

# UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

## FACULTAT DE QUÍMICA



**Autor:** Andrés Esteban Miranda

**Tutora académica:** María Dolores González Candela

**Grupo de Investigación:** Materiales Catalíticos en Química Verde (GreenCat)

**Grado en Química**

Curso Académico 2021-2022

Tarragona, junio de 2022

# SUMARIO

<b>1. RESUMEN</b> .....	3
<b>2. INTRODUCCIÓN GENERAL</b> .....	5
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	8
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	9
<b>4.1 Descripción de sílicas mesoporosas ordenadas</b> .....	10
<b>4.2 Descripción de carbones mesoporosos ordenados</b> .....	13
<b>4.3 Modificación de materiales mesoporosos ordenados</b> .....	15
4.3.1 <i>Sulfonación de sílicas mesoporosas ordenadas</i> .....	15
4.3.2 <i>Sulfonación de carbones mesoporosos ordenados</i> .....	16
<b>4.4 Técnicas de caracterización</b> .....	16
4.4.1 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i> .....	16
4.4.2 <i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i> .....	17
4.4.3 <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i> .....	17
4.4.4 <i>Valoración de centros ácidos</i> .....	17
<b>4.5 Transformación catalítica de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a ácido levulínico (AL)</b> ..	18
4.5.1 <i>Condiciones de reacción</i> .....	18
4.5.2 <i>Rectas de calibrado</i> .....	18
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	20
<b>5.1 Síntesis de sílicas mesoporosas ordenadas</b> .....	20
5.1.1 <i>Síntesis SBA-15</i> .....	20
5.1.2 <i>Síntesis SBA-3</i> .....	21
<b>5.2 Síntesis de carbones mesoporosos ordenados</b> .....	22
5.2.1 <i>Extracción de celulosa, hemicelulosa y lignina utilizando microondas</i> .....	22
5.2.2 <i>Síntesis de carbones mesoporosos ordenados a partir de glucosa (SBA-15)</i> .....	24
5.2.3 <i>Síntesis de carbones mesoporosos ordenados a partir de xilosa (SBA-15)</i> .....	28
5.2.4 <i>Síntesis de carbones mesoporosos ordenados a partir de glucosa y xilosa (SBA-3)</i> .....	35
<b>5.3 Modificación de materiales preparados</b> .....	35
5.3.1 <i>Sulfonación de sílicas y carbones mesoporosos ordenados</i> .....	35
<b>5.4 Actividad catalítica en la reacción de 5-hidroximetilfurfural a ácido levulínico</b> .....	37
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	40
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	42
<b>8. ANEXOS</b> .....	44

## 1. RESUMEN

La cáscara de la almendra es una fuente de lignocelulosa, la cual se puede descomponer en celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos polímeros son una fuente de carbono que provienen de la biomasa residual, aquella en la cual los residuos orgánicos tienen su origen en la actividad humana. Un tratamiento adecuado de la celulosa y hemicelulosa permite obtener unidades de glucosa y xilosa, respectivamente, compuestos de partida para la obtención de productos de alto valor añadido.

La almendra y su cáscara cuentan con un amplio abanico de aplicaciones; algunas destinadas a la alimentación, como fertilizante y edulcorante, y otras más industriales como fuente de biomasa para la generación de energía debido a su gran poder calorífico y bajo precio. Pero una de las aplicaciones más interesantes en el campo de la investigación es su reutilización para fabricar bioplásticos.

En este trabajo se han sintetizado carbones mesoporosos ordenados utilizando sílicas como plantilla y glucosa y xilosa como fuente de carbono, que posteriormente se han empleado como catalizadores ácidos en la transformación de 5-hidroximetilfurfural, derivado de la glucosa, a ácido levulínico, precursor de bioplásticos.

La closca de l'ametlla és una font de lignocel·lulosa, la qual es pot descompondre en cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina. Aquests polímers són una font de carboni que provenen de la biomassa residual, aquella en la qual els residus orgànics tenen el seu origen en l'activitat humana. Un tractament adequat de la cel·lulosa i hemicel·lulosa permet obtenir unitats de glucosa i xilosa, respectivament, composts de partida per a l'obtenció de productes d'alt valor afegit.

L'ametlla i la seva closca compten amb un ampli ventall d'aplicacions; algunes destinades a l'alimentació, com a fertilitzant i edulcorant, i altres més industrials com a font de biomassa per a la generació d'energia a causa del seu gran poder calorífic i baix preu. Però una de les aplicacions més interessants en el camp de la recerca és la seva reutilització per a fabricar bioplàstics.

En aquest treball s'han sintetitzat carbons mesoporosos ordenats utilitzant síliques com a plantilla i glucosa i xilosa com a font de carboni, que posteriorment s'han emprat com a catalitzadors àcids en la transformació de 5-hidroximetilfurfural, derivat de la glucosa, a àcid levulínic, precursor de bioplàstics.

Almond shells are a source of lignocellulose, which can be broken down into cellulose, hemicellulose and lignin. These polymers are a source of carbon from residual biomass, where the organic residues have their origin in human activity. Adequate treatment of cellulose and hemicellulose makes it possible to obtain glucose and xylose units, respectively, starting compounds for obtaining high value-added products.

Almonds and their shells have a wide range of applications; some for food, as a fertilizer and sweetener, and others more industrial as a source of biomass for energy generation due to their high calorific value and low price. But one of the most interesting applications in the field of research is its reuse to manufacture bioplastics.

In this work, ordered mesoporous carbons have been synthesized using silica as a template and glucose and xylose as a carbon source, which were subsequently used as acid catalysts in the transformation of 5-hydroxymethylfurfural, derived from glucose, to levulinic acid, a precursor of bioplastics.

## 2. INTRODUCCIÓN GENERAL

El grupo de investigación con el que he colaborado para la realización de este trabajo de final de grado se trata del “Grup de recerca Materials Catalítics en Química Verda (GreenCat)” un grupo de investigación centrado en la biomasa y la catálisis heterogénea, dos pilares con los que buscan realizar la transformación de la biomasa en productos de alto valor añadido, un objetivo igual de ambicioso que necesario.

El ya actual cambio climático obliga a la población mundial, y en especial a los países desarrollados y a los que se encuentran en vías de desarrollo, a cambiar radicalmente el modelo de producción y consumo. Cada vez se hace más evidente la necesidad de reducir, reciclar y transformar todos aquellos recursos que lo permitan, como son entre otros, los recursos biológicos.

Los recursos biológicos son recursos naturales que pueden ser utilizados en la producción de bienes y energía, como es el caso de la madera, el agua, el petróleo o el carbón entre otros. Estos recursos se pueden clasificar en renovables y en no renovables en función de si son capaces de regenerarse de forma natural o por acción humana, por lo tanto, una ventaja que tienen los recursos renovables es que una explotación controlada de ellos permitirá que sean sostenibles y sustentables, es decir que se asegure la conservación del medio ambiente a lo largo del tiempo aprovechando de manera responsable los recursos.

Uno de estos recursos es la materia lignocelulósica, que es aquella materia seca vegetal, más conocida a nivel científico como biomasa. Esta materia prima es la más abundante, por lo que darle una segunda vida, gracias al papel de la química, a los residuos generados a partir de esta sería un importante paso para mejorar la calidad y conservación del medioambiente.

Actualmente, hay una tendencia positiva con el medioambiente en dirección a la consecución de alternativas para solucionar el problema a medio-largo plazo de la disminución total de recursos fósiles, como puede ser la reducción de determinados tipos de plásticos que no pueden ser reutilizados o la sustitución de los combustibles derivados de estos como la gasolina, el gasoil o el gas natural por el biodiésel y bioetanol.

Desde el siglo XX se ha impulsado la fermentación de biomasa para conseguir bioetanol. Pero, la reutilización de la biomasa no se limita a la consecución de bioetanol, son otros los productos de interés que también obtienen mejoras en su síntesis a partir de recursos naturales, como cetona, butanol, ácido itacónico, ácido láctico, goma xantana, sorbitol, furfural y sus derivados, metanol, metano, rayón, polímeros de celulosa, etc. <sup>[1]</sup>

Una fuente muy abundante de biomasa en España es el almendro (*Prunus dulcis*), donde nuestro país ocupa el top 3 mundial en cuanto a países productores de almendra, llegando en 2021 a los 426,6 miles de toneladas y un volumen de cosecha mundial del 4%, contando con una superficie de 718,5 miles de hectáreas (ha) <sup>[2]</sup>. Destacando que este número no hace más que incrementarse y que cada vez el rendimiento de la superficie es mayor (2010: 4,3 qm/ha; 2020: 7,0 qm/ha). Es por ello que ante un recurso local tan abundante nace la necesidad de sacar el máximo partido y no quedarse únicamente con la almendra como alimento, sino que su cáscara, puede llegar a ser muy útil energética y químicamente. Además, hay que tener en cuenta su gran poder calorífico y bajo precio <sup>[3,4]</sup>.

La cáscara de almendra es, vistos los datos y características, una fuente de materia lignocelulósica muy abundante en nuestro país. Garantizar su sostenibilidad y sustentabilidad, así como reciclar, reducir y transformar los residuos que genera supondría tanto a nivel medioambiental como económico una importante mejora.

Al ser una fuente de materia lignocelulósica en su estructura encontramos tres diferentes polímeros; celulosa, hemicelulosa y lignina (Fig. 1). Por lo que para obtener la fuente de carbono con la que trabajaremos como punto de partida en este trabajo (glucosa y xilosa) es necesario realizar un pretratamiento a la cáscara de almendra.

- La celulosa es un biopolímero lineal compuesto por la unión de monómeros de  $\beta$ -D-glucosa mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico que al hidrolizarse dan como resultado glucosa.
- La hemicelulosa se trata de un polisacárido ramificado de glúcidos de pentosas (xilosa, arabinosa) y hexosas (manosa, glucosa y galactosa) y ácido urónico. Al tener cadenas laterales formadas por pocos polímeros, su hidrólisis es más sencilla que la de la celulosa.
- La lignina es un polímero polifenólico, específica de cada tipo celular, por lo que se encuentra en diferentes composiciones monoméricas en función de la fuente de lignocelulosa de la que provenga.

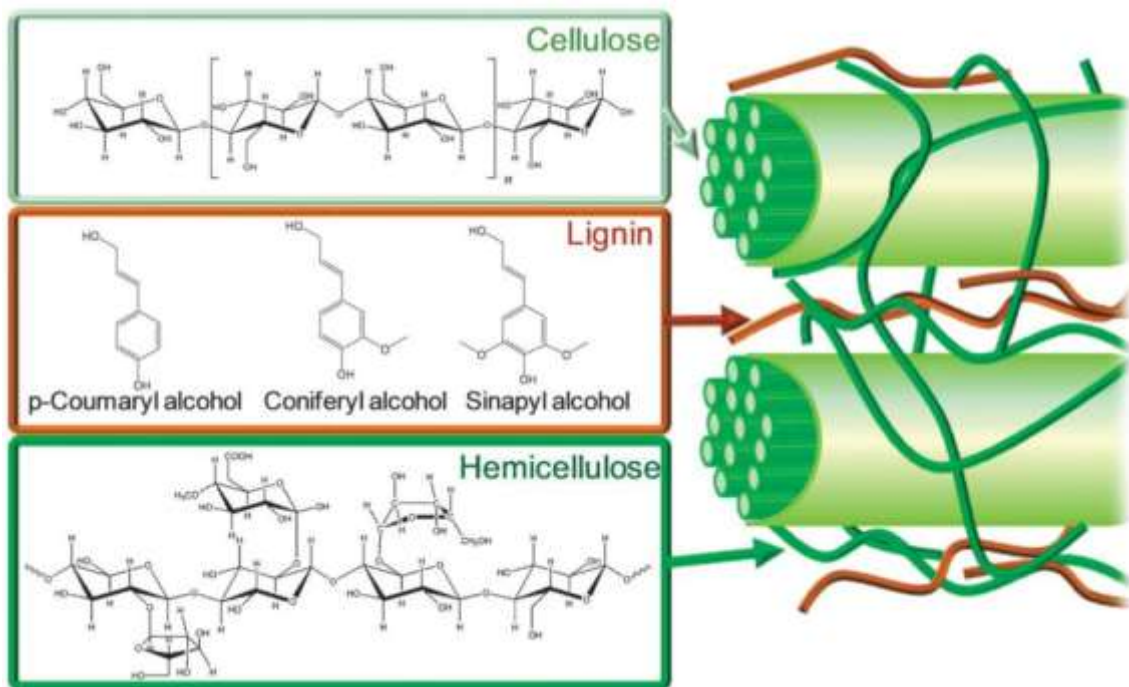


Figura 1 Composición de la materia lignocelulósica [5]

Estos 3 polímeros se separan mediante una extracción en medio ácido previo pretratamiento térmico. En condiciones ideales, se obtiene glucosa, xilosa y lignina. Una vez obtenidos los monómeros, pueden ser utilizados como precursores de carbono para la síntesis de carbones mesoporosos ordenados, y posterior uso como catalizadores ácidos en la transformación de biomasa en productos de alto valor añadido.

