



Esterificación catalítica de ácido levulínico (ALV) a levulinato de etilo (LE) utilizando precursores catalíticos de cobalto y etanol absoluto como reactante y disolvente.

Alexandra Montealegre Tovar

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e ingeniería
Programa de Química
Bogotá
2020



Esterificación catalítica de ácido levulínico (ALV) a levulinato de etilo (LE) utilizando precursores catalíticos de cobalto y etanol absoluto como reactante y disolvente.

Alexandra Montealegre Tovar

TRABAJO DE GRADO

Para optar por el título de Químico

Asesora: Nahury Yamile Castellanos Blanco, Ph. D

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e ingeniería
Programa de Química
Bogotá
2020

DEDICATORIA

A Dios primordialmente por ser el autor de mi vida, por guiarme, acompañarme y darme fuerzas en los días angustiosos, por darme la oportunidad de entender una pequeña porción de su complejo mundo perfecto.

A mis padres Carlos Montealegre y María Ruth Tovar por sus sacrificios, por apoyarme en este difícil camino lleno de adversidades, por darme aliento y palabras de esperanza en los momentos difíciles, por creer y confiar en mí y admirarme por lo que soy.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Nahury Yamile castellanos Blanco por darme la oportunidad de trabajar con ella, por brindarme sus conocimientos y su apoyo en el tiempo que hemos desarrollado este trabajo, por estar siempre dispuesta a responder mis preguntas y la dedicación que le dio a mi proyecto.

Al Dr. Héctor Fabio Cortes Hernández porque su apoyo contribuyó en la realización de este proyecto, por su asesoría, por estar pendiente y dispuesto a colaborar cuando lo necesité, por su extremada paciencia y comprensión.

A la Universidad de Caldas y a la Universidad de la Sabana por el apoyo instrumental para el análisis de las muestras que derivaron de este trabajo.

A mi hermana melliza Ximena, por estar en cada momento de mi vida, escuchándome, apoyándome y aconsejándome, por no dejarme sola, por ser mi alma gemela.

Tabla de contenido

1. Resumen	1
2. Abstract.....	2
3. Introducción.....	3
4. Justificación.....	6
5. Objetivos.....	8
5.1. Objetivo general.....	8
5.2. Objetivos específicos.....	8
6. Marco teórico.....	9
6.1. Biomasa.....	9
6.1.1. Composición química de la biomasa.....	10
6.1.2. Conversión de la biomasa.	13
6.1.3. Derivados de la biomasa.....	15
6.1.3.1. Ácido levulínico.	17
6.1.3.2. Levulinato de etilo (LE).	18
6.2. Reacción de esterificación	21
6.2.1. Formación intramolecular de ésteres: lactonas.	22
6.3. Hidrogenación catalítica	24
6.4. Catalizadores utilizados en la esterificación de ácido levulínico	25
6.4.1. Catalizadores basados en sales metálicas.....	26
7. Metodología.....	28
7.1. Sección Experimental.....	28
7.1.1. Materiales y reactivos.....	28
7.1.2. Equipos y técnicas espectroscópicas.	28
7.1.3. Etapa I: Diseño del sistema de reacción.	29
7.1.4. Etapa II: Análisis espectroscópico de las materias primas.....	30
7.1.5. Etapa III: Esterificación catalítica del ALV.	30
7.1.6. Etapa IV: Optimización de las condiciones de reacción para la esterificación del ALV.....	30
7.1.6.1. Tiempo de reacción.	31
7.1.6.2. Concentración de precursor catalítico.	31
7.1.6.3. Temperatura.	32
7.1.6.4. Proporción molar ALV/EtOH.	32

7.1.7. Efecto del precursor catalítico en la esterificación de ALV a LE.....	32
8. Resultados y Análisis	33
8.1. Estudio espectroscópico de las materias primas	33
8.2. Ensayo exploratorio para la esterificación de ALV a LE	36
8.3. Estudio espectroscópico de los productos obtenidos	39
8.3.1. Efecto del tiempo en el rendimiento del LE.....	43
8.3.2. Efecto del porcentaje de precursor catalítico en el rendimiento de LE.	46
8.3.3. Efecto de la temperatura en el rendimiento de LE y la conversión de ALV.....	50
8.3.4. Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de LE y en la conversión de ALV.	54
8.3.5. Reacción de esterificación usando la sal de acetato de cobalto (Co^{2+}) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor catalítico	56
8.3.6 Propuesta del mecanismo de reacción para la esterificación de ALV.	58
8.3.6.1. Mecanismo de reacción para la formación de LE a partir de ALV.	58
8.3.6.2. Mecanismo de reacción para la formación de acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo.	60
9. Conclusiones	63
10. Recomendaciones	64
11. Referencias Bibliográficas	65
12. Anexos.....	71

Listado de Figuras

Figura 1 Composición de la biomasa lignocelulósica.....	9
Figura 2 Estructura química de la celulosa	10
Figura 3 Estructura química de la lignina.	11
Figura 4 Estructura química del xilano	12
Figura 5 Estructura química del arabinoxilano	12
Figura 6 Conversión termoquímica de la biomasa	12
Figura 7 Conversión bioquímica de la biomasa.	14
Figura 8 Proceso de conversión de biomasa lignocelulósica	15
Figura 9 Derivados de las pentosas y hexosas.	16
Figura 10 Síntesis de ALV a partir de biomasa lignocelulósica.	17
Figura 11 Mecanismo de reacción para la conversión de ALV a LE mediante nanopartículas de estaño sulfatadas.....	18
Figura 12 Mecanismo de reacción para la obtención de LE a partir de ALV usando la sal QA4-STW como catalizador.	19
Figura 13 Complejo dimerico de hierro.....	20
Figura 14 Mecanismo de reacción de esterificación.	21
Figura 15 Formación de la γ -valerolactona a partir de biomasa lignocelulósica.	22
Figura 16 Reacción general de hidrogenación por transferencia (HT).	24
Figura 17 Montaje utilizado para reacciones de esterificación	29
Figura 18 Espectro IR del EtOH de la base de datos AIST	34
Figura 19 Espectro experimental de masas del ALV.....	34
Figura 20 Espectro de masas del ALV de la base de datos AIST	35
Figura 21 Reacción de esterificación de ALV al tiempo=0.....	36
Figura 22 Sal de cloruro de cobalto hidratada y deshidratada	36
Figura 23 Espectro experimental de masas del LE.....	39
Figura 24 Espectro de masas del LE de la base de datos AIST	40
Figura 25 Espectro de masas experimental del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo	40
Figura 26 Deshidratación de ácido levulínico a angélica lactonas y sus derivados	41
Figura 27 Espectro de masas del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo.....	41
Figura 28 Síntesis de acetato de 2-metil-5-tetrahidro-2-furanilo a partir de lactonas saturadas.....	42
Figura 29 Reacción general de la esterificación catalítica de ALV	43
Figura 30 Efecto del % mol de un catalizador de estructura de Keggin en la esterificación de ALV a LE.	48
Figura 31 Efecto del % wt de un catalizador tipo criogel de carbono en la esterificación de ALV a LE.	49
Figura 32 Efecto de la temperatura en la esterificación de ALV el rendimiento de LE y conversión de ALV usando un catalizador tipo criogel de carbono.....	52
Figura 33 Mecanismo de reacción para la esterificación catalítica de ALV	58
Figura 34 Complejo anhidro del cloruro de cobalto	59
Figura 35 Formación de acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo a partir de LE.....	60
Figura 36 Formación de GVL a partir de la hidrogenación de LE	60
Figura 37 Obtención de acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo.....	61
Figura 38 Formación de ácido acético mediante la reacción “aldehyde-water shift”	61

Figura 39 Cromatograma de gases del ALV	71
Figura 40 Cromatograma de gases de la mezcla de reacción con mayor rendimiento de LE.....	73

Listado de tablas

Tabla 1 Variables óptimas del sistema de reacción para la obtención de LE	20
Tabla 2 Fragmentos característicos del análisis GC-EM para el ALV	35
Tabla 3 Condiciones de reacción para entradas 1,2 y 3	38
Tabla 4 Fragmentos característicos en espectrometría de masas para el LE	39
Tabla 5 Fragmentos característicos en CG-EM para el subproducto obtenido.....	41
<i>Tabla 6 Efecto del tiempo en el rendimiento de LE y la conversión de ALV</i>	<i>43</i>
Tabla 7 Efecto de % de precursor catalítico en el rendimiento de LE y la conversión de ALV	46
Tabla 8 Efecto de la temperatura en el % de rendimiento de LE y el % de conversión del ALV	50
Tabla 9 Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de los productos	54
Tabla 10 Efecto de la sal de cobalto $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en el rendimiento del LE y la conversión de ALV ...	56

Listado de gráficos

Gráfica 1 Espectro IR del EtOH	33
Gráfica 2 Efecto del tiempo en el % de rendimiento de LE y % de conversión de ALV	44
Gráfica 3 Porcentaje de rendimiento del LE y Subproducto en función del Tiempo	44
Gráfica 4 Efecto del % de precursor catalítico en el % de rendimiento de LE y el % de conversión de ALV	47
Gráfica 5 Efecto de la temperatura en el % de rendimiento de LE.....	50
Gráfica 6 Efecto de la temperatura en el % de conversión del ALV	51
Gráfica 7 Efecto de la temperatura en el % de rendimiento del acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furano.....	53
Gráfica 8 Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de los productos	55
Gráfica 9 Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de LE.....	55
Gráfica 10 Efecto del precursor catalítico en el rendimiento de LE	57
Gráfica 11 Efecto del catalizador en % de conversión de ALV	57

Lista de abreviaturas y símbolos

Abreviaturas

ALV: Ácido levulínico

CG-EM: Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

CoCl₂*6H₂O: Cloruro de cobalto hexahidratado

Co(OAc)₂: Acetato de cobalto

EtOH: Etanol

FFR: Furfural

AF: Alcohol Furfurílico

GVL: γ -Valerolactona

H₂: Hidrógeno molecular

5-HMF: 5-Hidroximeilfurfural

IR: Infrarrojo

LE: Levulinato de E tilo

M: Concentración molar (mol/L)

MEC: Metiletil Cetona

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

TPA: Ácido fosfotúngstico

ZrO₂: Oxido de zirconio

Símbolos

°C: Grados Celsius

h: Hora

γ : Gamma

%: Porcentaje

% mol: porcentaje molar (moles de catalizador/moles de FFR) *100

PARTICIPACIÓN EN EVENTOS ACADÉMICOS

- **PRIMERA SEMANA DE LA QUÍMICA.** *Hidrogenación por transferencia de levulinato de etilo a γ -valerolactona utilizando catalizadores de cobalto y alcoholes primarios como fuente de hidrógeno.* 7 de noviembre del 2018, CEAD José Celestino Mutis, Bogotá-Colombia, **UNAD**. Modalidad póster-propuesta de investigación.
- **SEGUNDA SEMANA DE LA QUÍMICA.** *Esterificación catalítica de ácido levulínico (ALV) a levulinato de etilo (LE) utilizando precursores catalíticos de cobalto y etanol absoluto como reactante y disolvente.* 4 de septiembre del 2019, CEAD JAG, Bogotá-Colombia, **UNAD**. Modalidad póster-avance de resultados.
- **EXPOTECH 2019 Y IV ENCUENTRO CIENCIA Y TECNOLOGÍA INDUSTRIA 4.0.** *Esterificación catalítica de ácido levulínico (ALV) a levulinato de etilo (LE) utilizando precursores catalíticos de cobalto y etanol absoluto como reactante y disolvente.* 8 y 9 de octubre del 2019, **UNAD-SENA**, Teatro Materón Palmira, Centro de biotecnología industrial regional Valle del Cauca. Modalidad póster.
- **XVIII CONGRESO COLOMBIANO DE QUÍMICA.** *Esterificación catalítica de ácido levulínico (ALV) a levulinato de etilo (LE) utilizando precursores catalíticos de cobalto y etanol absoluto como reactante y disolvente.* 6,7 y 8 de noviembre de 2019, centro de convenciones – casa de la moneda Popayán, UNICAUCA. Modalidad póster

1. Resumen

En el presente trabajo de grado se presenta la síntesis del levulinato de etilo (LE) mediante la esterificación catalítica del ácido levulínico (ALV) en presencia de etanol (EtOH), proceso mediado por un catalizador de cobalto (Co^{+2}); cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y se comparó la eficiencia del mismo respecto a la sal de acetato de cobalto (Co^{+2}) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Se realizaron varias reacciones modificando la temperatura, cantidad de catalizador, proporción molar de ALV: EtOH y duración del proceso con el fin de establecer las condiciones ideales en las cuales se obtiene un mayor rendimiento de LE y conversión de ALV, el rendimiento de LE y la conversión del ALV fueron evaluados mediante CG-EM. Derivado de esta reactividad se encontró que las mejores condiciones para obtener el mayor rendimiento de LE correspondiente a 48,5% se dan empleando 100°C durante 3 h de reacción y agitación constante (400 rpm) con una proporción molar de catalizador de 4 % mol (57.4 mg, 0.24 mmol) y una proporción molar de sustratos ALV:EtOH de 1:25; se halló también un subproducto de reacción tipo γ -acetoxi- γ -butirolactona, correspondiente al acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo (lactona), derivado del proceso en un rendimiento del 6% mol.

Finalmente, se propuso un mecanismo de reacción para explicar la ruta y formación del producto principal y el subproducto obtenido; el levulinato de etilo se obtuvo mediante la reacción de esterificación de ALV y el acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo se obtuvo mediante hidrogenación catalítica por transferencia ya que se comprobó que el etanol actúa como fuente de hidrógeno en el proceso.

La ruta de reacción empleada resulta ser prometedora para la síntesis del LE y permite reemplazar el uso tradicional de catalizadores ácidos solubles disminuyendo así la generación de residuos peligrosos, esta última característica y el uso de materias primas renovables contribuyeron al cumplimiento de los principios de la química verde, dentro de los cuales se encuentra el uso de métodos que generen sustancias con toxicidad baja o nula para la salud y el ambiente, por otro lado, los sustratos y productos obtenidos son biodegradables y se realizó el proceso bajo condiciones de reacción moderadas, empleando temperaturas entre 60 y 100°C , tiempos de reacción menores a 5h y a presión atmosférica.

2. Abstract

This degree work shows the synthesis of ethyl levulinate (LE) by catalytic esterification of levulinic acid (ALV) in the presence of ethanol (EtOH), a process mediated by a cobalt (Co^{+2}) catalyst; cobalt chloride hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and it was compared its efficiency with the cobalt acetate salt ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Several conditions reaction were tested by modifying temperature, amount of catalyst, molar ratio of ALV: EtOH and time reaction in order to establish the ideal conditions under which a higher LE yield and ALV conversion are obtained. Both, LE yield and conversion of ALV were evaluated by gas chromatography coupled to mass spectrometry, this determination was useful to find the best conditions for obtaining the highest LE yield corresponding to 48.5%, these conditions are given at $100\text{ }^\circ\text{C}$ in 3h applying constant agitation (400rpm) using 4% (57.4 mg, 0.24 mmol) amount of catalyst and a molar proportion of substrates between ALV: EtOH of 1:25. A reaction by-product type γ -acetoxy- γ -butyrolactone corresponding to 2-methyl-5-oxotetrahydro-2-furanyl acetate, was also found (lactone) with a yield of 6% mol.

Finally, a reaction mechanism was proposed in order to explain the route and formation of the main product and the by-product obtained from the evaluated process; ethyl levulinate was obtained by the ALV esterification reaction and 2-methyl-5-oxotetrahydro-2-furanyl acetate was obtained by catalytic transfer hydrogenation since it is proven that ethanol acts as a source of hydrogen in the process.

The reaction route used turns out to be promising for the LE synthesis and it allows replacing the traditional use of soluble acid catalyst, thus reducing the generation of hazardous waste, this last characteristic and the use of raw materials derived from renewable sources of energy contributed to compliance with the green chemistry principles, these principles include the use of methods that generate substances with low or no toxicity for health and the environment, on the other hand, the substrates and products obtained are biodegradable and the process was carried out under mild conditions of temperature ($100\text{ }^\circ\text{C}$) and atmospheric pressure.

3. Introducción

La biomasa es una fuente renovable de energía de fácil obtención y bajo costo mediante la cual es posible generar biocombustibles que suplan las necesidades energéticas que se están viviendo hoy en día debido al agotamiento de recursos energéticos obtenidos de fuentes fósiles. A partir de distintos derivados de la biomasa como el ALV, LE, 5-HMF, AF, entre otros, es posible aislar otros numerosos compuestos con gran utilidad y aplicabilidad en la industria farmacéutica, de alimentos, en la producción de poliuretano, plástico, adhesivos, pinturas entre otros.

Operaciones como la combustión, pirolisis, gasificación, licuefacción, digestión anaeróbica y fermentación de la biomasa permiten obtener la energía que esta almacena (Cai et al., 2017); para uso doméstico, la combustión es la manera más común de aprovechar el potencial energético de la biomasa, para uso industrial, la biomasa es utilizada para generar energía térmica, eléctrica, producción de biocombustibles y gases combustibles (Twenergy, 2019).

Uno de los derivados más importantes de la biomasa es el etanol; un recurso renovable que ha estimulado un gran interés como una fuente alternativa de combustible fósil y como una materia prima potencial en la industria química (Zweifel et al., 2008). El etanol es utilizado para aumentar el octanaje en las gasolinas (Federación Nacional de Combustibles, 2020) y en síntesis orgánica en algunas reacciones de hidrogenación por transferencia (HT); actuando como fuente de hidrógeno, es un compuesto de gran interés industrial debido a su fácil obtención y bajo costo (Wang y Astruc, 2015). Varios estudios han reportado el uso de etanol como reactivo en diferentes sistemas químicos como en la hidrogenación de cetonas utilizando catalizadores de níquel y ligantes nitrogenados para obtener alcoholes y alcanos (Castellanos, Arévalo y García, 2016), o para la hidrogenación de aldehídos como el furfural para producir 2-metilfurano, empleando catalizadores de metales preciosos (Panagiotopoulou, Martin, y Vlachos, 2014).

Para aprovechar al máximo la naturaleza energética de la biomasa, se ha centrado la atención en la valorización de la misma, mediante procedimientos que pueden ser aplicados para encontrar nuevas vías que permitan aislar compuestos con valor industrial como la γ -Valerolactona (GVL), furfural (FFR), alcohol-furfurílico (AF), 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), 1,5-pentanediol, ácido levulínico (ALV) y levulinato de etilo (LE) entre otros derivados, dentro de los cuales destacan algunos que pueden usarse como combustibles (GVL, ALV y LE) y sustituir a futuro las fuentes no

renovables de energía, otros compuestos derivados del furfural son la base para la síntesis de productos no derivados del petróleo, el 5-HMF es la base para la síntesis poliésteres, poliamidas y poliuretanos (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015), es por ello que el aislamiento de estos derivados se ha convertido en uno de los temas de investigación más significativos hoy en día en el área de catálisis.

En los procesos de valorización de biomasa, diversos estudios han profundizado en el uso de metales de transición como el hierro, níquel y cobalto en procesos de transformación de la biomasa debido a su abundancia y bajo costo, además de su biodisponibilidad (Wang y Astruc, 2015). El hierro, por ejemplo, es el segundo elemento metálico más abundante en la tierra (Thought.Co 2020) y es atractivo debido a que puede participar de un amplio rango de transformaciones sintéticas debido a su carácter ácido de Lewis y su fácil cambio de estado de oxidación, el níquel ha mostrado resultados positivos en la reducción de compuestos insaturados con la metodología de hidrogenación por transferencia y el cobalto al igual que el hierro y níquel es bastante apreciado debido a que proporciona valiosos rendimientos en procesos de hidrogenación (Wang y Astruc, 2015), los catalizadores basados en cobalto son usados en la reacción de reformado con vapor de etanol, para la producción de hidrógeno como fuente de energía (ALBA, 2018), y en la transformación de sustratos como LE y ALV para la obtención de GVL, este último compuesto es muy atractivo en la industria de biocombustibles (Kondeboina et al., 2017).

Con base en el contexto anterior, el presente proyecto de grado consiste en la obtención de LE el cual puede ser empleado como aditivo para combustible, mediante la esterificación catalítica del ALV (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015); este último se extrae mediante hidrólisis ácida a partir de la fracción lignocelulósica de la biomasa (Slagmaat y Wildeman, 2017), hace parte de los compuestos que encabezan la lista de los mejores doce bloques de construcción en química, y es considerado una molécula versátil para la síntesis de otras sustancias químicas (Pasquale et al., 2015).

En el presente trabajo se muestra la síntesis de LE a partir del ALV usando la sal de cloruro de cobalto hexahidratado (Co^{+2}) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor catalítico y se compara su eficiencia en el proceso respecto a la sal de acetato de cobalto (Co^{+2}) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, también se incluyen los resultados de los experimentos realizados para la determinación de los parámetros óptimos de la reacción (temperatura, tiempo, proporción molar ALV:EtOH y porcentaje mol de precursor catalítico) mediante los cuales se logró el mayor porcentaje de conversión del ALV; adicionalmente, se muestran los resultados de la

caracterización de las materias primas empleadas y los productos obtenidos, mediante técnicas instrumentales como CG-EM e IR, finalmente, se explica de manera detallada los mecanismos de reacción propuestos para la obtención los productos obtenidos (LE y acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo) con base en la experimentación realizada.

4. Justificación

La demanda actual de fuentes de energía renovable ha ido incrementando progresivamente en los últimos años debido al agotamiento de fuentes fósiles como el petróleo, carbón y gas que aportan el 34,4%, 26,0% y 20,5% de la energía mundial respectivamente (Federación Nacional de Combustibles, 2020), esta situación impulsa a investigar y sintetizar nuevas fuentes de energía que puedan reemplazar a futuro el uso de combustibles convencionales.

El LE es un candidato potencial para ser usado en la industria de combustibles debido a sus propiedades fisicoquímicas, tales como su alto punto de inflamación (90°C) y de ebullición (206°C) lo que le atribuye una baja volatilidad que también representa una ventaja en cuanto a estabilidad, además posee una densidad energética de 31.2 MJ/L mucho mayor que la del etanol (24MJ/L) (Joshi et al., 2011). Debido a su alto contenido de oxígeno y alto punto de ebullición se ha propuesto el uso del LE como aditivo oxigenado para diésel con el fin de reducir la formación de hollín (Kumer et al., 2018), por otro lado, la adición de alquil levulinatos como el LE al biodiesel podría mejorar la calidad del combustible mediante la reducción en la toxicidad y contenido de azufre y mejorar así mismo la lubricidad, estabilidad en el flash point y viscosidad (Joshi et al., 2011).

Lo anterior demuestra la importancia de sintetizar el LE y es preciso trabajar en la búsqueda de rutas catalíticas de síntesis que permitan su obtención de manera eficiente, económica y energéticamente factible a modo de proporcionar nuevas alternativas a la industria.

