



UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI

TRANSFORMACIÓ DE LA CEL·LULOSA  
PROCEDENT DE CLOSQUES  
D'AMETLLES I AVELLANES EN  
CARBONS ÀCIDS PER FER-LOS  
SER VIR COM A CATALITZADORS EN  
LA OBTENCIÓ DE  
5-HIDROXIMETILFUFURAL A PARTIR  
DE GLUCOSA

PEDRO JOSÉ PRIETO IZQUIERDO

TREBALL DE FI DE GRAU  
Dirigit per: Dra. Pilar Salagre Carnero  
Grau en Química  
Tarragona 2019



# Índex

1.	Abstract .....	4
2.	Introducció.....	5
2.1.	Biomassa .....	5
2.2.	Carbons .....	6
2.3.	Montmoril·lonita .....	7
2.4.	5-HMF .....	7
3.	Objectius.....	9
4.	Part experimental .....	10
4.1.	Reactius.....	10
4.2.	Preparació de carbons àcids .....	12
4.2.1.	Extracció per el mètode "Organosolv" .....	13
4.2.2.	Dispersió dels precursors dels carbons en l'argila MK-10.....	13
4.2.3.	Pirolisi.....	14
4.2.4.	Sulfonació .....	15
4.2.5.	Addició d'àcids i bases de Lewis .....	15
4.3.	Caracterització dels carbons .....	16
4.3.1.	Difracció de raig X .....	16
4.3.2.	Raman .....	16
4.3.3.	Espectroscòpia FT-IR .....	17
4.3.4.	Microscòpia electrònica d'escaneig (SEM).....	17
4.3.5.	Fisorció de nitrogen.....	17
4.3.6.	Determinació de l'acidesa de Brønsted .....	19
4.4.	Reacció catalítica .....	21
4.4.1.	Microones.....	21
4.4.2.	Condicions de reacció .....	22
4.4.3.	Identificació de productes de reacció .....	23
5.	Resultats i discussions .....	26
5.1.	Caracterització dels catalitzadors.....	26
5.1.1.	Difracció de raig X (XRD).....	26
5.1.2.	Raman .....	27
5.1.3.	Espectroscòpia FT-IR .....	28
5.1.4.	Microscòpia electrònica d'escaneig (SEM).....	29
5.1.5.	Fisorció de nitrogen.....	32
5.1.6.	Valoració àcida.....	33

5.2.	Reacció catalítica .....	34
5.2.1.	Estudi de la influència de l'acidesa de Brønsted i la contribució amorfa dels carbons en el comportament catalític .....	36
5.2.2.	Estudi de la influència de l'addició d'àcids i bases de Lewis .....	36
5.2.3.	Estudi de reutilització.....	37
6.	Conclusions.....	38
7.	Bibliografia.....	39

## 1. Abstract

Carbons with different Brønsted acidity and different amorphous contribution have been prepared from biomass from almond and hazelnut shells. Some carbons have also been supported on MK-10 clay and two of them have been modified by addition of  $V_2O_5$  and MgO as acid and base of Lewis respectively. The catalytic behavior of several carbons with different properties, has been studied in the reaction to produce 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from commercial glucose, catalyzed by acid sites. As characterization techniques,  $N_2$  physisorption, Raman, FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and acid titration were used. The catalyst supported on MK-10 clay at 10% glucose was the one that gave the highest yield to 5-HMF (76%). This catalyst was reused two more times, resulting in a loss of yield (28%) due to a Brønsted acidity decrease.

## 2. Introducció

### 2.1. Biomassa

L'aprofitament de la biomassa com a combustible o per l'obtenció de productes químics d'interès és una assignatura pendent que actualment esta en procés d'estudi.

Proporcionar a la indústria química noves metodologies per transformar la biomassa en productes químics d'una manera sostenible és un repte per als científics moderns. De fet, amb la disminució dels recursos fòssils, el desenvolupament de noves tecnologies per explotar biomasses versàtils i renovables com a matèria primera per tenir molècules precursors d'un gran nombre de productes químics (plataformes), ha rebut més atenció que mai. Les biomasses poden ser considerades un recurs renovable perquè es poden reposar en un termini relativament curt i són essencialment il·limitats en el subministrament. En el marc general, la millora i la valorització de la fracció de biomassa C6 representa un problema rellevant específic. De fet, les hexoses són el monosacàrid més abundant existent a la natura. Avui en dia, la transformació catalítica d'hexoses en furans és molt interessant i els productes furànics disponibles amb aquesta estratègia inclouen: 5 hidroximetilfurfural (HMF), 2,5-diformilfurà (DFF), 2,5 àcid furandicarboxílic (FDCA), 2,5-bis (hidroximetil) furan (BHF) i 2,5-dimetilfuran (DMF). Es poden utilitzar com a materials de partida per a nous productes i per a la substitució de productes químics derivats del petroli [1].

En el nostre treball, el que volem es aprofitar la biomassa provinent de les closques d'ametlla i avellana per aconseguir catalitzadors àcids basats en carbons, i a més utilitzar aquests catalitzadors per a obtenir un dels productes esmentats abans d'importància industrial, el 5-(hidroximetil) furfural, a partir de glucosa. Reactiu que també es podria obtenir de la fracció cel·lulosa de la mateixa biomassa.

Les closques d'ametlles i avellanes son un material residual de la indústria alimentaria de fruita seca, de gran imptència en la província de Tarragona. Aquest material és de gran interès per tenir una contribució important d'hemicel·lulosa, a diferència d'altres residus vegetals. La composició aproximada de les closques utilitzades en aquest treball és:

- 33% Cel·lulosa
- 33% Hemicel·lulosa
- 33% Lignina

De fet el desenvolupament de metodologies per separar els 3 components és fonamental per poder optimitzar l'aprofitament de la biomassa. Una forma de separació de la hemicel·lulosa, molt extensament utilitzada, és la hidròlisi àcida, en la que la utilització de forns microones tenen una repercussió molt positiva en l'eficàcia del procés [2].

Per a extreure la lignina i finalment quedar-nos amb la cel·lulosa, es seguirà un procés d'extracció amb un sistema bifàsic com pot ser toluè/ aigua.

El nostre estudi s'ha centrat sobretot en la cel·lulosa, es la mes important, ja que la cel·lulosa esta formada per glucosa, que es la molècula principal utilitzada tant per a formar els carbons com el nostre reactiu en la reacció del nostre estudi.

## 2.2. Carbons

El carbó vegetal potser sigui el primer material de carbó que l'home va utilitzar en el mateix moment que va començar a utilitzar el foc. Aquests carbons es van utilitzar a les pintures rupestres de fa més 15.000 anys [3].

Posteriorment aquests carbons van tenir un us més fonamental a la història de la humanitat quan es van fer servir a la metal·lúrgia. La metal·lúrgia del ferro començada al 1200 a.C. i que es va desenvolupar a Europa a l'edat del ferro (700 a.C. fins al 68 d.C.), no hagués sigut possible sense el carbó vegetal ja que les elevades temperatures que es requereixen per fondre els minerals no es poden aconseguir utilitzant simplement fusta o els combustibles de l'edat de ferro. A més, el carboni que conte el carbó vegetal actua com a reductor dels òxids del metall que formen els minerals i amb la tècnica apropiada part d'aquests carboni pot alearse per donar lloc a l'acer.

Aquest carbó vegetal es un material porós, llavors una de les seves aplicacions es el seu us com adsorbent. El carbó vegetal no posseeix una textura porosa tan desenvolupada com la dels carbons actius, no obstant resulta més simple i barat de produir, llavors s'utilitza en determinades aplicacions que no requereixen d'una gran capacitat d'adsorció.

Durant la carbonització de la fusta es produeixen una sèrie de canvis químics i poden distingir-se tres etapes clarament diferenciades.

En una primera etapa fins arribar als 170 °C es produeix fonamentalment la deshidratació de la fusta i la destil·lació d'alguns olis essencials; unit tot això a una petita degradació de la fusta.

Fins als 270 °C hi ha un abundant despreniment de gasos (CO<sub>2</sub> i CO principalment) i de líquids aquosos.

En l'última etapa fins arribar a la temperatura final al voltant dels 600 °C, on es produeix la piròlisi o carbonització, pròpiament dites, el despreniment de substàncies volàtils és màxim. El residu sòlid resultant és el carbó vegetal.

A finals del segle XIX R. Von Ostrejko, considerat l'inventor del carbó actiu, va desenvolupar diferents mètodes per produir carbó actiu tal y com es coneix avui dia. El primer consistia en la carbonització de materials lignocel·lulòsics amb clorurs de metalls, el qual va resultar la base de lo que avui dia es l'activació química. El segon, proposava una gasificació suau de materials prèviament carbonitzats amb vapor d'aigua o CO<sub>2</sub>, es a dir una activació tèrmica.

A partir d'aquest moment va tenir lloc el desenvolupament de multitud de carbons actius per aplicacions més diverses: depuració de gasos i aigua, aplicacions mèdiques, suport de catalitzadors, etc.

Com a suport de catalitzadors, els carbons actius tenen alguna segons per l'estudi que es vulgui fer, lligat a la seva petita mida del porus, ja que es tracta d'un material microporus ( $D < 20 \text{ \AA}$ ). Per tal de solventar aquesta problema s'han estudiat diferents estratègies que impliquin l'obtenció de carbons mesoporosos ( $D = 20\text{-}500 \text{ \AA}$ ) [4]. En aquest sentit preparar els carbons en presència de suports d'alta àrea podria ser una solució. Entre els materials que es podrien fer servir com a suports, les argiles presenten característiques interessants.

### 2.3. Montmoril·lonita

La montmoril·lonita és una argila del tipus d'esmeclita en la que se les ha substituït parcialment l'alumini de la capa octaèdrica per magnesi. La fórmula general és  $M^{n+}_{x/n} \cdot yH_2O[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$  on la x màxima és d'1.2. A la figura 1 es pot observar la seva estructura.

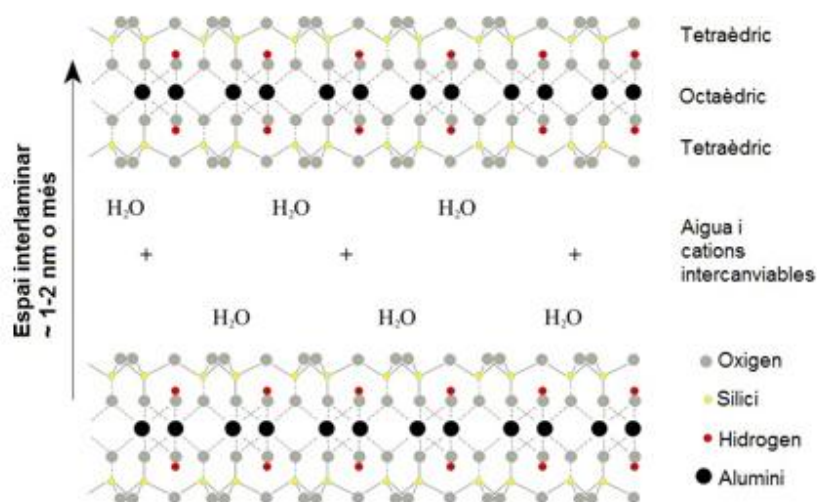


Figura 1. Estructura de la montmoril·lonita.

En aquest projecte s'ha utilitzat una montmoril·lonita MK-10 que deriva de la montmoril·lonita natural a la qual se li ha aplicat un tractament àcid. Aquest tractament produeix desaluminació de l'argila i crea porositat addicional, juntament amb una important deslaminació, que fan augmentar la superfície disponible. Aquesta superfície es la que es vol aprofitar a l'hora de suportar els nostres carbons.

### 2.4. 5-HMF

L'HMF és una molècula multifuncional, ja que és al mateix temps un aldehyd aromàtic, un alcohol aromàtic i un sistema d'anells de furà. HMF és un intermedi versàtil que es pot transformar encara més en productes químics d'alt valor afegit. Per aquests motius, se li ha anomenat un "gegant adormit" en el camp de les substàncies químiques intermèdies procedents de matèries primeres de base biològica. Malauradament, l'HMF no és estable durant llargs períodes i, per tant, no es pot emmagatzemar per períodes prolongats. A més, una elevada puresa de l'HMF és essencial fins i tot per a l'emmagatzematge en períodes curts de temps, ja que fins i tot les petites impureses promouen l'envelliment ràpid a causa de la formació de dímers i oligòmers [1].

