

Obtención de 5-hidroximetilfurfural a partir de agarosa y galactosa usando nanoesferas de sílica-alúmina

B. Torres-Olea¹, G. Rodríguez-Carballo¹, C. García-Sancho¹, R. Moreno-Tost¹, J. Cecilia, P. Maireles-Torres¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España
Benjamin@uma.es

Introducción

En los últimos años, existe un gran interés en la obtención de moléculas plataforma mediante el uso de materias primas renovables. El 5-hidroximetilfurfural (HMF), una de estas moléculas plataforma, es un compuesto valioso para la producción de monómeros para polímeros y vectores energéticos y se obtiene de la deshidratación de hexosas en medio ácido. Las algas son una fuente de biomasa rica en carbohidratos que crecen, tanto en aguas dulces como marinas, mucho más rápido que las plantas terrestres, y no necesitan tierras de cultivo fértiles y limitadas, por lo que no competirían con la industria alimentaria. Uno de los polisacáridos presentes en las algas es la agarosa, cuya hidrólisis produce galactosa, una hexosa que puede usarse como precursora de HMF en presencia de un catalizador ácido. En este trabajo se han sintetizado una serie de nanoesferas mesoporosas de óxidos de aluminio y silicio para valorizar los componentes presentes en las algas hacia HMF.

Resultados y Discusión

Las reacciones se llevaron a cabo en reactores de vidrio tipo *batch* de 15 mL con 0,15 g de galactosa o agarosa, 0,05 g de catalizador, 1,5 mL de agua y 3,5 mL de metil isobutil cetona. Durante la reacción, los reactivos, ya sea agarosa o galactosa, producen HMF mediante procesos de hidrólisis y deshidratación, gracias a los centros ácidos presentes en el catalizador. El HMF resultante, más hidrofóbico, se extrae de la fase acuosa y queda retenido en la fase orgánica, donde es más estable. En este estudio, se emplearon catalizadores basados en nanoesferas de sílica-alúmina, denominadas como ASN_X, donde X indica la relación molar Si/Al presente en el material (X=10, 20 ó 40).

La morfología de los nanocatalizadores se ha estudiado mediante microscopías electrónicas de transmisión (TEM) (**Figura 1a, 1b y 1c**) y de barrido (SEM) (**Figura 1d, 1e y 1f**). Se observa que la cantidad de aluminio en el catalizador afecta a la morfología que presenta el material. ASN₂₀ y ASN₄₀ presentan una morfología esférica con una estructura de nanoagujas que parten de un punto central al exterior. Con bajas cantidades de aluminio, las esferas son más perfectas, tal y como demuestran las imágenes de SEM. Sin embargo, esa esfericidad se pierde parcialmente para el catalizador con el mayor contenido de Al, ASN₁₀. Las estructuras que presentan esos materiales es porosa, y permite la difusión de productos y reactivos. Usando la técnica de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C se ha demostrado que sus áreas específicas son elevadas (435-591 m²/g) (**Figura 1g, 1h**). La mayor parte de esta área pertenece a mesoporos, que son fácilmente accesibles y minimizan las limitaciones difusionales. Mediante XPS se ha estudiado la composición superficial de los materiales, detectando un gran exceso de aluminio en la superficie respecto a su valor teórico (**Figura 1h**). Esto se debe a la deposición de aluminio sobre el esqueleto de sílice de las nanoesferas, lo cual favorece la exposición de los centros activos del material durante el proceso de reacción.

Las nanoesferas se emplearon, primeramente, en la transformación de galactosa, una aldosa presente en la agarosa, a HMF (**Figura 2a**). Los diferentes materiales mostraron una actividad similar en el proceso de transformación de galactosa a HMF a 170 °C, a diferentes tiempos, convergiendo sus rendimientos de HMF (38%) a tiempos más largos. Sin embargo, cuando se usa agarosa como reactivo, un polímero de galactosa y 1,6-dehidrogalactosa, presente en las macroalgas rojas, los catalizadores mostraron una selectividad mucho más elevada a HMF (**Figura 2b**). Esto se debe a la mayor facilidad de la 1,6-dehidrogalactosa para deshidratar en HMF que la galactosa. En estas condiciones, se logró un rendimiento del 78% en HMF en presencia de ASN20, tras 7 h de reacción a 170 °C.