En el presente proyecto se propone la catálisis homogénea como una ruta para la esterificación del ALV, la cual permite un fácil acceso al mecanismo de reacción, y así mismo se puede controlar el proceso catalítico es decir hacia donde se dirigirá la reacción, por otro lado, en la catálisis homogénea se evita el envenenamiento de los productos obtenidos, fenómeno que ocurre muy frecuente en la catálisis heterogénea y de este modo se evitan costos de purificación de los productos obtenidos, además el uso de catalizadores que incluyan metales de transición en su estructura permite obtener altas purzas y altos rendimientos (Fuentes, y Díaz, 2019), tal es el caso la sal de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se propone como catalizador en el presente trabajo; el cobalto es uno de los metales más abundantes (Wang y Astruc, 2015) y está presente en el 0.001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre (Lenntech, 2020) y es ampliamente utilizado como catalizador

en diferentes industrias; se emplea en el proceso de desulfuración de gases y productos refinados del petróleo y su importancia como catalizador se relaciona con sus diferentes estados de oxidación, los electrones pueden ser fácilmente transferibles acelerando las reacciones o haciendo parte de diferentes complejos de coordinación (Cobalt Institute, 2020).

Las aplicaciones de química verde han sido un tema en auge desde la década de los 90, ya que mediante estas se busca reemplazar el uso sustancias químicas tóxicas y procesos dañinos con el medio ambiente y la salud por procesos limpios y eficientes en los que se evite la formación de subproductos y/o residuos, generando mejores resultados que los procesos convencionales y creando bienestar para la sociedad (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015), dentro de este marco se encuentra la metodología propuesta para la obtención del LE mediante la esterificación de ALV ya que hace parte de los procesos que usan materias primas renovables como alternativa energética a las fuentes fósiles (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015).

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Llevar a cabo la esterificación catalítica del ALV empleando etanol como reactivo y disolvente en la reacción, mediante precursores catalíticos de cobalto (Co^{+2}), para la obtención de productos de valor agregado a partir de un derivado de la biomasa.

5.2. Objetivos específicos

- Determinar mediante reacciones preliminares los parámetros óptimos de temperatura, cantidad de sustrato, disolvente, precursor catalítico y tiempo de reacción para la esterificación de ALV.
- Identificar mediante técnicas espectroscópicas como IR y CG-EM los productos obtenidos del proceso catalítico de esterificación y verificar la pureza de las materias primas utilizadas en el proceso.
- Determinar una ruta catalítica que describa la obtención de los productos de reacción (ésteres y lactonas) mediante el planteamiento de un mecanismo de reacción, identificando los intermediarios de reacción del proceso.

6. Marco teórico

6.1. Biomasa

La biomasa es una fuente renovable de energía lo que significa que puede ser restaurada de manera natural, o que es inagotable, en esta se almacena la energía proveniente del sol como energía química. Se define como la materia viva presente en la biosfera incluyendo los mares y océanos, materia vegetal y animal, los residuos generados a partir de dicha materia también son conocidos como biomasa residual (Escalante et al., 2010). Por ejemplo, las hojas secas que caen de los árboles, las cascaras de fruta y de cereales, el estiércol de animales entre otros.

La biomasa es considerada neutra respecto a la generación de CO₂ y por tanto juega un papel importante en las estrategias de disminución de este gas invernadero, otra de sus ventajas es la generación de niveles inherentemente bajos de azufre y nitrógeno en la mayoría de los casos. Tiene tres componentes lignocelulósicos principales; la celulosa, hemicelulosa y lignina los cuales son los constituyentes principales de las paredes celulares de las plantas; una porción substancial de la biomasa seca constituye hasta más del 90% en peso de las células de las plantas (Lester et al., 2018).

Los constituyentes de la biomasa lignocelulósica se muestran en la figura 1.

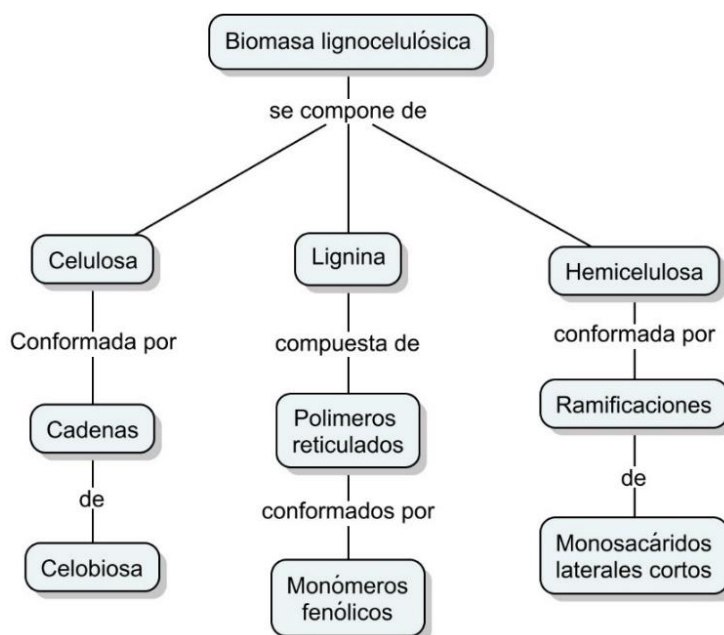


Figura 1 Composición de la biomasa lignocelulósica

6.1.1. Composición química de la biomasa.

La celulosa representa el 50% en peso de la biomasa proveniente de fibras de madera (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015) y consiste en un polímero lineal formado por unidades de β -D-glucopiranosas unidas covalentemente por enlaces 1-4 glicosídicos (Lester et al., 2018) y su estructura se presenta en la figura 2.

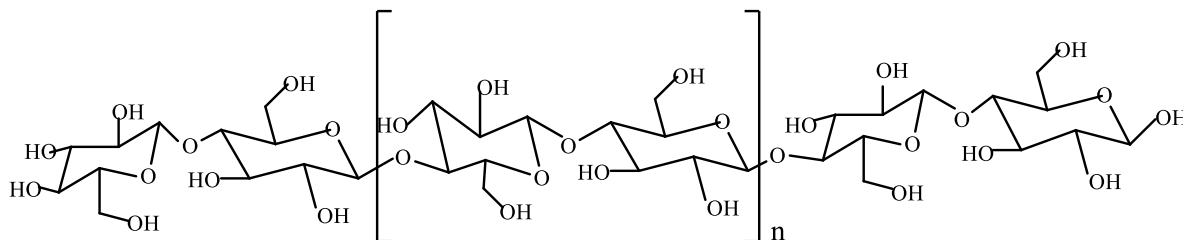


Figura 2 Estructura química de la celulosa

La lignina, componente principal minoritario de la biomasa, es un compuesto complejo de elevado peso molecular cuya estructura se compone de polímeros reticulados de monómeros fenólicos (Lester et al., 2018), representa entre el 25% y 33% en peso de la biomasa proveniente de madera especies tipo coníferas y entre el 18% y 34% de especies frondosas (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015). Es difícil predecir una estructura definida como en el caso de la celulosa o de las proteínas y esta característica se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales (Sifontes y Domine M., 2013), en la figura 3 se muestra la estructura química de la lignina.

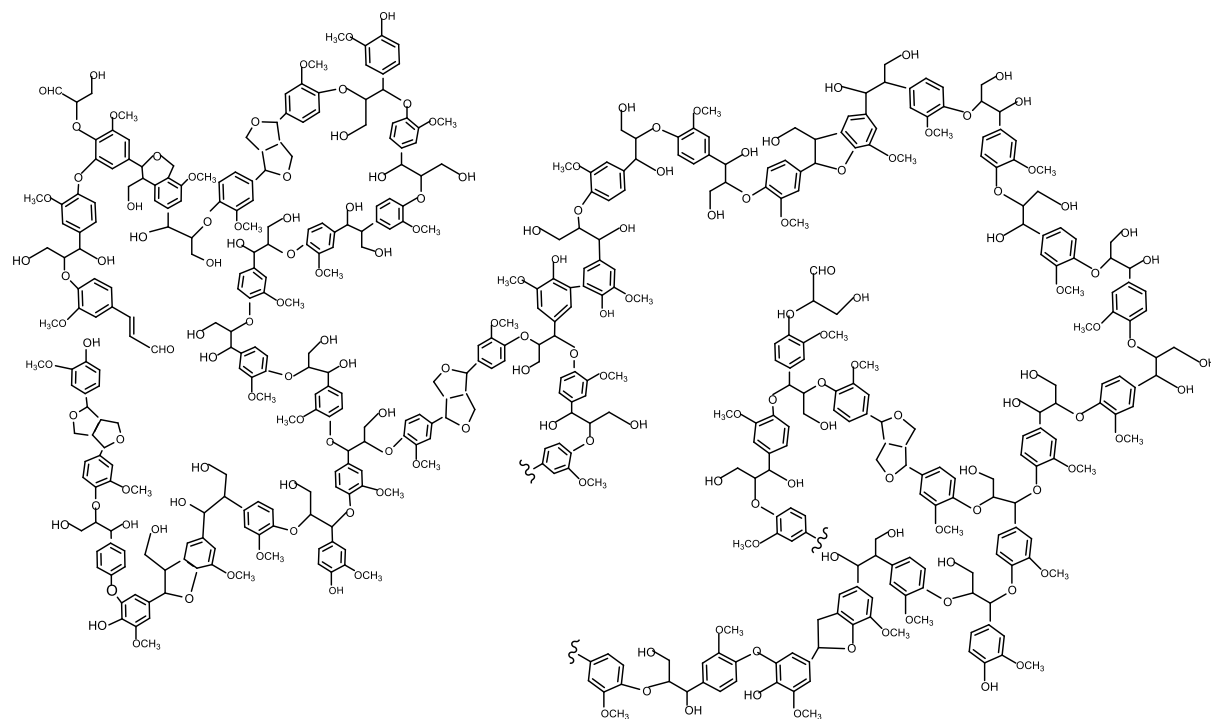


Figura 3 Estructura química de la lignina.
Tomado de: Chávez, Sifontes y Domine. (2013).

Por su parte, la hemicelulosa, se considera un heteropolímero con estructura amorfa aleatoria y de poca fuerza, contiene múltiples unidades de azúcar a diferencia de las unidades de glucosa que contiene el almidón y la celulosa, los diversos polímeros de la celulosa incluyen xilano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano (Burgess, 2018), representa entre el 30% y 40% en peso de biomasa proveniente de las pajas de cereales como el arroz y el trigo (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015), algunas de las estructuras que conforman la hemicelulosa se muestran a continuación (Figura 4 y Figura 5):

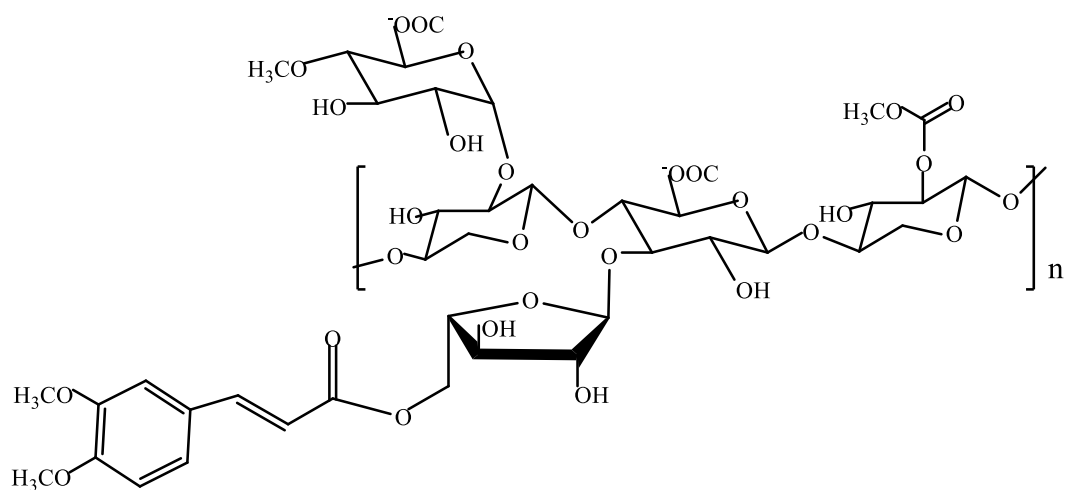


Figura 4 Estructura química del xilano

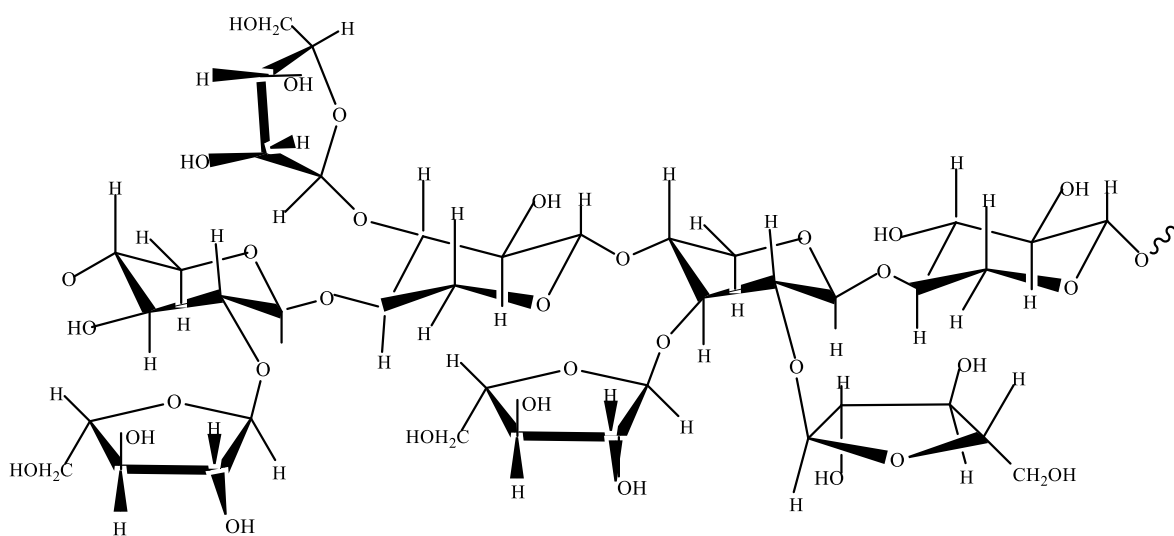


Figura 5 Estructura química del arabinoxilano

6.1.2. Conversión de la biomasa.

La biomasa puede ser sometida a diferentes procedimientos para obtener su contenido energético, los cuales se dividen principalmente en dos; conversión termoquímica (Figura 6) y conversión bioquímica (figura 7) como se presenta a continuación:

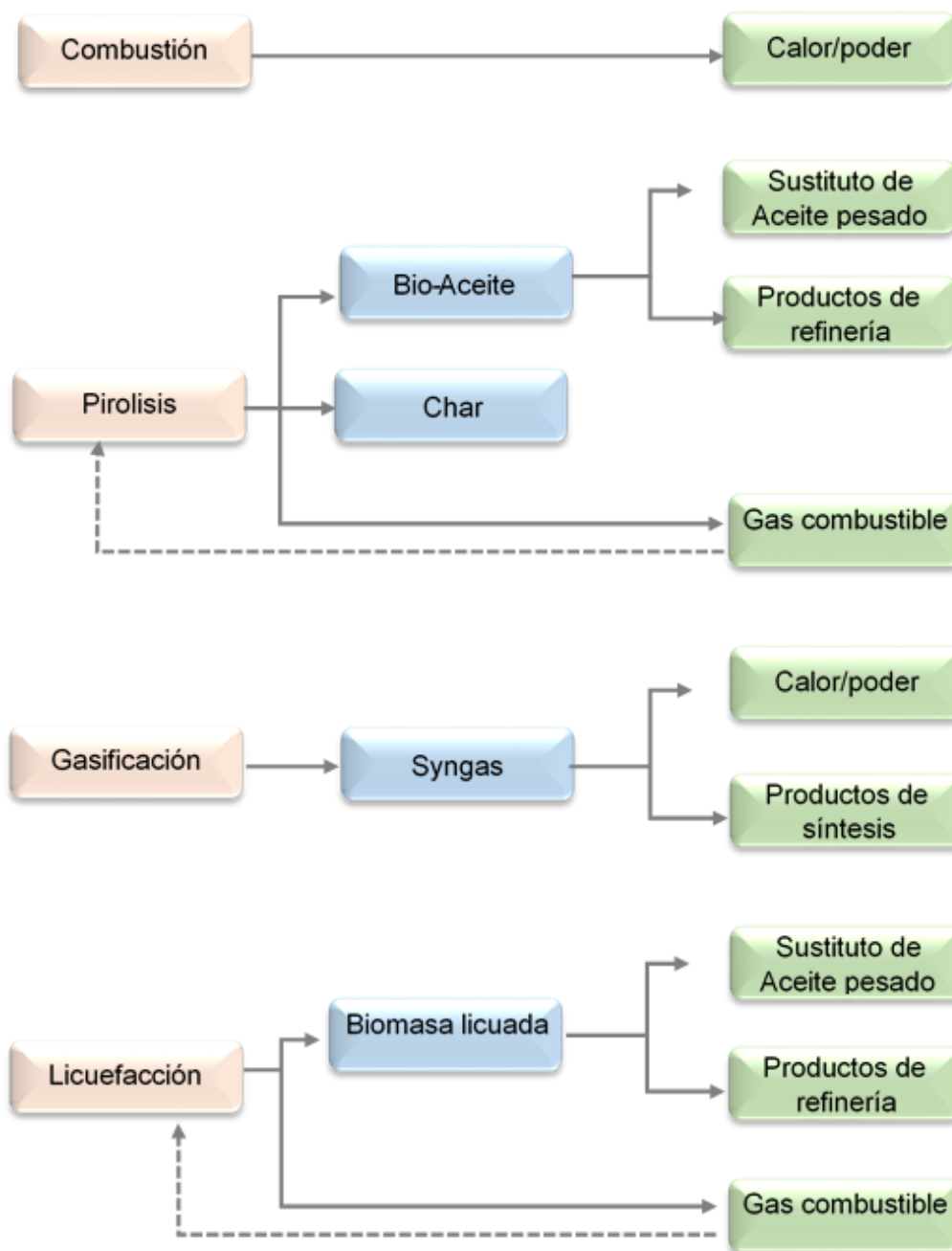


Figura 6 Conversión termoquímica de la biomasa.
Tomado de: Cai et al., (2017).

La conversión termoquímica de la biomasa permite obtener energía o compuestos portadores de energía, y dicha conversión requiere de calor y distintos procesos químicos que incluyen combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción, sin embargo, el proceso completo de obtención de energía incluye la logística, pretratamiento y proceso de conversión (Cai et al., 2017), las características de cada uno de los anteriores procesos se muestran en la figura 8.

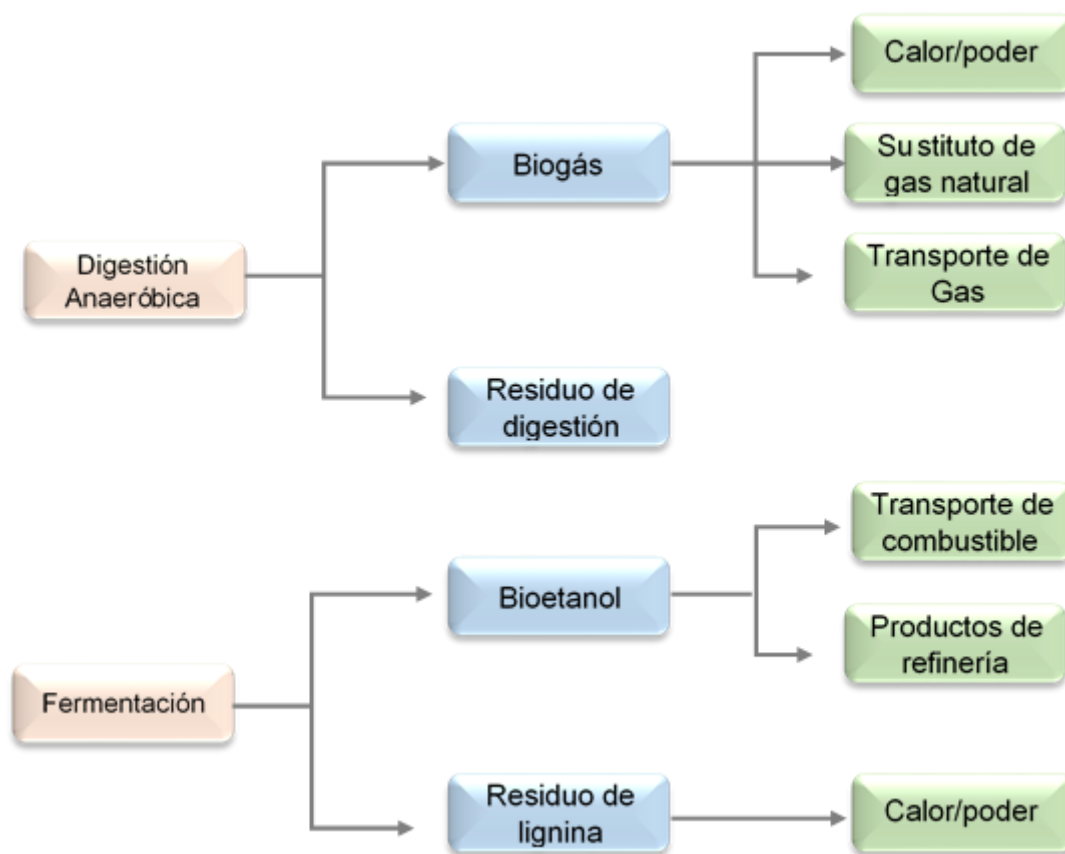


Figura 7 Conversión bioquímica de la biomasa.
Tomado de: Tomado de: Cai et al., (2017).

Para obtener la energía mediante los procesos de digestión anaeróbica y fermentación se hace uso de microorganismos o enzimas los cuales fragmentan la biomasa y permiten la obtención de combustibles gaseosos o líquidos tales como biogás y bioetanol respectivamente (Cai et al., 2017).

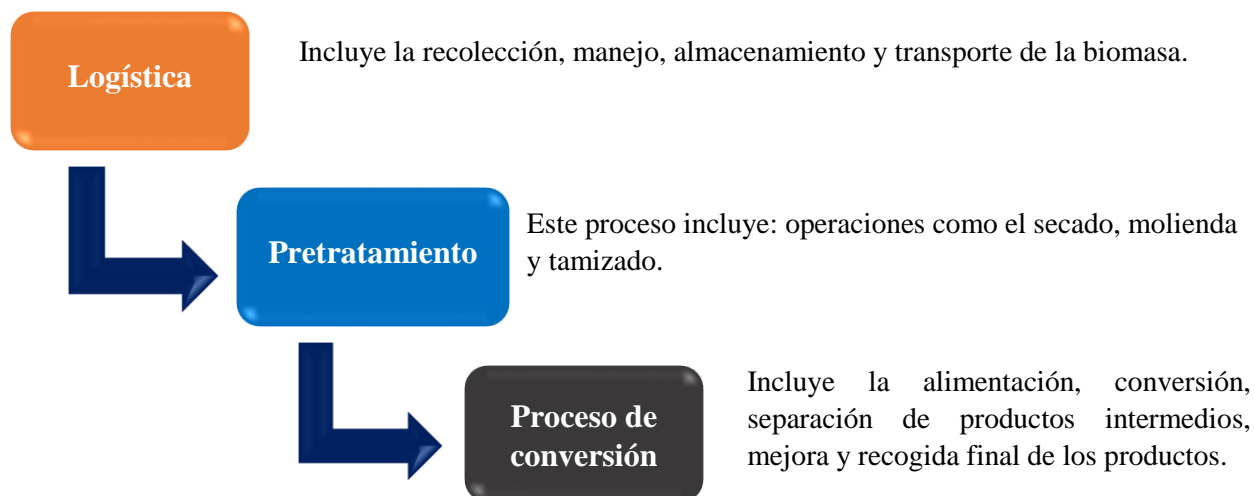


Figura 8 Proceso de conversión de biomasa lignocelulósica
Adaptado de: Cai et al., (2017).