En principi, la producció d'HMF sembla fàcil: es sintetitza per la pèrdua de tres molècules d'aigua d'un hexosa en una reacció catalitzada per àcid. No obstant això, de fet, la síntesi de l'HMF és bastant complicada perquè, en realitat, es produeixen moltes altres reaccions. Els hidrats de carboni en paper es poden convertir en HMF mitjançant una reacció de tres passos tal i com es va esquematitzar al esquema 1:

Pas 1: hidròlisi del glucà (un polímer basat en glucosa, per exemple, cel·lulosa i midó) a la glucosa catalitzada per àcids de Brønsted.[5]

Pas 2: isomerització de glucosa a fructosa catalitzada per enzims, àcids i bases de Lewis [5] .

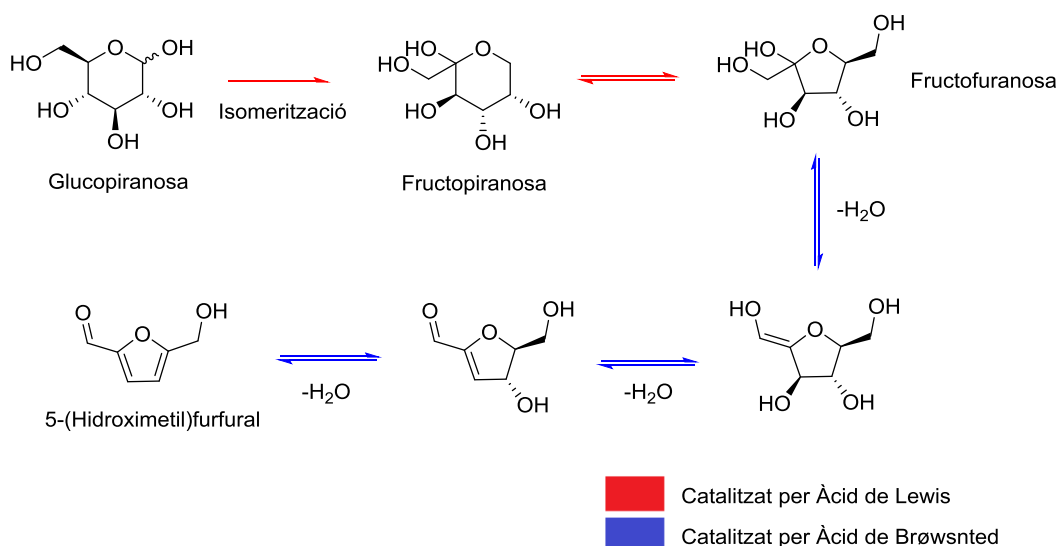
Pas 3: deshidratació de la fructosa a HMF facilitada per àcids de Brønsted [5].

A més, es produeixen reaccions secundàries que redueixen el rendiment de l'HMF, incloent la rehidratació de l'HMF per formar àcids levulínics i fòrmics i la polimerització creuada. Per descomptat, la clau per aconseguir uns rendiments elevats de l'HMF és promoure les reaccions desitjables i suprimir les altres escollint condicions de procés adequades i el sistema catalític adequat.

Moltes investigacions científiques han demostrat que la HMF es pot obtenir no només de fructosa, sacarosa i inulina, sinó també de glucosa mitjançant isomerització a fructosa, a partir de polisacàrids (inulina, midó o cel·lulosa), i també directament de biomasses reals. Idealment, el millor procés és, de fet, una transformació d'un furà des d'una biomassa real a HMF. El present treball repassa els avenços recents sobre la síntesi directa de les HMF de diferents tipus de biomasses crues.

L'ús directe de la biomassa pot suposar un menor consum d'energia i menys emissions de CO<sub>2</sub>.

A la pràctica, utilitzar una biomassa de residus vegetals evita els passos de pretractament que s'exigeixen a la preparació de les matèries primeres basades en bio processos. No obstant això, per als científics, la conversió de biomassa és molt més difícil que els models d'hidrats de carboni, ja que el comportament de descomposició de les matèries primeres depèn de les interaccions entre la cel·lulosa, la hemicel·lulosa i la lignina.



Esquema 1. Síntesi del 5-HMF a partir de glucosa.

### 3. Objectius

Com a objectiu principal del treball es preparar carbons a partir de biomassa, en el nostre cas pols de closques d'ametlla i avellana per a l'obtenció de catalitzadors àcids, actius en l'obtenció de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa.





En base de la proposta principal s'han marcat diversos objectius específics:





- Preparació de carbons àcids a partir de la pols de les closques d'ametlles
- Utilització de montmoril·lonita MK-10 com a suport del carbons àcids, per facilitar l'accés dels reactius (glucosa) als centres actius.
- Addició d'àcids i bases de Lewis als carbons àcids suportats en MK-10.
- Estudi dels comportaments catalítics dels diferents carbons preparats en la reacció proposada.
- Caracterització els catalitzadors emprant les següents tècniques:
  - o Difracció de Raigs X (XRD)
  - o Espectroscòpia FT-IR
  - o Fisorció de nitrogen
  - o Raman
  - o Microscòpia electrònica d'escaneig
  - o Valoració àcida
- Avaluació del rendiment obtingut en la reacció de 5-hidroximetilfurfural en funció dels catalitzadors emprats i relacionar les característiques dels catalitzadors amb els resultats obtinguts.
- Estudi de la reutilització del catalitzador amb major rendiment.

## 4. Part experimental

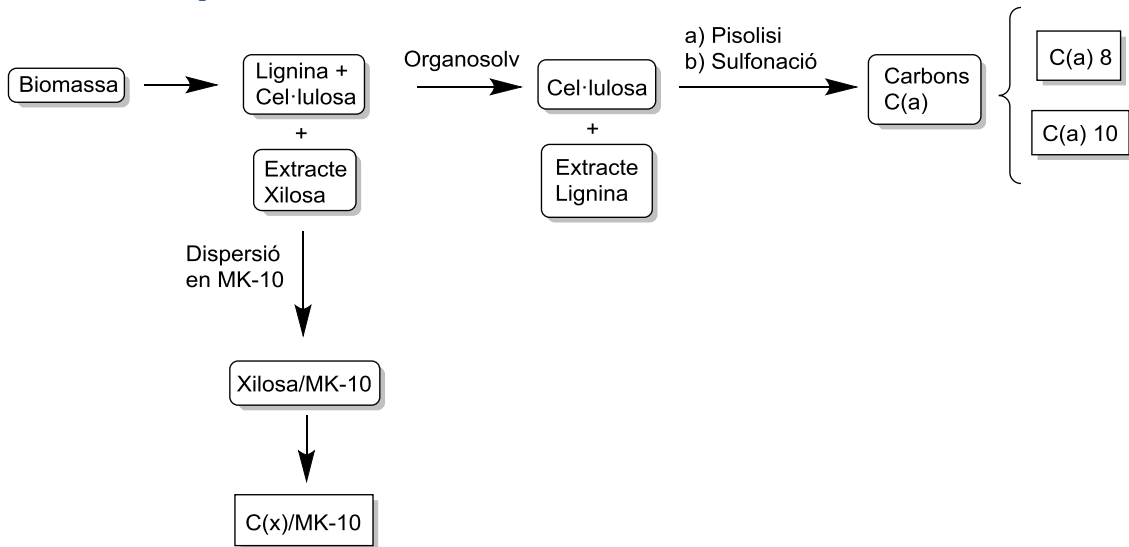
### 4.1. Reactius

Taula 1. Reactius emprats.

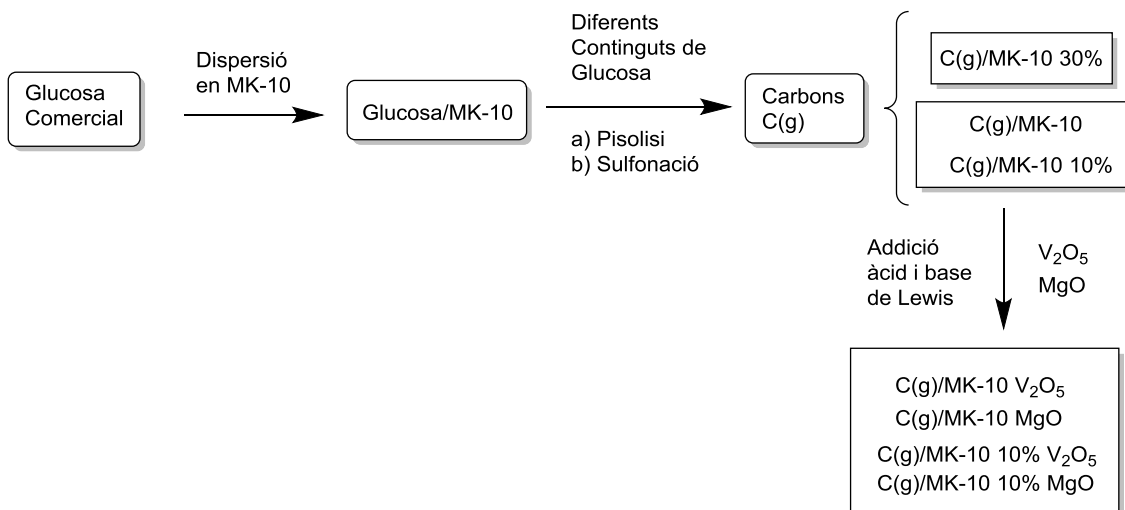
Producte	Numero Cas	Casa Comercial	Toxicitat	Manipulació
MK-10	1318-93-0	Sigma - Aldrich	-	Portar guants, ulleres de seguretat i filtre de respiració
D(+)-Glucosa anhidra	50-99-7	Scharlab	-	-
Magnesium oxide	1309-48-4	Sigma - Aldrich	-	Portar guants, ulleres de seguretat i filtre de respiració
Sodium hydroxide	1310-73-2	Sigma - Aldrich		Portar guants, ulleres de seguretat
Sodium chloride	7647-14-5	GPR Rectapur	-	-
1-Butanol	71-36-3	Scharlab		Bata, guants i ulleres de seguretat. Treballar en vitrina.
Sulfuric acid, 95-98%	7664-93-9	Scharlab		Bata, guants i ulleres de seguretat. Treballar en vitrina.
Cascars d'ametlla i avellana	64-17-5	Unió de cooperatives de Reus	-	Portar guants, ulleres de seguretat i filtre de respiració.
Tetrahydrofuran	109-99-9	Scharlab		Bata, guants i ulleres de seguretat. Treballar en vitrina.

5-(Hydroxymethyl)furfural	67-47-0	Acros Organics		Bata, guants i ulleres de seguretat. Treballar en vitrina.
Levulinic acid	123-76-2	Sigma - Aldrich		Bata, guants i ulleres de seguretat. Treballar en vitrina.
Ammonium vanadate	7803-55-6	Merck Millipore		Bata, guants i ulleres de seguretat. Treballar en vitrina.
Ethanol absolute	64-17-5	PanReac		Bata, guants i ulleres de seguretat. Treballar en vitrina.

## 4.2. Preparació de carbons àcids



Esquema 2. Procés d'obtenció dels carbons àcids a partir de biomassa.



Esquema 3. Procés d'obtenció dels carbons àcids a partir de glucosa comercial.

A continuació es descriuen les diferents metodologies seguides per l'obtenció de los diferents carbons preparats.

#### 4.2.1. Extracció per el mètode "Organosolv"

Per obtenir els catalitzadors C(a), el que es fa es seguir un procediment anomenat "Organosolv" [6] que està basat en un procés d'extracció.

Per al tractament "Organosolv" el que es fa es pesar 2.6 grams de residu sec un cop s'ha extret l'hemicel·lulosa de la pols de closques, aquest residu ha estat guardat en una estufa a 80°C per a assecat-ho. Aquest residu s'ha introduït dins d'un reactor de tefló juntament amb un imant i 50 ml de la solució de etanol/aigua en la relació v:v 3:1. Aquesta suspensió es tapa i es deixa durant una nit per a que el residu sòlid s'impregni bé amb els dissolvents i així s'afavoreixi l'extracció de la lignina.