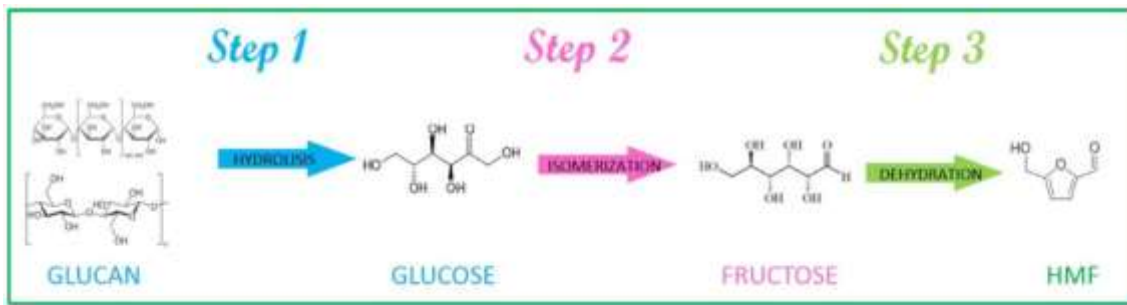


Figura 2 Transformación de glucano a 5-HMF [6]

Y es que tal y como se muestra en la Fig. 2 la glucosa puede transformarse a partir de una serie de reacciones catalizadas en medio ácido en 5-HMF. El 5-HMF cuenta con multitud de aplicaciones como por ejemplo la producción de furanoato de polietileno (PEF), una alternativa renovable y sostenible al polietileno tereftalato (PET) tan extendido en nuestra sociedad hoy en día o en la producción de ácido levulínico (AL). El AL puede derivarse en cientos de productos químicos ( $\gamma$ -Valerolactona (GVL), ácido pentanóico, acrilatos, ácido succínico, etc.) con aplicaciones en plásticos, disolventes, usos farmacéuticos y el más interesante como combustible y, por lo tanto, un posible sustituto del petróleo en todas sus formas de origen con la ventaja de ser natural y sostenible.

Así que a partir de la cáscara de almendra obtendríamos por partida doble del mismo producto una fuente de celulosa para la conversión en el producto de interés, que más tarde podría ser transformado en combustible ecológico y una fuente de carbono para la síntesis de un catalizador sintetizado mediante materiales mesoporosos ordenados.

Los materiales mesoporosos son aquellos que tienen un diámetro de poro entre 2 y 50 nanómetros, por ejemplo, las sílicas mesoporosas ordenadas pueden utilizarse como plantillas para la síntesis de carbones mesoporosos ordenados, y estos funcionalizarse para su uso como catalizadores en reacciones de interés.

Además, otra de las ventajas que aporta tener un catalizador sólido es que la reacción se produce mediante catálisis heterogénea, permitiendo que la recuperación del catalizador de la reacción sea más sencilla al estar en fases diferentes y pueda volver a ser utilizado, haciendo aún más respetuoso con el medioambiente el proceso.

### 3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar carbones mesoporosos ordenados a partir de cáscara de almendra y su funcionalización para su uso como catalizadores en la transformación catalítica de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a ácido levulínico (AL).










Por otro lado, los objetivos parciales de este trabajo son:

- ✓ Extraer xilosa de la cáscara de almendra para su uso como fuente de carbono.
- ✓ Sintetizar sílicas mesoporosas ordenadas para su uso como plantillas.
- ✓ Sintetizar carbones mesoporosos ordenados (WOCs) utilizando glucosa comercial, xilosa comercial y xilosa extraída de la cáscara de almendra como fuente de carbono.
- ✓ Optimizar las variables en la síntesis de WOCs para utilizar la menor cantidad de reactivos posible y conseguir mejores resultados (menor cantidad de recursos, mayor eficiencia).
- ✓ Caracterizar los catalizadores sintetizados.
- ✓ Comparar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de interés.

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en la parte experimental son los mostrados a continuación en la tabla:

Tabla 1 Reactivos utilizados

Reactivo	Número Cas	Marca comercial	Toxicidad	Manipulación
<b>1-Butanol</b>	71-36-3	Scharlau		Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.
<b>5-Hidroximetilfurfural</b>	67-47-0	Sigma-Aldrich		Bata, guantes, gafas de seguridad.
<b>Ácido clorhídrico</b>	7647-01-0	Fischer Scientific		Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.
<b>Ácido levulínico</b>	123-76-2	Sigma-Aldrich		Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.
<b>Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	7664-93-9	Scharlau		Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.
<b>Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)</b>	57-09-0	Acrós Organics		Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.
<b>D(+)-Glucosa anhidra</b>	50-99-7	Frolabo	-	-
<b>D(+)-Xilosa anhidra</b>	58-86-6	Sigma-Aldrich	-	-
<b>Etanol</b>	64-17-5	PanReac		Bata, guantes, gafas de seguridad.
<b>Hidróxido de sodio (NaOH)</b>	1310-73-2	GPR Rectapur		Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.
<b>Pluronic P123</b>	9003-11-6	Sigma-Aldrich	-	Bata, guantes, gafas de seguridad.
<b>Tetraetoxisilano (TEOS)</b>	78-10-4	Acrós Organics		Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.
<b>γ-Valerolactona (GVL)</b>	108-29-2	Sigma-Aldrich	-	Bata, guantes, gafas de seguridad. Manipular en vitrina.

#### 4.1 Descripción de sílicas mesoporosas ordenadas

La porosidad de un material es una propiedad física vinculada a la cantidad de espacios vacíos (poros) de los que dispone en su estructura o superficie. El tamaño y la geometría de los poros determinan la forma en la que reacciona un material en unas determinadas condiciones. Es por ello que la IUPAC los clasifica en función del tamaño del poro <sup>[7]</sup> (**Anexo 1**):

- Materiales microporosos: Diámetro de poro inferior a 2 nanómetros (nm)
- Materiales mesoporosos: Diámetro de poro comprendido entre 2 y 50 nm
- Materiales macroporosos: Diámetro de poro superior a 50 nm

Por lo general, un tamaño de poro más pequeño impide la accesibilidad a su interior, limitando sus aplicaciones a moléculas muy pequeñas. Es debido a este motivo que los materiales mesoporosos permiten solventar las limitaciones en cuanto al tamaño de poro que presentan los materiales microporosos, además de poseer algunas propiedades únicas:

- Tamaños y forma de poro bien definidos junto a una estructura de poro ordenada
- Estrategias de funcionalización sencillas
  - Carga de nanopartículas p. ej. óxido de hierro, oro, etc.
  - Encapsulación de fármacos, proteínas u otras moléculas biológicas
  - Carga de sitios activos para catálisis
- Sustituciones sencillas con varios óxidos metálicos, destacando sílicas, aluminatos y titanatos
- Distribución de tamaño de poro pequeña y áreas superficiales elevadas (> 500m<sup>2</sup>/g)
- Baja estabilidad térmica e hidrotérmica debido a su pared amorfa y desordenada a nivel atómico.
- Biocompatibilidad y baja toxicidad

Debido a estas propiedades, destacando la elevada área superficial y un volumen de poro que permite su accesibilidad, los materiales mesoporosos se han convertido en una de las mejores opciones para sistemas de administración de fármacos <sup>[8]</sup>, cromatografía, uso adsorbentes y catálisis entre otros.

Tal y como muestra la Fig. 3, se representa uno de los mecanismos de síntesis de sílicas mesoporosas, el mecanismo de cristal templado líquido (liquid crystal templating (LCT) por sus siglas en inglés). En este mecanismo las micelas cristalinas líquidas (mesofases) actúan como plantillas y esto repercute en que el producto final tenga la forma de la plantilla. Las moléculas del surfactante se organizan de manera que la parte hidrófoba quede en el interior y la hidrófila en el exterior, formando un esqueleto que servirá como plantilla.

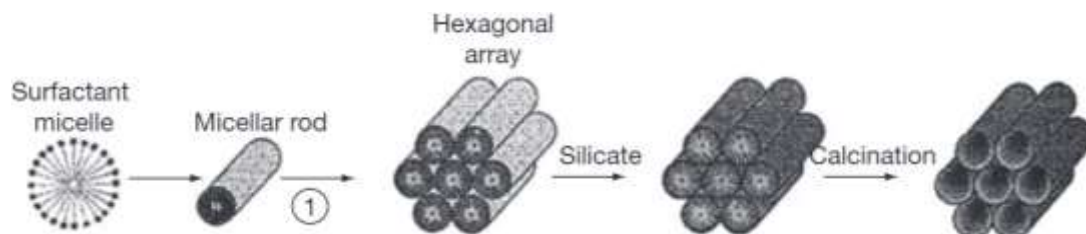


Figura 3. Esquema del mecanismo de cristal templado líquido para la formación de la sílica mesoporosa <sup>[9]</sup>

Al agregar el silicio, se deposita entre el surfactante para luego condensarse formando una red hexagonal debido a las interacciones electrostáticas que existen entre el surfactante y el silicio <sup>[10]</sup>.

En el caso de las interacciones electrostáticas existen 4 vías por las que se producen:

- $S^+I^-$  → Surfactante catiónico  $S^+$ / Especie inorgánica aniónica  $I^-$ .
- $S^-I^+$  → Surfactante aniónico  $S^-$ / Especie inorgánica catiónica  $I^+$
- $S^+X^-I^+$  → Surfactante catiónico  $S^+$ / Anión intermedio  $X^-$ / Especie inorgánica catiónica  $I^+$
- $S^-M^+I^-$  → Surfactante aniónico  $S^-$ / Anión intermedio  $M^+$ / Especie inorgánica aniónica  $I^-$ .

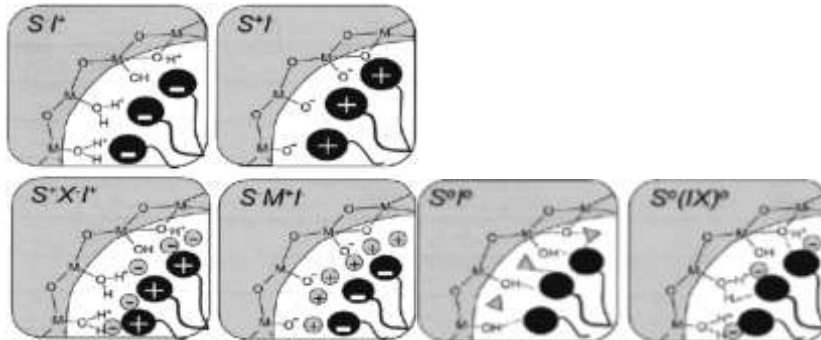


Figura 4 Tipos de interacciones entre el surfactante y las especies inorgánicas en la síntesis por cristal líquido templado [7]

Y alternativamente existe la utilización de surfactantes no iónicos, donde las interacciones entre la plantilla y la especie inorgánica se produce mediante puentes de hidrógeno o interacciones dipolares:

- $S^0I^0$  → Surfactante neutro  $S^0$ / Especie neutra inorgánica  $I^0$ .
- $S^0(IX)^0$  → Surfactante neutro  $S^0$ / Anión intermedio  $X^-$ / Especie inorgánica catiónica  $I^+$

La sílica utilizada mayoritariamente en este trabajo como plantilla es la SBA-15. El motivo es debido a que su tamaño de poro está entre 8-9 nanómetros, de manera que al ser un material mesoporoso cuenta con una gran área superficial y un volumen de poro accesible.

