

ESTUDIO COMPARATIVO DE TRES MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ÉSTERES DEL ÁCIDO LEVULÍNICO PARA SU APLICACIÓN EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Cerruti, Claudio^{1,2}; Pasquale, Gustavo²; Ruiz, Diego²; Sathicq, Gabriel³; Pérez, Miriam¹; Romanelli, Gustavo^{2,3};
Blustein, Guillermo^{1,2}

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT). CICIPBA-CONICET-UNLP. La Plata, Buenos Aires, Argentina.

2 Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

3 Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas “Jorge Ronco” (CINDECA). CONICET-UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

c.cerruti@cidepint.ing.unlp.edu.ar

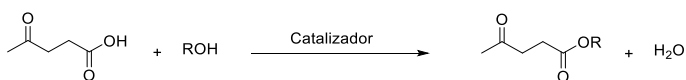
PALABRAS CLAVE: ácido levulínico, ésteres, catalizador ácido, Preyssler, microondas, pinturas antiincrustantes.

COMPARATIVE STUDY OF THREE METHODS FOR OBTAINING LEVULINIC ACID ESTERS FOR THEIR APPLICATION IN ANTIFOULING PAINTS

KEYWORDS: levulinic acid, esters, acid catalyst, Preyssler, microwave, antifouling paints.

Se denomina incrustaciones biológicas marinas a la fijación y crecimiento de micro y/o macroorganismos sobre sustratos duros tanto naturales como artificiales sumergidos en el mar. Las incrustaciones biológicas sobre estructuras artificiales emplazadas en el mar acarrearán pérdidas económicas de gran magnitud. Actualmente el control se lleva a cabo mediante la utilización de pinturas antiincrustantes a base de compuestos relativamente tóxicos, casi todas con óxido cuproso en su formulación [1]. Con la idea de reemplazar estos compuestos, se sintetizaron ésteres del ácido levulínico mediante procesos de bajo impacto ambiental.

Los ésteres alquílicos del ácido levulínico (levulinatos) se sintetizaron por medio de la reacción de esterificación directa de Fisher, a partir de ácido levulínico y alcoholes de diferente naturaleza estructural de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



Inicialmente se prepararon los levulinatos utilizando el método convencional, haciendo reaccionar ácido levulínico en presencia de un alcohol durante 24 horas, empleando ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Se emplearon los siguientes alcoholes como sustratos de partida: etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-octanol, alcohol bencílico, 2-fenoxietanol, alcohol furfurílico, alcohol tetrahydrofurfurílico. Los análisis de los rendimientos se llevaron a cabo por cromatografía gaseosa.

En los casos en los que no fue posible la obtención del éster buscado utilizando ácido sulfúrico como catalizador, se realizaron experiencias sustituyéndolo por un ácido de estructura Preyssler másico (PwMo). La reacción de esterificación se llevó a cabo empleando tolueno como solvente a temperatura de reflujo (110 °C) y empleando una relación de ácido levulínico/alcohol de 2:1. En todos los casos el tiempo de reacción fue de 24 horas.

Con el objetivo de utilizar procedimientos con menor impacto ambiental se estudió la reacción reemplazando el ácido sulfúrico por un catalizador ácido con estructura de Preyssler, reemplazando además el calentamiento

térmico, con el empleo de radiación con microondas para reducir los tiempos de reacción y utilizando tolueno como solvente.

Las experiencias llevadas a cabo con: etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol y 1-pentanol dieron rendimientos muy buenos comprendidos entre el 99 y 75 % (Tabla 1), observándose por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas algunos productos secundarios en pequeñas cantidades. En el caso del t-butanol, no se observó formación de producto, ni consumo de reactivos, lo que podría explicarse por impedimentos estéricos. Sin embargo, el resto de los alcoholes, de punto de ebullición elevado y sensibles a los ácidos fuertes (oxidación-polimerización), no condujeron al producto de esterificación deseado, observándose el consumo de reactivos, mientras que la mezcla de reacción se oscurece notablemente y se observan numerosos productos secundarios por cromatografía en capa delgada (CCD). En estos casos, se realizaron experiencias sustituyendo el ácido sulfúrico por un ácido de estructura Preyssler másico (PwMo). Los levulinatos de los siguientes alcoholes: 1-octanol, bencílico, 2-fenoxietanol, tetradecanol y octadecanol, se obtuvieron con excelentes rendimientos y con alto grado de pureza.

Tabla 1. Preparación de levulinatos.

Levulinato de:	Catalizador	Rendimiento (reflujo 24h)	Rendimiento (microondas)
etilo	Ácido sulfúrico	99%	
n-propilo	Ácido sulfúrico	81%	88%
isopropilo	Ácido sulfúrico	76%	67%
n-butilo	Ácido sulfúrico	90%	85%
secbutilo	Ácido sulfúrico	91%	
tertbutilo	PwMo	No reacciona	No reacciona
n-pentilo	Ácido sulfúrico	91%	75%
n-octilo	PwMo	97%	71%
bencilo	PwMo	88%	
2-fenoxietilo	PwMo	92%	
n-tetradecilo	PwMo	91,8%	
n-octadecilo	PwMo	98%	

Por último, puede verse que, en los ensayos llevados a cabo con microondas, si bien el rendimiento es un poco menor, la reducción de los tiempos, de 24 a 2 horas, es muy favorable, no observándose productos secundarios, haciendo que el procedimiento sea más sostenible.

Recibido: 19/4/2023; Aceptado: 12/6/2023

En una segunda etapa se evaluará la potencial actividad antiincrustante de los levulinatos en ensayos de laboratorio. Con los levulinatos que resulten bioactivos se formularán pinturas antiincrustantes y se ensayaran en el puerto de Mar del Plata.

REFERENCIAS

[1] Yebra, D; Kiil, S; Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Progress in Organic Coatings*, 50 (2004) 75-104.