6.1.3. Derivados de la biomasa.

Dentro de los derivados de la biomasa destacan los carbohidratos porque existen en mayor abundancia y constituyen aproximadamente el 80% de toda la materia orgánica presente, los carbohidratos suelen pertenecer a los tres grandes grupos de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015).

Otro de los compuestos más importantes y que se obtiene de fuentes naturales es la glucosa, a partir de la celulosa, almidón, sacarosa o lactosa mediante una ruta enzimática, y es uno de los procesos que no requiere de acciones complejas para su obtención. Por otro lado, a partir de la biomasa se sintetizan moléculas conocidas como bloques de construcción, que pueden ser transformadas posteriormente en compuestos intermedios y otros derivados de alto valor agregado, dentro de los anteriores se pueden nombrar el ácido láctico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido 2-5-furandicarboxílico, ácido levulínico, 3-hidroxi-butirilactona, glicerol, γ -Valerolactona, sorbitol y xilitol (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015).

La deshidratación térmica en medio ácido de las pentosas y hexosas conllevan a la obtención del FFR, 5-HMF y ALV como se presenta en la figura 9.

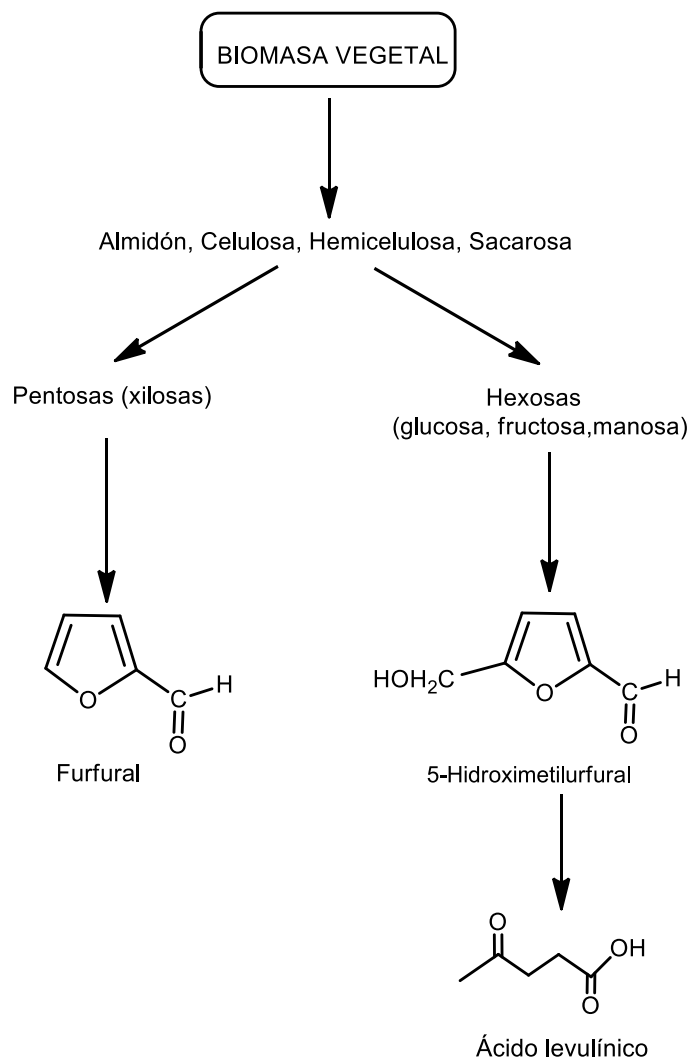


Figura 9 Derivados de las pentosas y hexosas.
Tomado de: Romanelli, Ruiz & Pasquale G. (2015)

Los procesos de la valorización de la biomasa proponen nuevas rutas de obtención de sus derivados, empleando diversas metodologías que utilizan catálisis homogénea o heterogénea, ácidos orgánicos, sales, metales, nanopartículas y otros compuestos son usados como catalizadores. A continuación, se muestran algunos procesos para la obtención de ALV y LE.

6.1.3.1. Ácido levulínico.

El ALV es una molécula plataforma empleada en la producción de variedad de compuestos especializados con importante valor comercial; compuestos como el anhídrido maléico, ácido succínico y ácido difenólico derivados del ALV son utilizados en la industria de polímeros (Slagmaat y Wildeman, 2017). El ALV se obtiene típicamente mediante hidrólisis ácida de la biomasa en presencia de un catalizador para inducir la conversión de azúcares C6 a ALV (Jeong et al., 2018). En la figura 10 se muestra la obtención convencional del ALV a partir de polímeros de celulosa y hemicelulosa.

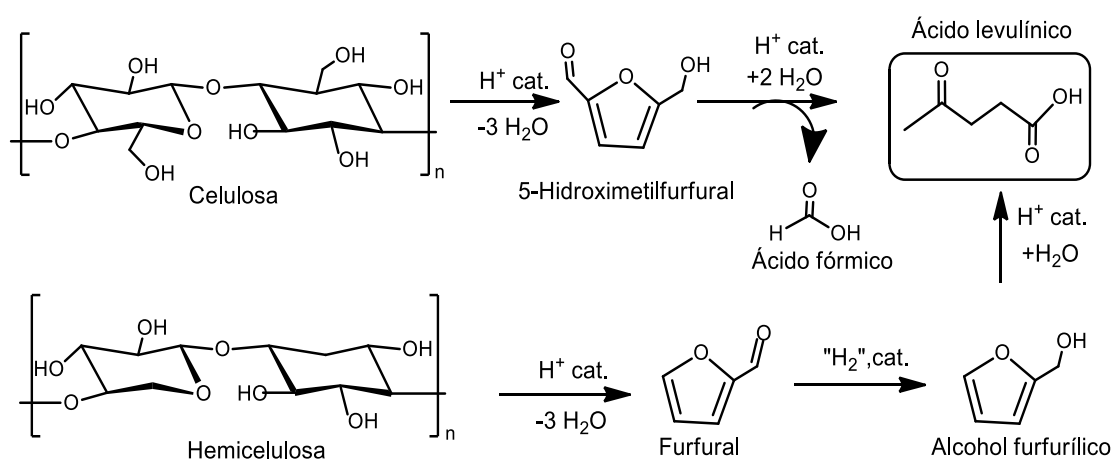


Figura 10 Síntesis de ALV a partir de biomasa lignocelulósica.

Tomado de: Slagmaat y Wildeman (2017).

El ALV puede ser preparado a partir de la celulosa de la biomasa lignocelulósica mediante hidrólisis para obtener glucosa, HMF a partir de glucosa y formación del ALV a partir del HMF; el ALV también puede obtenerse partiendo de la hemicelulosa (azúcares C5), formando FFR (furfural) a partir de la xilosa catalizada por un ácido (Li et al., 2019), posteriormente el FFR se reduce a alcohol furfurílico (AF) catalizado mediante metales como el platino (Rojas, Borda, Murcia y Reyes, 2007) o rutenio (Sudiyarmanto et al., 2017). Otro método convencional para la obtención de ALV es por hidrólisis del FFR catalizada por un ácido de Bronsted (Li et al., 2019) como el ácido clorhídrico o como el sulfúrico como se muestra en la figura 10.

6.1.3.2. Levulinato de etilo (LE).

Los estudios que han expuesto la conversión de ALV a LE y otros ésteres involucran catálisis heterogénea en su mayoría y emplean distintos tipos de catalizadores desde óxidos metálicos, ácidos orgánicos, hasta biocatalizadores y nanomateriales; dentro de estos se destaca la obtención de LE a partir de la esterificación del ALV usando nanopartículas de óxido de estaño sulfatadas ($\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$) como catalizadores en una proporción 2,5% mol respecto al sustrato (ALV) (2,5 mmol Cat/100 mmol ALV), obteniéndose un porcentaje de conversión del ALV mayor al 77% , empleando una temperatura de 70 °C, una proporción ALV:EtOH de 1:5 y en un tiempo de reacción de 7 horas (Popova et al., 2018) , el mecanismo de reacción propuesto se muestra en la figura 11.

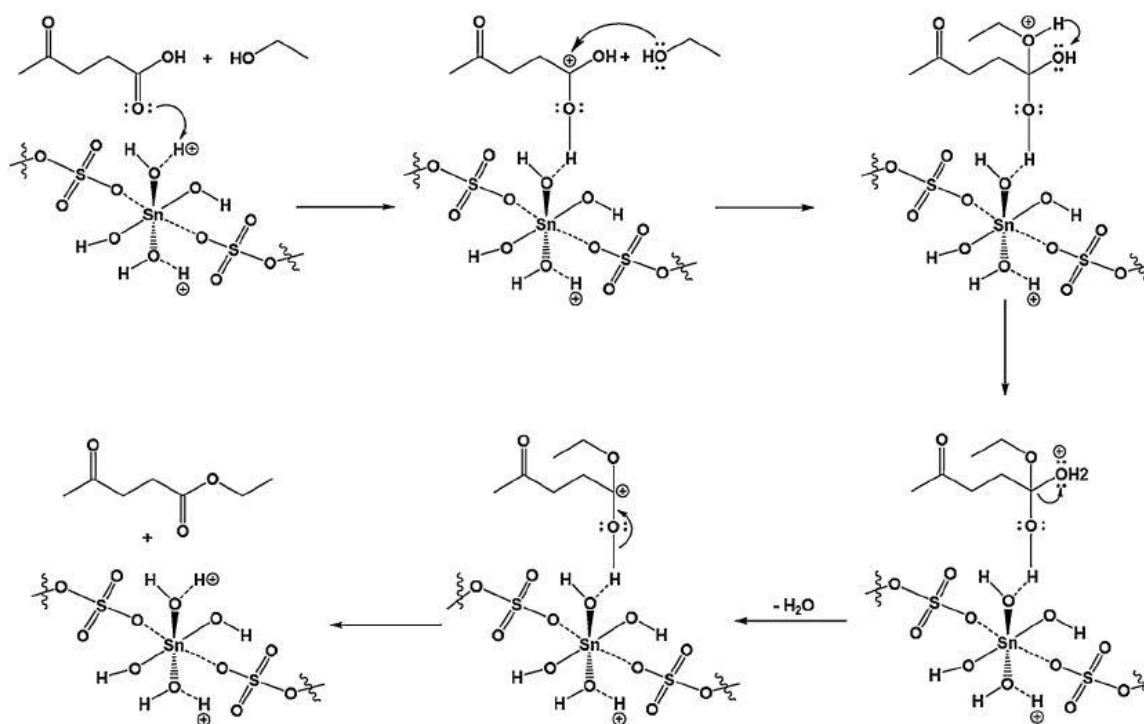


Figura 11 Mecanismo de reacción para la conversión de ALV a LE mediante nanopartículas de estaño sulfatadas.

Tomado de: Popova et al., (2018).

El catalizador sólido basado en óxidos de estaño interactúa mediante los sitios ácidos de Bronsted con el oxígeno del grupo carbonilo de la molécula de ALV y mediante el mecanismo convencional de esterificación produce el correspondiente éster: LE.

Luan et al., 2018, reportan una ruta de obtención del LE mediante el uso de un heteropoliácido sintetizado a partir de $H_4SiW_{12}O_{40}$ y ácido quináldico ($C_{10}H_7NO_2$) empleado como catalizador, en este experimento se alcanzó una conversión de ALV a LE de 93,5% en un tiempo de 3h, empleando 4% mol de catalizador, proporción ALV: EtOH 1:5 y temperatura de reflujo del EtOH ($\sim 78,37^\circ C$), el mecanismo de reacción propuesto se muestra en la figura 12.

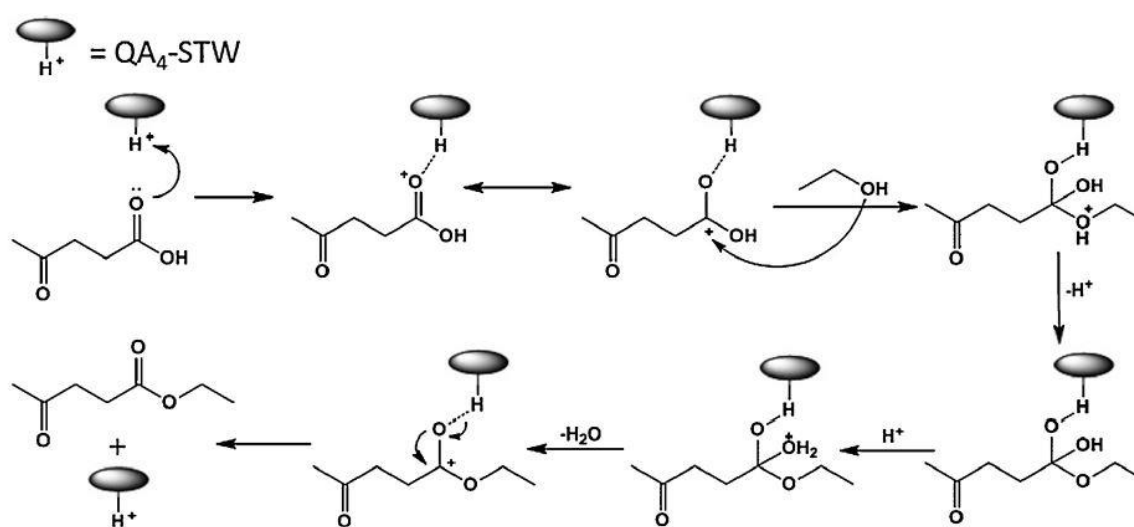


Figura 12 Mecanismo de reacción para la obtención de LE a partir de ALV usando la sal QA4-STW como catalizador.

Tomado de: Luan et al., (2018).

La sal sintetizada en el proceso presentó una gran fuerza ácida debido a la incorporación del ácido quináldico a la estructura del ácido fosfotúngstico (TPA) lo que aumentó la cantidad de sitios ácidos disponibles en la superficie de la estructura tipo Keggin, esta característica permitió mayor interacción entre el catalizador y el sustrato (ALV) en el grupo carbonilo del grupo funcional ácido para que ocurriera posteriormente el ataque nucleofílico por parte del etanol que es el primer paso en el mecanismo de la reacción de esterificación (Luan et al., 2018).

También se ha reportado la síntesis de LE mediante un sistema con distintos tipos de zeolitas con diferente estructura microporosa como catalizadores (Fernandes et al., 2012), las variables óptimas para alcanzar la máxima conversión de ALV se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Variables óptimas del sistema de reacción para la obtención de LE

<i>Catalizador</i>	<i>% Cat</i>	<i>%conversión</i>		<i>T °C</i>	<i>Tiempo (h)</i>
		<i>ALV</i>	<i>Radio ALV: EtOH</i>		
<i>Amberlyst-15</i>	2,5	54	1:5	2,5	5
<i>HMCM-22</i>	2,5	12	1:5	2,5	5
<i>HUSY</i>	2,5	8	1:5	2,5	5

En catálisis homogénea se encontró un reporte reciente de Melchiorre M y colaboradores 2020, en el que se llevó a cabo la esterificación de ALV usando alcoholes de cadena larga como el n-hexanol y el n-octanol y empelando como catalizador un complejo dimerico de hierro como el que se muestra en la figura 13, en una proporción pequeña de 0.5% mol, el tiempo de reacción empleado en este estudio fue de 18h, bajo una temperatura de 120°C y utilizando una proporción del alcohol respecto al ALV de 1.5:1, el rendimiento de los correspondientes esteres; n-hexil levulinato y n-octil levulinato fue de 80% mol y 90% mol respectivamente, lo cual es una evidencia de que el complejo dimerico de hierro muestra actividades importantes como ácido de Lewis en la reacción de esterificación de ALV en un sistema de reacción homogéneo (Melchiorre et al., 2020).

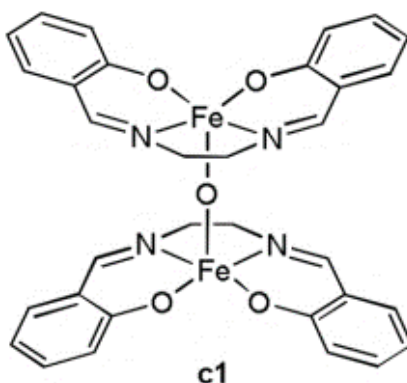


Figura 13 Complejo dimerico de hierro
Tomado de: Melchiorre et al., (2020).

6.2. Reacción de esterificación

La reacción de esterificación es el proceso químico por el cual se obtiene un éster; se produce principalmente de la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol que actúa como nucleófilo y en presencia de un catalizador ácido como el cloruro de hidrogeno anhidro, el ácido sulfúrico concentrado o el ácido p-toluenosulfónico, aunque también puede obtenerse mediante derivados de ácido como cloruros y anhídridos (Seyhan, 2008). El mecanismo de la reacción incluye 5 pasos fundamentales como se observa en la figura 14 (Chemistry Score Organic Chemistry, 2019).

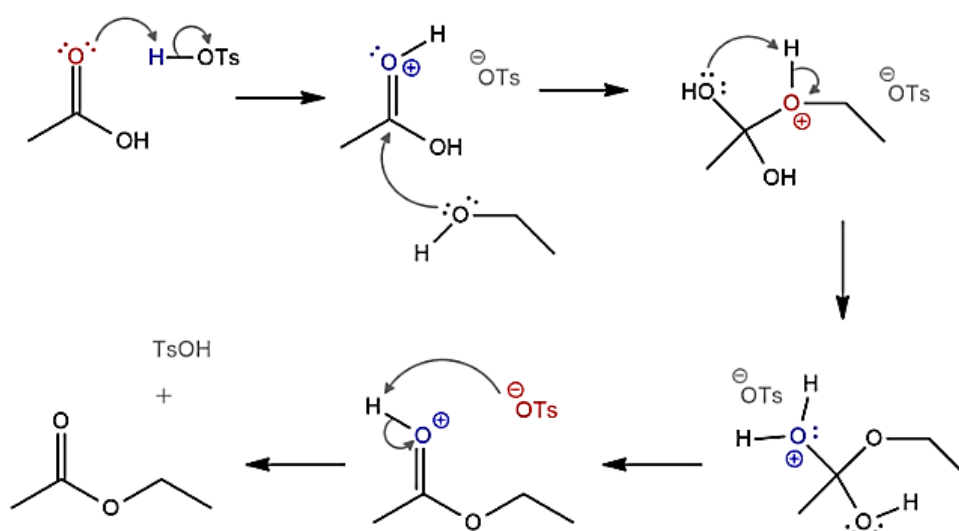


Figura 14 Mecanismo de reacción de esterificación.
Tomado de: Chemistry Score Organic Chemistry. (2019).

El primer paso consiste en la protonación del grupo carbonílico del ácido mediante el catalizador, en el segundo paso, el sustrato formado por la protonación del grupo carbonílico sufre un ataque nucleofílico por parte del alcohol ya que ha aumentado su carácter electrofílico, en el tercer paso, el intermediario tetraédrico que se ha formado después de la incorporación de la molécula de alcohol a la estructura del ácido, es protonado, en el cuarto paso, el intermediario tetraédrico pierde una molécula de agua dando paso a la forma protonada del éster, y finalmente, la desprotonación de la especie formada previamente, produce la forma neutra del éster (Seyhan, 2008).

En la reacción de esterificación es necesaria la presencia de un ácido fuerte para que el ácido carboxílico reaccione con el alcohol; la protonación del oxígeno del grupo carbonilo aumenta su carácter electrófilo y lo capacita para reaccionar con el alcohol, que es un nucleófilo débil (Seyhan, 2008), en el presente proyecto de investigación se busca mediar el proceso utilizando un catalizador basado en cobalto para evitar el uso de ácido inorgánicos convencionales y tratar de disminuir el número de pasos en el mecanismo de reacción para la obtención del producto de interés (LE).

6.2.1. Formación intramolecular de ésteres: lactonas.

Las lactonas son ésteres cíclicos que se forman a partir de hidroxiaácidos; compuestos que contienen un grupo hidroxilo y un grupo ácido carboxílico, esta esterificación intramolecular sucede en forma espontánea, cuando el anillo que se forma tiene cinco o seis miembros. Las lactonas que contienen un éster cíclico de 5 miembros se llaman γ -lactonas; sus análogos con seis miembros se llaman δ -lactonas (Carey, 2006), en la figura 15 se observa la formación de la γ -valerolactona (GVL) a partir de fracciones lignocelulósicas de la biomasa.

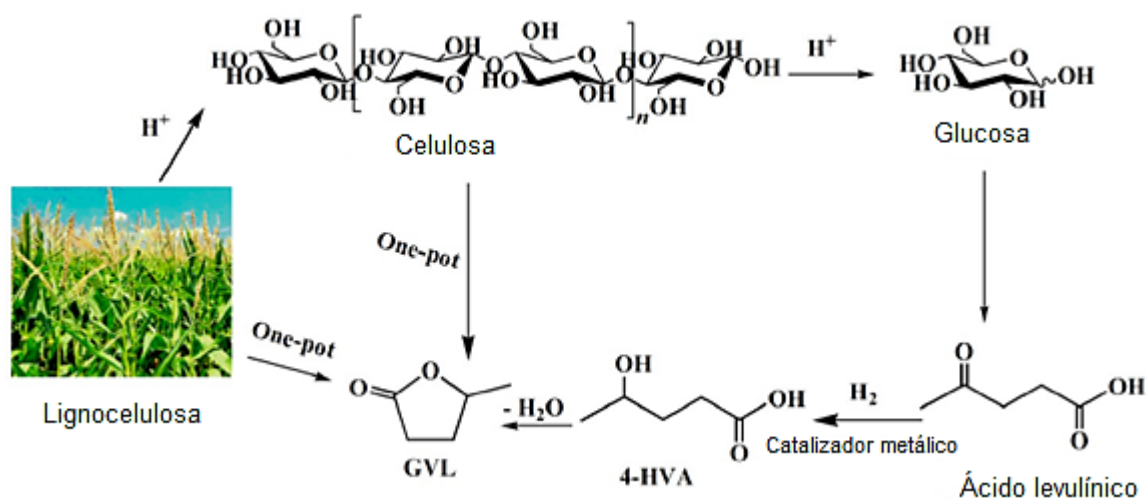


Figura 15 Formación de la γ -valerolactona a partir de biomasa lignocelulósica.
Tomado de: Zhang Z. (2016).

La γ -valerolactona es una lactona representativa derivada del ALV, en la figura 15 se observa que se forma a partir de la ciclación del ácido 4-hidroxivalérico que contiene un grupo ácido y un hidroxilo en el carbono número 4, en el proceso se pierde una molécula de agua (Zhang, Z., 2016), esta lactona se utiliza como solvente verde, intermediario en química fina, plataforma para síntesis de polímeros y en la manufactura de perfumes, es también útil como precursor químico en la síntesis de alcanos C9-C12 y C18 (Kondeboina et al., 2017).

6.3. Hidrogenación catalítica

La hidrogenación catalítica es una de las reacciones más importantes en síntesis orgánica debido a la variedad de compuestos que se derivan de esta reacción. En química orgánica una reacción de hidrogenación equivale a una reacción de reducción porque aumenta el número de hidrógenos y disminuye el número de oxígenos en la molécula. Una reducción orgánica también representa una ganancia de densidad electrónica en el carbono de una molécula, causada por la formación de un enlace entre el carbono y un átomo menos electronegativo, en este caso el hidrógeno (McMurry, 2012), es indispensable el uso de catalizadores para acelerar la velocidad de reacción y reducir la energía de activación de los sustratos, por ello el término de hidrogenación catalítica.

