvenientes en el reciclaje del catalizador, la separación de productos y problemas ambientales. Los catalizadores ácidos sólidos son una buena alternativa para superar estos inconvenientes (Guo et al., 2019). Los materiales metal orgánico estructurados (MOFs) están constituidos por la unión de unidades metálicas a través de moléculas orgánicas que actúan como ligandos, dando lugar a estructuras cristalinas tridimensionales de extraordinarias propiedades texturales. El material UiO-66-NH₂ desarrollado por Kandiah et al., 2010, está constituido por clústeres metálicos, compuestos por seis átomos de zirconio Zr₆O₄(OH)₄, unidos entre sí por grupos μ₃-O y μ₃-OH, procedentes del ligando orgánico 2-aminotereftalato. El elevado grado de coordinación del clúster metálico, confiere al MOF una gran estabilidad química (Abid et al., 2013).

MÉTODOS

Síntesis del material

Los materiales fueron sintetizados por el método solvotermal. La agitación se realizó de forma magnética a temperatura ambiente y con ultrasonido a temperatura de 60 °C. El solvente principal dimetilformamida (DMF) fue reemplazado en un 0 y 50% v/v por acetona. Las muestras se identificaron como MOF_{x%} y MOF_{x%} U-T, donde la "X" indica el contenido de DMF y U-T indica ultrasonido a temperatura de 60 °C. El procedimiento consistió en disolver ZrCl₄ en DMF sola o mezclada con acetona, según corresponda; agitando magnética o ultrasónicamente la solución por 5 minutos. Luego se incorporó ácido aminotereftálico (NH₂-BDC), se agitó durante 30 minutos y se llevó a un reactor de teflón recubierto en acero inoxidable a 120 °C durante 24 h. El material obtenido se sumergió en DMF, luego se lavó con acetona, se separó el sólido por centrifugación y se

secó a 90 °C por 24 h obteniéndose un polvo de color amarillo.

Caracterización de las muestras

DRX: difractómetro Xpert[®] PANanalytical de radiación Cu-Kα, a una velocidad de 1/4 min en 2θ. FTIR: con KBr, en el rango de 4000-400 cm⁻¹ con un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific. BET: instrumento ASAP 2000 (Micromeritics).

Reacción Catalítica

Los MOFs fueron evaluados catalíticamente en la reacción de esterificación (reacción 1) del ácido levulínico (AL) con metanol (relación molar 1:15) (Cirujano et al., 2015). Se incorporaron 0.05 g del catalizador en un reactor batch de vidrio con agitación magnética a 65 °C, acoplado a un condensador de reflujo. La reacción se llevó a cabo en 5 h y se tomaron muestras cada hora, las mismas se analizaron por cromatografía gaseosa (Agilent 7820A). Para confirmar la identificación de los compuestos, se realizó espectroscopia de masa (Perkin Elmer Clarus 560).



RESULTADOS

Caracterización físico-química

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados. Se destacan 2 señales características producidas a los 7.4° y 8.5°, asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura MOF UiO-66-NH₂. (Lin et al., 2016). Se observa que todos los materiales presentan un buen ordenamiento y cristalinidad.

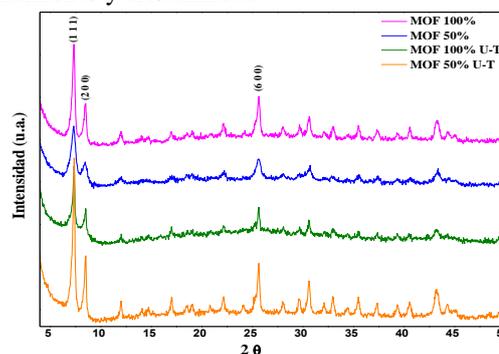


Fig. 1. DRX de las muestras sintetizadas

La figura 2 muestra los espectros de FTIR, donde se destacan a los 3456 y 3350 cm^{-1} las bandas de tensión simétrica y asimétrica de las aminas, y otras a los 1259 y 1384 cm^{-1} debida a absorción del enlace C-N. Para el grupo COO⁻ las bandas a los 1657, 1575 y 1434 cm^{-1} , asociadas con las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilo de la BDC-NH₂ y una banda más pequeña (1494 cm^{-1}) que representa la vibración del C=C del anillo benzénico. Las dos señales de menor frecuencia (a los 574 y 477 cm^{-1}) se deben a los estiramientos Zr-O en el cluster (Arrozi et al., 2015).

