

## LI ORGÁNICO SOPORTADO EN UN SISTEMA INORGÁNICO COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO PARA OBTENCIÓN DE BIOADITIVOS

Leticia J. Méndez<sup>1</sup>, Maia Montaña<sup>2</sup>, Elena Rodríguez-Aguado<sup>2</sup>, Juan A. Cecilia<sup>2</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón<sup>2</sup>, Mónica L. Casella<sup>1</sup>, Ileana D. Lick<sup>1</sup>

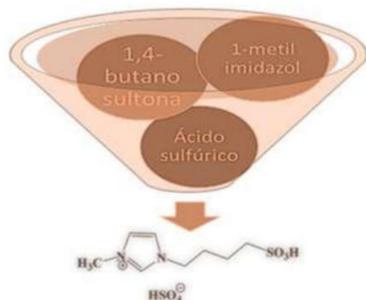
<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), (CCT La Plata-CONICET, UNLP, CIC), 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, Málaga, 29071, España.

### Introducción

La biomasa lignocelulósica está constituida por celulosa y la hemicelulosa las cuales son las moléculas orgánicas más abundantes en el mundo y, además, las más utilizadas como alimentos y en la obtención de energía [1]. Sin embargo, estas aplicaciones generan una gran cantidad de residuos que están siendo explotados, en forma creciente, para procesos preparativos que van desde la escala de laboratorio hasta la industrial. El furfural, es una molécula de fácil obtención a partir de biomasa. Además de ser un solvente, el furfural es un reactivo clave para la producción de compuestos sustentables. Especialmente, los éteres furánicos, generados a partir de la reacción de acetalización entre furfural y glicerol, representan una clase muy interesante de compuestos para ser usados como aditivos o mezclas de diesel. La acetalización es una reacción usada en la protección del grupo carbonílico presente en moléculas orgánicas multifuncionales, mediante la reacción entre un alcohol y el grupo carbonilo del aldehído para obtener los correspondientes acetales. Normalmente, la reacción requiere de la activación del grupo carbonilo mediante un catalizador ácido tales como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, ácido *p*-toluensulfónico [2]. En un trabajo previo [3], se sintetizó un líquido iónico (LI) el sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio, capaz de catalizar la reacción entre furfural con glicerol y se obtuvo un 40 % de los acetales correspondientes. Con el objetivo de observar una mejor interacción del LI con los reactantes y mejorar los resultados obtenidos, se sintetizaron, catalizadores con distintos porcentajes de LI con el método de impregnación.

### Síntesis del catalizador Sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio (LI)



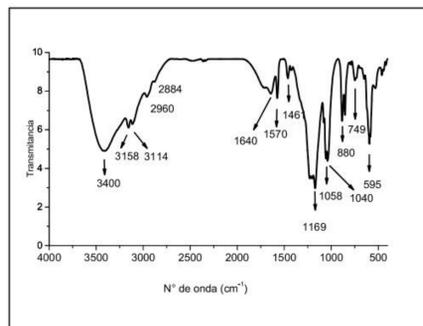
### RMN

<sup>1</sup>H RMN (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>); 1.53 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 2.55 (t, 2H, J=7.8 Hz), 3.82 (s, 3H), 4.12 (t, 2H, J= 6.9 Hz), 7.69 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 9.16 (s, 1H), 11.54 (bs, 2H).

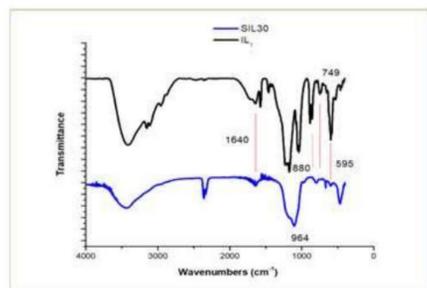
<sup>13</sup>C RMN (62.9 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>); 22.14, 29.14, 49.06, 51.08, 122.97, 124.28, 137.33.

### FT-IR

La determinación cualitativa de los grupos funcionales del LI se realizó mediante espectroscopía FTIR



FTIR señales características (AzhaPeriasamy, 2009; Bo, 2015)			
Cation	Anion		
3114 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> -N	3400 cm <sup>-1</sup>	-OH (-SO <sub>3</sub> H)
3158 cm <sup>-1</sup>	C-H (anillo imidazol)	1169 cm <sup>-1</sup>	S=O (-SO <sub>3</sub> H)
2960 cm <sup>-1</sup>	C-H (alquilo)	1040 cm <sup>-1</sup>	SO <sub>3</sub>
2884 cm <sup>-1</sup>			
1640 cm <sup>-1</sup>	C=C	1058 cm <sup>-1</sup>	-HSO <sub>4</sub>
1570 cm <sup>-1</sup>	C=N	880 cm <sup>-1</sup>	S-O
749 cm <sup>-1</sup>	C-N	595 cm <sup>-1</sup>	C-S

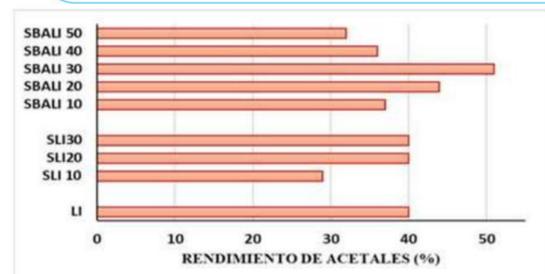
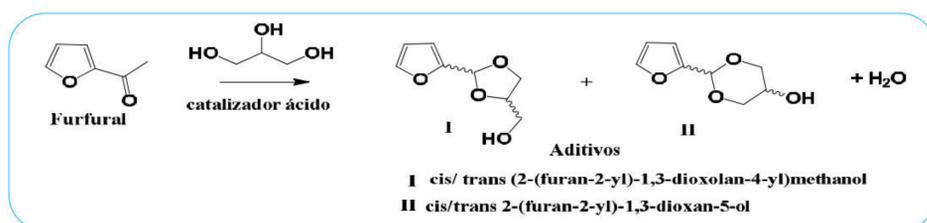