La hidrogenación catalítica se puede llevar a cabo mediante reacción directa con presión de hidrógeno gas o mediante una fuente de hidrógeno diferente al H₂; conocida esta última como hidrogenación por transferencia (HT). La HT es un método muy llamativo porque con el uso de moléculas sencillas capaces de donar hidrógeno se evita el uso de cilindros presurizados con H₂, e incluso, el uso de reactores complejos lo cual radica en una infraestructura robusta y condiciones de reacción controladas para evitar accidentes en el laboratorio (Wang y Astruc, 2015).

La HT por tanto puede definirse como un proceso en la cual un catalizador activa al sustrato y abstrae hidrógeno de una molécula donadora, transfiriéndolo selectivamente al sustrato (Rendón, 2011), este sustrato puede ser una molécula con insaturaciones (C=C y C=O) (Rinaldi, 2015) como se presenta en a Figura 16.



Figura 16 Reacción general de hidrogenación por transferencia (HT).
Tomado de: Rendón A. (2011)

6.4. Catalizadores utilizados en la esterificación de ácido levulínico

A medida que aumenta el interés en la síntesis de derivados de la biomasa se abren nuevas puertas para el estudio de catalizadores capaces de mediar los procesos de obtención de compuestos de interés industrial; para la esterificación del ALV algunos autores reportan catalizadores basados en óxidos metálicos soportados, ácidos orgánicos, zeolitas, nanotubos de carbono, criogeles de carbono entre otros, en esta sección se presentan algunos de estos ejemplos y su eficiencia en el rendimiento de formación del LE.

Zainol, Saidina, y Asmadi. (2017), reportaron la síntesis de un catalizador sólido orgánico de tipo criogel, mediante el método de policondensación sol-gel, el cual fue preparado a partir de lignina y furfural. Dicho catalizador fue puesto a prueba en la esterificación del ALV con EtOH y el rendimiento obtenido de LE fue de 87,2 % mol a 150°C y en un tiempo de 4 h.

Pasha, Lingaiah y Shiva. (2019), reportan la síntesis de un catalizador de ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) intercambiado con zirconio tipo estructura kegglin, el cual se evaluó en la esterificación del ALV en presencia de etanol y el rendimiento máximo de LE obtenido en la reacción de esterificación fue de 91% en un tiempo de 3 h y a 120°C.

Por otro lado, Kuwahara, Fujitani, y Yamashita, (2013), exploraron el rendimiento de la formación de LE a partir del ALV usando un catalizador de zirconio-silicato sulfatado mesoporoso (S-ZrSBA15) obteniendo un rendimiento de LE de 79.0% en un tiempo de 24h a 70°C.

Los catalizadores mencionados anteriormente presentan óptimos rendimientos de LE en el proceso de esterificación de ALV reemplazando el uso de catalizadores ácidos convencionales como el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, los antecedentes presentan un panorama positivo para la esterificación de ALV empleando otro tipo de catalizadores, amigables con el medio ambiente y eficientes evitando el uso de sustancias corrosivas.

6.4.1. Catalizadores basados en sales metálicas.

Algunas sales metálicas empleadas en procesos de HT (hidrogenación por transferencia) involucran haluros metálicos simples en los que el metal posee orbitales *d* vacantes, estos metales actúan como ácidos de Lewis y poseen características coordinantes (Kirtikumar, Badgular y Bhalchandra, 2020).

En este campo, se resalta el estudio realizado por Huang et al.,(2013), en el que se logró realizar la esterificación del ALV a LM (levulinato de metilo) y LE usando etanol como disolvente y catalizadores basados en sales metálicas tanto de la serie de transición como de los metaloides bajo irradiación de microondas constituyéndose esta en una tecnología verde y eficiente en la valorización de biomasa ya que aumenta drásticamente la velocidad de la reacción en comparación con la calefacción de baño de aceite convencional (Huang et al., 2015).

Las sales metálicas utilizadas en el trabajo de Huang et al., (2015), fueron cloruro de cromo (III) (CrCl_3), sulfato de cromo (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, cloruro de estaño (IV) SnCl_4 , sulfato de estaño II SnSO_4 , cloruro de hierro (III) FeCl_3 , sulfato de hierro (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfato de cobre (II) CuSO_4 , cloruro de cobre (II) CuCl_2 , cloruro de aluminio (III) AlCl_3 , sulfato de aluminio (III) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nitrato de aluminio (III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, cloruro de cinc (II) ZnCl_2 y sulfato de cinc (II) ZnSO_4 .

Huang et al., (2015), reportan que el rendimiento de alquil levulinatos disminuyó ligeramente a medida que aumenta el número de carbonos en la cadena del alcohol, el mayor rendimiento fue para el levulinato de metilo (99.4%) empleando una temperatura de 110°C en 10 minutos y usando la sal de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalizador, para el levulinato de etilo se obtuvo un menor rendimiento de 97.7% utilizando la misma sal y empleando una temperatura de 130°C en un tiempo de 15 minutos ambos ensayos se realizaron bajo irradiación microondas de 400 W, sin embargo el rendimiento de la esterificación también fue eficiente usando las sales de SnCl_4 (96.8%), CrCl_3 (91.5%) y FeCl_3 (89.6%) en la esterificación de ALV con metanol, el rendimiento disminuye a medida que la solubilidad de la sal disminuye en el metanol y la eficiencia en el rendimiento está directamente relacionado con el uso de irradiación microondas (Huang et al., 2015).

Por otro lado, se reporta el uso de nanopartículas de óxido de cobalto (CoNP) como catalizador en la esterificación de ácidos carboxílicos con metanol incluido el ALV con óptimos resultados, en esta investigación realizada por Rajabi y colaboradores (2015), se utilizaron los ácidos de cadena lineal de 4 y 16 carbonos y el ALV, y se observó la obtención de los respectivos ésteres en rendimientos de 92%, 90% y 84% respectivamente, el rendimiento del LM (levulinato de metilo) disminuye por la naturaleza del mismo al tratarse de un cetoácido, lo que produce una reacción de adición nucleofílica competitiva que afecta el equilibrio de la esterificación, las reacciones se realizaron bajo temperatura de reflujo del metanol y en un tiempo de 12h (Rajabi, 2015).

7. Metodología

7.1. Sección Experimental

7.1.1. Materiales y reactivos.

El ácido levulínico, el etanol y las sales inorgánicas ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) empleadas en este trabajo, fueron provistos por Merck y fueron almacenados dentro de un desecador para su uso. Los disolventes (alcoholes) fueron secados utilizando malla molecular y fueron almacenados a baja temperatura ($\sim 5^\circ\text{C}$). El hexano y MEC (metiletilcetona) (J. T. Baker) fueron adquiridos en grado reactivo.

Las placas de alúmina y silica utilizadas en los ensayos para la identificación de la formación de productos en los ensayos preliminares fueron adquiridas con Merck.

Las mezclas de reacción obtenidas en los ensayos fueron expuestas al aire, filtradas a través de celita y analizadas mediante CG-EM. Las conversiones y rendimientos de cada reacción fueron determinados con base en la integración de áreas en el correspondiente cromatograma. Los tiempos de retención de los reactivos y productos fueron comparados contra los estándares puros de cada material.

7.1.2. Equipos y técnicas espectroscópicas.

El rendimiento de LE en cada etapa de las reacciones preliminares fue calculado usando un cromatógrafo de gases Clarus 580 (Perkin Elmer, USA), equipado con una columna Elite WAX ETR (60m, 0,25mm DI, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) conectado a un detector de ionización de llama (FID), la temperatura de inyección y del detector fueron programadas a 200°C , la temperatura del horno fue ajustada a 80°C durante 15 min.

Para la identificación estructural del producto, los subproductos y las materias primas se empleó un equipo Agilent Technologies G3171A CG-EM equipado con una columna capilar de diámetro pequeño (30 m * 25 mm * 25 μm) que consta de una fase estacionaria de fenilmetilsilicona 5 % y flujo de helio (99.999 %) de 50 mL/min.

Los espectros de IR para la caracterización de materias primas, productos y subproductos fueron obtenidos en el equipo FT-IR Perkin Elmer 1600 o Perkin Elmer 400 serie 1600.

7.1.3. Etapa I: Diseño del sistema de reacción.

Los ensayos de esterificación catalítica se llevaron a cabo en un reactor tipo Schlenk de fondo redondo con tapón esmerilado y brazo lateral equipado con llave de paso provisto de agitación magnética. El tapón esmerilado fue cuidadosamente engrasado evitando el contacto con la mezcla de reacción, lo anterior, con el fin de sellar el sistema y evitar la salida de disolvente por evaporación de la muestra. La temperatura se reguló mediante un baño de aceite termostataado, el montaje empleado se presenta en la figura 17.

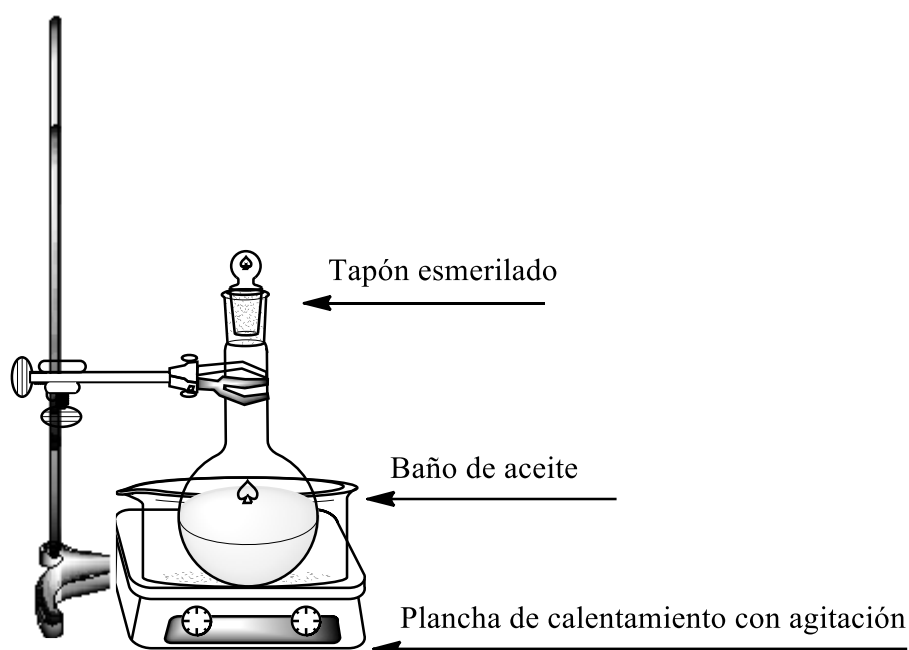


Figura 17 Montaje utilizado para reacciones de esterificación

7.1.4. Etapa II: Análisis espectroscópico de las materias primas.

Se seleccionaron las materias primas ALV y EtOH para análisis por CG-EM e IR, se disolvieron 0.3g de ALV en 0.8 mL de etanol, las mezclas fueron almacenadas en frascos ámbar y refrigeradas hasta su análisis.

7.1.5. Etapa III: Esterificación catalítica del ALV.

Todas las reacciones se realizaron bajo campana de extracción empleando reactores tipo Schlenk con tapón y brazo lateral con llave de paso provistos de agitación (T de reacción <150 °C). La primera reacción de optimización se realizó para evaluar la conversión de ALV en presencia de etanol. En la mezcla de reacción se adicionaron 702,4 mg de ALV (6.03 mmol) como reactivo principal, sal inorgánica de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor catalítico al 2 % mol (0.12 mmol), (28.688 mg) y 9 mL de etanol (7.1g, 154.1 mmol) como disolvente y reactante. La mezcla resultante fue sometida a agitación (400 rpm) durante un tiempo de 8h para aumentar la posibilidad de obtener un producto. Finalizado el tiempo de reacción, se observó una solución homogénea de color azul, posteriormente el matraz fue abierto y la mezcla de reacción expuesta al aire antes de su tratamiento.

Se obtuvo una solución homogénea de color azul la cual se analizó mediante cromatografía en capa fina y cromatografía de papel para determinar la formación de algún producto.

7.1.6. Etapa IV: Optimización de las condiciones de reacción para la esterificación del ALV.

Se realizó un número limitado de reacciones controlando las variables tiempo, temperatura, concentración de catalizador y proporción molar ALV/EtOH, a continuación, se muestra el procedimiento realizado y las condiciones empleadas para cada una.

7.1.6.1. Tiempo de reacción.

Se realizaron 4 ensayos variando el tiempo de reacción entre 0 y 8 horas utilizando 2% mol de catalizador a temperatura constante de 100°C y proporción molar ALV/EtOH de 1:25, todas las reacciones se realizaron en matraces Schlenk de 200 mL sellados con tapa esmerilada provistos de agitación magnética y equipados con llave de paso para el control de la presión dentro del recipiente; las cantidades de materias primas utilizadas fueron las siguientes: ALV (700.0 mg, 6.0 mmol), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29.0 mg, 0.12 mmol) y EtOH (7.1g, 154.1 mmol), terminado el tiempo de reacción y toda vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, se almacenaron en frascos ámbar y se refrigeraron, las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases para determinar el rendimiento del producto (LE) y porcentaje de conversión de ALV.

7.1.6.2. Concentración de precursor catalítico.

Se realizaron 9 ensayos variando la concentración de precursor catalítico y manteniendo constante la temperatura a 100°C, tiempo de 3 horas y proporción molar ALV/EtOH 1:25, el porcentaje mol (% mol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizado en los ensayos fue de 0.5% (7.2 mg, 0.03 mmol), 1.0% (14.3 mg, 0.06 mmol), 2.0% (28.7 mg, 0.12 mmol), 3.0% (43.0 mg, 0.18 mmol), 4.0% (57.4 mg, 0.24 mmol), 5.0% (71.7 mg, 0.30 mmol) y 6.0% (86.1 mg, 0.36 mmol); la cantidad de ALV utilizada fue de 700mg (6.0 mmol) y la cantidad de etanol fue de 9 mL es decir 7.1 g, 154.1 mmol. Concluido el tiempo de cada reacción y toda vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, fueron almacenadas en frascos ámbar, refrigeradas y analizadas por CG-EM e IR.

7.1.6.3. Temperatura.

Se realizaron 4 ensayos variando la temperatura entre 40°C y 100°C, manteniendo constante el tiempo de reacción (3h), el % mol de precursor catalítico $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4%) y la proporción molar ALV/EtOH (1:25). La cantidad de ALV fue de 700.0 mg (6.0 mmol), de precursor catalítico 58.0 mg (0.24 mmol) la cantidad de etanol fue 7.1 g (154 mmol), pasado el tiempo de reacción y toda vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, fueron almacenadas en frascos ámbar, refrigeradas y analizadas por CG-EM e IR.

7.1.6.4. Proporción molar ALV/EtOH.

Se realizaron 7 ensayos variando la proporción molar ALV/EtOH, manteniendo constante el tiempo (2h), % mol de precursor catalítico (4%) y temperatura (100°C), las proporciones molares ALV/EtOH ensayadas fueron de 1:5, 1:10, 1:15, 1:25, 1:30, 1:40 y 1:50 la cantidad en gramos de etanol para cada ensayo fue de 1.42, 2.8, 4.2, 7.1, 8.33, 11.10 y 13.88 respectivamente, la cantidad de ALV fue de 700.0 mg (6.0 mmol) y la cantidad de precursor catalítico $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 58.0 mg (0.24mmol).

7.1.7. Efecto del precursor catalítico en la esterificación de ALV a LE.

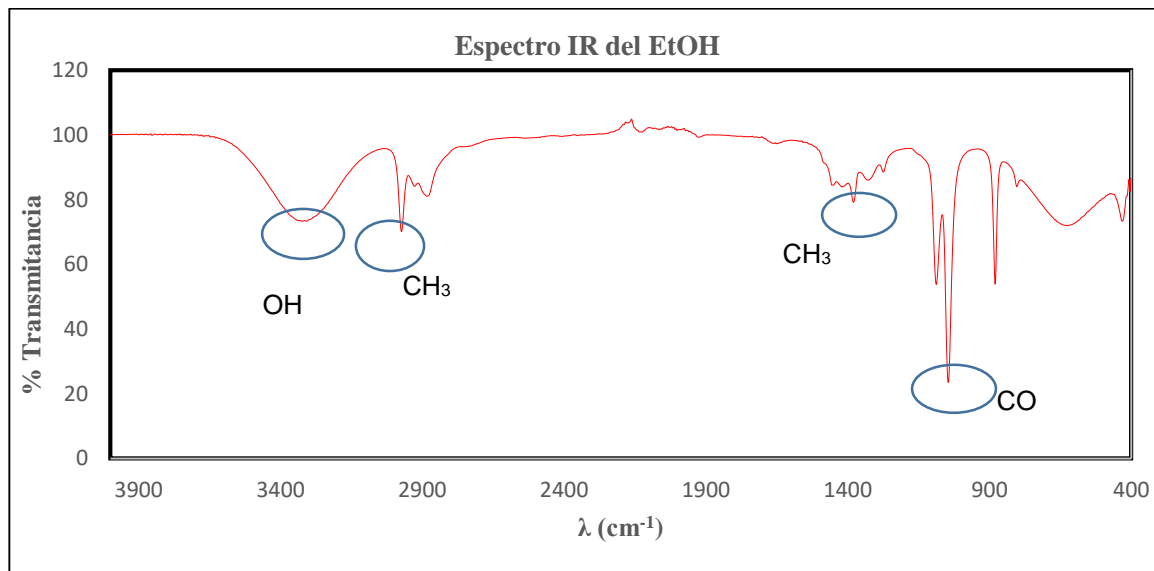
Se estudió el efecto de la sal de acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) en la esterificación de ALV a LE, usando las condiciones óptimas de reacción encontradas para el sistema con la sal de cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con el fin de evaluar el alcance del sistema diseñado en la conversión de ALV y en el rendimiento de LE.

8. Resultados y Análisis

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de los análisis de la caracterización espectroscópica de las materias primas y los productos de reacción, se centrará especial atención a los resultados de la reactividad catalítica del ácido levulínico (ALV), frente a la sal inorgánica de cobalto (Co^{+2}) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y etanol como reactante y disolvente bajo la modificación de las variables de reacción como el tiempo, la temperatura, proporción molar ALV/EtOH y porcentaje mol de precursor catalítico, finalmente se evaluó el alcance de la reacción de esterificación bajo el sistema diseñado utilizando la sal de acetato de cobalto (Co^{+2}) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

8.1. Estudio espectroscópico de las materias primas

Los espectros obtenidos en IR fueron útiles para la identificación de los grupos funcionales y enlaces característicos en las materias primas, en la gráfica 1 se muestra el espectro IR del etanol y la identificación de sus principales bandas de absorción.



Gráfica 1 Espectro IR del EtOH

El grupo OH del etanol aparece como una banda ancha por enlaces de hidrogeno en 3650 y 3200 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tensión del enlace O-H, las bandas del grupo metilo (CH_3) se ubican en la región de los 2970 y 2950 cm^{-1} por vibración de tensión asimétrica y de flexión en la región de 1470 y 1450 cm^{-1} , también se observa una vibración de tensión del enlace C-O en los 1050 ± 10 cm^{-1} (Rojas, 2018).

Este espectro fue comparado con el reportado en la base de datos de la AIST (Spectral database for organic compounds SDBS, 2019) y las vibraciones son comparables con el número de onda característico de los grupos funcionales del EtOH como se muestra en la figura 18.

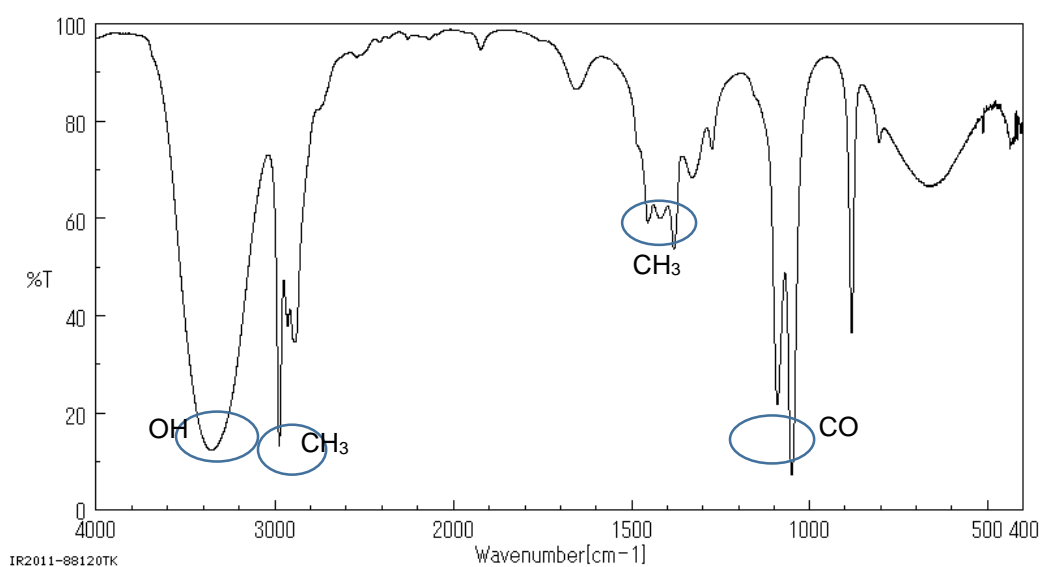


Figura 18 Espectro IR del EtOH de la base de datos AIST

La identificación del ALV se realizó mediante CG-EM, el espectro de masas obtenido experimentalmente se muestra en la figura 19.

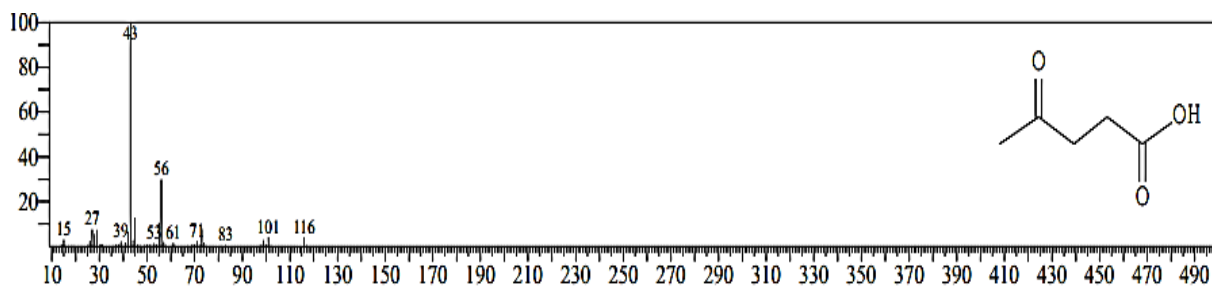


Figura 19 Espectro experimental de masas del ALV

Se comprobó la presencia de ALV debido a los iones característicos presentes en esta molécula y su intensidad relativa en 43 m/z, 56 m/z, 71 m/z y 116 m/z como se muestra en la tabla 2, los resultados obtenidos son comparables y fueron validados con información de la base de datos de la AIST cuyo espectro se observa en la figura 20.