Se trata de una sílica mesoporosa ordenada con la peculiaridad que la red hexagonal que forma está interconectada entre sí. La ruta de síntesis, al partir de un surfactante neutro, es la propia de  $S^0(IX)^0$ . La síntesis de la sílica mesoporosa tiene lugar en medio ácido, por lo que el surfactante neutro del que se parte es Pluronic123, un copolímero formado por óxido de polietileno (PEO) y óxido de polipropileno (PPO) siguiendo una estructura de tres bloques en orden PEO-PPO-PEO, de manera que su disposición es hidrófila-hidrófoba-hidrófila. El anión intermedio es el  $Cl^-$  y la especie catiónica inorgánica es el TEOS (que por el pH del medio se protona).

Finalmente, el surfactante se elimina por calcinación, obteniendo como resultado el material mesoporoso ordenado.

El otro tipo de sílica con el que se trabajará minoritariamente es la SBA-3. Este tipo de sílica tiene unas diferencias fundamentales con la SBA-15. En primer lugar, el diámetro del poro está en torno a 2,5-3 nm y tiene un volumen menor, por lo que compararemos como puede influir el tamaño de poro en la obtención de carbones mesoporos. También tiene una ruta de síntesis diferente ( $S^+X^-I^+$ ), ya que el surfactante de partida es una sal de amonio cuaternaria, es decir, un surfactante catiónico. De igual forma que ocurre con la SBA-15, la síntesis tiene lugar en un medio con ácido clorhídrico, la especie catiónica inorgánica es el TEOS y el  $Cl^-$  el anión intermedio.

### **Método de preparación SBA-15**

El procedimiento utilizado para la preparación de la sílica mesoporosa SBA-15 viene descrito en la bibliografía [11]. Los reactivos utilizados son Pluronic P123, tetraetoxisilano (TEOS, 98%) utilizado como fuente de silicio, ácido clorhídrico (HCl, 37%), agua destilada y etanol.

En un matraz de dos bocas se añaden 4,00 g de Pluronic P123 junto a 125 mL de una solución 2M de HCl que actúa como disolvente. Esta disolución a temperatura ambiente se lleva a agitación para favorecer la disolución del surfactante y una vez disuelto se calienta hasta 40°C. A dicha temperatura se aumenta la agitación y se añaden gota a gota 8,6 mL de TEOS. Una vez añadida la cantidad indicada de fuente de silicio, la disolución se volverá blanca, indicativo de que se produce la reacción de condensación. La mezcla se debe dejar en estas condiciones de temperatura y agitación durante 24 horas.

Se obtiene un líquido blanquecino, que se transfiere a un reactor de teflón, el cual se deja en la estufa a 100°C durante 12 horas, para asegurar así el proceso de envejecimiento donde tiene lugar la condensación del silicio que permite la formación de la SBA-15.

El resultado es una pasta blanca, la cual es filtrada para separar la parte sólida, que es de interés, de la parte residual líquida. Se utiliza un embudo Buchner para filtrar al vacío y para lavar etanol, el cual permite eliminar residuos solubles que se encuentren en el material de interés, como pueden ser restos del surfactante. Por último, se lava con agua destilada para eliminar el etanol y se deja la placa filtrante durante 12 horas en la estufa a 80°C para eliminar la humedad del producto. El proceso de síntesis de la sílica mesoporosa finaliza una vez se calcina la SBA-15 seca en una mufla a 550°C durante 5 horas. La rampa de calentamiento es de 5° C/min de 100 a 550° C. El producto final es un polvo blanco de muy baja densidad.

### **Método de preparación SBA-3**

Para la síntesis de esta sílica mesoporosa los reactivos utilizados son bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, TEOS como fuente de silicio, ácido clorhídrico (HCl, 37%), agua destilada y etanol.

#### **Procedimiento 1** <sup>[12]</sup>

En un matraz de dos bocas se pesan 2,00 g de surfactante, que se disuelve en 100 mL agua destilada y 40 mL HCl 37%. Se calienta la disolución hasta 30° C y una vez alcanzada esa temperatura se añaden 10 mL de TEOS gota a gota a agitación vigorosa. La mezcla debe permanecer en estas condiciones durante dos horas. Una vez pasado ese tiempo se observa un precipitado blanco, el cual se deja envejecer a temperatura ambiente durante 12 horas para asegurar la correcta condensación.

Para separar la fase sólida de interés del líquido residual se filtra al vacío con un embudo Buchner y se lava con etanol y un último lavado con agua destilada. Una vez lavadas y separadas las dos fases se deja secar el polvo blanco en la estufa a 100° C durante 12 horas. Transcurrido el tiempo se lleva la muestra seca a un matraz de fondo redondo en donde se sumerge en 100 mL de etanol y se inicia un reflujo que tiene una duración de 6 horas para conseguir extraer el surfactante. Al finalizar el tiempo se vuelve a filtrar al vacío, esta vez lavando únicamente con agua destilada y dejando secar el polvo blanco en la estufa a 80°C para acabar de eliminar los restos de humedad.

Una vez seco, se introduce en la mufla para su calcinación. Se establecen dos rampas de calentamiento; la primera es una rampa rápida a 20°C/min hasta llegar a 100°C. Una vez alcanzada esa temperatura, se inicia una segunda rampa hasta 550°C a 2°C/min. Se mantiene la temperatura isoterma durante 8 horas. Como resultado se obtiene un polvo blanco.

#### **Procedimiento 2** <sup>[13]</sup>

En un matraz de dos bocas se disuelven 2,00 g de surfactante en 94 mL H<sub>2</sub>O y 30 mL de HCl al 37%. Se calienta la disolución hasta 30°C y una vez alcanzada esa temperatura se añaden 8,90 mL de TEOS gota a gota a agitación vigorosa. Es muy importante que la adición de TEOS

se realice gota a gota. Pasada una hora se filtra el producto sin lavar y se deja secar durante 12 horas a 100°C.

Una vez seco se transfiere el polvo blanco a un crisol y se calcina en la mufla. En esta ocasión se establece una rampa lenta de 2°C/min hasta 550°C, donde se mantiene isoterma durante 5 horas más. El resultado es un polvo blanco.

#### 4.2 Descripción de carbones mesoporosos ordenados

Utilizar derivados de la biomasa, como son las fuentes de carbono para la síntesis de catalizadores heterogéneos, permite dar soluciones a los problemas de coste y a la elevada cantidad de residuos provenientes de la actividad humana.

Existen tres tipos de tratamientos de biomasa para la obtención de carbones para su uso como soporte de catalizadores, como son la carbonización hidrotérmica, la carbonización directa y la carbonización mediante la utilización de plantillas (hard o soft templates) [14]. Este último método presenta una ventaja clave para la utilización de estos materiales como catalizadores en diferentes reacciones químicas, ya que permite sintetizar carbones con un control del tamaño de poro y de la estructura según la plantilla utilizada (Fig. 5). La utilización de “hard templates” permite obtener un tamaño de poros mayor que con “soft templates” pero con una estructura mesoporosa más inestable.

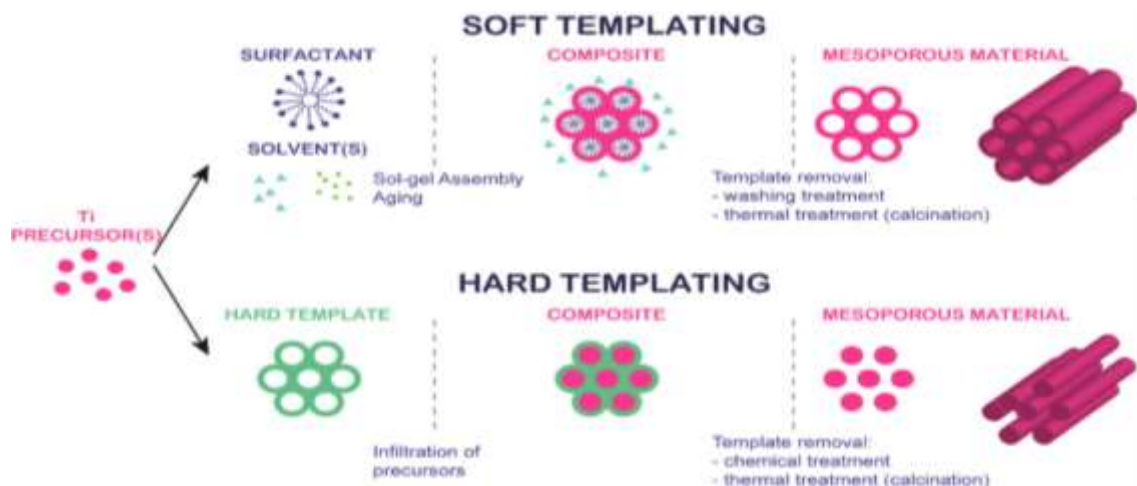


Figura 5 Síntesis de carbones mesoporosos mediante la utilización de plantillas (hard y soft templates) [15]

En este caso, se sintetizarán carbones mesoporosos ordenados (más conocidos en inglés como Well Ordered Carbons o por sus siglas WOCs) utilizando como fuente de carbono la materia lignocelulósica proveniente de las cáscaras de almendras y así transformar un residuo vegetal en catalizadores heterogéneos derivados de la biomasa.

Respecto a los carbones mesoporosos ordenados, se pretende estudiar y optimizar una serie de variables a la hora de determinar cuáles de estas tienen un mayor impacto en la impregnación, la cristalinidad, el uso de una menor cantidad de recursos y mayor actividad ácida, por lo tanto, analizar aquellas variables que influyen en la obtención de un mejor catalizador para la reacción de interés.

Las variables a optimizar han sido:

- Tipo de precursor de carbono: glucosa y xilosa
- Relación precursor de carbono:sílica: 4:1 y 6:1
- Método de impregnación: estado sólido (ES) y ácido mineral más agitación con ultrasonidos (A/US)
- Tipo de sílica mesoporosa (plantilla): SBA-15 y SBA-3

Primeramente, se han sintetizado diferentes WOCs empleando SBA-15 como sílica mesoporosa tal y como viene descrito en la bibliografía [16].

El primer WOC sintetizado ha sido utilizando como precursor de carbono la glucosa, la cual ya se conoce por estudios previos que su optimización se da cuando la relación glucosa:sílica es 4:1 y la impregnación es con ácido mineral más agitación con ultrasonidos. Esto se debe a que el uso de un ácido mineral ayuda a catalizar la reacción y permite una mayor impregnación de los carbonos en los poros de la sílica mesoporosa.

La síntesis de WOCs está dividida en dos partes; una primera donde se impregna la SBA-15 con el precursor de carbono y otra donde ya impregnada la fuente de carbono en las paredes de la sílica esta polimeriza, adoptando la forma de la plantilla.

La primera etapa se inicia disolviendo 2,00 g de glucosa en 5 mL de agua destilada. Se agita hasta completa disolución y seguidamente se añaden 0,20 g de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y 1,00 g de SBA-15. Toda esta mezcla se lleva durante 5 minutos a ultrasonidos. Como resultado se obtiene una pasta blanca que se lleva a la mufla. Con el fin de promover una polimerización de la glucosa a baja temperatura se establece una rampa lenta a baja temperatura:

- 1ª rampa de  $10^{\circ} C/min$  hasta  $100^{\circ}C$  y se mantiene isoterma durante 6 horas.
- 2ª rampa de  $10^{\circ} C/min$  hasta  $160^{\circ}C$  y se vuelve a mantener a esa temperatura otras 6 horas.