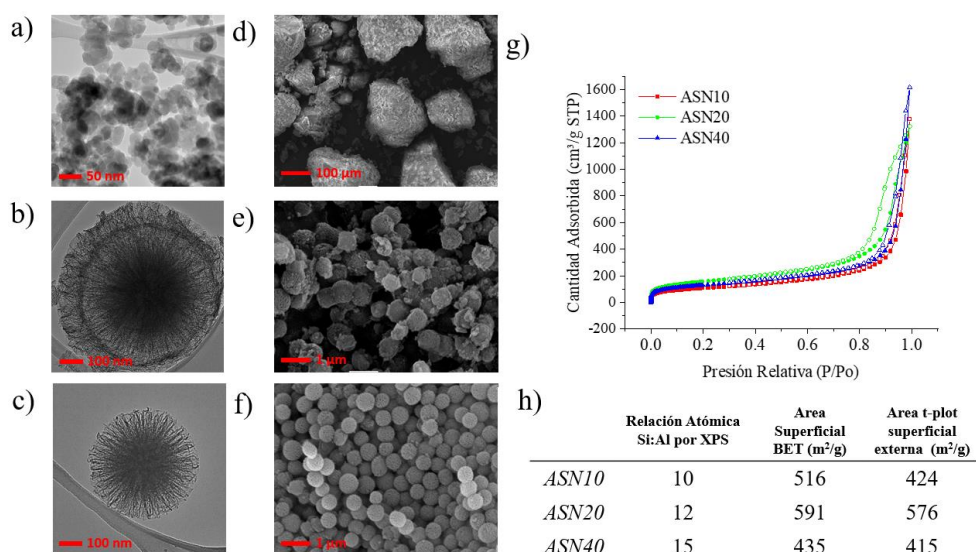


Figura 1. Imágenes de TEM: a) ASN10, b) ASN20, c) ASN40, y SEM: d) ASN10, e) ASN20, f) ASN40. G) Isothermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C. h) Caracterización físico-química de ASNX.

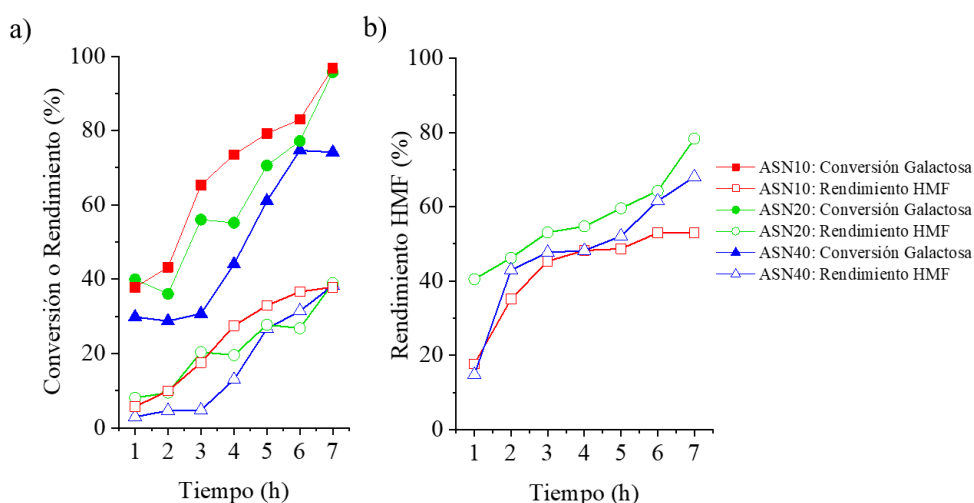


Figura 2. a) Conversión de galactosa y rendimiento en HMF encontrados en la transformación de galactosa. b) Rendimiento en HMF obtenido en la transformación de agarosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Innovación y Ciencia por la financiación y a los Fondos FEDER (PID2021-122736OB-C42). B. Torres-Olea agradece al Ministerio de Universidades su contrato predoctoral (FPU20/02334).