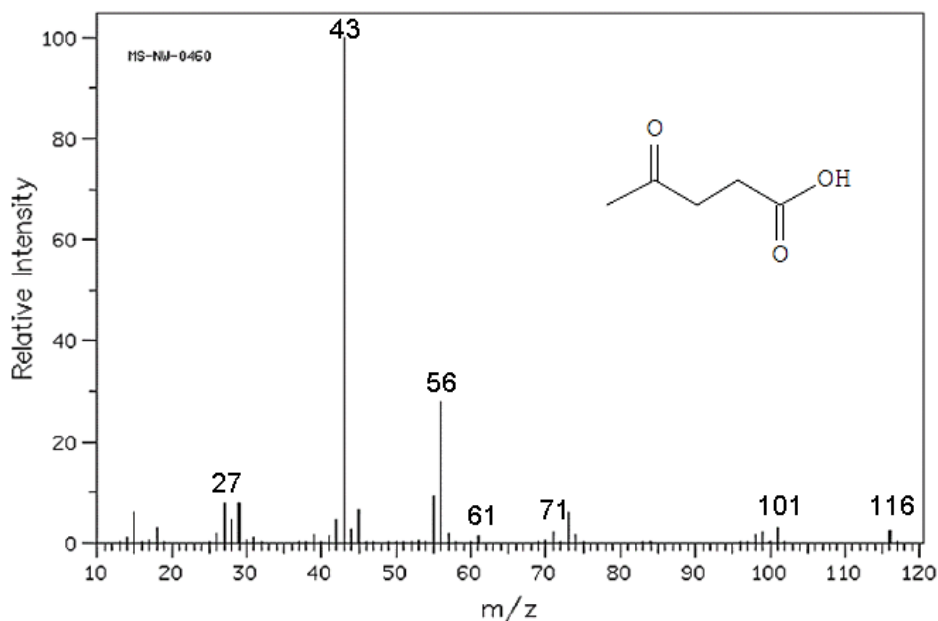


Figura 20 Espectro de masas del ALV de la base de datos AIST

El cromatograma de masas del ALV se presenta en el anexo 1 cuyo pico empieza a eluir en el minuto 18.740.

Tabla 2 Fragmentos característicos del análisis GC-EM para el ALV

Fragmento	<chem>CC=O</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)CC</chem>	<chem>CC(=O)CCC=O</chem>	<chem>CC(=O)CCC(=O)O</chem>
m/z	43	56	71	101	116

8.2. Ensayo exploratorio para la esterificación de ALV a LE

En una reacción preliminar se diseñó el montaje de la figura 21 el cual fue funcional para los diferentes experimentos catalíticos.



Figura 21 Reacción de esterificación de ALV al tiempo=0

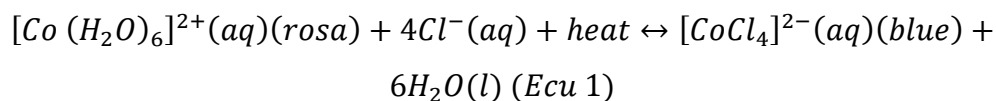
En la mezcla de reacción se adicionaron 702,4 mg de ALV (6.03 mmol) como sustrato, sal inorgánica de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor catalítico al 2 % mol (0.12 mmol), (28.688 mg) y 9.0 mL de etanol (7.1 g, 154.0 mmol) como disolvente y reactante en agitación constante a 400 rpm durante 8h a 90°C .



Figura 22 Sal de cloruro de cobalto hidratada y deshidratada

Se observó cambio de color en el catalizador de rosado a azul como se muestra en la figura 22 el cual puede ser explicado por deshidratación de la sal $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ quedando en su forma

anhidra que es de color azul, está perdida de aguas de hidratación en la molécula es promovida por el aumento de la temperatura en el sistema. En su forma sólida, la sal de cobalto es un complejo de fórmula $4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ y cuando pierde las moléculas de agua el complejo es de la forma: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Nuffield Foundation and the Royal Society of Chemistry, 2018), este proceso se explica de acuerdo con la ecuación 1:



El proceso es endotérmico por lo que se requiere calor para que ocurra la deshidratación. En los experimentos realizados, la temperatura máxima aplicada al sistema fue de 100°C es por ello que se evidenció este cambio en la coloración del medio de reacción. La temperatura máxima establecida para los protocolos experimentales fue de 100°C ya que en las reacciones realizadas a 120°C se observa que el disolvente se evapora y se generan fugas en el tapón del reactor schlenk por efecto de la presión de gas en el sistema, evidenciando pérdida de volumen del etanol en la mezcla de reacción.

Esta mezcla fue analizada por cromatografía de placa para comprobar la evolución de la reacción, es por ello que inicialmente se eligió un tiempo de 8 horas para garantizar la conversión del sustrato de acuerdo con la experimentación realizada por Zainol, Saidina y Asmadi. (2017).

La cromatografía se realizó en placa de alúmina usando como disolvente de arrastre una mezcla de MEC/ hexano 40:60; para la reacción exploratoria en el ensayo de cromatografía que se indica en el Anexo 2, se observó que que el precursor catalítico ($\text{CoC}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) no eluyó en ninguna de las proporciones debido a que se trata de una sal inorgánica la cual no es afín con los disolventes orgánicos empleados en la cromatografía en placa, por otro lado, se evidenció la presencia de una sustancia de diferente naturaleza en la mezcla de reacción debido a que por su polaridad se desplazó a diferente altura con respecto al sustrato ALV (Anexo 2).

El resultado obtenido por CG-EM mostró que el porcentaje de conversión del ALV fue del 39% y el rendimiento obtenido para el LE fue de 28% empleando las condiciones de reacción de la entrada 2, tabla 3.

La presencia de LE fue confirmada por la comparación del pico y el tiempo de retención del compuesto obtenido frente a un estándar de calibración (anexo 3), así mismo la presencia de LE en la reacción exploratoria abrió paso para continuar con la búsqueda de los parámetros óptimos de reacción con el fin de obtener el máximo rendimiento de LE el cual es el producto de interés en el presente trabajo de investigación.

Tabla 3 Condiciones de reacción para entradas 1,2 y 3

<i>Entrada</i>	<i>No reacción</i>	<i>Temp •C</i>	<i>%Cat</i>	<i>Tiempo h</i>	<i>Proporción molar ALV/EtOH</i>	<i>% rendimiento LE</i>
1	3	65				10
2	1 (Exploratoria)	90	2	8	1:25	28
3	2	100				30

Se realizaron otros dos ensayos variando la temperatura del ensayo (entradas 1 y 3, tabla 3), y el resultado del ensayo 3 en placa cromatográfica también mostró la formación de un producto en la mezcla de reacción cuya polaridad es distinta a la evidenciada para el sustrato (Anexo 2), el rendimiento de LE por cromatografía de gases en los ensayos 2 y 3 fue de 30% y 10% respectivamente, en la sección 8.3.3 se habla en detalle del efecto de la temperatura en el porcentaje de conversión de ALV y en el porcentaje de rendimiento de LE.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las reacciones exploratorias se continuó con la experimentación para lograr determinar las condiciones óptimas de reacción en la esterificación de ALV, la conversión de ALV y la formación de LE fueron monitoreadas por CG-EM.

8.3. Estudio espectroscópico de los productos obtenidos

Además de identificar la estructura de los productos obtenidos mediante CG-EM, se identificó el rendimiento cromatográfico de cada producto obtenido con base en el porcentaje de área bajo la curva del pico representativo en el espectro de cada sustancia.

El producto que se formó en mayor proporción en todos los experimentos fue el LE (Anexo 3), el cual eluyó en un tiempo de retención de 14.8 minutos, por otro lado, también se identificó la estructura y rendimiento de un subproducto tipo γ -acetoxi- γ -butirolactona correspondiente al acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo (Anexo 3) que eluyó en un tiempo de reacción de 16.3 minutos, los espectros de masas y su patrón de fragmentación se muestran en las figuras 23 y en la tabla 4 respectivamente .

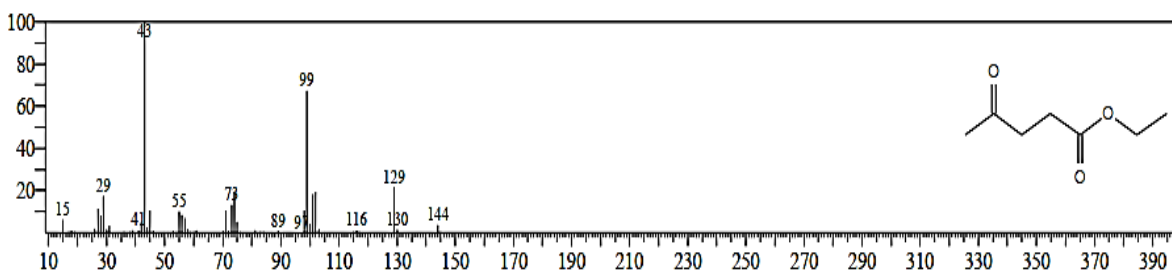


Figura 23 Espectro experimental de masas del LE

La producción de LE en la mezcla de reacción se confirmó por la presencia de los fragmentos correspondientes a la relación masa/carga (m/z) característicos en 43 (100%), 73 (20%), 99 (70%), 129 (30%) y 144 (4%), que se resumen en la tabla 4.

Tabla 4 Fragmentos característicos en espectrometría de masas para el LE

Fragmento					
m/z	43	73	99	129	144

Al comparar el espectro obtenido experimentalmente con la información disponible en la base de datos AIST (Spectral database for organic compounds SDBS, 2019), se validan los resultados obtenidos en el laboratorio de acuerdo con la figura 24.

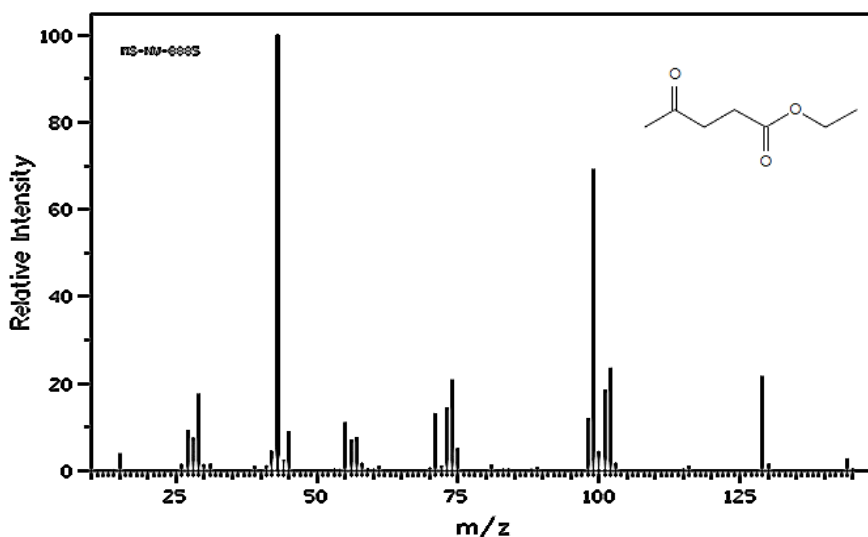


Figura 24 Espectro de masas del LE de la base de datos AIST

Con respecto al subproducto obtenido, se adquirió el espectro de masas que se muestra en la figura 25, el cual muestra que el compuesto corresponde a una lactona, la formación de esta molécula corresponde a un mecanismo diferente al de esterificación el cual se explicará más adelante en la sección 8.3.6.2.

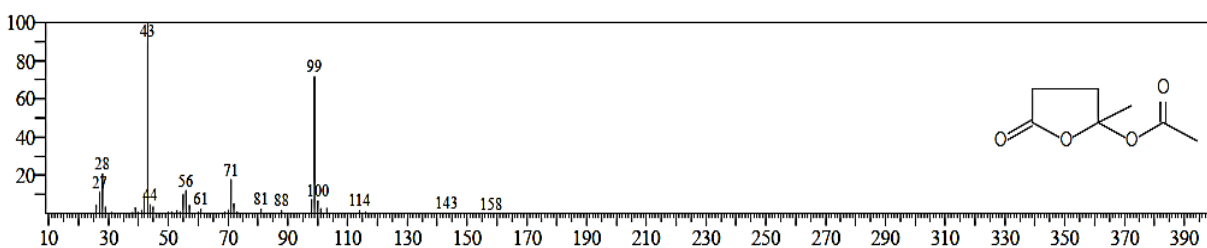


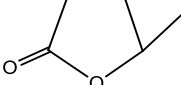
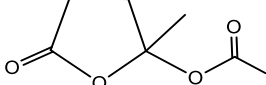


Figura 25 Espectro de masas experimental del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo

La formación de la lactona 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo en la mezcla de reacción se confirmó por la presencia de los fragmentos correspondientes a la relación masa/carga (m/z) característicos en 43 (100%), 71 (20%), 99 (70%) y 158 (2%), como se resumen en la tabla 5.

Tabla 5 Fragmentos característicos en CG-EM para el subproducto obtenido

Fragmento				
m/z	43	71	99	158

Este compuesto ha sido mencionado en otros artículos como producto de la ciclación de ALV y como producto de la oxidación de γ -lactonas insaturadas en presencia de bromuro entre pH's 6 y 7; en el primer caso Xia et al., (2016), reportaron la presencia de lactonas en la síntesis de anhídrido succínico mediante la oxidación de ALV en anhídrido acético y usando acetato de manganeso (III) como catalizador, el acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo se obtuvo como uno de los productos de oxidación más estables presentando un rendimiento del 38.3% (Xia et al., 2016), como se muestra en la figura 26 (producto 5).

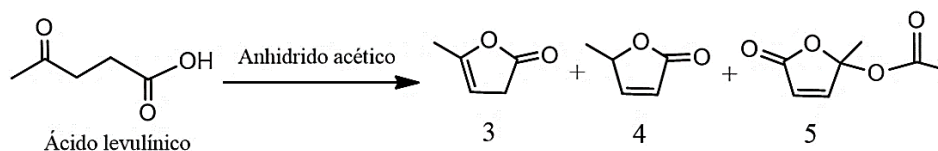


Figura 26 Deshidratación de ácido levulínico a angélica lactonas y sus derivados
Tomado de: Xia et al., (2016).

En el mismo reporte se muestra el espectro de masas del compuesto 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo el cual se puede observar en la figura 27.

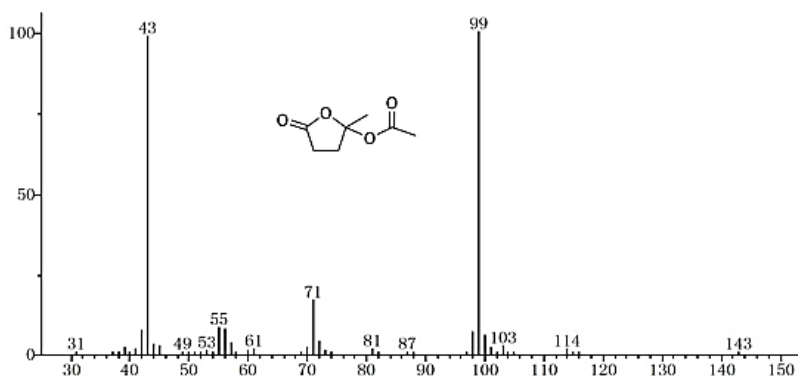


Figura 27 Espectro de masas del acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo.
Tomado de: Xia et al., (2016).

Al comparar los espectros de las figuras 25 y 27 se observa que las señales de los iones característicos son bastantes cercanas entre sí; lo que comprueba que el subproducto obtenido en la etapa experimental corresponde a la molécula identificada en el análisis CG-EM; el rendimiento del subproducto bajo las variables descritas en la sección 7.1.6 se estudiará más adelante.

En el segundo caso el acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo fue obtenido por Wineburg, Abrams y Swern. (1975), a partir de lactonas saturadas, en la figura 28 se muestra el camino de síntesis para la obtención de este producto.

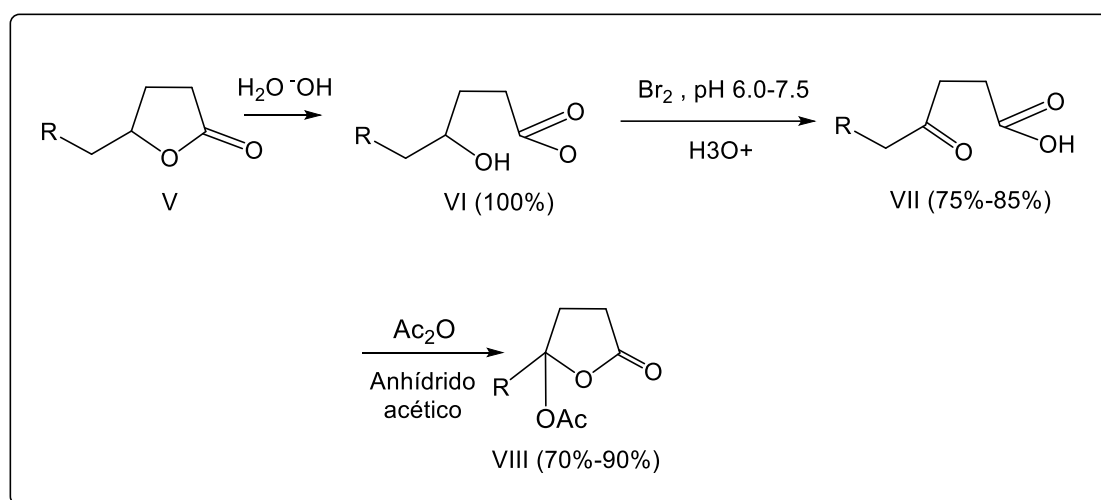


Figura 28 Síntesis de acetato de 2-metil-5-tetrahydro-2-furanilo a partir de lactonas saturadas
Tomado de: Wineburg, Abrams y Swern. (1975)

El compuesto V es convertido al correspondiente γ -hidroxiácido (VI) en medio básico usando como base el hidróxido de sodio, esta conversión se da dentro de 15 minutos a temperatura ambiente, posteriormente el compuesto VI es convertido al γ -cetoácido (compuesto VII) mediante su oxidación en presencia de bromo entre pH's de 6.0 a 7.5 en 15 minutos, finalmente el compuesto VII reacciona en presencia de un catalizador ácido con anhídrido acético a temperatura ambiente por 15 minutos para formar la correspondiente γ -acetoxi- γ -butirolactona (VIII), que se produce con rendimientos de 70% a 90% (Wineburg, Abrams y Swern, 1975), esta última corresponde al subproducto obtenido en el presente trabajo; el acetato de 2-metil-5-tetrahydro-2-furanilo.

8.3.1. Efecto del tiempo en el rendimiento del LE.

En este grupo de reacciones se estudió el porcentaje de conversión del ALV y el porcentaje de formación del LE y el subproducto tipo γ -acetoxi- γ -butirolactona (Wineburg, Abrams y Swern, 1975) en función del tiempo. Con base en la literatura, las reacciones de esterificación y lactonización de ALV se han llevado a cabo en tiempos empleando desde 1 hasta 8 horas de reacción (Popova et al., 2018), (Fernandes et al., 2012), (Pasha, Lingaiah y Shiva, 2019).

De acuerdo con lo anterior, se realizaron 5 ensayos variando el tiempo de 0 a 8h, se mantuvo constante la temperatura a 100°C debido a que esta temperatura se obtuvo el mayor rendimiento de LE (30%, tabla 3, entrada 2) en los ensayos exploratorios, se empleó una proporción molar de ALV/EtOH de 1:25 y cantidad molar del precursor catalítico $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 2 %mol, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6 Efecto del tiempo en el rendimiento de LE y la conversión de ALV

T (°C)	Tiempo (h)	Cat. (%mol)	Radio ALV/ EtOH	% Conversión ALV	% Rend LE	% Rend. Subproducto
100	0	2	1:25	3	3	0
	0.5	2	1:25	13	10	3
	2.0	2	1:25	32	26	6
	3.0	2	1:25	44	36	8
	8.0	2	1:25	40	30	10

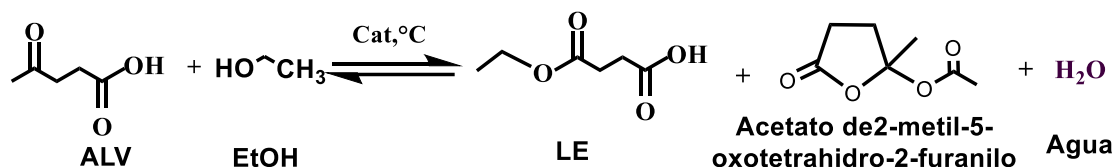
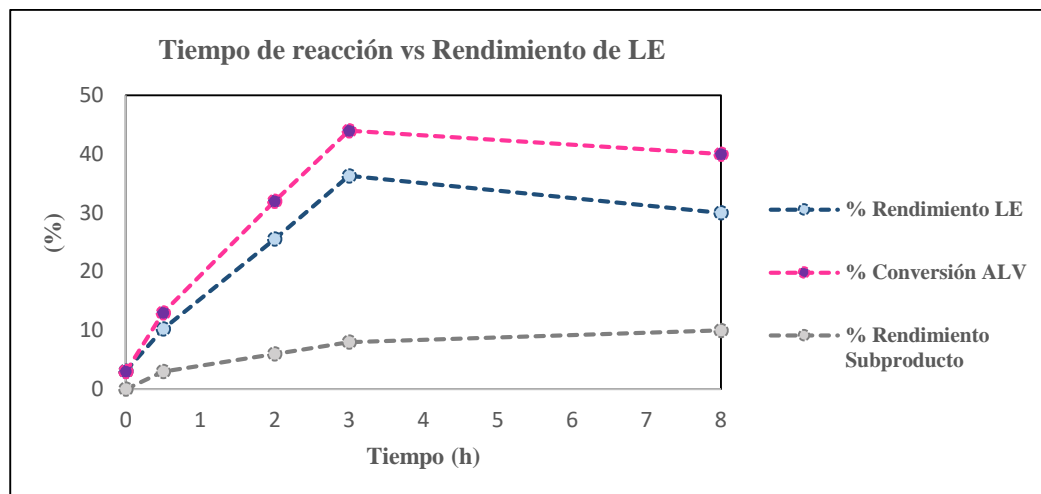


Figura 29 Reacción general de la esterificación catalítica de ALV

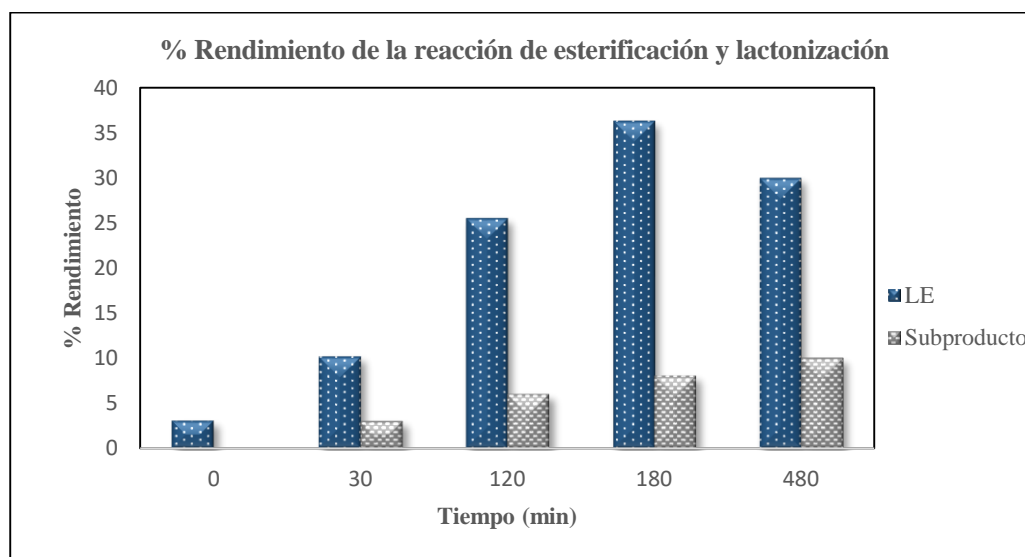
Al graficar los datos presentados en la tabla 6, se obtiene la gráfica 2 en la cual se observa la tendencia del porcentaje de conversión del ALV y del rendimiento de los productos de esterificación y lactonización (subproducto) respecto al tiempo y se evidencia que el

rendimiento de LE aumenta progresivamente hasta un tiempo de 3h; en 8h de reacción el porcentaje de rendimiento del LE disminuye sustancialmente así mismo el porcentaje de conversión del ALV.