Una vez ha terminado este tratamiento térmico se vuelve a repetir, todo con el fin de conseguir una impregnación más efectiva. Se tritura el material obtenido con un mortero y se le añaden otros 2,00 g de glucosa y 0,20 g de  $H_2SO_4$ . Una vez mezclados con ultrasonidos se procede a repetir nuevamente la rampa de temperaturas en la mufla.

Con esto se da por terminada la parte de impregnación con glucosa y empieza la síntesis del carbono llevando el material obtenido a un reactor de cuarzo con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de  $5^{\circ}C/min$  hasta  $900^{\circ}C$ , manteniéndolo a esta temperatura durante 4 horas, proceso llamado carbonización.

Realizada la carbonización, solo queda eliminar la plantilla poniéndola en un matraz de fondo redondo con 100 ml de NaOH 2.5% w/w a  $90^{\circ}C$  durante 24h a 400 rpm. Pasado este tiempo se procede a recuperar el material filtrándolo y lavándolo con agua destilada repetidamente hasta que el pH de las aguas de residuo de la filtración sea neutro. El producto final obtenido es un polvo negro con algunas pequeñas motas más brillantes correspondientes al carbono en exceso. Para finalizar, se deja secar mínimo 12 horas para acabar de eliminar la humedad.

Se realiza también la síntesis de los otros WOCs cambiando las variables:

- WOC de glucosa variando el método de impregnación, cambiando el ácido mineral y ultrasonidos por una impregnación física donde se junta la sílica con el precursor de carbono en estado sólido y se mezcla con un mortero. Acto seguido se introduce en la mufla y se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente.
- Se varía el precursor de carbono. Se utiliza xilosa como precursor y al no tener datos que confirmen cuál es la relación optimizada se realizan tanto WOCs con relación xilosa:sílica 4:1 como 6:1. Cada uno de ellos además se sintetiza doblemente, una vez realizando la impregnación en estado sólido y otra con ácido mineral más ultrasonidos.
- Se varía también el tipo de sílica con el objetivo de ver si es posible conseguir una correcta impregnación de carbono en una sílica donde el tamaño de poro es menor y, por lo tanto, menos accesible.

Al final, se sintetizan en total 8 WOCs, que reciben el siguiente nombre:

- C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15
- C-GLU(4:1)-ES-SBA-15
- C-XIL(4:1)-A/US-SBA-15
- C-XIL(4:1)-ES-SBA-15
- C-XIL(6:1)-A/US-SBA-15
- C-XIL(6:1)-ES-SBA-15
- C-GLU(4:1)-A/US-SBA-3
- C-XIL(6:1)-A/US-SBA-3

Dónde:

- C indica el precursor de carbono
- (X:1) indica la relación precursor de carbono(X):sílica(1)
- A/US o ES indica el método de impregnación
- SBA-15 o SBA-3 indica la sílica utilizada para moldear

### 4.3 Modificación de materiales mesoporosos ordenados

La modificación de materiales mesoporosos ordenados tiene un alto valor, ya que permite desarrollar vías catalíticas más respetuosas con el medioambiente, gracias a la recuperabilidad, reutilización y estabilidad que presentan en los procesos químicos.

Una de las desventajas de los materiales mesoporosos ordenados es que tienen paredes amorfas, por lo tanto, su estructura no está ordenada a nivel atómico y esto implica una baja fuerza ácida. Existen varios métodos que permiten mejorar esta propiedad, gracias a la gran área superficial que puede ser modificada, incrementando el número de sitios de reacción sobre la superficie.

Una de estas modificaciones es la sulfonación, que en el caso de los carbones mesoporosos ordenados tiene lugar directamente mediante un tratamiento térmico del material mesoporoso con  $H_2SO_4$  concentrado, permitiendo la incorporación de grupos sulfito ( $HSO_3^-$ ) sobre su superficie <sup>[17]</sup>.

#### 4.3.1 Sulfonación de sílicas mesoporosas ordenadas

Los sílicas mesoporosas sintetizadas poseen en la superficie de su estructura una alta densidad de grupos silanoles (Si-O-H), lo que permite la funcionalización del material mediante la reacción con organosilanos <sup>[18]</sup>.

El agente utilizado para la sulfonación es el 2-(4-clorosulfonilpropil)trimetoxisilano (CSPTMS)

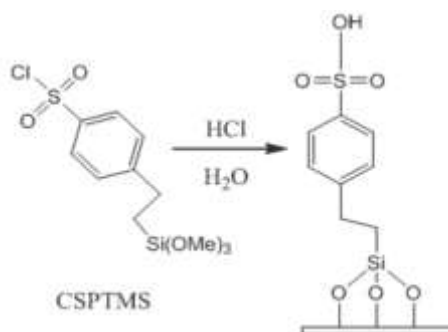


Figura 6 Incorporación de grupos sulfónicos mediante la utilización de un organosilano

Los reactivos utilizados son 2,00 g de SBA-15 o SBA-3, 50 mL tolueno, 1,40 g organosilano, etanol y agua destilada.

Se prepara una SBA-15 y una SBA-3 ambas funcionalizadas con el mismo procedimiento. En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añaden 2,00 g de la sílica, 50 mL de tolueno y 1,40 g de CSPTMS y se lleva a reflujo a 40°C a alta agitación durante

24 horas. Una vez transcurrido ese tiempo se lava la mezcla con 100 mL de etanol y 100 mL de agua en ese orden con la ayuda de la centrifuga. Para finalizar se deja el material en agitación vigorosa junto a una solución 0,1M durante 15 horas. Al acabar, se lava con agua hasta conseguir pH neutro. Se deja secar en la estufa durante 12 horas a 80° C y así finaliza la síntesis de la sílica mesoporosa funcionalizada.

#### 4.3.2 Sulfonación de carbones mesoporosos ordenados

Respecto a los carbones mesoporosos estos se funcionalizan por síntesis directa en contacto con el ácido concentrado, que en este caso es H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[17]</sup> tal y como se muestra en la Fig. 7.

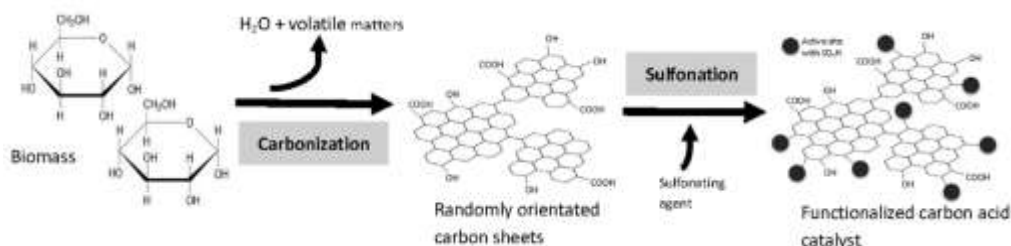


Figura 7 Vía sintética para la sulfonación de carbones mesoporosos <sup>[17]</sup>

Los reactivos utilizados son 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, agua destilada y 0.70 g WOC. El procedimiento convencional es muy sencillo, primeramente, se pone en contacto el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el WOC dentro de un matraz de fondo redondo. Todo ello se calienta en reflujo a 80°C durante 24 h y 400 rpm. Terminada esta etapa, se recupera el material filtrándolo con abundante agua caliente para eliminar los restos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y por último se debe llevar a una estufa a 80°C para su secado.

Alternativamente, se probó otro método de sulfonación, cambiando el tiempo de reacción. Esto se hizo para comprobar la cantidad de grupos sulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) enlazados a la superficie del material y así conocer si los miliequivalentes de H<sup>+</sup> por cada 100 gramos de muestra obtenidos eran mayores y, por lo tanto, determinar que método de sulfonación es más eficaz. El procedimiento consistió en introducir en las mismas proporciones que en el método convencional los mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y los gramos de WOC en un reactor de autoclave. Después se filtra al vacío hasta pH neutro y se deja secar en estufa <sup>[19]</sup>.

### 4.4 Técnicas de caracterización

#### 4.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los materiales cristalinos adoptan una distribución periódica y ordenada de átomos en el espacio. Cuando un haz de rayos X incide sobre este material parte de él se dispersa a causa de los electrones e iones que encuentra por el camino. El resto del haz difractará si se cumple la Ley de Bragg:

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

Esta ecuación indica la relación entre el espacio interplanar ( $d_{hkl}$ ), la longitud de onda de la radiación X ( $\lambda$ ) y el ángulo de incidencia del haz de rayos X ( $\theta$ ).

Respecto a los materiales mesoporosos, estos cuentan con una estructura ordenada en una dirección concreta, por lo que es la disposición regular de los poros la que produce que las refracciones tengan lugar a ángulos bajos.

La mayor aplicación a esta ley es la interpretación de diagramas de difracción de rayos X en cristales completamente pulverizados. La muestra se tritura antes de cada análisis para tener una superficie de difracción completamente plana.

#### 4.4.2 *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

El análisis termogravimétrico registra en un intervalo de tiempo la diferencia de masa de una muestra en una atmosfera determinada en función de la temperatura. A la representación gráfica de los resultados se le denomina termograma.

El software del ordenador registra continuamente la variación del peso a medida que avanza el tiempo. Conforme ocurre el proceso térmico, al llegar a determinadas temperaturas existirá una variación en el peso, que se traduce como una variación en la curva y, por lo tanto, un máximo en el flujo de calor.

La técnica se ha utilizado para la determinación de carbono impregnado en la plantilla y carbono fijo, así como para la determinación de centros ácidos en los WOCs sulfonados. Con ayuda del software, se establece el método a usar, se hace un blanco y se pulverizan entre 15 y 40 mg de muestra, que se introducen en el portamuestras de alumina 70ul.

Los instrumentos que se utilizan para este análisis son una balanza analítica, un horno y un sistema de gas de purga. El método empleado consta de 3 rampas:

- Mantener a 30°C durante 5 minutos. Flujo de aire a 50 mL/min
- De 30°C a 800°C a 10°C/min. Flujo de aire a 50 mL/min
- Mantener a 800°C durante 5 minutos. Flujo de aire a 50 mL/min

Durante todo el método hay un volumen de 20 mL/min de N<sub>2</sub> que actúa como gas de purga, creando una atmosfera inerte y así evitando que se quemara la muestra.

#### 4.4.3 *Microscopia electrónica de transmisión (TEM)*

Esta técnica nos permite observar a través de imágenes de alta resolución de la muestra cuál es el tamaño y la morfología de las partículas de los materiales sólidos. Esto se consigue gracias a un haz de electrones que atraviesa la muestra a analizar y a causa de esto remite fotones y electrones. El detector se encarga de capturarlos y transformar la señal en una imagen.

La metodología experimental ha consistido en disolver en etanol una punta de espátula de la muestra y agitarla a ultrasonidos. Con una pipeta Pasteur se coge la solución y se vierte una gota sobre una placa de cobre y un polímero de carbono que es la que se introduce en el microscopio, sobre la que el haz de electrones atraviesa la muestra.

#### 4.4.4 *Valoración de centros ácidos*

La determinación de la acidez de los materiales mesoporosos funcionalizados se realiza mediante una valoración ácido-base. Utilizando como patrón primario biftalato de potasio se estandariza una solución de NaOH 0,01M para conocer su molaridad exacta.

El procedimiento experimental comienza disolviendo 50 mg de la muestra a valorar en un vaso de precipitados que contiene 20 mL de una disolución 2M de NaCl. Se deja en agitación durante 24 horas para asegurarse que tenga lugar el intercambio iónico entre los iones Na<sup>+</sup> y los H<sup>+</sup> de los centros sulfónicos de la muestra.

Pasado este tiempo y con la solución de NaOH 0,01M estandarizada se añaden 2 o 3 gotas de fenolftaleína que actúa como indicador y se realiza la valoración ácido-base, que tiene su fin una vez alcanzado el punto de equivalencia, donde el indicador cambiará

de color. La acidez final es expresada en miliequivalentes de H<sup>+</sup> por cada 100 gramos de muestra.