Passada la nit, es fica la solució al forn microones amb les condicions següents:

- Temperatura: 180°C
- Temps: 15 minuts de rampa de pujada, 40 minuts a 180°C, 15 minuts de rampa de baixada i 10 minuts d'airejant.
- Potència: 400 Watts

Una vegada acabada la reacció, es deixa refredar durant 30 minuts i es filtra al buit, obtenint-se un sòlid, corresponent a la part de cel·lulosa de la biomassa inicial, que és el nostre producte d'interès.

El sòlid obtingut, de color marró com cafè el deixem assecat a una estufa a 80°C.

#### 4.2.2. Dispersió dels precursors dels carbons en l'argila MK-10

Es preparen una sèrie de carbons suportats en montmoril·lonita MK-10, ja que suposem que així es guanya superfície i es podrien generar més grups àcids (-SO<sub>3</sub>H) i més accessibles, per augmentar així l'activitat catalítica dels carbons en catàlisi àcida.

S'utilitzen com a font de carbons, extracte d'hemicel·lulosa (principalment xilosa) obtinguda de la primera extracció feta de la pols de closques d'ametlla i avellana amb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% p:p. L'altre font de carbons serà cel·lulosa comercial.

Per l'extracció de l'hemicel·lulosa de la pols s'utilitza el forn microones en les condicions següents:

- Pes: 15 g de farina de closques d'ametlla i avellana
- 50 ml d'una solució 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Temperatura: 120°C
- Temps: 15 minuts de rampa de pujada, 1 hora 180°C, 15 minuts de rampa de baixada i 10 minuts d'airejant.
- Potència: 400 Watts

D'aquesta extracció el que ens interessa és l'extracte, el qual es separa per filtració al buit i el filtrat es passa a un matràs rodo on s'ha afegit 1 g de montmoril·lonita MK-10, que quedarà impregnada amb el filtrat. Es porta al rotavapor fins que tot el dissolvent s'evapori, i es porta el sòlid obtingut a una estufa a 140°C durant 1h. En la Taula 2 es resumeix les quantitats de materials que es fan servir.

Taula 2. Quantitats utilitzades en el procés de dispersió.

Quantitat de material a suportar	aprox. 5 g xilosa extreta de la pols de les closques	5 g cel·lulosa	10% cel·lulosa del pes de MK-10	30% cel·lulosa del pes de MK-10
Quantitat de material suportat	1 g MK-10	1 g MK-10	3 g MK-10	3 g MK-10

#### 4.2.3. Pirolisi

El següent procés per a la formació del nostre catalitzador es fer una piròlisi del sòlid obtingut de l'extracció per Organosolv i dels materials dispersos en MK-10.

Per fer la piròlisi s'utilitza un forn vertical i la mostra es col·loca dins d'un reactor de quars i es procedeix a fer l'escalfament en les següents condicions:

- Temperatura: 450<sup>o</sup>C
- Temps: 30 minuts de rampa de pujada, 5 hores de piròlisi, 30 minuts de rampa de baixada
- Gas: Nitrogen
- Flux: 60 ml/min

Els carbons obtinguts son una pols negra. Tots els catalitzadors s'han pirolitzat en les mateixes condicions.



Imatge 1. Forn vertical.

#### 4.2.4. Sulfonació

Prèviament a aquest TFG, s'havia fet un estudi de l'acidesa dels carbons seguint el mateix procediment seguit en aquest treball, però les hores del procés d'acidificació en aquell estudi van ser de 10 hores i 14 hores, resultant que a les 10 hores els carbons eren més àcids que els de 14 hores.

El següent pas és acidificar els materials carbonitzats obtinguts per piròlisi. El material obtingut de la piròlisi es fica dins d'un matràs rodo juntament amb 25 ml de  $H_2SO_4$  concentrat i un imant. Es porta aquesta reacció a reflux i a la temperatura de  $80^\circ C$  en un bany de polietilenglicol. Per aquest procediment s'han fet en 3 condicions diferents:

Taula 3. Condicions de la sulfonació.

	C(a)		C(x)/MK-10		C(g)/MK-10	
<b>Material inicial</b>	Celulosa	Celulosa	Xilosa	Glucosa	10% Glucosa	30% Glucosa
<b>ml <math>H_2SO_4</math></b>	25	25	25	25	25	25
<b>Temperatura</b>	$80^\circ C$	$80^\circ C$	$80^\circ C$	$80^\circ C$	$80^\circ C$	$80^\circ C$
<b>Temps</b>	8 hores	10 hores	10 hores	10 hores	14 hores	14 hores
<b>Nomenclatura</b>	C(a)8	C(a)10	C(x)10 /MK-10	C(x)10 /MK-10	C(g)14(10) /MK-10	C(g)14(30) /MK-10

Una vegada passades les hores, el que es fa és treure el matràs del bany de polietilenglicol i deixar-ho a temperatura ambient durant tota la nit.

Després del tractament àcid, el que es fa és filtrar-ho al buit, utilitzant aigua a  $80^\circ C$  com a líquid rentador. Es fan rentades fins a obtenir en el filtrat un pH 7, després per assegurar-nos que no es te traces d'àcid en el nostre sòlid, es fica al bany ultrasons durant 1h, es filtra al buit i es comprova aquella aigua on ha estat el nostre producte quin pH te, en el nostre cas pH 7 igual. Després es deixa la mostra a l'estufa de  $80^\circ C$  assecar.

#### 4.2.5. Addició d'àcids i bases de Lewis

Un altre estudi que es vol fer dels nostres catalitzadors es veure si l'addició d'un àcid o una base de Lewis afecta al comportament catalític dels carbons preparats.

Com àcid de Lewis utilitzarem  $V_2O_5$ , obtingut a partir de  $NH_4VO_3$ , on el tractament a consistit en escalfar fins a descomposició la sal precursora, així alliberem el  $NH_3$  que sen va per l'extracció i obtenim el  $V_2O_5$ .

Com a base de Lewis s'utilitza MgO comercial.

Els catalitzadors en els quals s'utilitzaran com a suport son C(g) Glucosa i C(g)/MK-10 10%.

L'addició d'aquests àcids i bases sobre els catalitzadors es fa primerament pesant el 10% de àcid o base respecte del carbó, en el nostre cas pesem 0,03 g tant de  $V_2O_5$  com de MgO. Tot junt, els 0,3 g de carbó com els 0,03 g de àcid o base es moltura en un morter d'agata. Una vegada molturat, es fica tot dins un vas de precipitats amb 20 ml de EtOH i es deixa en un bany d'ultrasons durant 20 minuts. Es deixa en el bany d'ultrasons per a que les partícules del material afegit quedi ben dispers entre les partícules dels carbons.

Després del bany d'ultrasons el que fem es filtrar al buit el sòlid i deixar-ho assecar a 80°C a l'estufa.

### 4.3. Caracterització dels carbons

#### 4.3.1. Difracció de raig X

La tècnica es fonamenta en fer incidir una radiació X sobre un sòlid cristal·lí que difracta si compleix la llei de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Aquesta equació indica la relació entre l'espai interplanar ( $d_{hkl}$ ), la longitud d'ona de la radiació X ( $\lambda$ ) i l'angle d'incidència del feix de raigs X ( $\theta$ ).

La DRX s'utilitza extensament per identificar fases cristal·lines i estimar la mida de partícules. Els experiments es van realitzar amb un difractòmetre de pols Siemens D-500 utilitzant una radiació  $CuK\alpha$  amb filtre de Ni i detectant entre valors de  $2\theta$  de 0-70°. La mostra, que és una pols cristal·lina, fa falta triturar-la abans de l'anàlisi per tenir una superfície de difracció completament plana. Les fases cristal·lines es van identificar fent servir la base de dades JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources).

#### 4.3.2. Raman

El Raman és una tècnica espectroscòpica emprada per estudiar modes de baixa freqüència (com vibracions o rotacions). En general s'utilitza per tenir informació estructural d'una mostra i identificar components.

L'efecte de Raman es produeix quan una llum làser xoca sobre una molècula i hi interacciona amb els electrons dels seus enllaços. El fotó incident excita la molècula a un estat virtual. Per a l'efecte Raman espontani, la molècula és excitada de l'estat fonamental a un estat d'energia virtual i es relaxa a un estat vibracional excitat, que genera la dispersió Raman Stokes. Si la molècula ja estava en un estat vibracional excitat, la dispersió Raman es denomina dispersió Raman anti-Stokes.

Per a exhibir l'efecte Raman la molècula requereix, amb respecte a la coordenada vibracional, un canvi en el potencial molecular de polarització o quantitat de deformació del núvol d'electrònica. En vista que el desplaçament Raman és igual al nivell vibratori que està implicat, la quantitat del canvi de polarització determinarà la intensitat de dispersió Raman.

L'equip utilitzat va ser Espectròmetre Raman FT-IR Renishaw Microscòpia confocal Leica DM 2500 FT-IR IluminatIR II SmithStreamline Raman Imaging. En un rang de 800 a 1800  $cm^{-1}$ , amb un làser de 514 nm.

#### 4.3.3. Espectroscòpia FT-IR

La tècnica d'infraroig amb transformada de Fourier és una de les eines més utilitzades a la caracterització de sòlids, degut al seu baix cost i simplicitat. Quan les unitats estructurals i els grups funcionals dels sòlids absorbeixen les radiacions infraroges experimenten una variació en el seu moment dipolar com a conseqüència de l'increment de l'amplitud dels seus moviments de vibració i rotació.

L'espectre infraroig es divideix en tres regions denominades infraroig proper, mitjà i llunyà, el que es correspon a longituds d'ona entre 0.78 i 1000  $\mu\text{m}$ . La majoria d'aplicacions s'han centrat a la regió de l'infraroig proper (entre 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Les unitats per mesurar la radiació infraroja són generalment números d'ona ( $\text{cm}^{-1}$ ). L'infraroig proper ens permet tenir informació sobre grups funcionals o unitats estructurals presents en un sòlid.

Els espectres d'infraroig es van obtenir mitjançant un espectrofotòmetre Bruker Equinox-55. L'espectre va ser adquirit per l'acumulació de 32 scans a una resolució de 2  $\text{cm}^{-1}$  en un rang de 600 a 6000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4. Microscòpia electrònica d'escaneig (SEM)

La microscòpia electrònica és una tècnica senzilla per observar la mida i la morfologia de les partícules en materials sòlids. Aquesta tècnica és que un feix d'electrons es desplaça sobre la mostra mitjançant l'exploració en direccions X i Y per part d'un detector de registres que correspon a l'interès d'interacció.

Les micrografies electròniques d'exploració es van obtenir amb un microscopi d'escaneig JEOL JSM-35 C que funcionava a una tensió accelerada de 20 kV, distància de treball de 14 nm i valors d'augment entre 600 i 30k.

La preparació de les mostres requereix enganxar pols de la mostra en un suport metàl·lic amb un adhesiu de doble cara amb grafit.