### BET

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)
Silica gel	261	1.22	13.19
SLI <sub>20</sub>	108	0.55	13.68
SBA15	419	0.42	3.74
SBALI <sub>30</sub>	3	0.03	6.61

### Ensayo catalítico

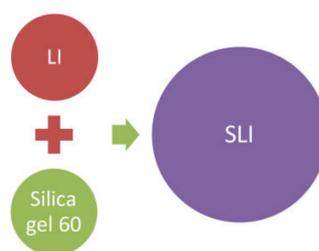
En un balón de reacción de 25 mL, se colocaron 3 mL de furfural (36 mmoles) y 2,9 mL (39 mmoles) de glicerol en 5 mL de acetonitrilo con 120mg de catalizador. Al sistema se le adaptó un refrigerante y se lo llevó a reflujo con agitación (500rpm) durante 3h a 90°C. El control de reacción se realizó por CG (FID) y para la identificación de los productos se usó un CG-MS



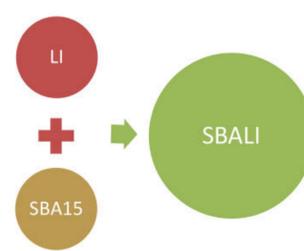
SLI<sub>20</sub> y SLI<sub>30</sub> similar Rto. de los éteres

SBALI<sub>20</sub> y SBALI<sub>30</sub> Rto. de los éteres

### Síntesis del catalizador SLI

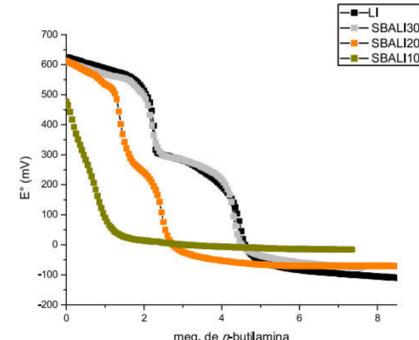
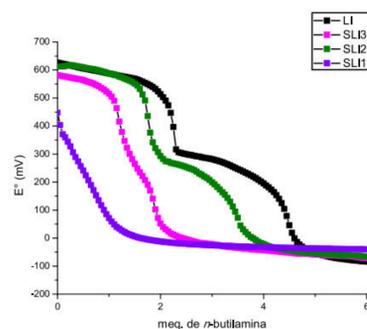


### Síntesis del catalizador SBALI



### Acidez

La fuerza ácida y el número de sitios ácidos totales de los catalizadores se determinó mediante valoración potenciométrica ácido-base. Siendo los catalizadores SIL20 y SBALI30 los que contienen mayor cantidad de sitios ácidos totales y también la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes



### XPS

En la superficie de los catalizadores están presentes grupos que contienen azufre. La fotoemisión hallada en la región espectral del nivel S2p fue deconvolucionada en dos picos, correspondientes a los niveles S2p 3/2 y S2p 1/2 ubicados a ~167,7-168,4 eV y ~169,0-169,4 eV, respectivamente. Esta energía de enlace puede ser asociada a la presencia de grupos sulfónicos. Además, aparecen señales de baja intensidad a 171-173 eV, que pueden asociarse a la presencia del anión HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Además, se evidencian fotoemisiones en la zona del N1s debido a la presencia de este heteroelemento en el anillo. Todos los catalizadores presentan relaciones atómicas S/Si y N/Si similares, probablemente debido a un depósito del LI en la superficie.

SLI20 y SBALI30 la relación S/Si es ligeramente superior.

Muestra	Fuerza ácida E <sub>ini</sub> (mV)	N° y distribución de tipo de sitios (meq /g de catalizador)				XPS	
		E>100 mV Muy fuertes	0<E<100 Fuertes	100<E<0 Débiles y muy débiles	Sitios ácidos totales	S/Si	N/Si
LI	626,2	4,45	0,15	3,95	8,55	-	-
SLI <sub>10</sub>	447,4	0,90	0,70	5,35	6,95	0,06	0,06
SLI <sub>20</sub>	612,7	3,40	0,35	2,40	6,15	0,16	0,15
SLI <sub>30</sub>	582,0	1,90	0,50	3,85	6,25	0,08	0,10
SBALI <sub>10</sub>	478,5	0,95	2,05	3,95	6,95	0,12	0,08
SBALI <sub>20</sub>	613,2	2,45	0,25	4,30	7,00	0,12	0,09
SBALI <sub>30</sub>	609,4	4,30	0,20	3,10	7,60	0,14	0,11

### Conclusiones

El uso de los catalizadores soportados ofrece ventajas como simplicidad operativa y baja degradación de furfural por la generación de residuos de oxidación.

Entre los preparados sobre la sílice mesoporosa SBA15, se encontró que SBALI<sub>30</sub> obtuvo un 51% del producto de acetalización catalizadores.

### Bibliografía

- [1] a) AzhaPeriasamy, C. (2009). *VIBRATIONAL STUDIES OF Na 2 SO 4, K 2 SO 4, NaHSO 4 AND KHSO 4 CRYSTALS*. 2(4), 981-989. <http://www.rasayanjournal.com> b) Bo, Y. (2015). *Synthesis and Characterization of Brønsted Acidic Ionic Liquids*.  
[3] Bruckner, R. *Org. Mec.: Reac.: Stereochem. and Synth.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010, 373.  
[4] Méndez L. J., Casella M. L. y Lick D. I. *Actas del XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur 2023*, Argentina.