

SÍNTESIS DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL DE LEVULINATOS CON APLICACIÓN EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Cerruti, Claudio¹; Pasquale, Gustavo A.²; Ruiz, Diego M.²; Sathicq, Angel G.³; Pérez, Miriam C.¹, Blustein, Guillermo¹; Romanelli, Gustavo³

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPIINT). CICPBA-CONICET-UNLP. Av. 52 e/ 121 y 122, CP1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

2 Centro de Investigaciones en Sanidad Vegetal / Curso de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (UNLP), 60 y 119 S/N, CP1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

3 Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas "Jorge Ronco" (CINDECA). 47 e/1 y 115 Facultad de Ciencias Exactas (UNLP)-CONICET, CP1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

gpromanelli@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Levulinatos, antifouling, química verde.

La fijación y crecimiento de micro y/o macroorganismos sobre estructuras sumergidas (incrustaciones biológicas o *biofouling*) fabricadas por el hombre suele interferir con sus actividades causando pérdidas económicas importantes [1]. Para ello se sintetizaron compuestos de la familia de los levulinatos (ésteres del ácido levulínico o 4-oxopentanoico) mediante procesos de bajo impacto ambiental para la formulación y elaboración de pinturas antiincrustantes marinas alternativas a las actualmente empleadas (que contienen cobre).

Los levulinatos se prepararon en diferentes condiciones, utilizando métodos tradicionales y métodos de bajo impacto ambiental que involucraron el uso de catalizadores ácidos recuperables y reutilizables, así como también la calefacción por medio de microondas.

La preparación de los ésteres de menor peso molecular (de etilo, propilo, isopropilo, butilo, secbutilo, pentilo e isopentilo) se llevó a cabo mediante un proceso convencional descrito en la literatura empleando ácido sulfúrico concentrado como catalizador sobre una mezcla de ácido levulínico y exceso de alcohol; Para llevar a cabo el aislamiento se evaporó el exceso de alcohol en rotavapor, luego se disolvió el residuo en diclorometano y se neutralizó con solución de bicarbonato de sodio 5% y luego con agua. El extracto orgánico se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó el solvente en rotavapor.

Para el caso de los levulinatos de una mayor complejidad (de octilo, bencilo, 2-fenoxietilo, tetradecilo y octadecilo), se empleó un heteropoliácido de estructura Preyssler másico (PWMo). La reacción se llevó a cabo en tolueno como solvente y la relación ácido levulínico/alcohol fue de 2:1. Finalizada la reacción se filtró el catalizador y se neutralizó con solución de bicarbonato de sodio 5%, y posteriormente con agua; finalmente se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó el tolueno en rotavapor.

Con el objetivo de obtener procedimientos más amigables con el medio ambiente se estudió para la reacción de ácido levulínico y 1-butanol un procedimiento que utilizó 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. Los análisis de los rendimientos se llevaron a cabo por cromatografía gaseosa.

Los rendimientos de las reacciones llevadas a cabo en las distintas condiciones se muestran en la Tabla 1

Tabla 1 – Preparación de levulinatos

Levulinato	Rendimiento (Reflujo de 24 h)	Rendimiento (Microondas)
Levulinato de etilo	99%	
Levulinato de propilo	81%	88%
Levulinato de isopropilo	76%	67%
Levulinato de butilo	90%	85%
Levulinato de secbutilo	91%	
Levulinato de tertbutilo	No reacciona	No reacciona
Levulinato de pentilo	91%	75%
Levulinato de octilo	97%	71%
Levulinato de bencilo	88%	
Levulinato de 2-fenoxietilo	92%	
Levulinato de tetradecilo	91.8%	
Levulinato de octadecilo	98%	

Se observaron excelentes rendimientos en las reacciones convencionales, incluso en aquellas realizadas con catalizadores recuperables, y además puede verse en base a los ensayos llevados a cabo con microondas que, si bien el rendimiento resultó un poco menor, la reducción de los tiempos es muy favorable para llevar a cabo la preparación de este tipo de ésteres en condiciones sostenibles. Además, en las reacciones con calentamiento térmico se observaron pequeñas cantidades de productos secundarios los cuales no se observaron en el calentamiento con microondas (siendo las reacciones 100 % selectivas).

En relación a los estudios de la actividad antiincrustante, se planean llevar a cabo estudios con los levulinatos preparados y se formularán pinturas con aquellos que resulten bioactivos en ensayos de laboratorio (screening). Las pinturas serán elaboradas a escala de laboratorio y su desempeño antiincrustante, será evaluado mediante ensayos de campo (en el mar, puerto de Mar del Plata).

REFERENCIAS

[1] D.M. Ruiz, J.C. Autino, G. Romanelli, M. Pérez, M. García, J.P. Roldán, G. Blustein. Protección antiincrustante de estructuras sumergidas mediante recubrimientos formulados con 7-hidroxi-4-metilcumarina. *Materia*, 23, 2018, e-12075.