#### 4.3.5. Fisisorció de nitrogen

Aquesta tècnica permet determinar l'àrea superficial i distribució de mida de porus d'un sòlid. Es basa en l'adsorció d'un gas, en aquest cas  $\text{N}_2$ , a la superfície d'un sòlid. Les isoterms obtingudes (representació del volum de nitrogen fisisorbida al sòlid respecte a la pressió relativa de nitrogen) corresponen al procés d'adsorció i desorció del gas al sòlid, produint-se fenòmens d'histeresi quan la isoterma d'adsorció no coincideix amb la de desorció. Els sòlids es poden classificar en funció del tipus d'isoterms que presenten segons sis grups diferents:

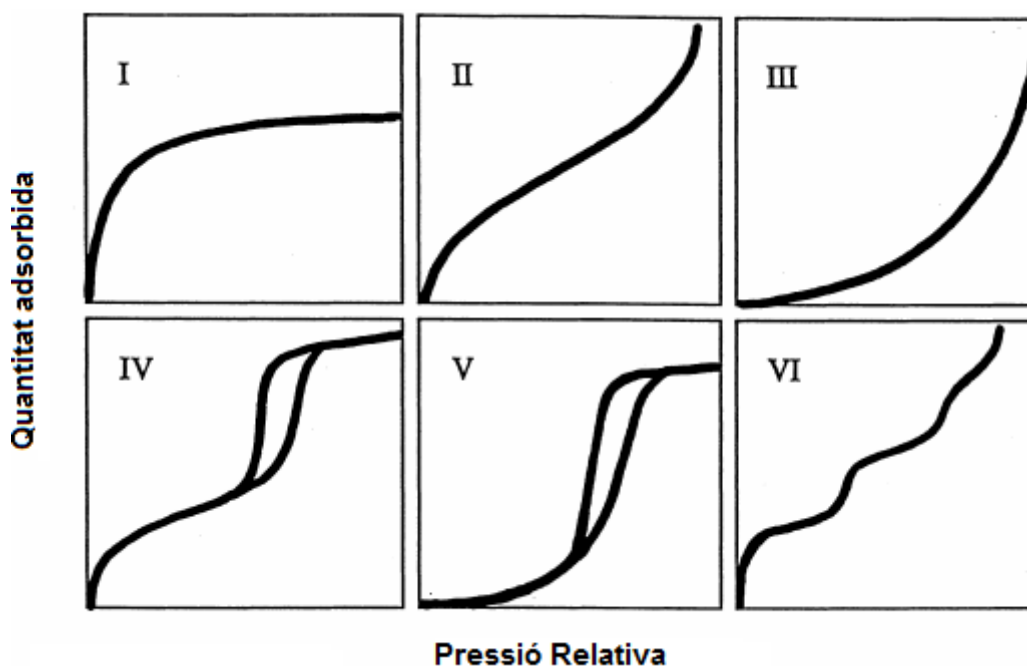


Figura 2. Tipus d'isotermes d'adsorció.

- **La isoterma de tipus I** és característica dels sòlids microporosos amb poca superfície.
- **La isoterma de tipus II** s'observa en sòlids no porosos o macroporosos. El punt d'inflexió a pressions relatives baixa representa l'estat en què la monocapa està completa i és quan comença l'adsorció en multicapa.
- **Isoterma tipus III.** Aquest tipus d'isotermes no són comunes. En aquest cas, les interaccions adsorbat-adsorbat són més importants que les adsorbat-adsorbent. És característica d'interaccions gas-sòlid dèbils.
- **La isoterma tipus IV** presenta histèresi associada a condensació capil·lar que es dona en els mesoporus a pressions relatives altes. La primera part està relacionada amb l'adsorció monocapa-multicapa ja que segueix el mateix patró que la isoterma tipus II. Aquest tipus d'isoterma és característica de sòlids mesoporosos.
- **La isoterma tipus V** no és molt comuna. Està relacionada amb la isoterma tipus III en què la interacció adsorbent-adsorbat és dèbil i indica l'existència de mesoporus al sòlid.
- **La isoterma tipus VI** representa diferents etapes d'adsorció de multicapa en una àrea uniforme no porosa.

La presència d'histèresi entre adsorció i desorció és característica de les isotermes del tipus IV i V, és a dir, de sòlids que presenten mesopositat.

Per la determinació de les àrees superficials s'utilitza generalment el mètode BET (Brunauer, Emmett i Teller), que permet determinar l'àrea en materials amb important contribució mesoporosa i que es denomina àrea BET. El valor de l'àrea s'obté mitjançant de la següent equació lineal:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_M \cdot C \cdot P_0}$$

On  $V$  és la quantitat absorbida a una determinada pressió relativa  $P/P_0$  i  $V_M$  és el volum de monocapa. Segons la teoria BET, el valor de  $C$  està relacionat exponencialment amb l'entalpia d'adsorció en la primera capa adsorbida (monocapa). L'interval de linealitat està restringit a una zona limitada de la isoterma que normalment està entre valors de pressió relativa  $P/P_0$  de 0.05-0.30.

El valor de l'àrea superficial BET es calcula a partir del volum adsorbit a la monocapa mitjançant la següent expressió:

$$\text{Àrea BET} = \frac{V_M \cdot L \cdot A_M}{M}$$

On  $L$  és el número d'Avogadro,  $A_M$  l'àrea ocupada per cada molècula de nitrogen adsorbida i  $M$  és la massa del gas adsorbit. Per saber si el valor d'àrea superficial és vàlid s'ha acceptat que el valor de  $C$  ha de ser superior a 80.

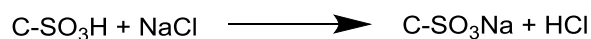
Per fer l'anàlisi s'ha fet servir un Quadrasorb Surface Analyzer de la marca Quatrachrome. Totes les mostres s'han desgasificat prèviament a 180°C durant 12h. La quantitat de mostra utilitzada pels anàlisis va ser la suficient per tenir una àrea BET superior a 10 m<sup>2</sup>/g (aproximadament 150 mg). La distribució de mida de porus s'ha es pot determinar a partir de les isoterms obtingudes fent servir el mètode BJH (Barret, Joyner i Halenda) en la branca de desorció.

#### 4.3.6. Determinació de l'acidesa de Brønsted

Per tal de mesurar l'acidesa generada en els carbons amb el procés de sulfonació caldrà procedir de la següent manera:

##### 4.3.6.1. Intercanvi Catiónic

Primerament es fa una solució 2M de NaCl, aquesta solució es prepara per fer un intercanvi iònic entre els H<sup>+</sup> àcids dels grups -SO<sub>3</sub>H dels nostres carbons i el catió Na<sup>+</sup> de la dissolució de forma que els protons passen a la dissolució. El que es fa és deixar la solució a l'agitador magnètic durant 24 hores per facilitar l'intercanvi iònic.



Taula 4. Quantitats utilitzades en l'intercanvi catiónic.

	C(a)		C(g)/MK-10				MK-10
<b>g NaCl</b>	2,3379	2,3378	2,3407	2,3381	2,3376	2,3371	2,3365
<b>g Prod</b>	0,1018	0,1026	0,1010	0,1008	0,1037	0,1003	0,1012
<b>ml H<sub>2</sub>O</b>	20	20	20	20	20	20	20

#### 4.3.6.2. Valoració

Per valorar es fa una solució de NaOH 0,005M, que abans s'haurà d'estandarditzar utilitzant com a patró primari KHP (hidrogenftalat potàssic). La quantitat de NaOH que es pesa per fer una solució 0,005M en un volum de 200 ml és molt petita, llavors el que es fa és fer una solució mare 1M i després una dilució.

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times \frac{39,997 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times 0,2 \text{ l} = 7,9994 \approx 8 \text{ grams NaOH}$$

El càlcul de la dilució surt que per tenir una solució 0,005M en 200 ml hem de pipetejar 1 ml de la solució 1M.

Per estandarditzar es fa el càlcul per gastar 2/3 del volum de la bureta.

$$16,6 \text{ ml bureta} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{0,005 \text{ mol}}{\text{l}} \times \frac{205,225 \text{ g KHP}}{1 \text{ mol KHP}} = 0,0169 \text{ g KHP}$$

L'estandardització la farem per triplicat.

Taula 5. Resultats estandardització.

	Erlenmeyer 1	Erlenmeyer 2	Erlenmeyer 3
<b>g KHP</b>	0,0148	0,0136	0,0149
<b>Volum NaOH</b>	15,3 ml	15,1 ml	15,7 ml
<b>Molaritat</b>	0,0047 M	0,0044 M	0,0046 M

$$\text{Molaritat mitja} = \frac{0,0047 + 0,0044 + 0,0046}{3} = 0,0046$$

Mes endavant es va a tornar a fer una estandardització utilitzant el mateix mètode. El valor de la molaritat obtingut va ser 0,004727.

## 4.4. Reacció catalítica

### 4.4.1. Microones

Les microones són energia del tipus electromagnètica. L'energia de les microones és una radiació que causa el moviment molecular per migració de ions i rotació dels dipols, però no causa canvis en l'estructura molecular.

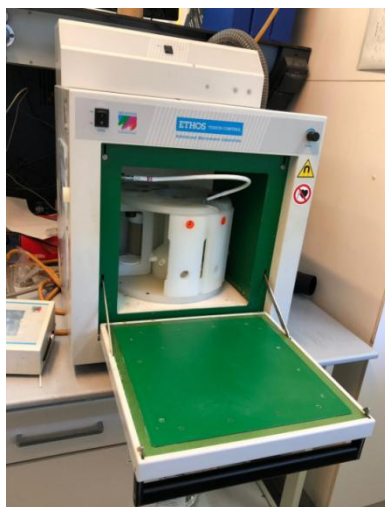
L'energia del microones té un rang de freqüències entre 300 i 300.000 MHz. Es fan servir quatre freqüències per a la calefacció i assecat de microones industrials i científiques:

- $915 \pm 25$ ,  $2450 \pm 13$ ,  $5800 \pm 75$  i  $2.125 \pm 125$  MHz.

Aquestes freqüències es van establir per a usos mèdics industrials, olfactius i mèdics per la Comissió Federal de Comunicacions i es van conformar amb els Reglaments de Radiofonia Internacionals adoptats a Ginebra el 1959.

D'aquestes freqüències, 2450 MHz és el més utilitzat i aquesta freqüència és la que s'utilitza a tots els domicilis.

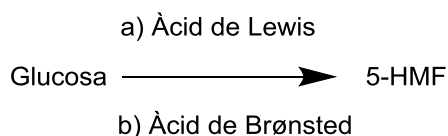
La producció típica d'energia en el sistema de microones és de 600-700 W. Així, en 5 min, s'envien aproximadament 43.000 cal a la cavitat de microones per a l'escalfament de la mostra. La utilització de forns microones permet tenir un escalfament ràpid i homogeni de les mostres en medis adequats com és el cas de l'aigua [7].



*Imatge 2. Forn microones.*

La reacció catalítica, figura X, es portarà a terme en un microones ETHOS Touch Control de la casa MILESTONE Microwave Laboratory Systems.

La reacció es fa dins d'un reactor de tefló hermèticament tapat amb una sonda dins per portar un control de la temperatura en tot moment.



#### 4.4.2. Condicions de reacció

Per fer la reacció s'ha decidit fer-ho en les mateixes condicions que [8], però les quantitats seran respecte les nostres condicions de treball.

Taula 6. Condicions de reacció.

<b>Bibliografia</b>	<b>Reacció pròpia</b>
<b>0,5 g Glucosa</b>	2,375 g Glucosa
<b>0,1 g Catalitzador</b>	0,3 g Catalitzador
<b>9,5 g Solvent</b>	50 ml Solvent
<b>453 K = 180°C</b>	180 °C
<b>120 minuts</b>	120 minuts

Les reaccions que s'han fet, els solvents i condicions van ser els següents:

Taula 7. Catalitzadors i condicions utilitzades en reacció.

<b>Catalitzador</b>	<b>Solvent</b>	<b>Watts</b>	<b>Temps</b>
<b>C(a) 10</b>	THF	400	2 hores
<b>C(a) 10</b>	H <sub>2</sub> O	400	2 hores
<b>C(a) 10</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(a) 10</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	4 hores
<b>C(g)/MK-10</b>	THF/H <sub>2</sub> O 4:1	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10</b>	EtOH	400	2 hores
<b>C(g)/MK-10 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 MgO</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 30%</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 10%</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 10% MgO</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 10% Primera</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 10% Segona</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores
<b>C(g)/MK-10 10% Tercera</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	600	2 hores

#### 4.4.3. Identificació de productes de reacció

La tècnica utilitzada per fer la identificació dels productes es la cromatografia de gasos. S'avaluaran els nostres resultats a partir del rendiment obtingut en cada reacció.

L'equip utilitat es el següent:

- Equip: Shimadzu GC-2010A Series equipat amb auto injector AOC-20i Series
- Columna: SUPRAWAX-280 (60 m X 0.25 X 0.50 µm). Alta polaritat (basada en PEG).
- Detector: FID

Les condicions del cromatògraf son les següents:

Taula 8. Condicions cromatògraf.

Volum Injecció	Injector	Rate (°C/min)	Temperatura (°C)	Hold Time (min)	Total
1 µl	Mode Split	-	100	2	29 min
		10	250	12	

Aquestes condicions es van aconseguir després d'un seguit de proves, ja que es van tenir problemes a l'hora de la identificació del producte final.