Gráfica 2 Efecto del tiempo en el % de rendimiento de LE y % de conversión de ALV

Se observa que tanto el porcentaje de rendimiento de LE y porcentaje de conversión de ALV disminuye en un tiempo de 8 horas, esta disminución puede atribuirse al incremento en la formación del subproducto, como se muestra en la gráfica 3.



Gráfica 3 Porcentaje de rendimiento del LE y Subproducto en función del Tiempo

El acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo (subproducto) se forma en mayor porcentaje a medida que aumenta el tiempo según la gráfica 3, esta tendencia de la formación del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo es comparable con estudios previos en donde las condiciones para la formación de γ -acetoxi- γ -butirolactonas (subproducto) por el método de Thiele (anhídrido acético a reflujo) se requieren de tiempos prolongados (~12h) (Wineburg, Abrams y Swern 1975). Así mismo, Xia et al., (2016), en su estudio, reportan que el tiempo de reacción para la obtención del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo fue de 10 h y la temperatura de 90°C (Xia et al., 2016), de acuerdo a los antecedentes descritos previamente, se atribuye la formación del subproducto al tiempo de reacción de 8 h en el cual se empezó a consumir el LE formado por esterificación para formar el acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo, consecuentemente disminuyó por tanto el porcentaje de rendimiento de LE a medida que aumentaba el tiempo de reacción, sin embargo, además de las variables tiempo y temperatura, para la formación del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo (subproducto) se requiere la presencia de otros compuestos como el ácido acético y agua en la mezcla de reacción, de los cuales se hablará en la sección 8.3.6.2.

En este ensayo se observa que el tiempo óptimo de reacción para obtener un mayor rendimiento de LE y una mayor conversión de ALV se da en 3 horas, con un valor porcentual de 36.0% para el rendimiento de LE y de 44% para la conversión de ALV, el porcentaje de LE obtenido es cercano al que reporta Fei Xia y colaboradores en el que se alcanzó un porcentaje de rendimiento de LE de 38.3 % en presencia de un catalizador basado en manganeso a temperatura de 90°C y en un tiempo de 10 horas partiendo igualmente desde el ALV.

8.3.2. Efecto del porcentaje de precursor catalítico en el rendimiento de LE.

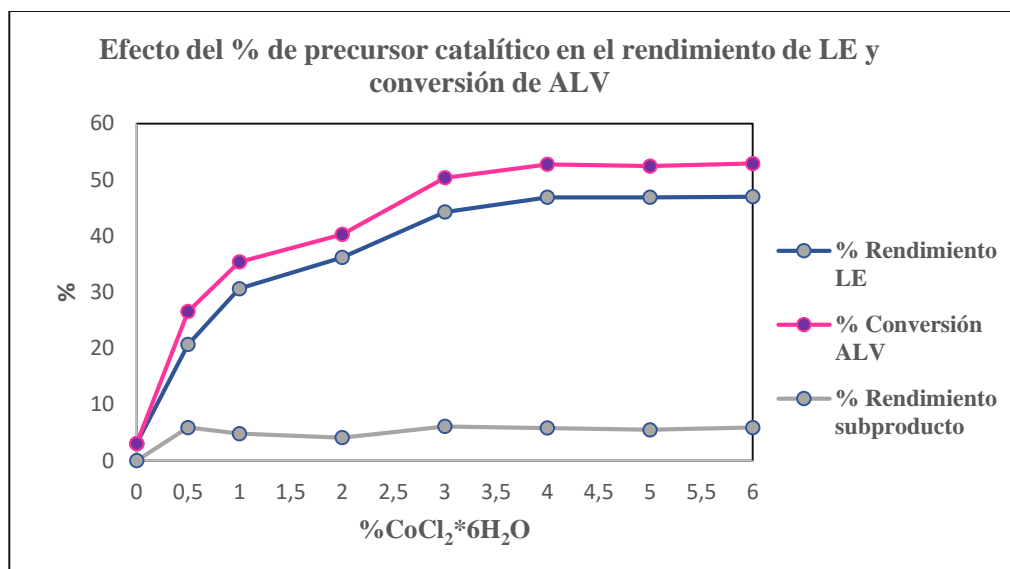
Se realizaron una serie de reacciones para estudiar el efecto de la cantidad de precursor catalítico ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en el rendimiento de LE y en la conversión de ALV, también se observó el comportamiento en la formación del subproducto (acetato de 2-metil-5-oxotetrahydro-2-furanilo).

Se mantuvo constante la temperatura a 100°C , la proporción molar de ALV/ EtOH en 1:25 y el tiempo en 3 horas, tomando como referencia los resultados obtenidos en los ensayos previos y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 7.

Tabla 7 Efecto de % de precursor catalítico en el rendimiento de LE y la conversión de ALV

$T\ ^\circ\text{C}$	Tiempo (h)	% Cat	Proporción ALV/EtOH	% Conversión ALV	% Rend LE	% Rend Subproducto
Amb.	3	0	1:25	3	3	0
	3	0,5	1:25	26,5	20,7	5,8
	3	1	1:25	35,4	30,6	4,8
	3	2	1:25	40,3	36,2	4,1
100	3	3	1:25	50,4	44,3	6,1
	3	4	1:25	52,8	46,9	5,8
	3	5	1:25	52,4	46,9	5,5
	3	6	1:25	52,9	47,0	5,9

Los resultados de la tabla 6 fueron graficados para observar la tendencia en el rendimiento de LE y el subproducto, se observa que el aumento en el porcentaje de precursor catalítico ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es directamente proporcional al porcentaje de rendimiento de LE y al porcentaje de conversión del ALV, entre tanto, el porcentaje de rendimiento del subproducto es estable en todos los ensayos como se muestra en la gráfica 4.



Gráfica 4 Efecto del % de precursor catalítico en el % de rendimiento de LE y el % de conversión de ALV

Se observa que al aumentar la concentración de precursor catalítico aumenta el porcentaje en el rendimiento de LE, la conversión de ALV a LE alcanza estabilidad en concentraciones molares de la sal de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 4%, 5% y 6% el aumento en el rendimiento de LE a medida que aumenta la concentración del precursor catalítico puede explicarse debido a que al aumentar las moléculas de catalizador en el medio aumenta la probabilidad de que haya interacción con las moléculas del sustrato (ALV), además se incrementa el número de sitios activos en donde ocurre la unión del centro metálico con los reactantes (Romero, 2004).

Los resultados previamente indicados son evidencia de que al aumentar la concentración del catalizador en el medio de reacción se da una competencia entre los sustratos ALV y EtOH para interactuar con el catalizador, teniendo en cuenta que el EtOH está en exceso al actuar también como solvente de reacción puede derivarse otro producto del mismo por oxidación catalítica, como el acetaldehído el cual polimeriza en disolución, disminuyendo la actividad del catalizador y por tanto la formación del LE, por ello queda constante el porcentaje de rendimiento de LE y no aumenta. Lo anterior se soporta en el estudio realizado por Castellanos N 2011, en el que se sugiere la formación de formaldehído por oxidación catalítica del metanol el cual se utilizó como reactante y solvente en la hidrogenación de cetonas α , β insaturadas empleando complejos de Ni (0), el formaldehído formado no es fácilmente detectable debido

a su polimerización en disolución, lo anterior afecta el rendimiento en la formación del producto de interés (Castellanos, 2011).

La concentración molar de catalizador es una variable crítica en el proceso de esterificación para optimizar el rendimiento de LE y así lo reportan otros autores que trabajaron en la síntesis de LE a partir de la esterificación de ALV, por ejemplo Qing-jie y colaboradores 2018, usaron una sal orgánica derivada de la combinación de ácido quinaldico con un heteropoliácido $((C_{10}H_7NO_2)_4 H_4SiW_{12}O_{40})$ como catalizador en la esterificación de ALV y en el análisis del efecto del %mol de catalizador empleado en la reacción encontraron que el rendimiento de LE aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de catalizador empleado como se muestra en la figura 30.

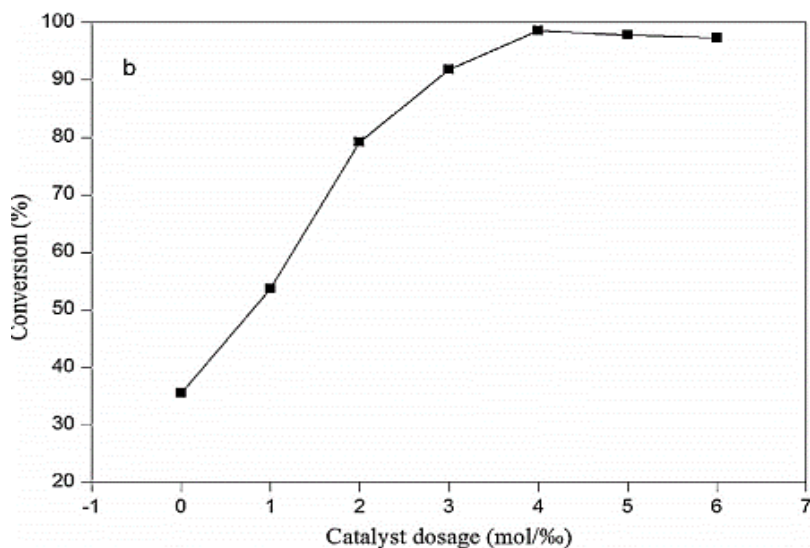


Figura 30 Efecto del %mol de un catalizador de estructura de Keggin en la esterificación de ALV a LE.

Tomado de: Luan et al., (2018).

En la figura 30 se puede observar que el catalizador tiene un efecto óptimo en cuanto a la conversión de ALV hasta un %mol de 4%, en 5% se vuelve estable y en 6% disminuye ligeramente el porcentaje de conversión, en este estudio el %mol de catalizador óptimo fue de 4% (Luan et al., 2018) además se puede observar claramente que en este caso el comportamiento del catalizador respecto a la conversión de ALV en la reacción de esterificación es bastante similar al que se obtuvo en el presente trabajo de investigación.

Por su parte Zainol M y colaboradores 2017, en su estudio de esterificación de ALV usando un catalizador tipo criogel y etanol como disolvente, muestran que al aumentar la concentración de catalizador de criogel de carbono en 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% y 35% en peso respecto al ALV utilizado, aumenta el rendimiento de LE, el rendimiento se vuelve constante en porcentajes de catalizador de 25% a 35% en peso, así el valor óptimo de catalizador en este estudio fue de 25% en peso. En la figura 31, se puede observar el comportamiento del sistema en función de la carga de catalizador vs el rendimiento de LE y conversión de ALV (Zainol, Saidina, y Asmadi, 2017).

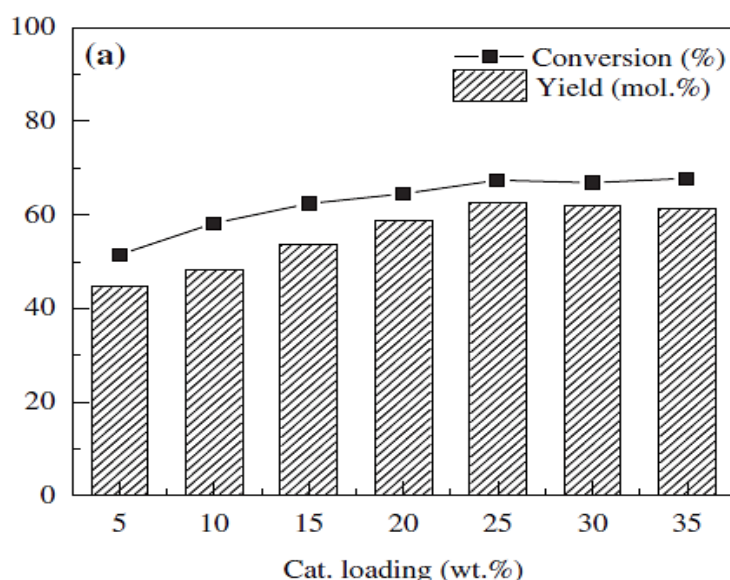


Figura 31 Efecto del %wt de un catalizador tipo criogel de carbono en la esterificación de ALV a LE.
Tomado de: Zainol, Saidina, y Asmadi. (2017)

Los antecedentes presentados previamente muestran que el efecto del porcentaje de catalizador en el rendimiento de LE y conversión de ALV tiene una tendencia muy similar a la que se obtuvo en la experimentación realizada en la presente investigación. Derivado de este análisis del efecto del %mol de catalizador en el rendimiento de LE y conversión de ALV se seleccionó un porcentaje molar óptimo de 4% ya que no se considera adecuado utilizar una mayor cantidad de catalizador si el rendimiento de LE se mantiene constante empleando un porcentaje mayor de catalizador.

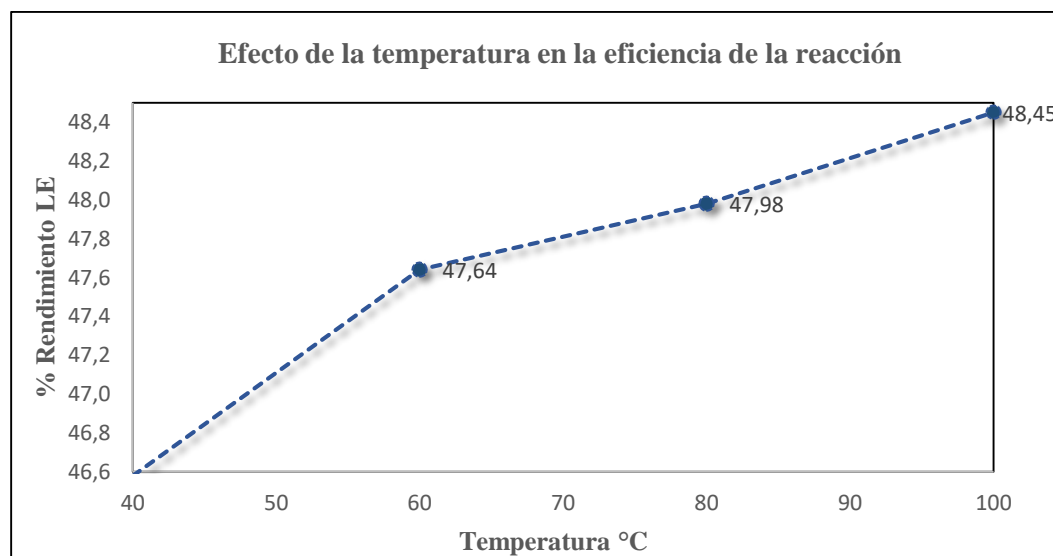
8.3.3. Efecto de la temperatura en el rendimiento de LE y la conversión de ALV.

Se estudió el efecto de la temperatura en el porcentaje de rendimiento de los productos y el porcentaje de conversión del ALV manteniendo constante el porcentaje de precursor catalítico ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 4 %mol, un tiempo de reacción de 3h y la proporción molar de ALV/EtOH (1:25), en la tabla 8 se presentan los resultados de esta reactividad.

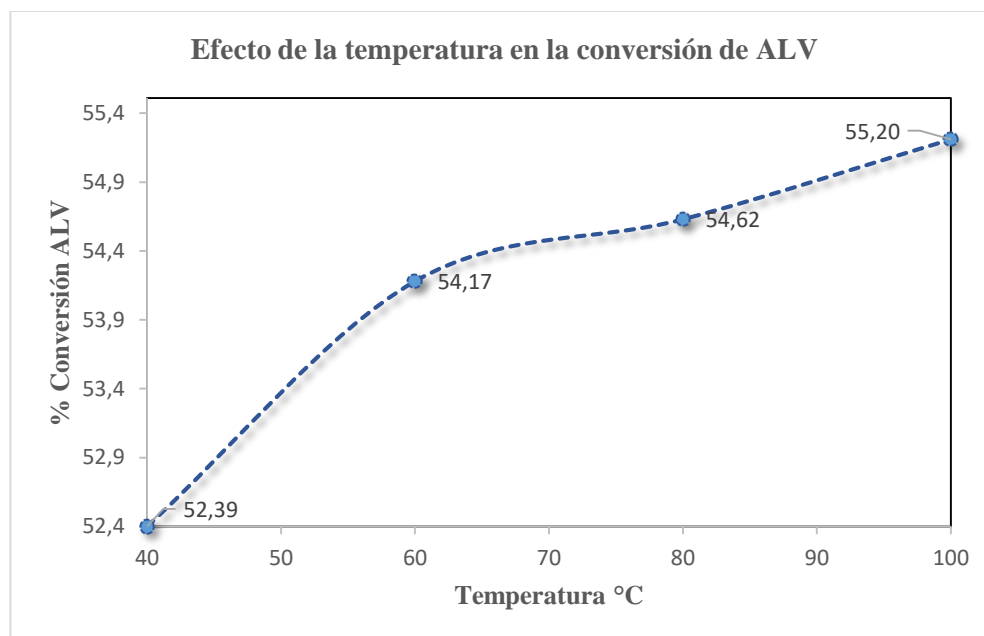
Tabla 8 Efecto de la temperatura en el % de rendimiento de LE y el % de conversión del ALV

Entrada	T °C	Tiempo (min)	% Cat	Radio ALV/EtOH	% Conversión ALV	% Rend LE	% Rend Subproducto
1	40	180	4	1:25	53,0	46,6	6,4
2	60	180	4	1:25	54,1	47,6	6,5
3	80	180	4	1:25	54,6	48,0	6,6
4	100	180	4	1:25	55,2	48,4	6,8

Mediante esta serie de ensayos se determinó que el aumento de la temperatura promueve el rendimiento del LE y el subproducto y así mismo el porcentaje de conversión de ALV, sin embargo el aumento en la conversión de ALV y en la formación de los productos no es muy significativo (gráfica 5 y 6).



Gráfica 5 Efecto de la temperatura en el % de rendimiento de LE



Gráfica 6 Efecto de la temperatura en el % de conversión del ALV

Se observa que el incremento de la temperatura promueve un mayor rendimiento de LE y conversión de ALV. A pesar de que el aumento en el rendimiento de LE no es significativo, es una variable que puede ser modificada máximo hasta 100°C de acuerdo con lo permitido experimentalmente por el sistema de reacción, para obtener un máximo de rendimiento en el producto de esterificación deseado.

El mayor porcentaje de rendimiento de LE se atribuye al incremento de la temperatura debido a que un aumento en la temperatura incrementa la energía cinética de las moléculas de los reactivos y por tanto la velocidad de formación del producto también es mayor ya que las moléculas son capaces de superar fácilmente la energía de activación favoreciendo la conversión del sustrato (ALV) para la obtención del LE (Chang, 1999).

Al utilizar el porcentaje óptimo (4% mol) de catalizador ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) encontrado en los experimentos previos, se evidenció que el porcentaje de rendimiento de LE aumento ligeramente de 47.0% a 48.4% es decir un aumento de 1.4 % respecto al máximo obtenido en los ensayos realizados que se presentan en la sección 8.3.2.

El estudio del efecto de la temperatura en la esterificación de ALV con etanol en la investigación realizada por Zainol, Saidina y Asmadi, (2017), se reporta que la temperatura tiene

un efecto directo en el porcentaje de rendimiento de LE y el porcentaje de conversión de ALV, cuando se utiliza un catalizador tipo criogel de carbono como se muestra en la figura 32.

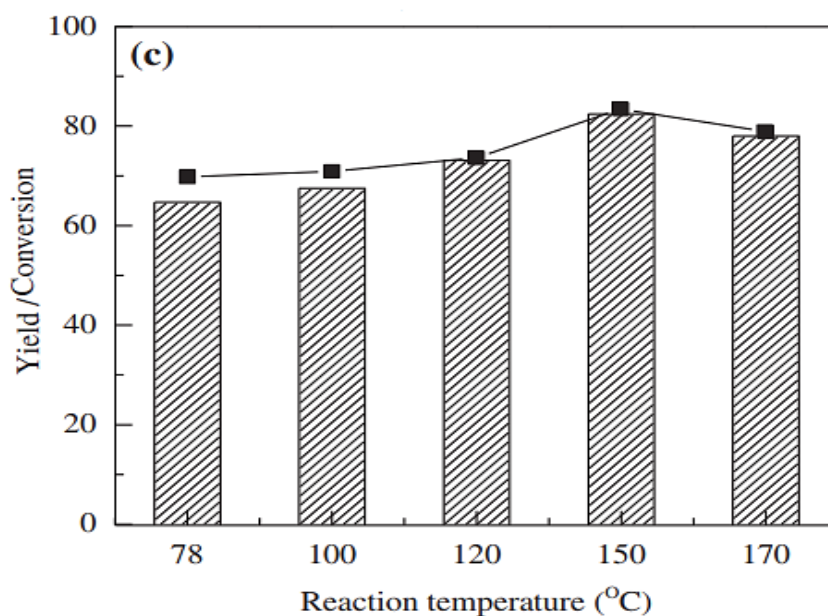
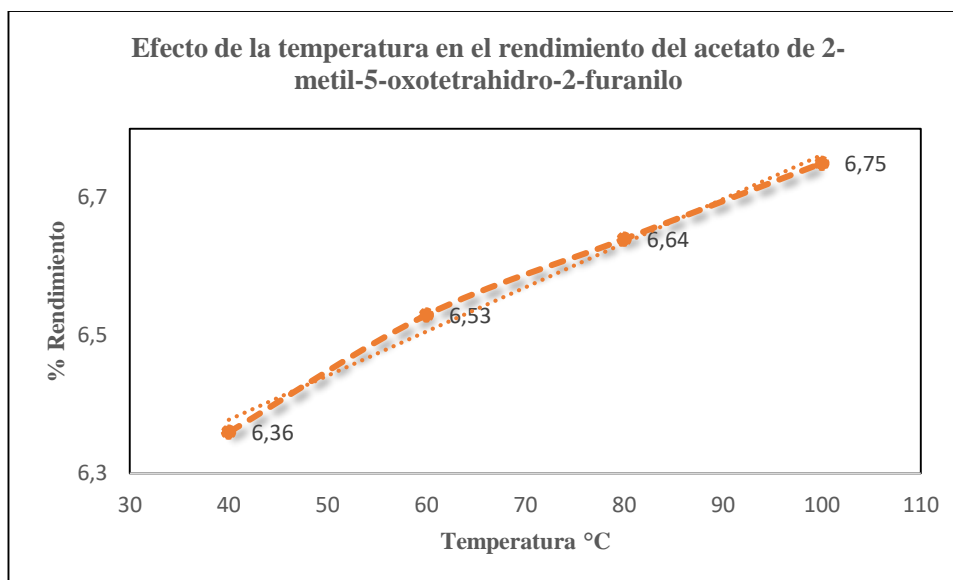


Figura 32 Efecto de la temperatura en la esterificación de ALV el rendimiento de LE y conversión de ALV usando un catalizador tipo criogel de carbono.