#### **4.5 Transformación catalítica de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a ácido levulínico (AL)**

Uno de los objetivos principales de este trabajo es medir la actividad de los catalizadores mesoporosos funcionalizados en la reacción de interés. La reacción se trata de la conversión catalítica de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a ácido levulínico (AL). Esta transformación transcurre a través de una serie de hidrataciones y deshidrataciones en medio ácido (**Anexo 2**).

Se adhiere una molécula de agua al carbono más electrófilo que es aquel que forma parte del furano y está contiguo al grupo carbonilo, ya que su carga está doblemente estabilizada por resonancia. Una vez formado el primer intermedio de reacción se dan una serie de transformaciones que provocan la apertura del furano llegando a un intermediario tricarbonílico. Este intermediario es inestable, por lo que se descompone en ácido levulínico y como subproducto de la reacción se forma ácido fórmico.

Al partir en el laboratorio de 5-HMF comercial no existirá ningún problema en que este derivado de la glucosa contenga impurezas como otras pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, galactosa y manosa) o lignina, ya que, en caso de contenerlas, el número de especies secundarias formadas sería mayor ya que todas ellas reaccionan en medio ácido.

El 5-HMF se trata de un derivado de la glucosa, por lo que su origen proviene también de la biomasa lignocelulósica. El ácido levulínico es un reactivo de gran interés químico y económico, ya que actúa como una sustancia puente entre sus precursores con origen en la biomasa y sus sucesores, moléculas con amplias aplicaciones en el campo de los combustibles (**Anexo 3**).

Utilizar los carbones mesoporosos funcionalizados como catalizadores de la reacción nos permite tener un catalizador sólido, que son más fáciles de utilizar y reutilizables, además de contar con la ventaja de que este es de origen vegetal. Así que tanto reactivo como catalizador provienen de la biomasa, dando una solución al problema de residuos, reciclando, reduciendo y transformándola.

##### *4.5.1 Condiciones de reacción*

La reacción tiene lugar a 160°C, durante 1h15' y 400 rpm. Se pesa 1,00 g de 5-HMF y 0,25 g de catalizador en un reactor de 50 mL. Se agrega el disolvente, 6 mL  $\gamma$ -Valerolactona (GVL) y 19 mL H<sub>2</sub>O.

En trabajos anteriores del grupo de investigación GreenCat se ha estudiado el efecto del disolvente en la reacción. Se ha observado que el uso de GVL como disolvente de la reacción puede mejorar la producción de ácido levulínico, ya que esta parece estabilizar los intermediarios de reacción entre el 5-HMF y el ácido levulínico [20]. Se hicieron varios experimentos variando la proporción entre GVL y agua hasta encontrar aquella que diese mejor conversión y selectividad. El mayor porcentaje de selectividad se consigue con una relación 25:75 de GVL:H<sub>2</sub>O, obteniendo un 65%. El porcentaje de conversión en estas condiciones es del 57%.

##### *4.5.2 Rectas de calibrado*

Para la identificación de los productos de reacción se ha utilizado el cromatógrafo de gases. Las condiciones son las siguientes, especificadas en la Tabla 2:

Tabla 2 Condiciones de reacción en el cromatógrafo

Volumen inyección	Inyector	Gradiente (°C/min)	Tiempo espera (min)	Temperatura columna(°C)	Temperatura detector (°C)	Tiempo total (min)
1,0 µL	Split	- 10	2 15	100 250	250	32

Los cálculos para la recta de calibrado son los siguientes:

Se disuelven 2,00 gramos de 5-HMF en 50 mL de agua, consiguiendo así una concentración de 40 g/L. Cambiamos unidades a µL:

$$\frac{2\text{g } 5\text{-HMF}}{50\text{mL H}_2\text{O}} = \frac{40\text{g}}{\text{L}} 5\text{-HMF} \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \cdot \frac{1\text{mL}}{1000\mu\text{L}} = 4 \cdot 10^{-5}\text{g}/\mu\text{L}$$

Como se pipetearán 200 µL en el vial para cromatógrafo:

$$4 \cdot 10^{-5}\text{g}/\mu\text{L} \cdot 200 \mu\text{L} = 8 \cdot 10^{-3} \text{g} / 1500 \mu\text{L} = 5,3 \text{g/L}$$

Los 5,3 g/L de 5-HMF corresponden a la concentración máxima que podemos obtener a partir de las condiciones de reacción. De manera que se deciden preparar patrones de las siguientes concentraciones (g/L): 0,5, 1, 2, 3, 4 y 5.

Se decide también hacer una solución intermedia de 15 g/L de 5-HMF. Para ello será necesario pesar 0,075 g de 5-HMF y disolverlos en agua.

$$5 \text{ mL solución madre} \cdot \frac{15 \text{ g}}{1000\text{mL}} = 0,075\text{g } 5\text{-HMF}$$

A la hora de hacer la recta, se pipetea la cantidad correspondiente a la concentración que queremos. Para el patrón de 5g/L:

$$1500 \mu\text{L vial} \cdot \frac{5 \text{ g}}{1000\text{mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{15 \text{ g}} = 500 \mu\text{L solución madre}$$

Y así sucesivamente con el resto de patrones. Las cantidades para cada patrón se muestran en la tabla 3:

Tabla 3 Volumen de reactivos en la elaboración de la recta de calibrado

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
<b>Solución madre (15g/L)</b>	50	100	200	300	400	500
<b>ButOH 10%w/w (PI)</b>	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH</b>	1350	1300	1200	1100	1000	900

Una vez preparada la batería de patrones se introducen en el cromatógrafo con el método 5-HMF (ver Tabla 2). A partir de la relación entre la concentración del analito/concentración del patrón interno en el eje X y el área del analito/área del patrón interno en el eje Y se obtienen las dos rectas de calibrado (5-HMF y AL) (**Anexo 4**).

En el **Anexo 5**, se puede observar el cromatograma de un patrón (P6). En él se identifica a un tiempo de retención cercano a 6,1 minutos el pico correspondiente a 1-Butanol y a 23,4 el de 5-HMF. Este procedimiento se repite de igual forma para preparar la recta de calibrado por patrón interno para el producto de la reacción, el ácido levulínico a partir de los resultados obtenidos en los cromatogramas.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Síntesis de sílicas mesoporosas ordenadas

Para poder determinar si la síntesis de las sílicas mesoporosas ordenadas ha sido correcta, se han comparado los resultados obtenidos experimentalmente de difracción con rayos X con los resultados teóricos del patrón de cada sílica. La dispersión de rayos X a bajo ángulo permite obtener información estructural en el rango de nanómetros.

La SBA-15 está compuesta por estructuras hexagonales mesoporosas interconectadas entre sí y su estructura espacial es  $P6mm$  <sup>[10]</sup> por lo tanto, en su difractograma se podrán ver tres picos bien diferenciados. El primero se encuentra a  $2\theta = 1,2^\circ$  y el segundo y el tercero a  $1,7^\circ$  y  $2,0^\circ$  respectivamente. Estos ángulos observados en la difracción corresponden a la reflexión de las caras (100), (110) y (200) respectivamente, caras que son las más importantes porque son aquellas que tienen un mayor espaciado al ser las más lentas en crecer y, por lo tanto, son las más cristalinas.

Mismamente, la SBA-3 también está ordenada por una estructura espacial hexagonal  $P6mm$ . En su patrón de difracción observamos de igual forma tres picos correspondientes también a las caras (100), (110) y (200) al ser las caras con mayor espaciado. Estos picos se encuentran a ángulos mayores a los de la SBA-15 ( $2,3^\circ$ ,  $4,3^\circ$  y  $5,2^\circ$  respectivamente), esto se debe a que el tamaño del poro en la SBA-3 es menor respecto a la SBA-15 y eso provoca refracciones a ángulos mayores.

#### 5.1.1 Síntesis SBA-15

Efectivamente, en el difractograma, se ven perfectamente los 3 picos de la difracción de la estructura hexagonal de la SBA-15 en los ángulos que corresponde. Esto indica que el seguimiento del método bibliográfico es correcto y la sílica puede usarse como plantilla para la síntesis de WOCs.

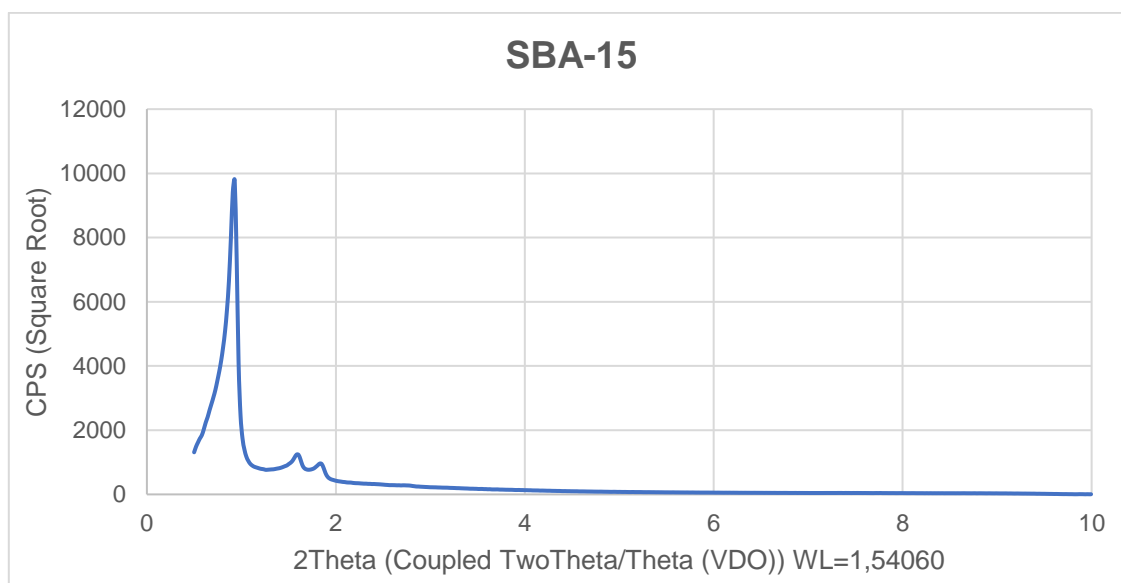


Figura 8 Patrón de DRX de SBA-15 experimental. Elaboración propia

También se ha caracterizado la sílica mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). La imagen que vemos procedente de TEM nos ofrece información estructural de la muestra, como es la longitud de los poros:

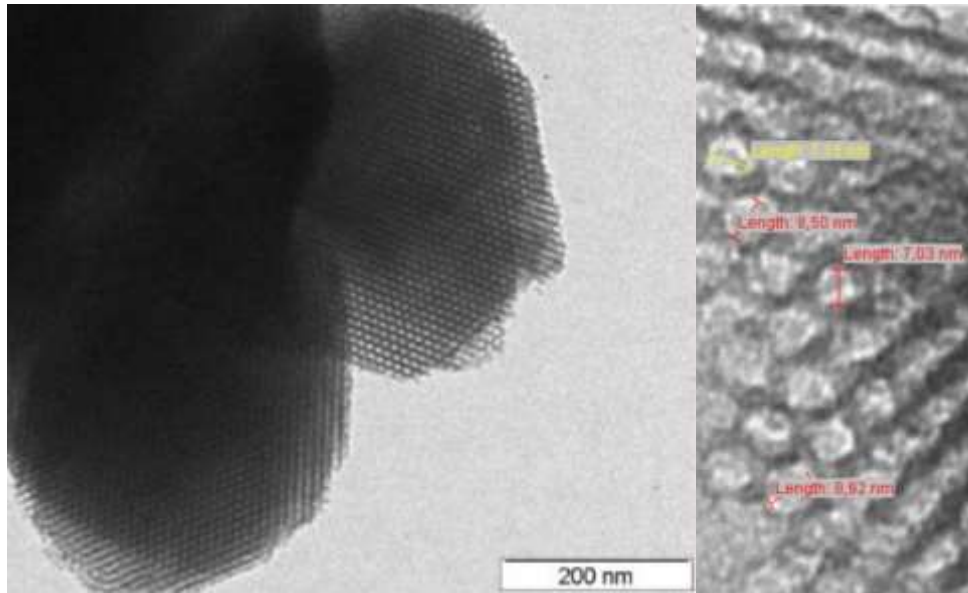


Figura 9 Imágenes TEM SBA-15. Elaboración propia.