Es fan els càlculs pertinents per fer la recta de calibratge a partir de les nostres condicions de reacció:

$$2,375 \text{ g Glucosa} \times \frac{1 \text{ mol Glucosa}}{180,158 \text{ g Glucosa}} \times \frac{126,11 \text{ g } 5 - \text{HMF}}{1 \text{ mol } 5 - \text{HMF}} = 1,66 \text{ g de } 5 - \text{HMF}$$

Com que es treballa en 50 ml:

$$\frac{1,66 \text{ g } 5 - \text{HMF}}{0,05 \text{ l}} = 33,26 \frac{\text{g}}{\text{l}} 5 - \text{HMF}$$

Aquests 33,25 g/l de 5-HMF seria la concentració màxima que obtindríem de la solució, llavors per fer la recta patró, aquesta concentració serà el nostre punt del mig. El dissolvent de la solució mare es etanol.

Es decideix fer patrons de les concentracions següents:

Patrons (g/l) : 0 , 10 , 25 , 33 , 45 , 65.

Llavors es decideix fer una solució mare a partir del patró de 65 g/l i la solució mare es prepara en un matràs de 5 ml.

Es calcula el volum de 5-HMF que s'ha de pipetejar per preparar aquesta solució:

$$5 \text{ ml Solució Mare} \times \frac{65 \text{ g}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1,293 \text{ g } 5 - \text{HMF}} \times \frac{1000 \mu\text{l}}{1 \text{ ml}} = 251 \mu\text{l de } 5 - \text{HMF}$$

Alhora de fer el patrons, amb la micropipeta no es pot pipetejar per exemple 34,6 µl, llavors el que es fa és arrodonir la pipetejada que ens dona i calcular la concentració real d'aquell patró.

Sabent que pipetejant 100 µl de la solució mare faig el patró de 65 g/l les pipetejades i concentracions reals dels patrons son les següents:

Taula 9. Concentració dels patrons i pipetejades utilitzades.

Pipetejada en µl	Concentració en g/l
0	0
15	9,75
39	25,35
51	33,15
70	45,5
100	65

Cada patró esta format per:

- El volum de patró indicat a la taula, en el cas de tots menys el de concentració 65, la resta de volum fins arribar a 100 µl serà etanol el que es pipeteja.
- 10 µl de butanol, que es el nostre patró intern.
- 1400 µl d'etanol que es el dissolvent.

Llavors el volum total dels nostre patrons es de 1510 µl.

#### 4.4.3.1. Identificació del producte per temps de retenció

El que es fa és analitzar els patrons preparats per a poder realitzar la recta de calibratge.

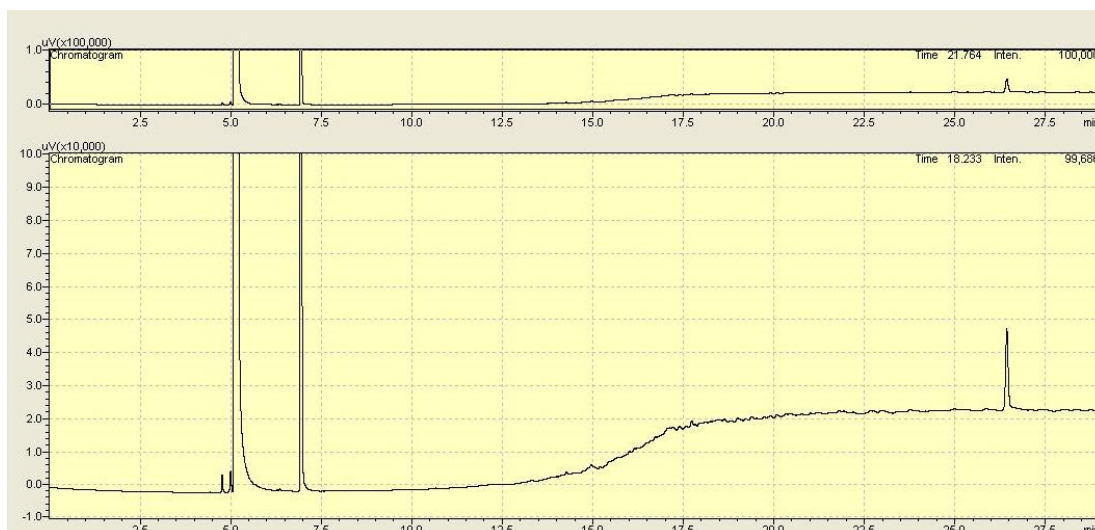


Figura 3. Cromatograma de patró.

Com s'observa tenim 2 pics que s'identifiquen bé, el 1-butanol que es el patró intern i el nostre producte el 5-HMF.

Taula 10. Temps de retenció del PI i del 5-HMF.

Producte	1-Butanol	5-HMF
Temps de retenció	6,9 min	26,4 min

#### 4.4.3.2. Recta de calibratge

Una vegada identificat el nostre producte, a partir dels patrons ja esmentats anteriorment es fa la nostra recta de calibratge. S'ha deixat fora el patró de 65 g/l perquè sortia de la linealitat del altres patrons.

Taula 11. Equació de la recta.

	Equació de la recta	Coefficient de determinació	Interval de linealitat
5-HMF	$y=0,002471x-0,0012$	0,9964	0-45 g/l

Un cop es té la recta, quan tinguem els resultats de cada reacció a partir del cromatogrames, el que es fa és agafar l'àrea del nostre producte de reacció i dividir-lo per l'àrea del patró intern.

$$y = \frac{\text{Àrea 5 - HMF}}{\text{Àrea 1 - Butanol}}$$

Aquest resultat s'interpolerà amb l'equació de la recta per a obtenir la concentració i després poder calcular el rendiment obtingut en cada reacció.

$$\text{Rendiment} = \frac{\text{Concentració Real}}{\text{Concentració Teòrica}} \times 100$$

## 5. Resultats i discussions

### 5.1. Caracterització dels catalitzadors

Les característiques estructurals i de superfície dels carbons preparats s'han determinat fent servir diferents tècniques de l'estat sòlid i d'anàlisi químic.

S'ha determinat, l'estructura cristal·lina, el grau de sulfonació i quantificació de l'acidesa de Brønsted dels carbons àcids preparats. Tan sols en algunes mostres s'ha pogut determinar la seva àrea superficial.

#### 5.1.1. Difracció de raig X (XRD)

La difracció de raigs X s'ha fet servir per identificar les fases cristal·lines dels nostres catalitzadors, tant dels C(a) com dels C(g)/MK-10, C(g)/MK-10 10% i C(g)/MK-10 30%. Els 2 grups es comentaran separatament ja que uns contenen MK-10 i els altres no. Primer es comentarà els catalitzadors C(a) 8 i 10 respectivament. Observant la figura 4, es pot dir que es veu 3 pics en cada espectre, un que surt a angles baixos, menys de  $10^\circ$  que aquest pic és característic dels carbons abans de ser sulfonats, es pot dir llavors que encara els nostres carbons no estan del tot sulfonats. Un altre pic a  $2\theta$  entre  $20$  i  $30^\circ$ , aquest pic és característic a la part més amorfa dels nostres carbons degut al fort atac àcid fet durant la seva preparació. Per últim s'observa un pic entre  $35$  i  $50^\circ$ , que segons la bibliografia [9] es relaciona amb la part grafitica de les mostres. Això llavors ens indica que els nostres carbons estructuralment estan format per majoritàriament regions amorfes i minoritàriament regions grafitiques. Després d'aquestes observacions es pot dir que els 2 carbons no presenten diferències estructurals apreciables.

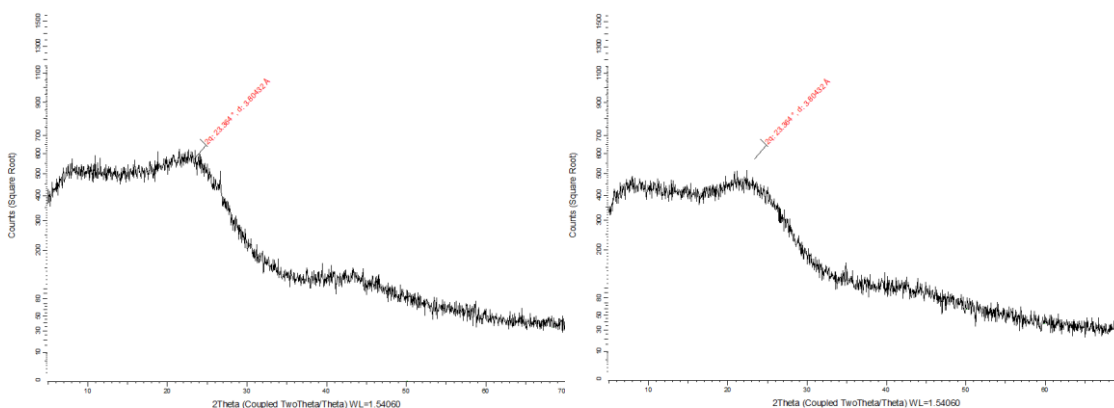


Figura 4. Difractograma C(a)8 i Difractograma C(a)10.

A la figura 5 es mostren els carbons suportats en MK-10, en la figura X2 s'observa una comparativa dels 3 carbons. En els 3 difractograms s'aprecien pics molt estrets que corresponen a fases cristal·lines que acompanyen a l'argila precursora del material MK-10 abans del tractament àcid. De l'argila present en MK-10 es pot veure el pic de  $62^\circ$  corresponent a la reflexió [060], i els pics a  $2\theta = 6^\circ$  corresponent a reflexió [001] que aquest pic està relacionat amb l'apilament desordenat de les làmines de l'argila present a la mostra MK-10. La presència dels pics dels carbons no és apreciable, tan sols és visualitza una disminució en la intensitat dels pics associats al material MK-10.

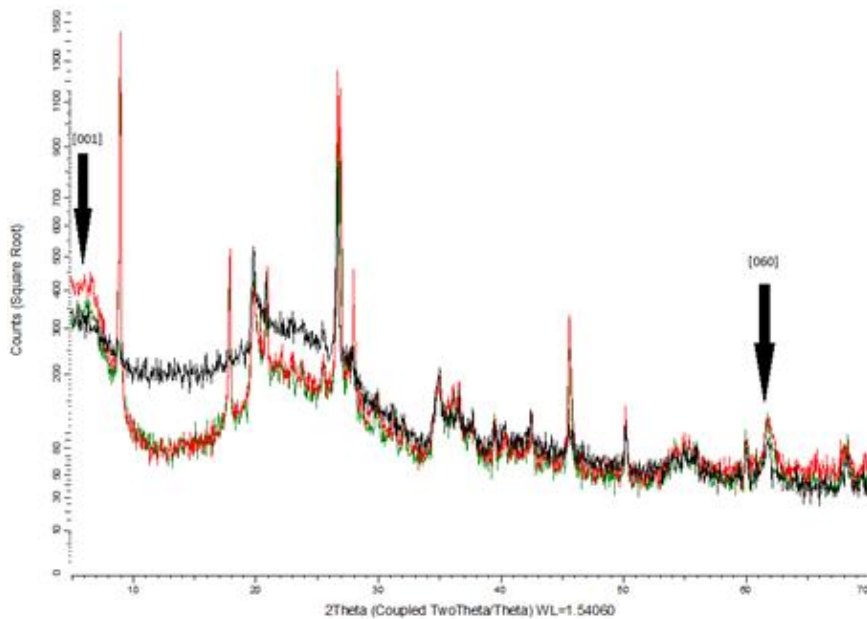


Figura 5. Comparativa difractogrames C(g)/MK-10.

### 5.1.2. Raman

La tècnica Raman ens permet aportar, a l'igual que el XRD, diferències entre la part més amorfa i la part més cristal·lina de biomassa carbonitzada [10]. Fent servir aquesta tècnica s'han analitzat 3 catalitzadors C(a)8 (negre), C(g)/MK-10 (vermell) i C(g)/MK-10 10% (blau). A la figura 6 es mostren els espectres dels catalitzadors analitzats on un d'ells s'observa molta més diferència que en els altres 2. En el primer espectre s'aprecia ben diferenciades la zona amorfa i la zona cristal·lina, a menys de  $1500\text{ cm}^{-1}$  es la banda D o banda amorfa mentre que a més de  $1500\text{ cm}^{-1}$  la banda obtinguda es la banda G, la banda cristal·lina. Podem dir clarament que aquest carbó presenta tanta part amorfa com cristal·lina. En el següent espectre, també s'aprecia tant la banda de la zona amorfa com la banda de la zona cristal·lina, però en aquest cas la definició de les bandes és menor. L'últim espectre que s'observa no es pot diferenciar la part amorfa de la cristal·lina, considerant que en aquesta mostra la quantitat de glucosa és tan sols del 10% es podria esperar que la dispersió en la MK-10 afavorís un atac amb el sulfúric més efectiu, resultat en un carbó més amorf.