Tomado de: Zainol, Saidina y Asmadi, (2017)

En este estudio la temperatura óptima se encuentra en 150°C y un incremento de 20°C provoca una disminución en el rendimiento y conversión de LE y ALV respectivamente, sin embargo, se puede observar que existe el mismo comportamiento en los datos respecto a la investigación realizada en el presente trabajo donde el aumento de temperatura promueve el rendimiento del LE, lo cual permite establecer que los datos obtenidos tienen un comportamiento normal frente a los antecedentes.

En la gráfica 7 se muestra el efecto de la temperatura en el porcentaje de formación del subproducto: acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo.



Gráfica 7 Efecto de la temperatura en el % de rendimiento del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo

Se observa que la temperatura no tiene un efecto significativo en el porcentaje de rendimiento del subproducto acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo, ya que se mantuvo en un rendimiento de alrededor del 6 % en todas las temperaturas ensayadas esto debido a que la reacción es selectiva hacia el producto de interés (LE) que se forma en mayor porcentaje, la ruta de formación del subproducto es distinta a la del LE ya que se trata de un proceso de hidrogenación en el cual las condiciones para que se forme el producto no dependen solo de la temperatura sino también del tipo de catalizador y el uso de ligantes para promover el rendimiento de este tipo de lactonas (Zhou et al., 2018), (Wang et al, 2017).

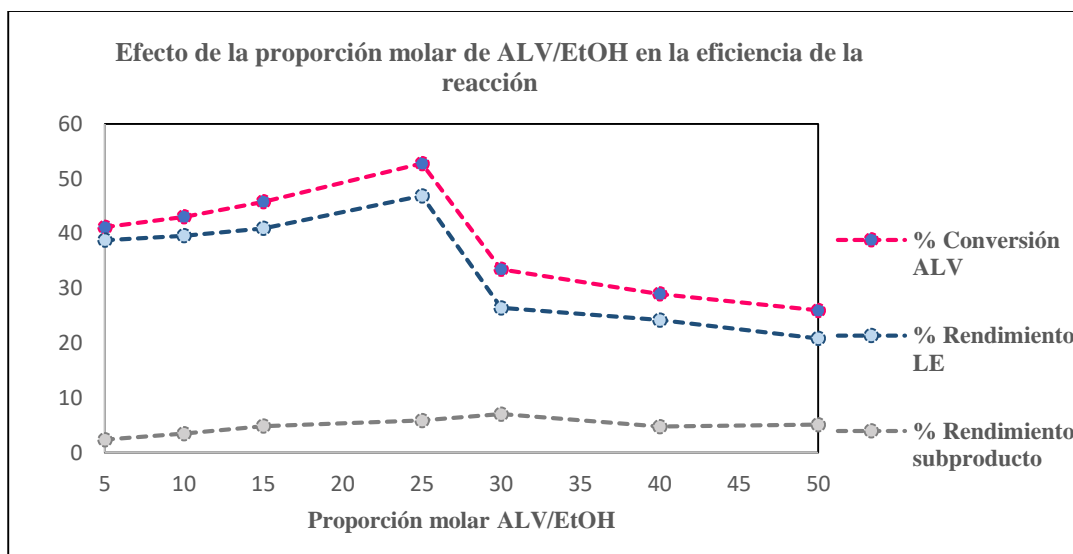
8.3.4. Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de LE y en la conversión de ALV.

Al evaluar el efecto de la proporción molar ALV/EtOH manteniendo constante la temperatura en 100°C, el porcentaje de precursor catalítico ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 4% mol y la duración del proceso en 3 h, se obtienen los resultados mostrados en la tabla 9.

Tabla 9 Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de los productos

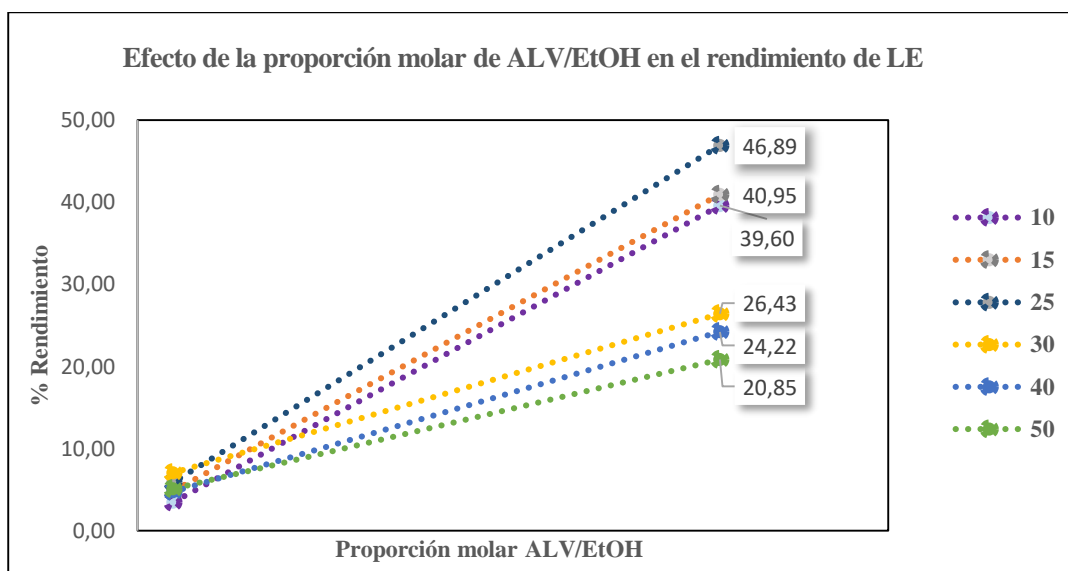
T °C	Tiempo (h)	% Cat	Proporción ALV/EtOH	% Rend LE	% Rend Subproducto	% Conversión ALV
100	3	4	1:5	38,8	2,3	40,5
100	3	4	1:10	39,6	3,5	43,1
100	3	4	1:15	41,0	4,8	45,8
100	3	4	1:25	46,9	5,9	52,8
100	3	4	1:30	26,4	7,0	33,4
100	3	4	1:40	24,2	4,8	29,0
100	3	4	1:50	20,8	5,1	25,9

Se graficaron los datos obtenidos en la tabla 9 para observar la tendencia en el rendimiento de los productos y se observa un aumento en la formación de LE hasta la proporción molar ALV/EtOH 1:25 (línea azul oscura) sin embargo, en los ensayos realizados utilizando proporciones de 1:30, 1:40 y 1:50 se observó una disminución drástica en el rendimiento de LE (gráfica 8), así mismo se evidenció una disminución en el porcentaje de conversión de ALV cómo se observa en la gráfica 8.



Gráfica 8 Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de los productos

En la gráfica 9 se presenta el porcentaje de rendimiento de LE bajo el efecto de la proporción molar de ALV: EtOH.



Gráfica 9 Efecto de la proporción molar ALV/EtOH en el rendimiento de LE

La correcta selección de la proporción molar ALV/EtOH tiene un efecto importante en el rendimiento de LE cómo se observa en las gráficas 8 y 9; la disminución en el rendimiento de LE usando las proporciones ALV/EtOH de 1:30, 1:40 y 1:50 puede ser atribuida a la disminución en la concentración del precursor catalítico en el medio al aumentar el volumen

de disolvente (EtOH), lo que disminuye la probabilidad de la interacción del complejo de cobalto con el ALV. El efecto del volumen de disolvente en la formación de esteres del ALV fue estudiado por Zhou et al., (2018), empleando un catalizador de lipasa inmovilizada en moldes organosiliconados de macro poro tridimensional, y se reportó el mismo efecto del disolvente en el rendimiento del producto; a partir de la proporción molar ALV/EtOH 1:15 hasta 1:30 el rendimiento de levulinato de butilo disminuyó drásticamente, debido a que el exceso de solvente disminuye la concentración de los reactivos y limita la transferencia de masa (Zhou et al., 2018). Así mismo, Zainol, Saidina y Asmadi, (2017), reportan la síntesis de LE a partir de ALV usando criogel de carbono calcinado como catalizador, en donde el rendimiento de producto disminuyó a partir de la proporción molar de ALV/EtOH de 1:20 hasta 1:30 (Zainol, Saidina, y Asmadi, 2017).

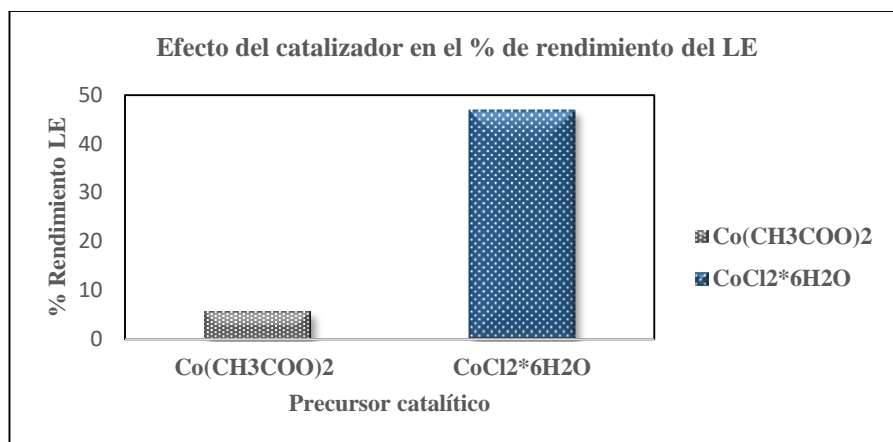
8.3.5. Reacción de esterificación usando la sal de acetato de cobalto (Co^{2+}) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor catalítico.

Con el objetivo de explorar otro precursor catalítico de Co^{2+} , ahora empleando el ligante orgánico $(\text{CH}_3\text{COO})^{-1}$, se utilizó la sal de acetato de cobalto $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor catalítico, en un porcentaje molar de 4% mol, y manteniendo las variables optimas encontradas para el sistema de esterificación y lactonización: 100°C , proporción molar ALV/EtOH 1:25, y 3 h, los resultados obtenidos se resumen en la tabla 9.

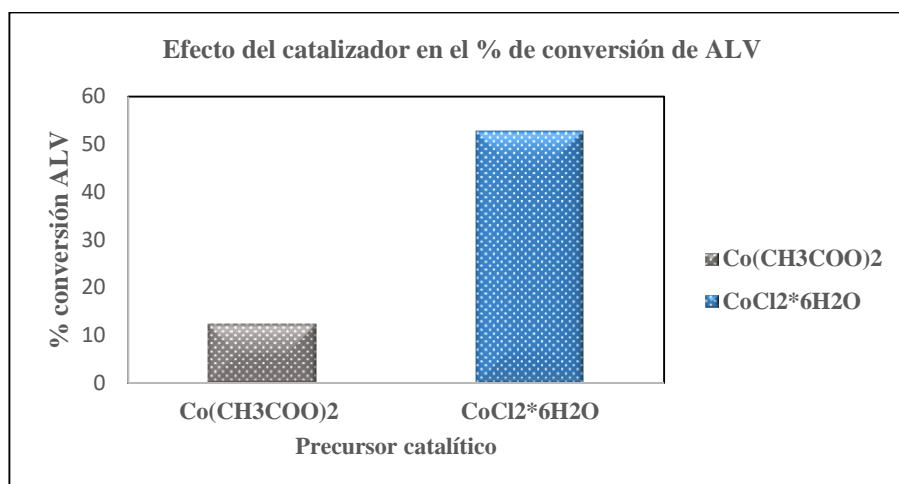
Tabla 10 Efecto de la sal de cobalto $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en el rendimiento del LE y la conversión de ALV

$T\ ^\circ\text{C}$	Tiempo (min)	% Cat	Radio ALV/EtOH	% Rend LE	% Rend Subproducto	% Conversión ALV
100	120	4	1:25	5,67	6,65	12,32

En este ensayo no hubo un porcentaje significativo en la conversión del ALV ni en el rendimiento de LE, en comparación con los resultados de los ensayos realizados utilizando la sal de cobalto (Co^{+2}) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor catalítico, como se muestra en las gráficas 10 y 11.



Gráfica 10 Efecto del precursor catalítico en el rendimiento de LE



Gráfica 11 Efecto del catalizador en % de conversión de ALV

Se puede atribuir el bajo rendimiento y formación del LE y conversión de ALV debido a un efecto tipo estérico ya que el ligando acetato es voluminoso y por tanto puede existir un impedimento en el ingreso de las moléculas de ALV a la esfera de coordinación del centro metálico (Co) al ser también moléculas de gran tamaño, la colisión de las moléculas no se da en la orientación correcta y por tanto la reacción ocurre de modo muy lento.

8.3.6 Propuesta del mecanismo de reacción para la esterificación de ALV.

8.3.6.1. Mecanismo de reacción para la formación de LE a partir de ALV.

A continuación, se presenta el mecanismo de reacción propuesto para la esterificación de ALV, bajo las condiciones de reacción optimizadas (Figura 33).

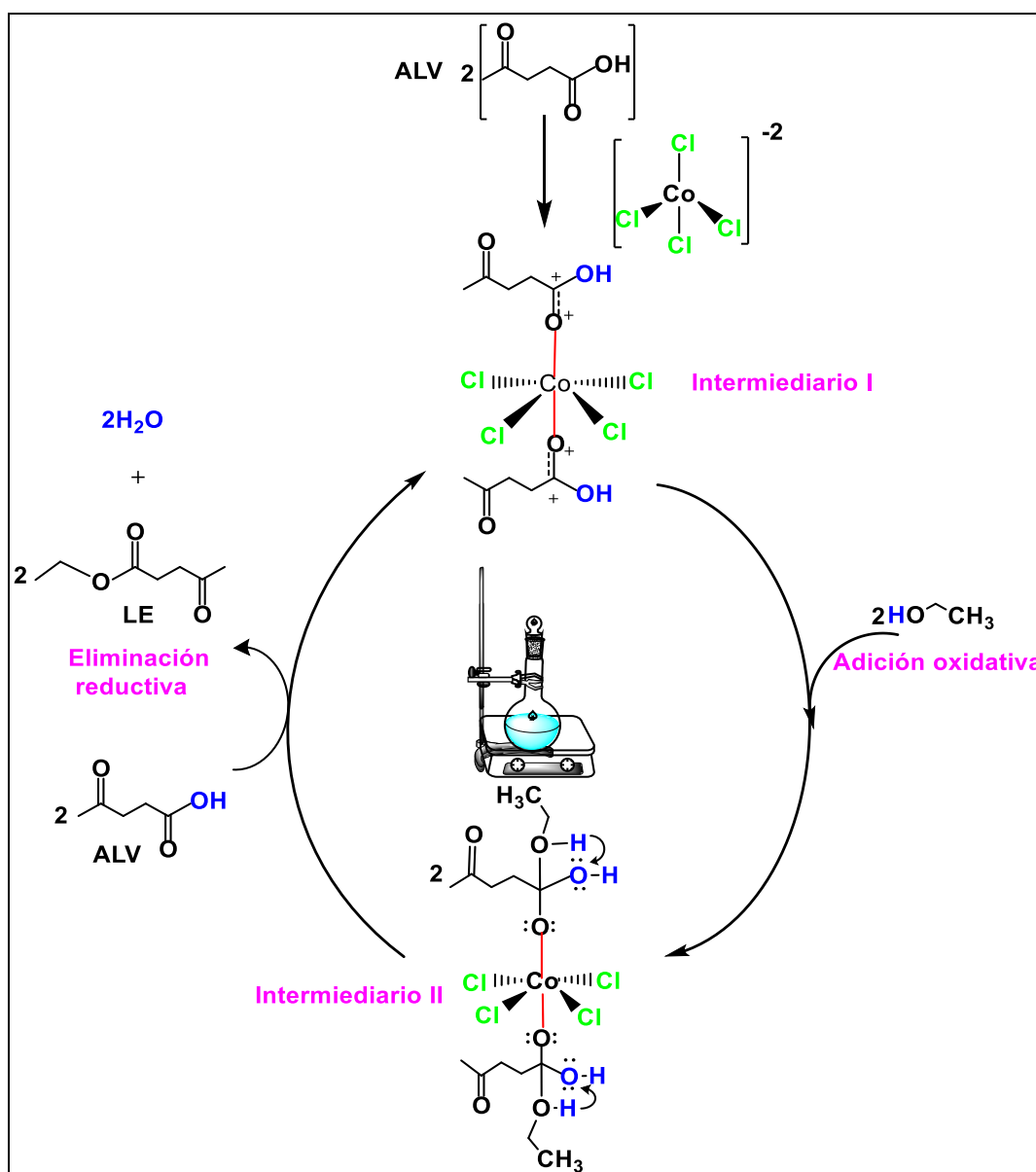


Figura 33 Mecanismo de reacción para la esterificación catalítica de ALV

Como se explicó en la sección 8.2, el complejo metálico de cobalto (Co^{+2}) se transforma a su forma anhidra cuando el sistema es sometido a alta temperatura y el nuevo complejo ($[\text{CoCl}_4]^{2-}$) queda de la forma que se muestra en la figura 34.

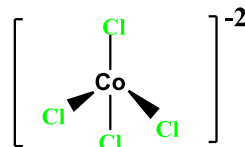


Figura 34 Complejo anhidro del cloruro de cobalto

Por ello, en el mecanismo de reacción propuesto según la figura 33 se incluye este complejo ($[\text{CoCl}_4]^{2-}(\text{aq})(\text{blue})$) en la formación del levulinato de etilo (LE); el proceso inicia cuando dos moléculas de ALV interaccionan con el complejo de cobalto, donde el centro metálico (Co) con número de oxidación +2 actúa como un ácido de Lewis y se une al oxígeno del grupo ácido de cada molécula de ALV mediante un par electrónico libre (intermediario I), el estado de oxidación del centro metálico se reduce (Co) pasando de estado de oxidación de +2 a estado de oxidación de 0, el oxígeno proveniente del grupo carbonilo de cada molécula de ALV adquiere una carga parcial positiva al ceder un electron al centro metálico de cobalto es decir se oxida, posteriormente el etanol se une al carbono carbonílico al ser este más electrófilo y por tanto más susceptible a un ataque nucleofílico, el etanol que se une al carbono mediante un par electrónico libre del oxígeno (intermediario II) y se forma el intermediario tetraédrico; simultáneamente, el hidrógeno proveniente de la molécula de etanol que se une al grupo carbonílico del sustrato (ALV), es atraído por el oxígeno del grupo ácido de la molécula de ALV como se muestra en los mecanismos de reacción presentados en las figuras 12 y 14 y se obtiene el grupo OH protonado (Popova et al., 2018), finalmente se libera la molécula de agua (por cada molécula de ALV) para producirse el correspondiente éster (levulinato de etilo) y el ciclo catalítico se regenera nuevamente con la entrada de 2 moléculas de ALV. El presente mecanismo de reacción está siendo estudiado mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , sin embargo, estos resultados no se presentan ya que no hacen parte de los alcances del proyecto.

8.3.6.2. Mecanismo de reacción para la formación de acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo.

En la figura 35 se puede observar el mecanismo de reacción propuesto para la formación del subproducto (acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo) de acuerdo al análisis bibliográfico disponible de este producto en la literatura ya que experimentalmente no se pudieron recopilar datos de RMN para elucidar los posibles intermediarios y por ende un mecanismo de reacción más exacto.

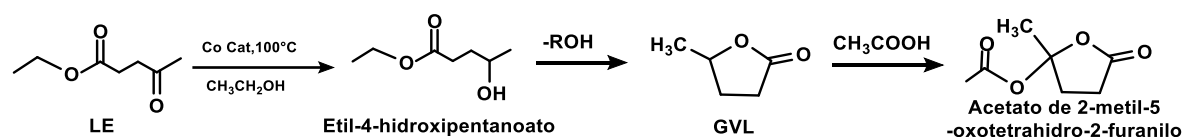


Figura 35 Formación de acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo a partir de LE

Se propone que el proceso de formación del subproducto de la reacción de esterificación de ALV denominado *acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo* inicie a partir del LE producido previamente en el medio de reacción, por ello según el análisis realizado en la sección 8.3.1 y la gráfica 3, a medida que aumenta el porcentaje de formación del subproducto disminuye el porcentaje de formación del LE, la presencia del catalizador de cobalto en el medio de reacción, las condiciones de temperatura y la presencia de etanol producen el etil-4-hidroxipentanoato mediante hidrogenación por transferencia en donde el grupo cetona de la molécula de LE es protonado en el oxígeno de su grupo carbonílico como lo explica Li et al., (2017), según la figura 36 que se muestra a continuación:

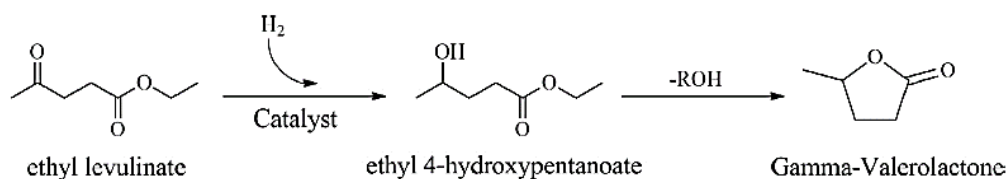


Figura 36 Formación de GVL a partir de la hidrogenación de LE
Tomado de: Li et al., (2017).

La presencia de agua en el medio de reacción se atribuye a la humedad del disolvente de reacción, a las moléculas de agua provenientes del precursor catalítico ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y a la humedad del aire ya que el sistema empleado para la reacción de esterificación no está completamente aislado. Este medio de reacción permite la formación del acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo con un rendimiento molar de alrededor de 6%, bajo las variables óptimas de reacción (anexo 3), observado en los cromatogramas por CG-EM.

9. Conclusiones

- Se identificaron las variables óptimas de reacción que permiten obtener un mayor rendimiento de LE y una mayor conversión de ALV, mediante esterificación con un catalizador homogéneo de cobalto Co^{+2} .
- Se realizó la esterificación de ALV a LE a presión atmosférica y utilizando condiciones suaves de temperatura (100°C), en un tiempo corto (3h) y empleando etanol como reactivo y solvente lo cual contribuye al uso de procesos verdes que disminuyan el consumo de energía, disminuyan la generación de residuos tóxicos y se aprovechen sustratos de fuentes renovables de energía como la biomasa.
- Se diseñó el mecanismo de reacción para los productos formados y se propusieron los posibles intermediarios con base en los resultados de CG-EM y estudios previos reportados en la literatura.
- Se obtuvo una α -acetoxi- β -butirolactona de tipo “acetato de 2-metil-5-oxotetrahidro-2-furanilo”, como subproducto de la reacción, cuya formación implicó un proceso de hidrogenación por transferencia en presencia de etanol.
- Se obtuvo un rendimiento máximo del producto de interés (LE) de 48,5% a una temperatura de 100°C , usando 4% de mol de precursor catalítico en un tiempo de 2h y una proporción molar ALV/EtOH de 1:25.
- El uso de catalizadores a base de metales de transición de costo accesible y la implementación de sustratos derivados de materias primas renovables contribuyeron a los principios de la química verde, ya que se utilizaron materias primas derivadas de la biomasa y se evitó el uso tradicional de catalizadores ácidos corrosivos y perjudiciales para el medio ambiente.