La imagen confirma una vez más que la morfología de la SBA-15, estructura hexagonal con un tamaño de poro entre 7 y 9 nanómetros.

### 5.1.2 Síntesis SBA-3

Esta sílica mesoporosa fue preparada de dos formas diferentes. En la primera de ellas, los resultados obtenidos en la caracterización indican que la síntesis no había sido correcta, con lo cual fue necesario plantear una síntesis alternativa (Procedimiento 2).

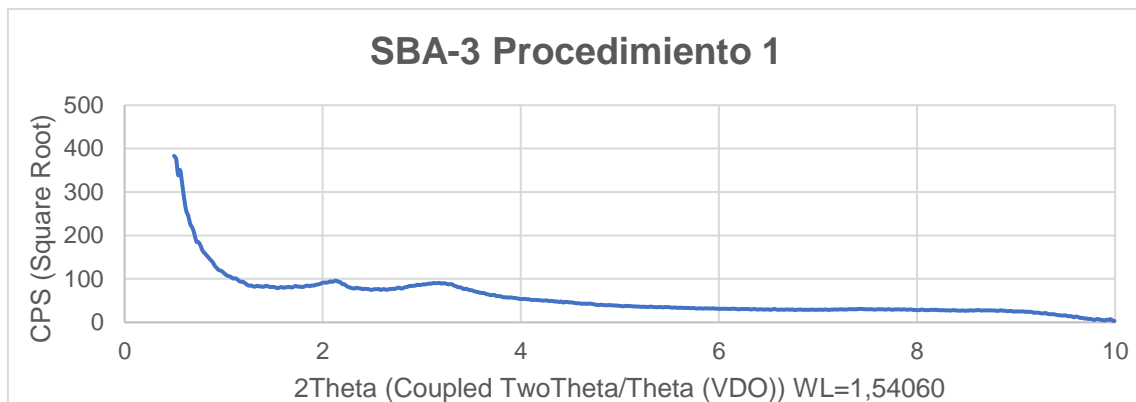


Figura 10 Patrón de DRX de SBA-3 experimental. Elaboración propia

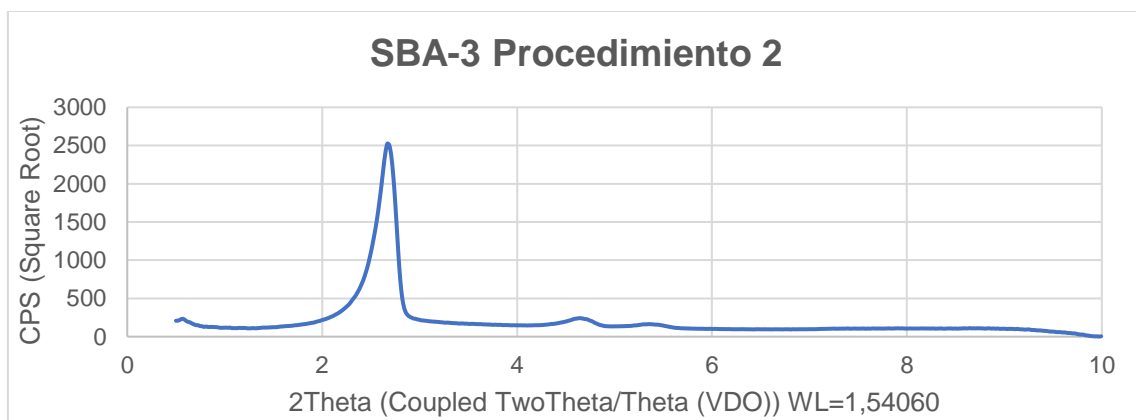


Figura 11 Patrón de DRX de SBA-3 experimental. Elaboración propia

En cuanto a la comparación de los difractogramas entre los dos procedimientos de síntesis de SBA-3 se pueden observar claramente las diferencias:

En el procedimiento 1 (Fig. 10) se obtiene un material muy poco cristalino, con ángulos muy anchos y desplazados en exceso hacia la izquierda, de manera que esta síntesis no guarda similitudes con los resultados bibliográficos. Sintetizar WOCs con ella como plantilla no daría resultados representativos.

Indagando en la bibliografía de los autores de la primera síntesis, se encontraron artículos más recientes donde se utilizaba una variación en los pasos a seguir y en la relación entre los reactivos, con lo cual creemos que la relación entre estos es muy importante para una correcta síntesis. Es por ello que una vez sintetizada mediante el procedimiento 2, se volvió a analizar por DRX y esta vez sí se obtienen los picos característicos (Fig. 11), confirmando así que la relación entre los reactivos es clave para una síntesis satisfactoria.

Respecto a las imágenes TEM de la SBA-3, se pueden observar claramente los canales de este material:

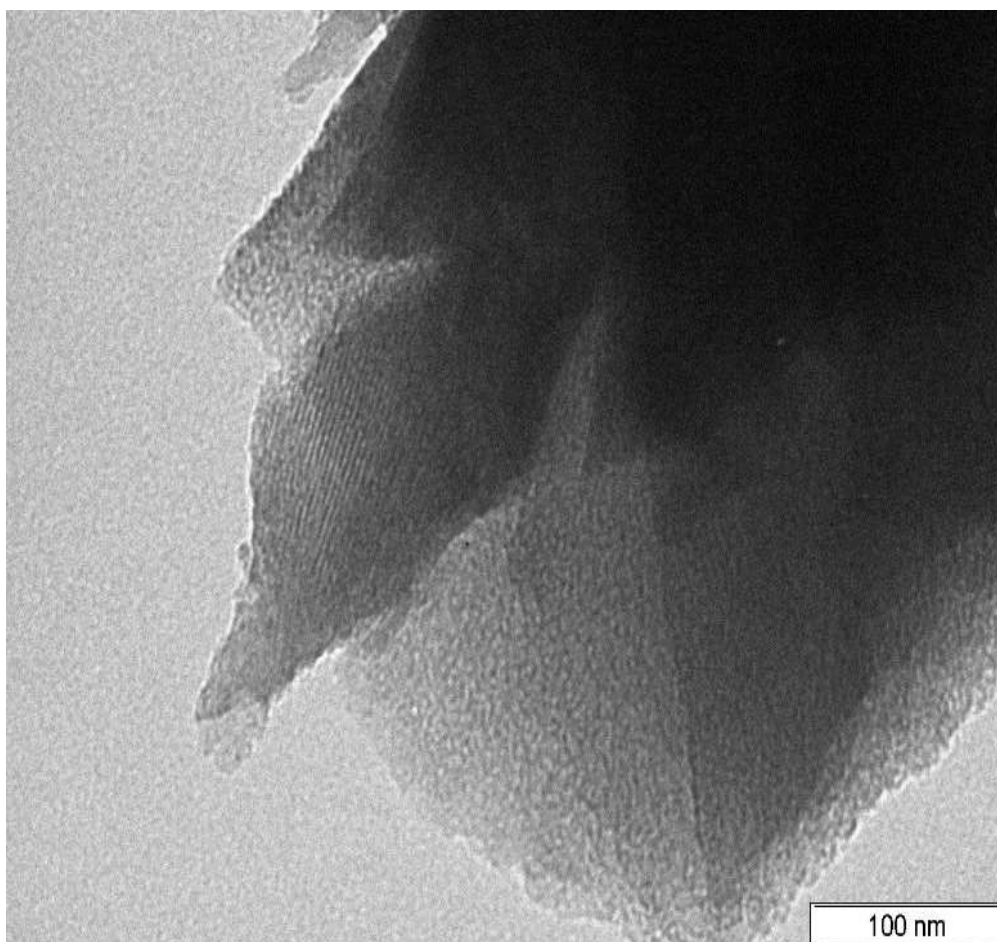


Figura 12 Imagen TEM de SBA-3. 250k aumentos. Elaboración propia

## 5.2 Síntesis de carbones mesoporosos ordenados

### 5.2.1 Extracción de celulosa, hemicelulosa y lignina utilizando microondas

Debido a la composición polimérica del material lignocelulósico (la celulosa está formada por la unión de unidades de  $\beta$ -D-glucosa mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico, la hemicelulosa es un polisacárido ramificado de glúcidos de pentosas, hexosas y ácidos

urónicos y la lignina un polímero polifenólico) la hidrólisis de las diferentes unidades es compleja y bastante limitada.

Además, este no es el único factor que hay que tener en cuenta, sino que la cristalinidad de la glucosa, el grado de polimerización, contenido de humedad, superficie de contactos disponible y el contenido de lignina juegan también un papel importante en la separación de los polímeros.

Por lo que para obtener la fuente de carbono precursora en los WOCs es necesario realizar un pretratamiento a la cáscara de almendra.