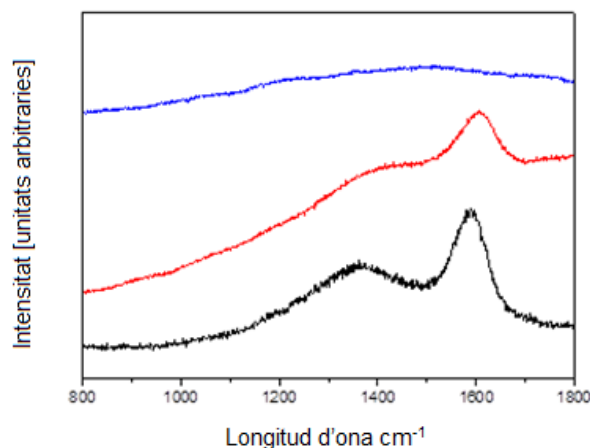


Figura 6. Espectres Raman C(a)8 (negre), C(g)/MK-10 (vermell) i C(g)/MK-10 10% (blau).

### 5.1.3. Espectroscòpia FT-IR

L'IR ens aporta informació qualitativa dels grups funcionals presents a l'estructura. A la figura 7 es pot diferenciar un catalitzador de tipus C(a)8 i un de tipus C(g)/MK-10 respectivament que són representatius. S'observa en C(a)8 que tenim una doble banda entre 1160 i 1000  $\text{cm}^{-1}$ , degudes al grup ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) que funcionalitza els carbons i li donaria acidesa de Brønsted, en canvi en C(g)/MK-10 aquesta doble banda representativa no s'observa i per tant una menor acidesa seria esperable. Fet que podria ser el resultat d'una menor incorporació dels grups sulfonants o bé que si la sulfonació ha sigut més ràpida, en el llarg temps de reflux s'hagi produït una certa pèrdua de grups funcionals.

També en C(a)8 i en C(g)/MK-10 s'observa una banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$  característica del enllaç  $\text{C}=\text{O}$ . En C(g)/MK-10, es veu la banda de 1020  $\text{cm}^{-1}$  característica del enllaç  $\text{Si}-\text{O}$ , provinent de la MK-10.

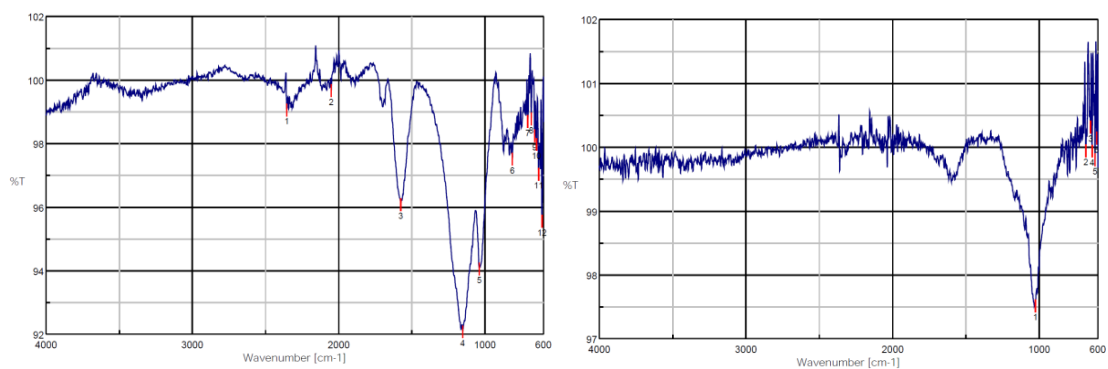


Figura 7. Espectres IR C(a)8 i C(g)/MK-10.

A la figura 8 es diferencia entre C(g)/MK-10 10% i C(g)/MK-10 30% respectivament. A priori s'observa entre 3000 i 4000  $\text{cm}^{-1}$  la banda característica dels enllaços  $-\text{OH}$ , en el material de 30% es mes gran, també es raonable degut a que la MK-10 esta mes impregnada. També s'observa que la banda de 1600  $\text{cm}^{-1}$  del enllaç  $\text{C}=\text{O}$  es mes intensa en el material impregnat al 30% que en el de 10%. Observem la banda característica del enllaç  $\text{Si}-\text{O}$  a 1020  $\text{cm}^{-1}$  provinent de la MK-10.

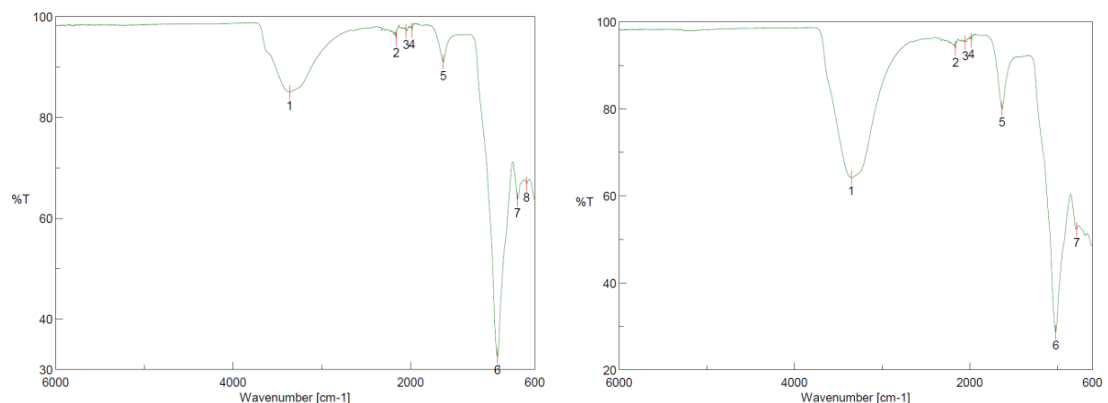


Figura 8. Espectres IR C(g)/MK-10 30% i C(g)/MK-10 10%.

#### 5.1.4. Microscòpia electrònica d'escaneig (SEM)

Amb aquesta tècnica s'observaran els nostres catalitzadors veient clarament les diferències morfològiques dels materials. S'iniciarà comentant el catalitzador C(a)8. Com s'observa a la figura 9 el nostre catalitzador presenta 2 tipus de partícules ben diferenciades, unes més llises i compactes, i les altres que són majoritàries, molt més rugoses. Això en treballs previs del grup s'han pogut relacionar amb l'extensió de l'atac amb l'àcid sulfúric [10].

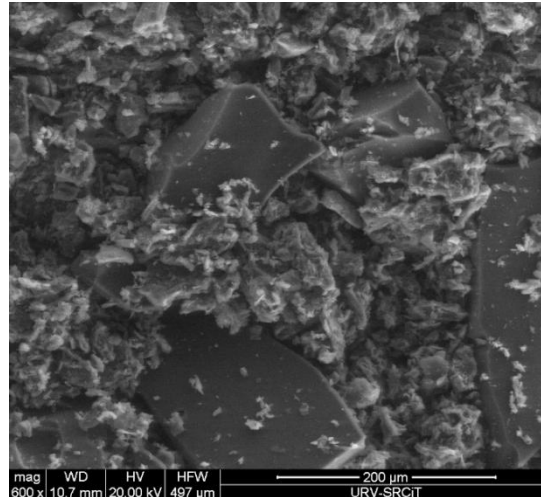


Figura 9. Microscòpia 600 augments C(a)8.

En la figura 10 s'observa que augmentant una de les zones més compactes, es te porus, això mostra com s'inicia l'atac del sulfúric al material. També es veu la zona amorfa de la figura 11 on es te mes superfície i per tant seria esperable un millor comportament catalític.

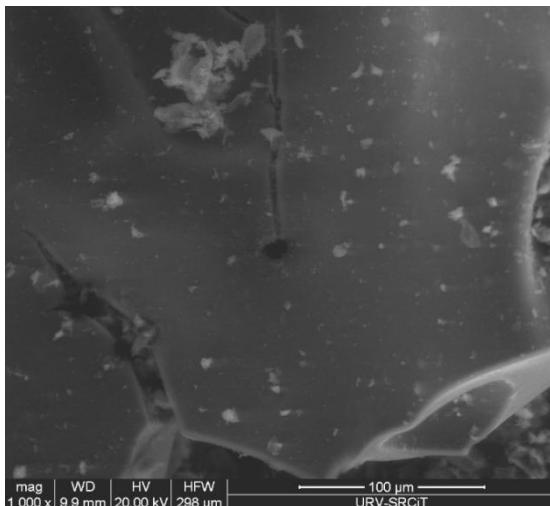


Figura 10. Microscòpia 1000 augments C(a)8.

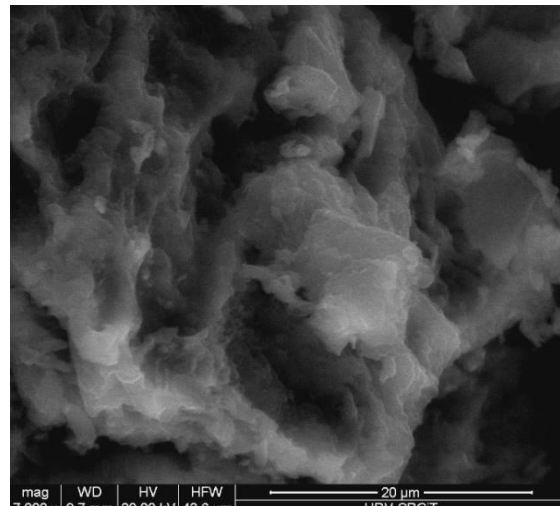


Figura 11. Microscòpia 7000 augments C(a)8.

El següent catalitzador que es parlarà es C(a)10. Com s'observa a la figura 12, també tenim regions més compactes però domina sobretot la part més amorfa. Aquesta part més amorfa es degut sobretot a que l'atac àcid en aquest cas a sigut de mes hores que en el catalitzador anterior. En la figura 13 es pot observar que també a mes hores d'atac àcid, els porus que es formen en la part més compacte son mes grans i això fa que es tingui mes superfície per a portar a terme la nostra reacció.

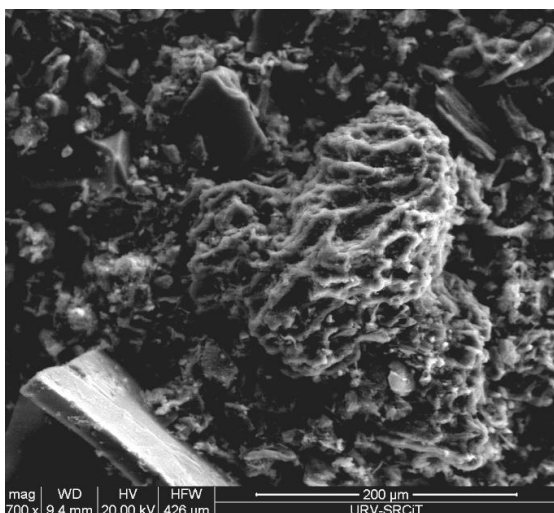


Figura 12. Microscòpia 700 augments C(a)10.

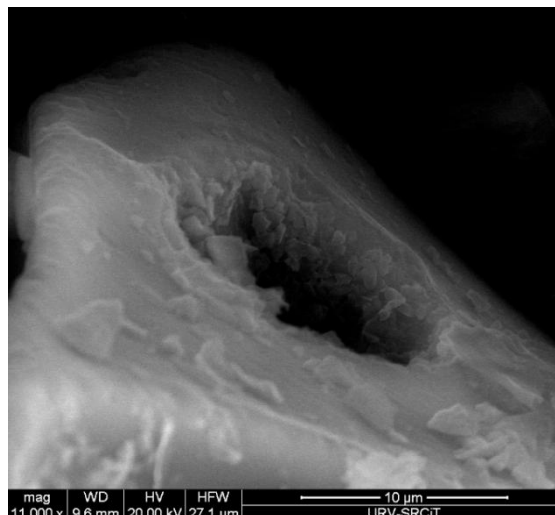


Figura 13. Microscòpia 11000 augments C(a)10.

