

CONVERSIÓN DE CELULOSA EN 5-HIDROXIMETILFURFURAL EN PRESENCIA DE Zr-KIT-6

S. Mérida-Morales, C. García-Sancho, M.J. Ginés-Molina, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres

Universidad de Málaga. Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC). Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos, 29071 Málaga (España).
smerida@uma.es

El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es un producto químico de alto valor añadido que puede ser transformado en numerosos productos químicos y biocombustibles. Se han realizado numerosos esfuerzos para obtener HMF a partir de carbohidratos procedentes de la biomasa lignocelulósica, como glucosa y fructosa, mediante su deshidratación en presencia de catalizadores ácidos. Sin embargo, investigaciones recientes demuestran que puede obtenerse directamente desde celulosa. Sin embargo, la celulosa es un polímero cristalino, lo cual dificulta su transformación directa en HMF. El objetivo de este trabajo es disminuir la cristalinidad de la celulosa mediante un tratamiento mecánico y estudiar su hidrólisis y deshidratación a HMF utilizando como catalizador una sílice mesoporosa KIT-6 dopada con Zr, y posteriormente sulfatada.

Se sintetizaron una sílice KIT-6 sin y con dopado con Zr (relación molar Si/Zr= 14: Zr-KIT-6), para lo que se disolvieron 5.0 g del tensioactivo Pluronic (P123) en 180 mL de una disolución HCl 0.5 M a 35°C con agitación magnética. Una vez disuelto, se añadieron 5 g de n-butanol y se dejó en agitación durante 1 h a esa temperatura. Posteriormente, se añadieron 10.6 g de TEOS y, en su caso, 1.2 g de n-propóxido de Zr, a la disolución anterior, que se dejó en agitación durante 24 h a 35°C. A continuación, se sometió a un tratamiento hidrotermal a 100°C durante 24 h. El producto obtenido se filtró y lavó con agua destilada, se secó y se calcinó a 550°C durante 5 h. La sulfatación se realizó con H₂SO₄ 1 M a temperatura ambiente, y posterior tratamiento térmico a 300°C. El pretratamiento mecánico de diferentes celulosas se ha llevado a cabo mediante un molino de bolas (XRD-Mill McCrone), teniendo en cuenta para el estudio tanto el tiempo de molienda de la celulosa como la cantidad de CaCl₂ añadida.

Mediante DRX a bajo ángulo se comprobó que el sólido KIT-6 presenta un pico a $2\theta=0.87^\circ$ correspondiente a la simetría cúbica Ia3d característica de estos materiales. Esta señal se observa también para Zr-KIT-6 a pesar de que disminuye ligeramente su intensidad, por lo que la estructura se mantiene tras la incorporación de Zr (Figura 1). Por otro lado, las muestras de celulosa pretratadas con diferentes condiciones se analizaron mediante DRX a alto ángulo (Figura 2). Se observa que tanto el tiempo de molienda como la adición de CaCl₂ durante el pretratamiento son factores que favorecen la pérdida de cristalinidad de la celulosa, pasando de un 33-35% a un 19%, por lo que este pretratamiento podría facilitar su posterior hidrólisis. La reacción de deshidratación de glucosa, procedente de la hidrólisis de la celulosa, se ha realizado en un sistema bifásico (agua/MIBK), en presencia de CaCl₂ para minimizar las reacciones secundarias de degradación del HMF formado.

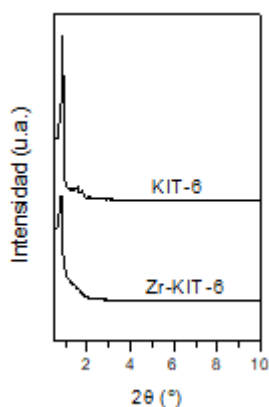


Figura 1. DRX a bajo ángulo del KIT-6 y Zr-KIT-6

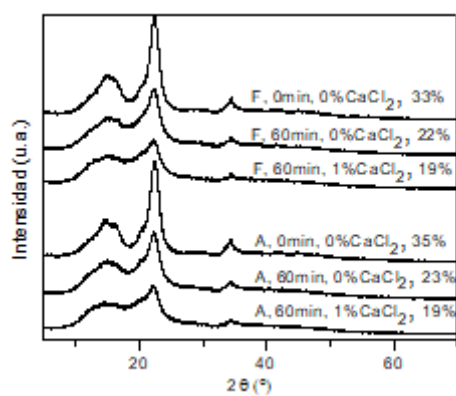


Figura 2. DRX a alto ángulo de una celulosa de fibra (F) y una celulosa Avicel (A) tratadas mecánicamente a distintos tiempos y con CaCl₂.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-64226-C3-3-R), fondos FEDER (UE) y a los fondos sociales europeos (FSE) por la financiación recibida.