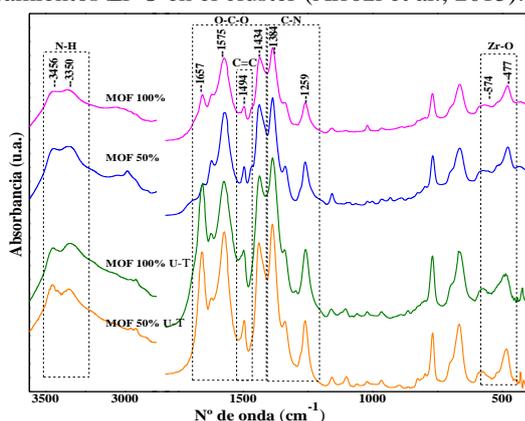


Fig. 2. FTIR de las muestras sintetizadas

En la tabla 1 se puede observar que las áreas superficiales de los MOF_{x%} U-T son superiores en un 22 y 53 % con respecto a las muestras sintetizadas sin ultrasonido. En todos los casos el reemplazo de DMF por acetona disminuye el área superficial. Analizando las isotermas BET de los MOF_{100%} y MOF_{50%} se determinó que presentan isotermas de Tipo Ib, según IUPAC, y que, por tamaño de poro, aprox. 2 nm, corresponde a materiales microporosos. (Ploskonka et al., 2017)

Evaluación catalítica

La tabla 1 presenta los porcentajes en moles de conversión de AL y selectividad a levulinato de metilo (LM) para cada material. Es de notar que la aplicación de ultrasonido y temperatura de 60°C en la síntesis genera materiales con mejores rendimientos al producto principal. Se comprobó la existencia de un producto secundario (b-angélica lactona), proveniente de la deshidratación del AL. Los mejores resultados se obtuvieron con la muestra MOF_{100%} U-T.

Tabla 1. Área Sup. Datos de actividad catalítica

Catalizador	Área [g.m ⁻²]	Conversión %	Selectividad %
MOF _{100%}	399	21.08	73.10
MOF _{50%}	268	16.32	0.5
MOF _{100%} U-T	597	63.57	92.22
MOF _{50%} U-T	557	25.81	4.38

A fin de mejorar el rendimiento catalítico, se lavó previamente en ultrasonido el MOF_{100%} U-T con acetona, para retirar la DMF que aún se encontraba ocluida en los poros del catalizador. Con esto se logró aumentar la conversión de un 63.57% a un 70.87%.

CONCLUSIONES

Se lograron obtener fases puras de UiO-66-NH₂ en condiciones solvotérmicas suaves, reemplazando hasta un 50% v/v de la tradicional DMF por acetona, con destacadas propiedades cristalinas y porosas. La implementación de ultrasonido y temperatura en la síntesis promovió la formación estructura cristalina más ordenada y mayores áreas superficiales. En cuanto a la evaluación catalítica, los materiales MOF_{x%}U-T exhibieron las mayores conversiones, siendo la muestra MOF_{100%}U-T la que presentó la mejor actividad catalítica, con una conversión del 70.87%. Estos resultados están asociados a la mayor área superficial y dispersión de sitios ácidos disponibles, para catalizar la reacción. Finalmente, puede decirse que el remplazo de éstos catalizadores por los homogéneos en reacciones de esterificación, es una alternativa sumamente viable, que permite llevar adelante reacciones eco-compatibles con el medio, con una fácil separación de los productos de interés.

REFERENCIAS

- Yu, Z., Lu, X., Xiong, J., & Ji, N. "Transformation of Levulinic Acid to Valeric Biofuels: A Review on Heterogeneous Bifunctional Catalytic Systems". *ChemSusChem* (2019)
- Tianmeng Guo, Mo Qiu, Xinhua Qi. "Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates". *Applied Catalysis A: General*, **572**, 168-175 (2019).
- Kandiah M., Nilsen MH, Usseglio S., Jakobsen S., Olsbye U., Tilset M., Larabi C., Quadrelli EA, Bonino F., Lillerud KP. *Chem Mater*, **22-24**, 6632–6640 (2010).
- Abid, H. R., Shang, J., Ang, H.-M., & Wang, S. "Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO₂ and CH₄". *International Journal of Smart and Nano Materials*, **4**, 72–82 (2013).
- F. G. Cirujano, A. Corma, F. X. Llabrés i Xamena. "Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs". *Chemical Engineering Science*, **124**, 52-60 (2015).
- Lin, K.Y. A., Liu, Y.T., & Chen, S.Y. "Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies". *Colloid and Interface Science*, **461**, 79– 87 (2016).
- Ubed SF Arrozi, Husni W. Wijaya, Aep Patah, Yessi Permana. Efficient acetalization of benzaldehydes using UiO-66 and UiO-67: Substrates accessibility or Lewis acidity of zirconium. *Applied Catalysis*, **506**, 77-84 (2015).
- Ann M. Ploskonka, Stephanie E. Marzen, and Jared B. DeCoste. "Facile Synthesis and Direct Activation of Zirconium Based Metal–Organic Frameworks from Acetone". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 1478-1484 (2017).