10. Recomendaciones

- La metodología presentada para la esterificación de ALV podría extenderse utilizando otras sales basadas en hierro y cobre las cuales son accesibles económicamente debido a su abundancia y bajo costo, para estudiar el porcentaje de conversión de ALV y la formación de LE u otros productos en estos sistemas de reacción.
- Diseñar un sistema de reflujo para evitar la pérdida de disolvente a temperaturas mayores de 100°C, con lo cual se podría estudiar el efecto de mayores temperaturas en la conversión de ALV y la formación de LE.
- Extender el alcance de la esterificación empleando catalizadores metálicos sólidos soportados en el sistema para estudiar la influencia de los mismos en la conversión de ALV y en el rendimiento de LE o la formación de otros productos.
- Diseñar una columna cromatográfica teniendo en cuenta la polaridad de los compuestos identificados en CG-EM para separar los productos obtenidos.

11. Referencias Bibliográficas

- AIST Spectral database for organic compounds SDBS. (2019). Recuperado en: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi
- ALBA. (2018). Nuevos *detalles sobre catalizadores de cobalto para la producción de hidrógeno*. Recuperado de <https://www.cells.es/es/actualidad/noticias/nuevos-detalles-sobre-catalizadores-de-cobalto-para-la-produccion-de-hidrogeno>
- Burgess, C. (2018). *Alternative Fuels from Biomass Sources. Hemicellulose*. Recuperado en: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/664>
- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., Bridgwater, A.V. (2017). *Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volumen (76), 309–322.
- Carey, F.A (2006) *Química orgánica (6a. ed)*. México, D.F. México: Editorial McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
- Castellanos, N. (2011). *Activación e hidrogenación por transferencia de cetonas α , β -Insaturadas, con complejos de Ni (0)*. [tesis de maestría, Universidad Nacional autónoma de México].
- Castellanos, N., Arévalo, A. y García, J. (2016). *Nickel-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones Using Ethanol as Solvent and Hydrogen Donor*. Dalton Transactions. Volumen (34), pp 13604-13614.
- Chang R. (1999). *Química. Cinética Química*, México D.F: McGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES, S.A de C.V.
- Chemistry Score Organic Chemistry. (2019). *Esterification*. Recuperado de: <https://www.chemistryscore.com/esterification/>
- Cobalt Institute. (2020). *Importance of cobalt as a catalyst*. Recuperado de: <https://www.cobaltinstitute.org/catalysts.html>
- Escalante, H., Orduz, J., Zapata, H., Cardona, M. y Duarte, M. (2010). *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia, UPME, IDEAM, COLCIENCIAS*. Recuperado de: <http://www.si3ea.gov.co/Home/Biomasa/tabid/76/language/es-ES/Default.aspx>
- Federación Nacional de Combustibles. (2020). *Preguntas frecuentes de los biocombustibles ¿Cuál es la participación de los biocombustibles en la matriz de los combustibles para el*

transporte en Colombia? Recuperado de: <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-923.htm>

- Fernandes, D., Rocha, A., Mai, E., Claudio, J.A., Mota, C. y da Silva, V. (2012). *Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts*. Applied Catalyst A: General. Volumen (425-426), pp 199-204.
- Fuentes, S. y Díaz, G. (2019). *Catalizadores ¿La Piedra filosofal del siglo XX?* Ciudad de México, México: Editorial fondo de cultura económica.
- Huang, Y., Yang, T., Cai, B., Chang, X. y Pain, H. (2015). *Highly efficient metal salt catalyst for the esterification of biomass derived levulinic acid under microwave irradiation*. RCS Advances. Volumen (6), pp 2106-2111.
- Jeong, H., Park, S., Ryu, G., Choi, J., Kim, J., Choi, W., Lee, S., Choi, J. y Choi, I. (2018). *Catalytic conversion of hemicellulosic sugars derived from biomass to levulinic acid*. Catalysis communications. Volumen (117), pp 19-25.
- Joshi, H., Moser, B., Toler, J., Smith, W. y Walker T. (2011). *Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties*. Biomass and Bioenergy. Volumen (35), pp 3262-3266.
- Kirtikumar, C., Badgajar, V.C. y Bhalchandra, M. (2020). *Review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid*. Fuel Processing Technology. Volumen (197), pp 1-19.
- Kondeboina, M., Enumula, S., Gurram, V., Chada, R., Burri, D. y Kamaraju, S. (2017). *Selective hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to g-valerolactone over supported Co catalysts in continuous process at atmospheric pressure*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Volumen (61), pp 227-235.
- Kumer, M., Séamus, M., Zhang, Y., Djebbi, K., Capriolo, G., Farooq, A., Curran, H. y Dooley, S. (2018). *The combustion Kinetics of the lignocellulosic biofuel, ethyl levulinate*. Combustion and flame. Volumen (193), pp 157-169.
- Kuwahara, Y., Fujitani, T. y Yamashita, H. (2013). *Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconosilicates: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances*. Catalysis Today. Volumen (237), pp 18-28.

- Lenntech. (2020). *Cobalto-propiedades químicas del cobalto-efectos del cobalto sobre la salud – efectos ambientales del cobalto*. Recuperado de: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/co.htm>
- Lester, E., Avila, C., Heng, P.C., Williams, O., Perkins, J., Gaddipatti, S., Tucker, G., Barraza, J., Trujillo, M., Wu, T. (2018). *A proposed biomass char classification system*. Fuel Volumen (232), pp 845-854.
- Li C, Xu G, Zhai Y, Liu X, Ma Y e Zhang Y. (2017). *Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts*. Fuel. Volumen (203), pp 23-31.
- Li, X., Xu, R., Yang, J., Nie, S., Liu, D., Liu, Y. e Si, C. (2019). *Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation*. Industrial Crops & Products. Volumen (130), pp 184- 197.
- Luan, Q.J., Liu, L.J., Gong, S.W., Lu, J., Wang, X. y Lv, D.M. (2018). *Clean and efficient of renewable levulinic acid to levulinate esters catalyzed by an organic-salt of $H_4SiW_{12}O_{40}$* . Process Safety and Environmental Protection. Volumen (117), pp 341–349
- McMurry, J. (2012). *Química orgánica. 8va Edición*. México, D.F. México: Editorial Cengage learning.
- Melchiorre, M., Amendola, R., Benessere, V., Cucciolito, M., Ruffo, F. y Esposito, R. (2020). *Solvent-free transesterification of methyl levulinate and esterification of levulinic acid catalyzed by a homogeneous iron(III) dimer complex*. Molecular Catalysis. Volumen (483), pp 2468-8231.
- Nuffield Foundation and the Royal Society of Chemistry. (2018). *The equilibrium between two coloured cobalt species*. Recuperado en: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000001/the-equilibrium-between-two-coloured-cobalt-species?cmpid=CMP00005957>
- Panagiotopoulou, P., Martin, N. y Vlachos, D. (2014). *Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst*. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical. Volumen (39), pp 223-228.
- Pasha, N., Lingaiah, N. y Shiva, R. (2019). *Zirconium Exchanged Phosphotungstic Acid Catalysts for Esterification of Levulinic Acid to Ethyl Levulinate*. Catalysis letters. Volumen (149), pp 2500-2507.

- Pasquale, G.A., Ruiz, D.M., Sathicq, G., Baronetti, G. y Romanelli, G.P. (2015). *Valorización de derivados de biomasa: Producción de levulinato de etilo con bajo impacto ambiental empleando un heteropoliácido de estructura Preyssler*. Investigación joven Volumen (2), p 34.
- Popova, M., Shestakova, P., Lazarova, H., Dimitrov, M., Kovacheva, D., Szegedi, A., Mali, G., Dasireddy, V., Likozar, B., Wilde, N. y Gläser, R. (2018). *Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol*. Applied Catalysis A, General. Volumen (560), pp 119-131.
- Rajabi, F., Raessi, M., Arancon, R., Saidi, M. y Luque, R. (2015). *Supported cobalt oxide nanoparticles as efficient catalyst in esterification and amidation reactions*. Catalysis Communications. Volumen (59), pp 122-126.
- Rendón A. (2011). *Estudio teórico del mecanismo de la reacción de hidrogenación por transferencia mediada por complejos de rutenio* [tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. Recuperado en: <http://bdigital.unal.edu.co/8130/1/197440.2011.pdf>
- Rinaldi, R. (2015). *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*. Mu'heim an der Ruhr, Germany: Royal society of chemistry.
- Rojas F. (2018). *Tablas de espectrometría infrarroja*. Recuperado en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_34338.pdf
- Rojas, H., Borda, G., Murcia, J. y Reyes P. (2007). *Obtención de alcohol furfurílico a partir de furfural sobre catalizadores de platino soportado*. Scientia et Technica. Volumen (36), pp 653-657.
- Romanelli, G., Ruiz, D. y Pasquale, G. (2015). *Química de la biomasa y de los biocombustibles*. Edulp editorial de la universidad de la plata.
- Romero, A. (2004). *Catalizadores y procesos catalíticos*. Recuperado de: http://www.rac.es/ficheros/discursos/dr_20080825_148.pdf
- Seyhan, E. (2008). *Química orgánica: estructura y reactividad*. Barcelona, España: Editorial Reverté.
- Sifontes, M., y Domine M.E. (2013). *Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial*. Avances en Ciencias e Ingeniería. Volumen (4), pp 15-46.

- Slagmaat, C. y Wildeman, S. (2017). *A Comparative Study of Structurally Related Homogeneous Ruthenium and Iron Catalysts for the Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone*. European Journal of Inorganic Chemistry. Volumen (6), pp 694-702.
- Sudiyarmanto, S., Aulia, F., Adzim, F., Setiyanto, H y Dwiatmoko, A.A. (2018). *Catalytic conversion of furfural to furfuryl alcohol over ruthenium-based catalysts*. AIP conference proceedings. Volumen (2024), pp 020027-1-020027-7.
- Thought.Co. (2020). *Metal Profile: Iron*. Recuperado de: <https://www.thebalance.com/metal-profile-iron-2340139>
- Twenergy (2019). *La Biomasa en Colombia: El gran reto para generar energía sustentable*. Recuperado de: <https://twenergy.com/co/a/la-biomasa-en-colombia-el-gran-reto-para-generar-energia-sustentable-1140>
- Wang, D. y Astruc, D. (2015). *The Golden Age of Transfer Hydrogenation*. Chemical reviews. Volumen (115), pp, 6621-6686.
- Wang, R., Wang, J., Zi, H., Xia, Y., Wang, H. y Xiang, L. (2017). *Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium (IV) Schiff base complexes on mesoporous silica with isopropanol as hydrogen source*. Molecular Catalysis. Volumen (441), pp 168-178.
- Wineburg, J., Abrams, C. y Swern D. (1975). *Improved preparation and characterization of unsaturated γ -lactones (1a)*. Fels research institute and department of chemistry temple university Philadelphia. Volumen (19122). pp 749-754.
- Xia, F., Du, Z., Liu, J., Ma, Y. y Xu, J. (2016). *Catalytic oxidative C-C bond cleavage route of levulinic acid and methyl levulinate*. RSC Advances. Volumen (6), pp 72744-72749.
- Xiang, N., Peng, X., Nainbo, R. y Tongqi, Y. (2017). *Production of acetic acid from ethanol over CuCr catalysts via dehydrogenation- (aldehyde-water shift) reaction*. RSC Advances. Volumen (7), pp 38586-38593.
- Zainol, M., Saidina, A.N. y Asmadi, M. (2017). *Effects of thermal treatment on carbon cryogel preparation for catalytic esterification of levulinic acid to ethyl levulinate*. Fuel Processing Technology. Volumen (167), pp 431-441.
- Zhang, Z. (2016). *Synthesis of γ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications*. ChemSus Chem. Volumen (9), pp156-171.

- Zhou, L., He, Y., Ma, L., Jiang, Y., Huang, Z., Yin, L. y Gao, J. (2018). *Conversion of levulinic acid into alkyl levulinates: Using lipase immobilized on meso-molding three-dimensional macroporous organosilica as catalyst*. *Bioresource Technology*. Volumen (247), pp 568-575.
- Zweifel, T., Naubron, J.V., Büttner, T., Ott, T. y Grützmacher, H. (2008). *Ethanol as Hydrogen Donor: Highly Efficient Transfer Hydrogenations with Rhodium(I) Amides*. *Angew. Chem. Int.* Volumen (47), pp 3245 –3249

12. Anexos

1. Cromatograma de gases del ALV

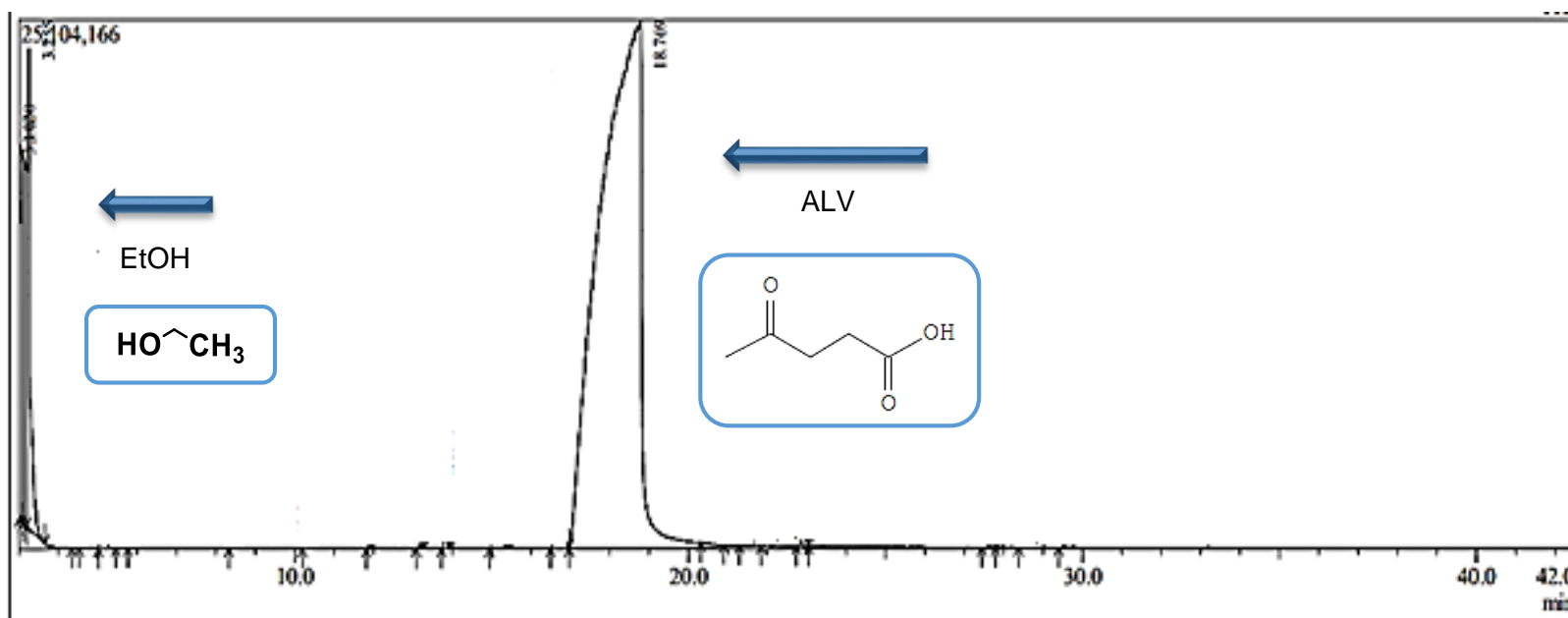
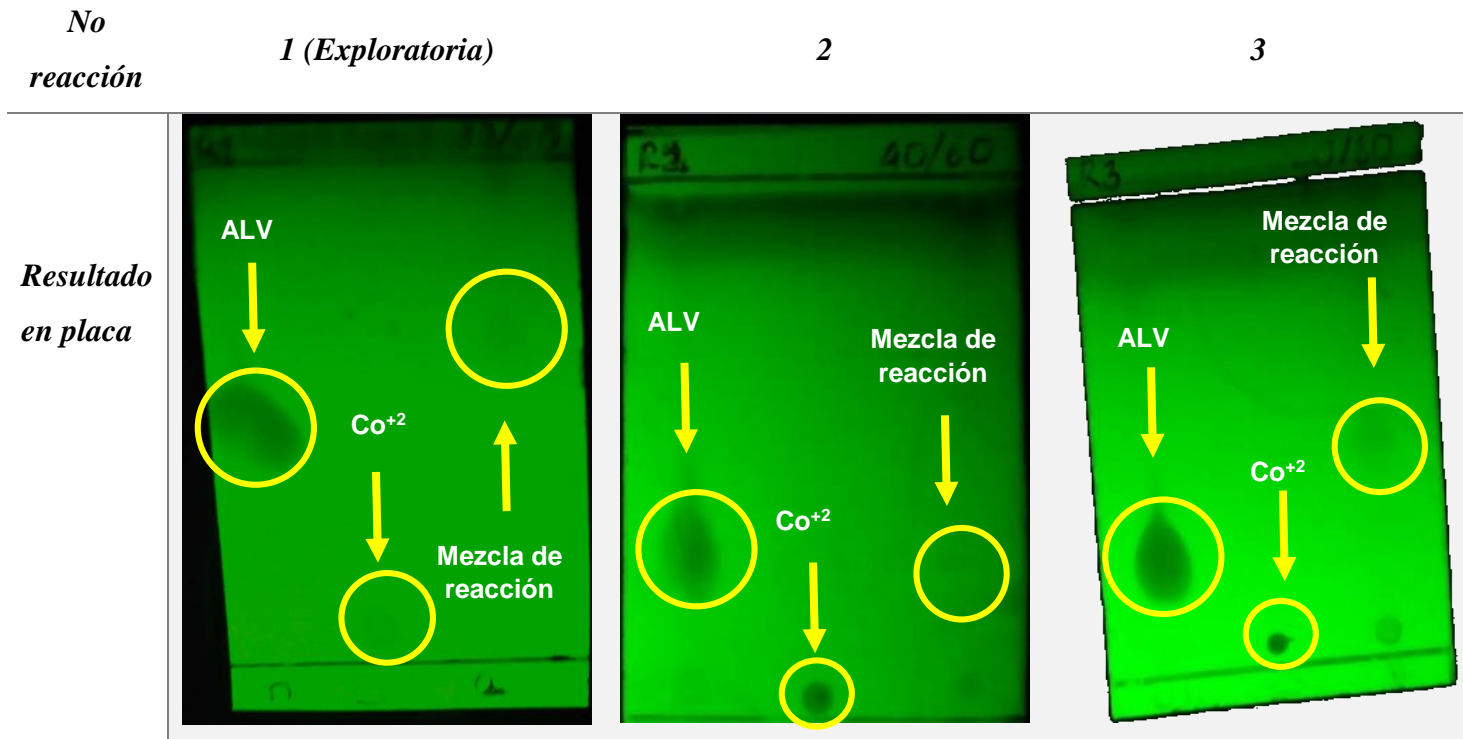


Figura 39 Cromatograma de gases del ALV

En la figura 39 se observa el cromatograma de gases del ALV obtenido para la caracterización de las materias primas; una porción de 0,3g de ALV fue diluida en 0,8g de etanol y medida por el equipo CG-EM, el etanol eluye en un tiempo de retención de 3.00 min y el ALV en 18.74 min.

2. Resultado en placa cromatográfica



3. Cromatograma de gases de la mezcla de reacción del ensayo con mayor rendimiento de LE.

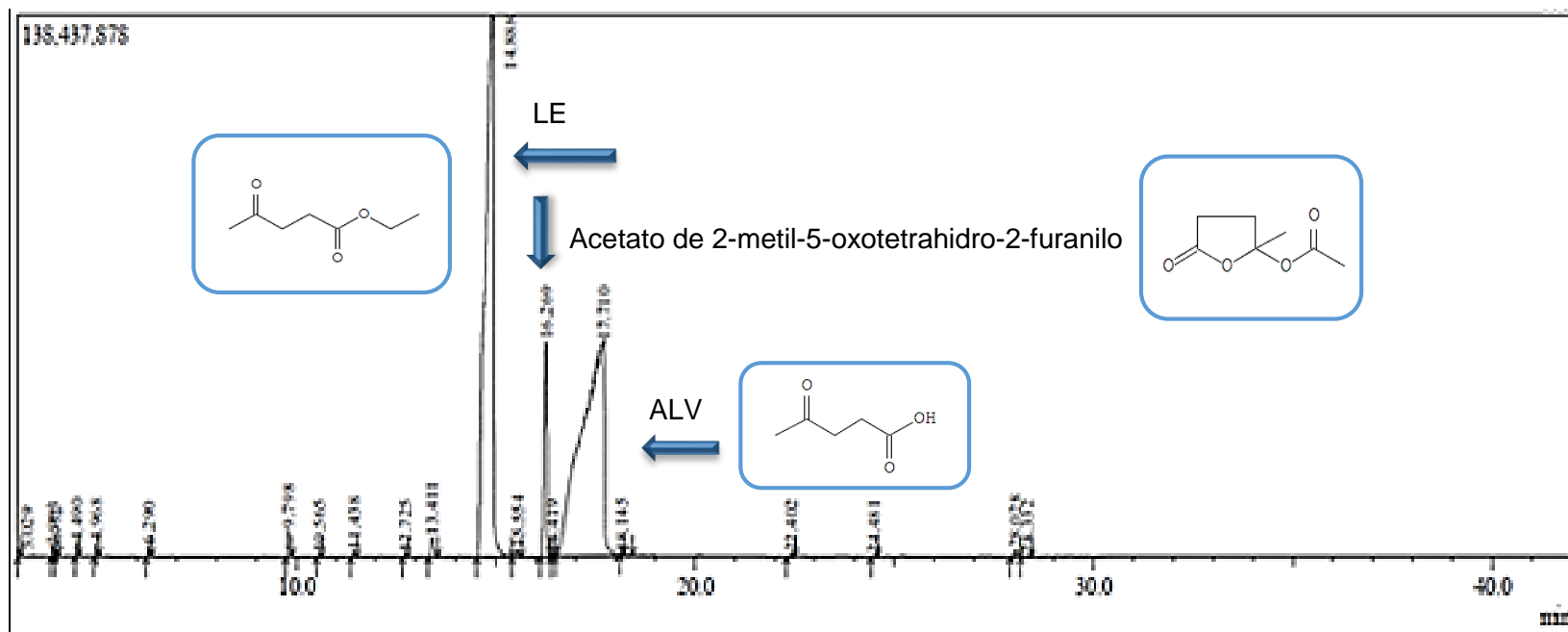


Figura 40 Cromatograma de gases de la mezcla de reacción con mayor rendimiento de LE

El cromatograma obtenido para la mezcla de reacción con mayor rendimiento de LE en la etapa de optimización de las condiciones de reacción se presenta en la figura 40 (tabla 7, entrada 4), las condiciones de reacción empleadas fueron 4% mol de precursor catalítico ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), proporción molar ALV/EtOH 1:25, temperatura 100°C y tiempo 3h.