Ara es parlarà dels catalitzadors suportats sobre MK-10. Primerament es parlarà del catalitzador C(g)/MK-10. Com s'observa a la figura 14 majoritàriament tot es part més amorfa, a diferència de les anteriors mostres ho han poques zones compactes. Això podria ser degut a que la dispersió en la MK-10 facilita l'atac del sulfúric i per tant la formació d'una estructura amorfa, que faria que la superfície dels nostres catalitzadors sigui més gran. Clarament això es veu quan s'augmenta una de les zones amorfes, major superfície, que en el nostre estudi es el que es busca.

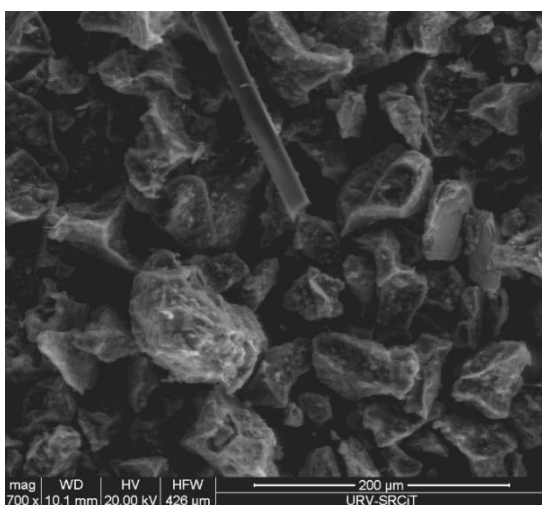


Figura 14. Microscòpia 700 augments C(g)/MK-10.

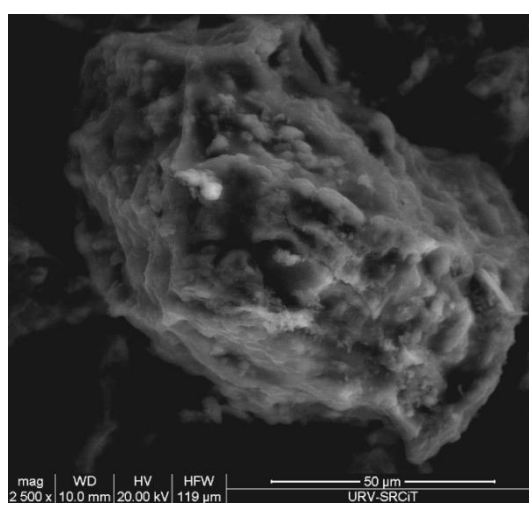
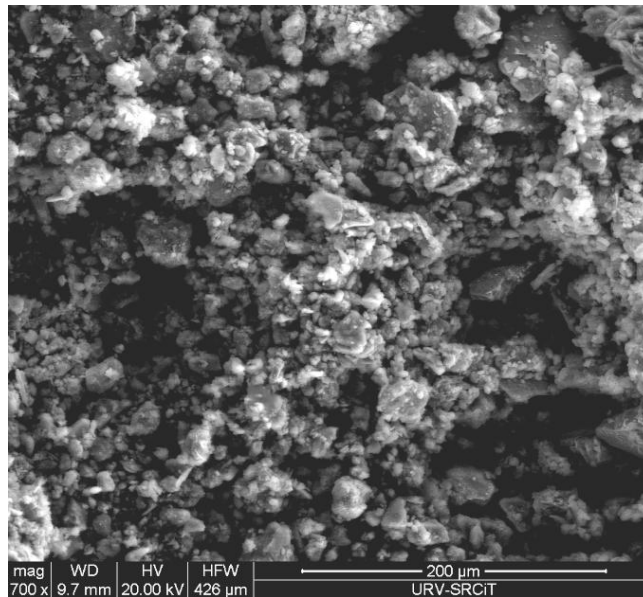


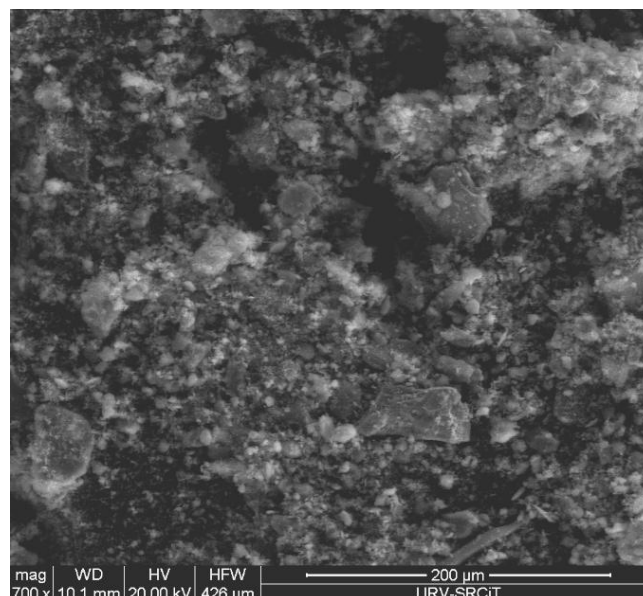
Figura 15. Microscòpia 2500 augments C(g)/MK-10.

El següent catalitzador que es presenta es C(g)/MK-10 30%. Com s'aprecia a la figura 16 també en aquest cas majoritàriament es té més part amorfa. Però s'observa que hi ha més contribució compacte que en la del 10%. Això es degut clarament per la major quantitat de glucosa suportada en la MK-10.



*Figura 16. Microscòpia 700 augments C(g)/MK-10 30%.*

L'últim catalitzador que es presenta es C(g)/MK-10 10%. S'observa a la figura 17 que majoritàriament es amorf, d'acord amb les observacions aportades per l'espectre RAMAN, això faria que la superfície d'aquest catalitzador sigui més gran que en els catalitzadors anteriors, llavors hem de suposar que això ens facilitarà la reacció catalítica per obtenir el nostre producte.



*Figura 17. Microscòpia 700 augments C(g)/MK-10 10%.*

### 5.1.5. Fisisorció de nitrogen

L'anàlisi de fisisorció de nitrogen es va dur a terme per determinar l'àrea superficial dels nostres catalitzadors. Es va fer l'anàlisi de C(a) 10 i C(g)/MK-10 però els resultats obtinguts no eren correctes ja que ens donaven isoterms errònies, degut a que el nostre material que presenta microporositat, fet que implica problemes en una correcta difusió del N<sub>2</sub>. Si que es van tenir isoterms correctes en el cas dels carbons suportats en MK-10. A la figura 18 podem veure les isoterms d'adsorció-desorció del C(g)/MK-10 10% i 30% respectivament.

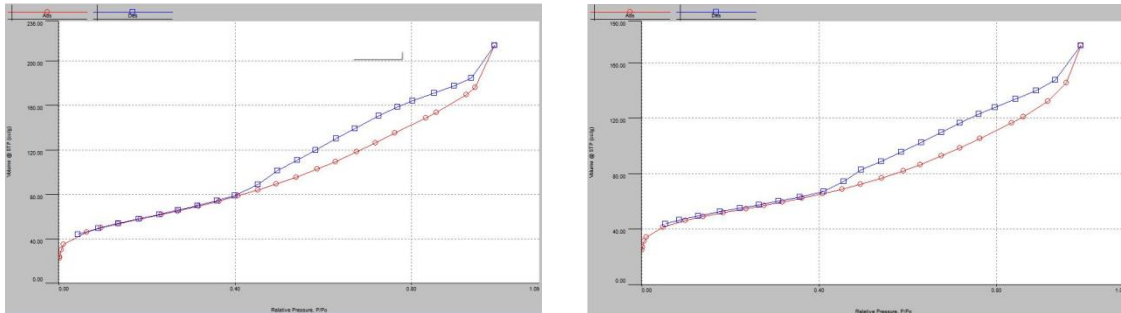


Figura 18. Isoterms C(g)/MK-10 10% i C(g)/MK-10 30%.

S'aprecia en els dos casos que la corba d'adsorció-desorció presenta un fenomen de capil·laritat a pressions relativament altes, comportament característic de les isoterms de tipus IV, es a dir, d'un sòlid mesoporós. S'observa que el volum de N<sub>2</sub> adsorbit en C(g)/MK-10 10% en glucosa és més gran que en C(g)/MK-10 30% en glucosa, això vol dir que el carbó cobreix els porus de la MK-10 i per tant disminueix l'àrea del material resultant. Això també s'aprecia observant el resultat obtingut en cada cas:

Taula 12. Valors d'àrea de superfície.

Producte	C(g)/MK-10 10% en glucosa	C(g)/MK-10 30% en glucosa
Àrea de superfície	11 m <sup>2</sup> /g	8,5 m <sup>2</sup> /g

Com que aquests materials, pràcticament tot es MK-10, hem decidit també comparar els resultats amb la isoterma de MK-10, per veure si també augmenta el volum sense estar impregnat.

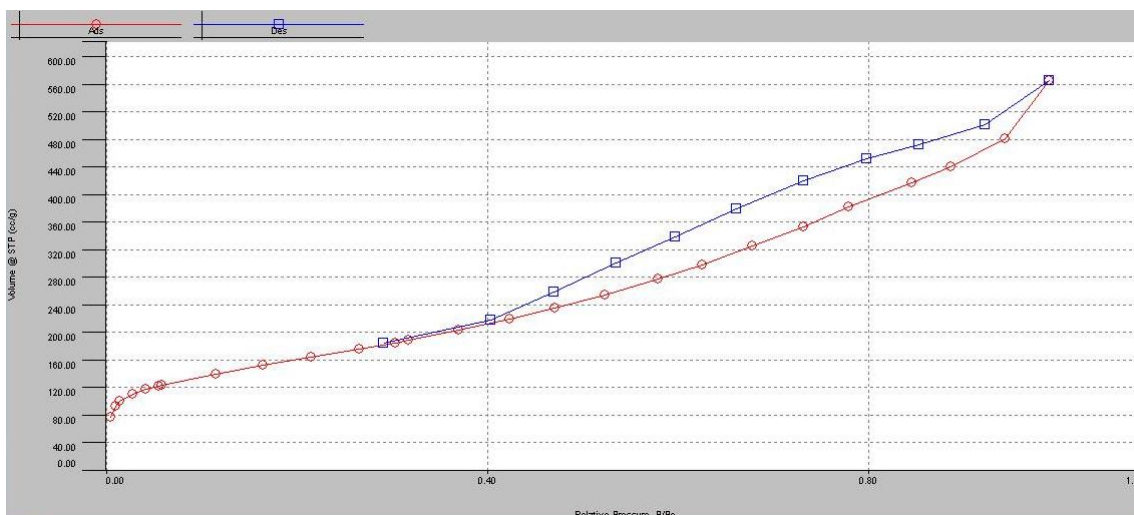


Figura 19. Isotherma MK-10.

Es comprova que la isoterma de la MK-10 es també del tipus IV, no obstant veiem que sense estar impregnat el volum es major, també la desorció comença a pressions més altes. I en comparativa amb els carbons anteriorment esmentats l'àrea de superfície en la MK-10 es molt més gran, 529 m<sup>2</sup>/g.

#### 5.1.6. Valoració àcida

Una altra prova feta per caracteritzar els nostres catalitzadors va ser la valoració de la seva acidesa. Primerament es va fer l'intercanvi iònic amb NaCl i després de 24 hores les valoracions de les solucions que contenen HCl.

Els resultats següents són els obtinguts amb l'estandardització de 0,0046 M.

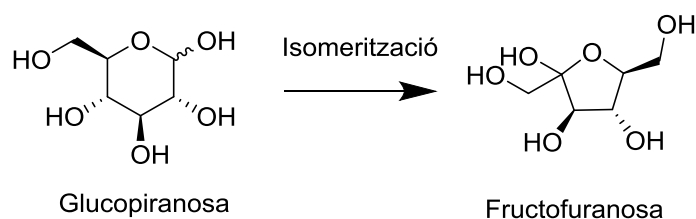
Taula 13. Valors d'acidesa.