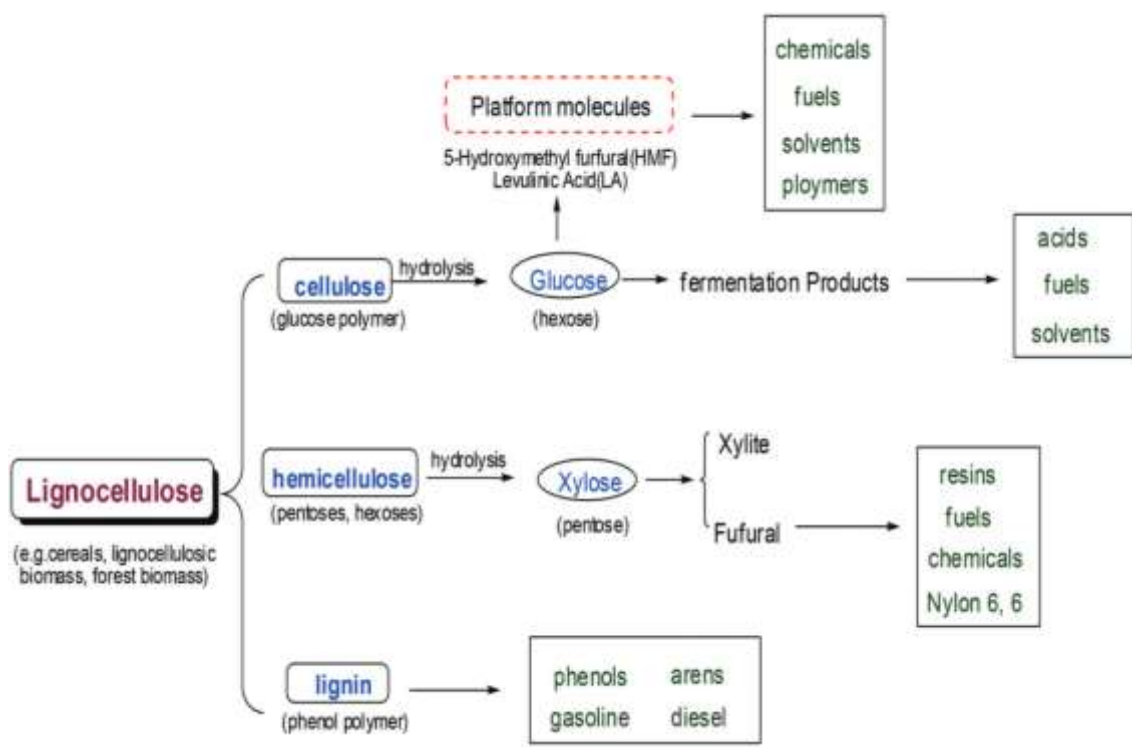


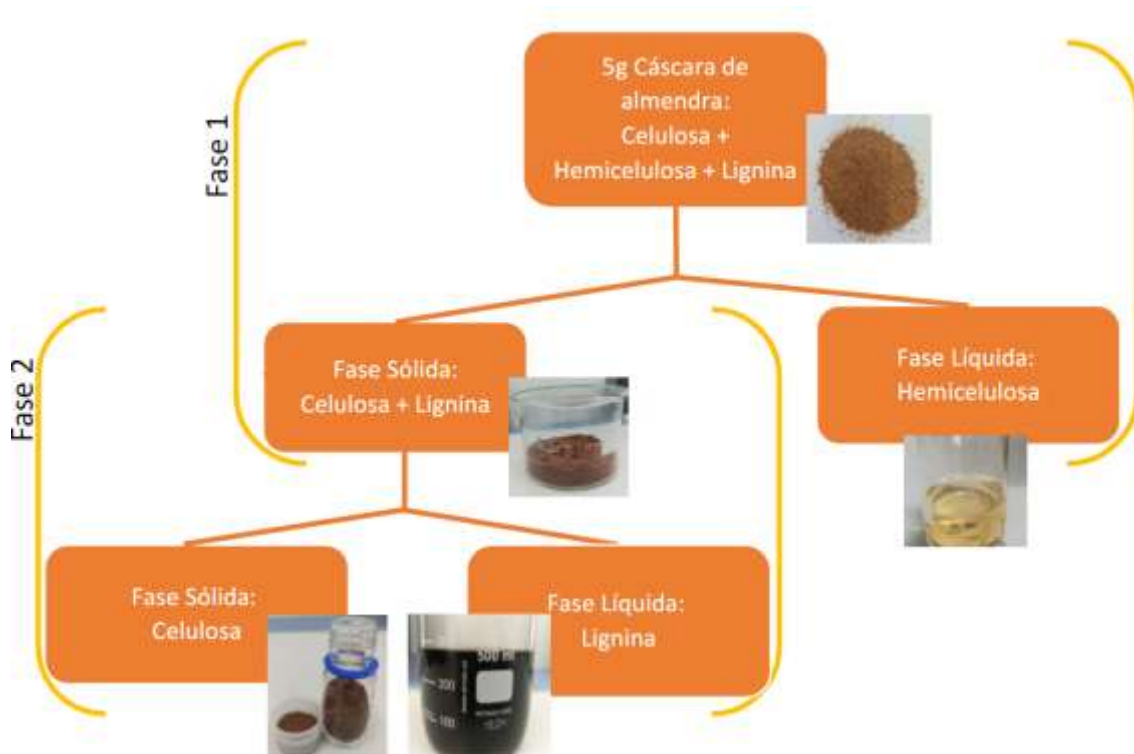
Figura 13 Descomposición de la lignocelulosa [21]

Es por ello que para mejorar la extracción se realizó un pretratamiento térmico, donde se utiliza el microondas. El uso de microondas permite que la transferencia de calor sea más eficiente y por lo tanto da un calentamiento más rápido y efectivo que reduce el tiempo respecto a un calentamiento convencional.

El procedimiento de extracción comienza poniendo en contacto la materia lignocelulósica con 50 mL de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% w/w en un reactor de teflón. El reactor se introduce en el microondas y se calienta desde temperatura ambiente hasta 120°C en 15 minutos. A esta temperatura se mantiene 1 hora.

Al acabar se deja enfriar 15 minutos. Con esto se consigue que los enlaces de hemicelulosa se rompan y se liberen los monómeros y oligómeros que la componen. Se emplea un ácido bastante diluido para así evitar la degradación de lignina y celulosa, evitando interferencias como la formación de subproductos.

Para recuperar el producto de interés, se filtra al vacío con una placa filtrante porosidad n. 03 y se obtienen dos fases. La fase sólida está compuesta por celulosa y lignina y la fase líquida por hemicelulosa. Esta fase sólida a su vez puede ser separada en una fase sólida que contenga la celulosa y una fase líquida formada por la lignina.



**Figura 14** Esquema de las fases en el proceso de descomposición de lignocelulosa

Para ello se deja el sólido obtenido en la filtración en contacto con una solución de etanol:agua en proporción 3:1 durante más de 12 horas. Pasado ese tiempo con el microondas se calienta el producto hasta 180°C en un lapso de 20 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 25 minutos. Finalmente, se deja enfriar durante 15 minutos y con esto se consigue que los iones hidronio presentes en el agua rompan los enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -aril éter presentes en la estructura de la lignina, mientras que el etanol favorece que se disuelva.

De esta manera, se ha conseguido la disociación de todo el complejo de lignocelulosa en cada uno de los 3 polímeros que la forman, permitiendo así que cada uno de ellos pueda usarse como materia prima.

### 5.2.2 Síntesis de carbones mesoporosos ordenados a partir de glucosa (SBA-15)

Antes de eliminar la plantilla en todos los WOCs sintetizados se someten a un análisis termogravimétrico. Con esto se logra determinar cuáles son las variables óptimas para conseguir una mejor impregnación de la fuente de carbono en las paredes de la sílica, ya que se estará midiendo el porcentaje de carbono que hay teniendo en cuenta que el resto será la plantilla a eliminar.

En la glucosa sabemos de estudios recientes hechos por el grupo de investigación GreenCat que la relación más optimizada es la C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15. La glucosa cuenta con 6 átomos de carbono en su estructura, por lo que su polimerización es igual de efectiva cuando la relación precursor de carbono:sílica es 4:1 que cuando es 6:1. Con los datos experimentales obtenidos demostramos que esto es así.

Si comparamos los WOCs de glucosa obtenidos únicamente alterando el método de impregnación de cada uno, lo que se comprueba es que una mayor cantidad de carbono

se encuentra impregnada en las paredes de la sílica cuando la impregnación es catalizada por ácido (rendimiento de carbono).

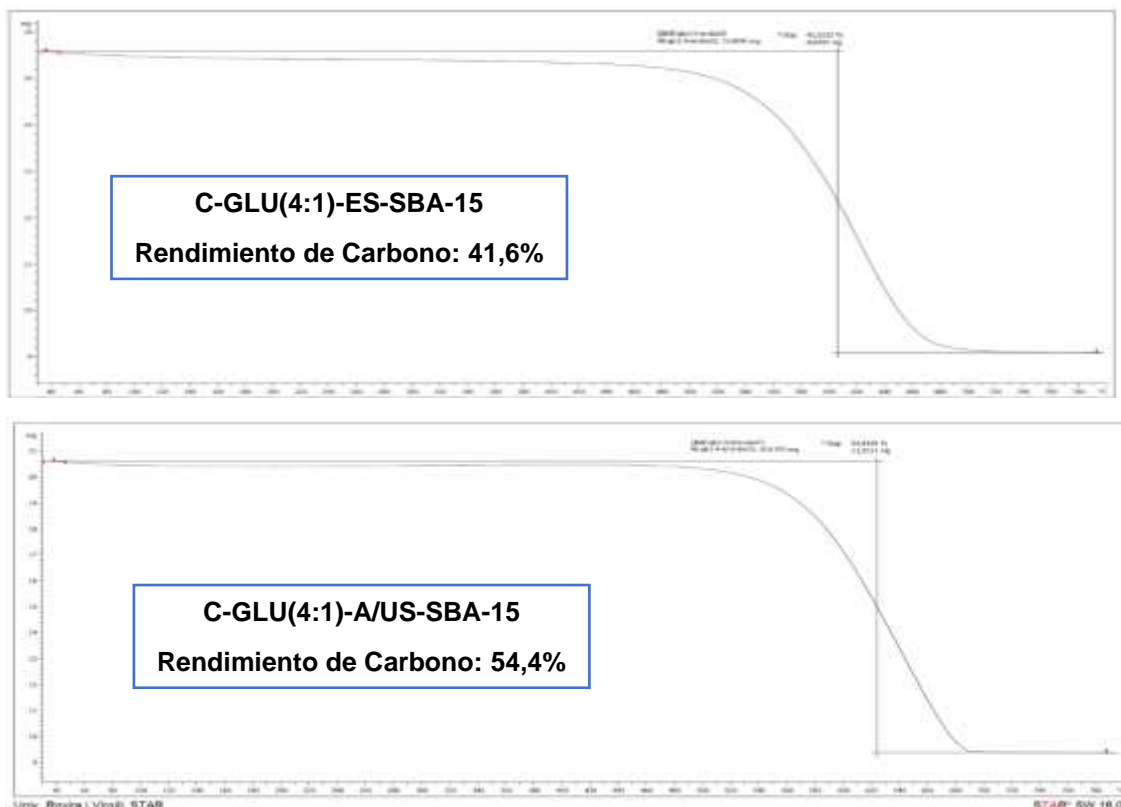


Figura 15 Termograma de los WOCs de Glucosa variando el método de impregnación. Elaboración propia.

El ácido actúa catalizando la reacción de condensación y permitiendo una mayor impregnación del carbono, tal y como se demuestra en los resultados experimentales. Por lo tanto, se concluye que en cuanto a impregnación, los mejores resultados se obtienen con las relaciones C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15.

Una vez comprobada cuál es la relación más óptima, solo resta eliminar la sílica para así poder confirmar la morfología adoptada por el WOC mediante el resto de técnicas de caracterización. Pero antes de proceder a ellos, se realiza una nueva comprobación mediante un nuevo análisis termogravimétrico en el cual se obtiene la cantidad de carbono total en la muestra una vez eliminada la sílica.

Como se aprecia, los porcentajes en contenido de carbono son casi idénticos (Fig. 16), por lo que la eliminación de la sílica es casi la misma, resultado lógico teniendo en cuenta que la eliminación se produce en las mismas condiciones y son dos muestras morfológicamente casi idénticas.

Si es cierto que este porcentaje es relativamente bajo, ya que lo esperado eran valores superiores a 95%. Durante los días posteriores si intentó modificar diversas variables como la temperatura a la que se producía la carbonización y el tiempo de la reacción de eliminación de la plantilla. Al final, con ninguna de estas alternativas se consiguió alcanzar el porcentaje de contenido esperado, por lo que pese a no haberse eliminado la sílica completamente se decidió continuar con la funcionalización de los WOCs para fines catalíticos, ya que los restos de sílica no deberían afectar negativamente en la transformación de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a ácido levulínico (AL).

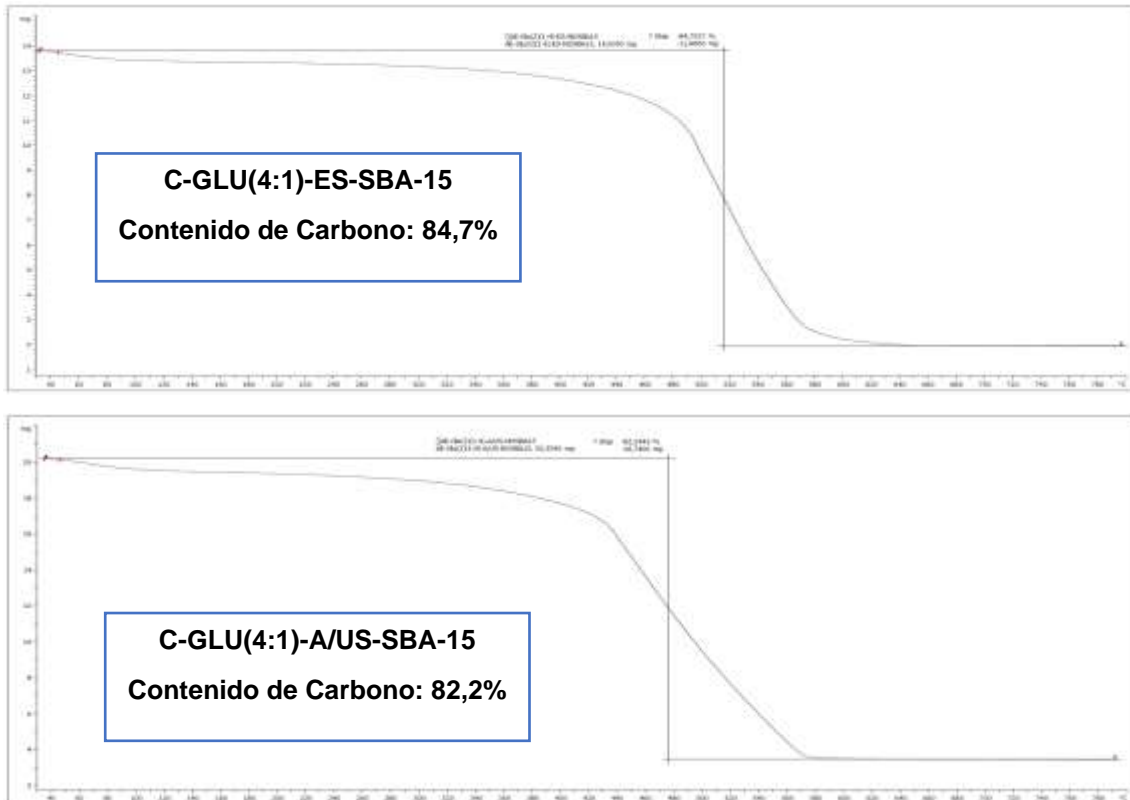


Figura 16 Termograma de los WOCs de Glucosa una vez eliminada la sílica. Elaboración propia.