Catalitzador	C(a) 8	C(a) 10	C(g)/MK-10
Volum NaOH (ml)	14,9	20	11,5
Producte (g)	0,1017	0,1026	0,1008
Acidesa (mmol H <sup>+</sup> /g)	0,6733	0,8967	0,5244

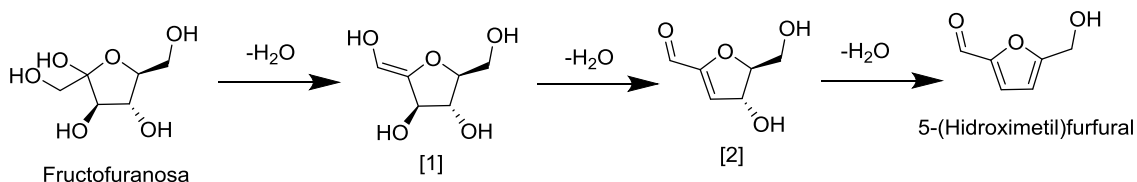
$$14,9 \text{ ml} \times \frac{0,0046 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{1}{0,1017 \text{ g Producte}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 0,6733 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Els resultats següents es van obtenir amb l'estandardització de 0,004727 M.





*Esquema 5. Isomerització de la Glucosa a Fructosa.*



*Esquema 6. Deshidratació de Fructosa a 5-HMF.*

En els cromatogrames de la majoria dels experiments catalítics s'ha detectat la presència del 5-HMF que és el producte que s'observa en el cromatògraf a 26,4 minuts, però també s'ha detectat un altre producte a 17 minuts. Es planteja que aquest producte que surt a 17 minuts podria ser una de les dues molècules que es mostren a la figura X, [1] o [2], que seria el producte d'una deshidratació parcial de la fructosa, però que encara li falta deshidratar-se fins arribar a 5-HMF. Per l'estudi d'aquesta reacció s'han fet servir diferents solvents, THF, H<sub>2</sub>O, EtOH, i la barreja THF/H<sub>2</sub>O del 35:15 (v:v) i tan sols en el cas de la barreja s'ha format el producte d'interès (5-HMF). Tots els resultats catalítics es presenten a la Taula

*Taula 16. Resultats catalítics.*

Catalitzador	Solvent	Temps	Rendiment 5-HMF	Rendiment [1] o [2]
<b>C(a) 10</b>	THF	2 hores	-	-
<b>C(a) 10</b>	H <sub>2</sub> O	2 hores	-	-
<b>C(a) 10</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	9%	42%
<b>C(a) 10</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	4 hores	37%	37%
<b>C(g)/MK-10</b>	THF/H <sub>2</sub> O 40:10	2 hores	12%	12%
<b>C(g)/MK-10</b>	EtOH	2 hores	-	-
<b>C(g)/MK-10 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	16%	7%
<b>C(g)/MK-10 MgO</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	-	-
<b>C(g)/MK-10 30%</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	35%	6%
<b>C(g)/MK-10 10%</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	76%	7%
<b>C(g)/MK-10 10%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	15%	-
<b>C(g)/MK-10 10% MgO</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	6%	-

## 5.2.1. Estudi de la influència de l'acidesa de Brønsted i la contribució amorfa dels carbons en el comportament catalític

### 5.2.1.1. *C(a) 10*

Aquest catalitzador es el que major acidesa ens ha donat en la valoració, 0,8967 mmol H<sup>+</sup>/g. També es el catalitzador que estructuralment te tant contribució cristal·lina com contribució amorfa. El seu rendiment al 5-HMF i als productes [1] i [2] del 9 i 58 % respectivament ens servirà de referència. Observant l'augment del rendiment a 5-HMF del 9 al 37% i la disminució del rendiment dels productes [1] i [2], al augmentar el temps de reacció, es pot dir que és molt probable que aquests productes li falten encara una o dues deshidratacions per donar 5-HMF.

### 5.2.1.2. *C(g)/MK-10*

Aquest catalitzador, amb una acidesa de 0,5244 mmol H<sup>+</sup>/g és menys àcid que C(a) 10 però el més àcid de tots dels dispersats en MK-10, el rendiment en 5-HMF és del 12% a les 2 h de reacció. La major contribució amorfa d'aquest carbó podria explicar la millora respecte al C(a)10. També apreciem el producte de 17 minuts en tot dos cromatogrames amb menys intensitat que utilitzant el catalitzador C(a) 10.

Utilitzant com a dissolvent EtOH també obtenim en la reacció un producte diferent que surt a 13,6 min però com s'observa a la taula de 5-HMF no obtenim res. Aquest producte obtingut creiem que pot ser resultat d'una eterificació.

### 5.2.1.3. *C(g)/MK-10 30%*

S'observa que en la utilització d'aquest catalitzador augmentem el rendiment de producte, 35%. Es sap que aquest catalitzador majoritàriament l'estructura es tota amorfa, augmentant llavors la superfície de reacció. Aquest catalitzador no es molt àcid en comparació amb els altres, això vol dir que en el nostre cas l'acidesa no es un grau molt important en aquest catalitzador suportats en MK-10. També obtenim el producte que surt a 17, en menor àrea que en la reacció utilitzant el catalitzador C(a) 10.

### 5.2.1.4. *C(g)/MK-10 10%*

El catalitzador que major rendiment ens ha donat, Aquest catalitzador es el que menys acidesa ens ha donat, 0,1938 mmol H<sup>+</sup>/g, el que mes superfície te i el que es quasi totalment estructura amorfa. Això vol dir que a major superfície i menor acidesa la nostra reacció en aquestes condicions es mes optima.

## 5.2.2. Estudi de la influència de l'addició d'àcids i bases de Lewis

### 5.2.2.1. *C(g)/MK-10*

Quan s'addiciona la base de Lewis s'observa que no es te rendiment ni del nostre producte ni del producte de 17 minuts, això vol dir que la base de Lewis el que fa es neutralitzar l'acidesa del nostre catalitzador. En contrast, el rendiment a 5-HMF dona millor quan s'ha addicionat l'àcid de Lewis, 16%, i al mateix temps l'àrea del producte de 17 minuts és menys intens que utilitzant el catalitzador C(a) 10.

### 5.2.2.2. *C(g)/MK-10 10%*

Addicionant tan àcid com base de Lewis el rendiment clarament ens ha baixat molt. En el cas de la base de Lewis, 6%, es degut a que ens neutralitza l'acidesa que tenim, en el cas de l'àcid de Lewis, 15%, es suposa que es perquè a l'addicionar-lo impedeix que els nostres centre àcids obtinguts durant la síntesis del catalitzador interaccionin i facin el seu treball catalític.

### 5.2.3. Estudi de reutilització

Finalment es va fer una prova amb el catalitzador C(g)/MK-10 10% en glucosa, que ha sigut el que major rendiment ens ha donat. La prova a sigut la reutilització d'aquest catalitzador en un seguit de 3 reaccions. Els resultats han sigut els següents:

*Taula 17. Resultats de l'estudi de reutilització.*

<b>Catalitzador</b>	<b>Solvent</b>	<b>Temps</b>	<b>Rendiment</b>
<b>C(g)/MK-10 10% Primera</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	70
<b>C(g)/MK-10 10% Segona</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	28
<b>C(g)/MK-10 10% Tercera</b>	THF/H <sub>2</sub> O 35:15	2 hores	28

S'observa que el rendiment en les reutilitzacions ha baixat, en la segona reacció el catalitzador no estava totalment sec, això pot afectar en el seu poder catalític. A la tercera reacció en canvi sí que estava totalment sec i per això podem dir que el rendiment ha sigut igual al de la segona reacció. Per intentar explicar el resultat s'ha mesurat l'acidesa de Brønsted del catalitzador després de la 3era reutilització, resultant en una important disminució Taula 14. Possiblement això és el resultat del recobriment del catalitzador per productes de condensació. A pesar d'aquesta disminució podem dir que reutilitzant el nostre catalitzador, els rendiments obtinguts són millors que utilitzant altres catalitzadors en les mateixes condicions.

## 6. Conclusions

- Acid bulk carbons were obtained from the powder of the almond and hazelnut shells with an acidity between 0.6733 and 0.8967 mmol H<sup>+</sup>/g. Rough and crystalline regions are observed using SEM microscopy. Verifying these results with Raman and XRD we see that we have more amorphous regions than crystalline, all this is due to the acid attack.
- Acid carbons supported on MK-10 clay were obtained, these carbons come from commercial glucose. The acidity of these carbons is lower than in bulk carbons without, with values between 0.5244 and 0.1938 mmol H<sup>+</sup>/g. In the case of these carbons by SEM microscopy, rugose regions are mostly observed. Observing Raman and XRD it is verified that the amorphous zone is higher than the crystalline one. Two carbons were modified by addition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MgO.
- Several of the acid carbons prepared were used in the reaction to produce 5-HMF from glucose. It is observed that the ideal solvent to carry out the reaction using a microwave oven at 180 C, is a THF/H<sub>2</sub>O biphasic system. The Carbon C(a)10 have a yield to 5-HMF of (9%) in 2 hours and 32% in 4 hours. In contrast a peak not identified in the chromatogram (17 min) decrease with the time. This peak has been related with a partial dehydration of fructose.
- Carbons supported in MK-10 were more active. These results could be explained because these carbons have more amorphous contribution, fact that favor the accessibility to the acidic groups (C-SO<sub>3</sub>H). The best catalyst to carry out the reaction, with a yield of 76% in 5-HMF, has been the C(g)/MK-10 10%, which have the less acidity (0.1938 mmol H<sup>+</sup>/g), but with the most amorphous contribution. The addition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or MgO suppose an activity decrease.
- When carrying out the study of reuse of the catalyst with better results C(g)/MK-10 10%, it is observed that the obtained yield is better than that of many reactions with other catalysts, but the yield decrease from 76% to 28% in 5-HMF. The acidity was also evaluated and it was observed its decrease (0.07 mmol H<sup>+</sup>/g).

Finally, the study indicates that, in order to carry out this reaction, the ideal catalyst is the one with the most amorphous contribution, since it also has more accessibility to the acid centers of the carbons.

## 7. Bibliografía

- (1) Menegazzo, F.; Ghedini, E.; Signoretto, M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. *Molecules* **2018**, *23* (9), 2201. <https://doi.org/10.3390/molecules23092201>.
- (2) Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>.
- (3) Menéndez Díaz, J. Á. El Mundo Del Residuo: Caracterización, Tratamiento, Gestión. *Residuos biomasa para la Prod. carbones Act. y otros Mater. interés tecnológico Conf.* **2008**, 1–10.
- (4) Xu, F.; Chen, Y.; Tang, M.; Wang, H.; Deng, J.; Wang, Y. Acid Induced Self-Assembly Strategy to Synthesize Ordered Mesoporous Carbons from Biomass. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (8), 4473–4479. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01196>.
- (5) Wang, J.; Xi, J.; Xia, Q.; Liu, X.; Wang, Y. Recent Advances in Heterogeneous Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural via Green Routes. *Science China Chemistry*. 2017. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-9035-1>.
- (6) Quesada-Medina, J.; López-Cremades, F. J.; Olivares-Carrillo, P. Organosolv Extraction of Lignin from Hydrolyzed Almond Shells and Application of the  $\delta$ -Value Theory. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (21), 8252–8260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.011>.
- (7) Kingston, H. M.; Jassie, L. B. *Introduction to Microwave Sample Preparation : Theory and Practice*; American Chemical Society: Washington, DC :, 1988.
- (8) Tan, J.; Wang, H.; Ma, L.; Wang, C.; Liu, Q.; Zhang, Q.; He, M. Selective Yields of Furfural and Hydroxymethylfurfural from Glucose in Tetrahydrofuran over H $\beta$  Zeolite. *RSC Adv.* **2018**, *8* (43), 24534–24540. <https://doi.org/10.1039/c8ra04060e>.
- (9) Zou, B.; Chen, X.; Zhou, C.; Yu, X.; Ma, H.; Zhao, J.; Bao, X. Highly-Efficient and Low-Cost Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Monosaccharides Catalyzed by Surface Treated Biomass. *Can. J. Chem. Eng.* **2018**, *96* (6), 1337–1344. <https://doi.org/10.1002/cjce.23077>.
- (10) Schardt, S.; Weidler, N.; Wallace, W.; Martinaiou, I.; Stark, R.; Kramm, U. Influence of the Structure-Forming Agent on the Performance of Fe-N-C Catalysts. *Catalysts* **2018**. <https://doi.org/10.3390/catal8070260>.