Continuando con la caracterización, se comprobó el grado de cristalinidad de los WOCs sintetizados y se comparó con el de las sílicas mesoporosas que actúan de plantilla. Los resultados obtenidos son los siguientes:

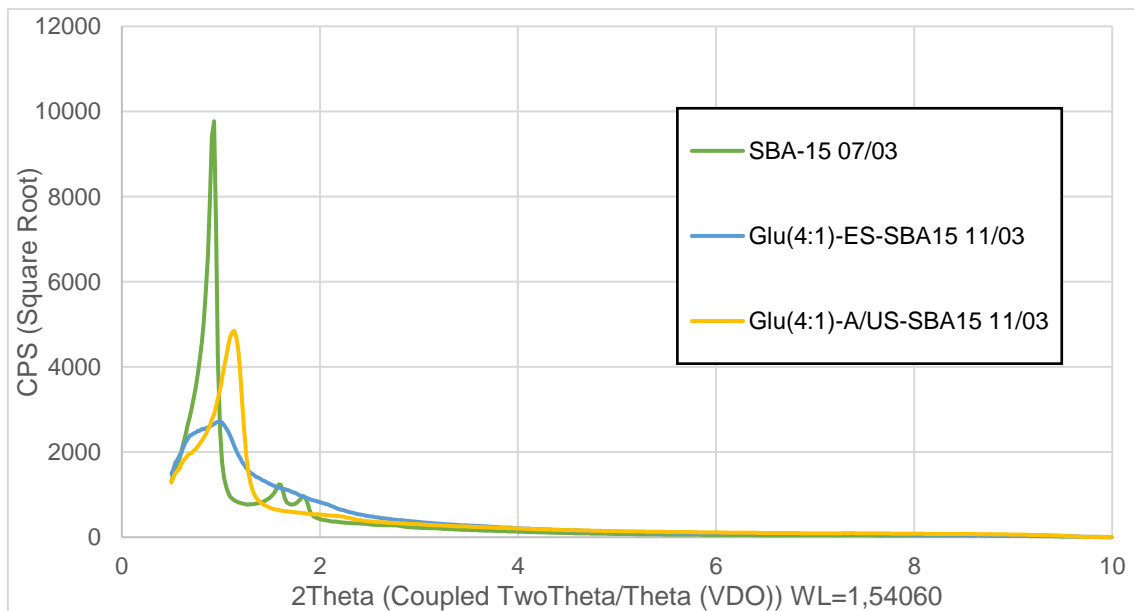


Figura 17 Difractograma de DRX de los WOCs de glucosa. Elaboración propia.

Tal y como se puede ver en el difractograma, los dos WOCs de glucosa muestran picos desplazados a la derecha respecto a los de la sílica, esto se debe a que cuando se produce la impregnación, el carbono polimeriza el interior de los canales de la sílica y, por lo tanto, se reduce el tamaño de la cavidad y esto provoca que el ángulo de difracción sea ligeramente mayor.

Como se muestra en Fig. 17, el WOC de glucosa con impregnación catalizada por un ácido inorgánico y ultrasonidos, presenta un pico más estrecho y alargado, indicando que es más cristalino. Se confirma por segunda vez que este WOC tiene una mejor impregnación, y, por lo tanto, adopta más efectivamente la forma de la plantilla.

Ya, por último, se llevaron las muestras a microscopía electrónica de transmisión (TEM) para obtener imágenes de la morfología y comprobar, esta vez mediante una imagen, que la impregnación más efectiva tiene lugar cuando es catalizada por un medio ácido y ultrasonidos.

Las imágenes son las siguientes:

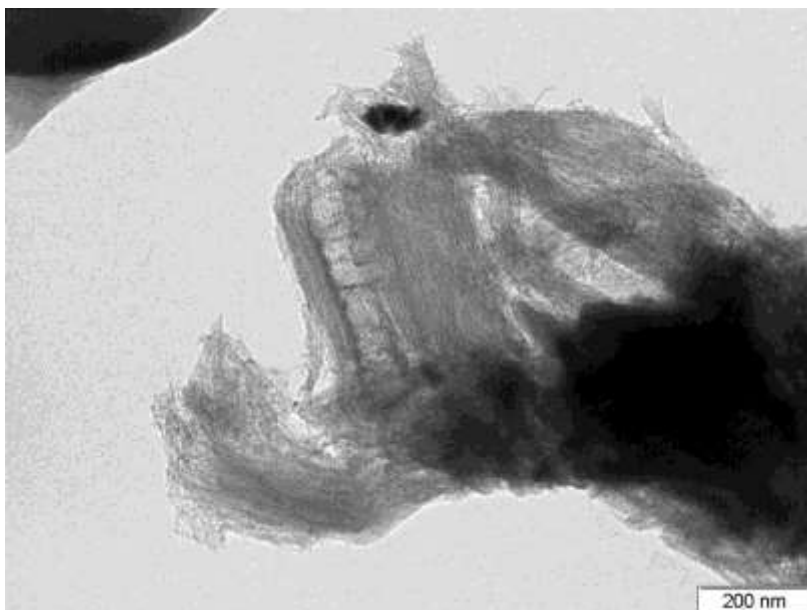


Figura 18 C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 a 80.000 aumentos. Elaboración propia.

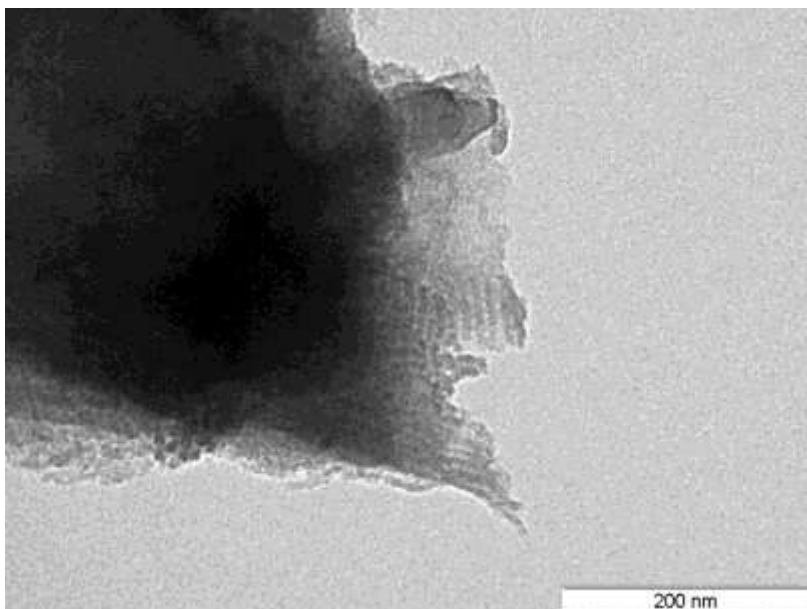


Figura 19 C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 a 200.000 aumentos. Elaboración propia.

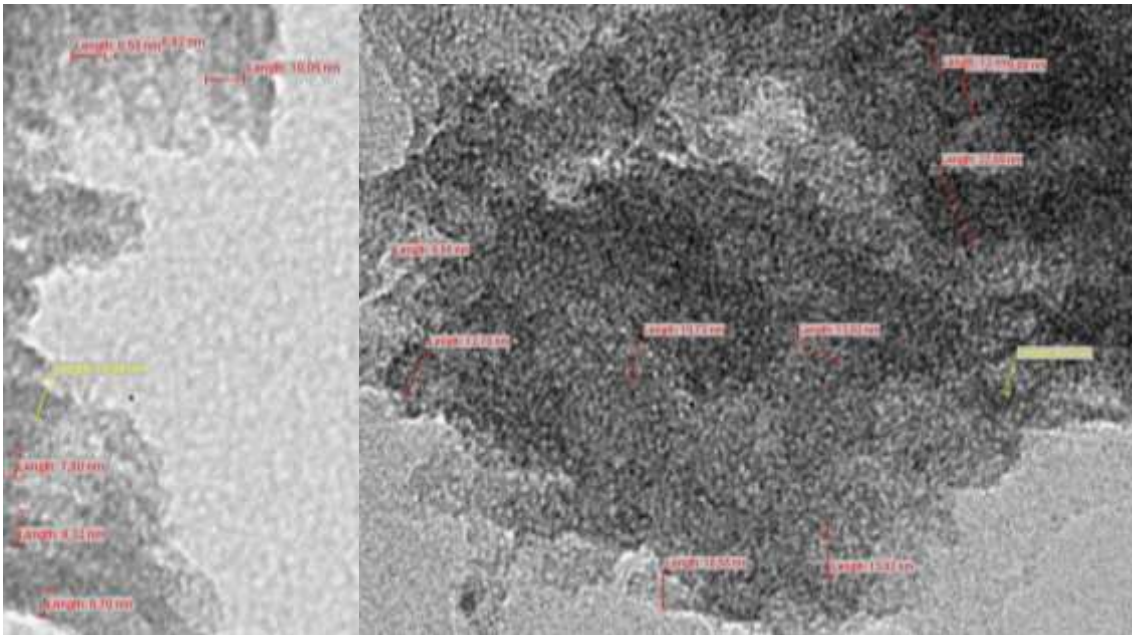


Figura 20 a) C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 a 400.000 aumentos. Elaboración propia.

b) C-GLU(4:1)-ES-SBA-15 a 400.000 aumentos. Elaboración propia.

Mientras que en C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 se aprecian los canales hexagonales interconectados entre sí de forma clara (Fig. 18 y Fig.19) (Fig. 20a), en C-GLU(4:1)-ES-SBA-15 tenemos una estructura más irregular y con un tamaño de poro variado (Fig. 20b). De manera que una vez más se confirma que la mejor impregnación se produce con condiciones de catálisis ácida y ultrasonidos.

### 5.2.3 Síntesis de carbones mesoporosos ordenados a partir de xilosa (SBA-15)

Para la caracterización de los carbones mesoporosos ordenados a partir de xilosa como precursor de carbono se siguen exactamente las mismas técnicas de caracterización que las realizadas en los WOCs de glucosa, con la diferencia que en este caso no se conoce cuál es la relación más optimizada para sintetizar el WOC por lo que habrá que determinarla.

Primeramente, se mira el rendimiento de carbono evaluando no solo el método de impregnación, sino también la relación entre xilosa y sílica, ya que al contener un carbono menos en su estructura que la glucosa (5C por 6C que tiene la glucosa) no se puede determinar sin comprobarlo experimentalmente que la relación 4:1 vaya a ser la más favorecida como ocurre en el caso de la glucosa, y quizás se necesite de una mayor cantidad de carbono para conseguir un gran porcentaje en cuanto a rendimiento.

Al realizar los análisis termogravimétricos de los WOCs con xilosa se obtienen los mayores rendimientos cuando la impregnación esta catalizada en medio ácido y ultrasonidos (Fig. 21) También se obtiene un mayor rendimiento cuando la relación xilosa:sílica es mayor, aunque no es tan significativa como el método de impregnación.

De manera que con esta primera caracterización los datos parecen indicar que debido a la menor cantidad de carbonos en su estructura es necesaria una mayor cantidad para asegurar la polimerización con rendimientos de carbono relativamente altos.

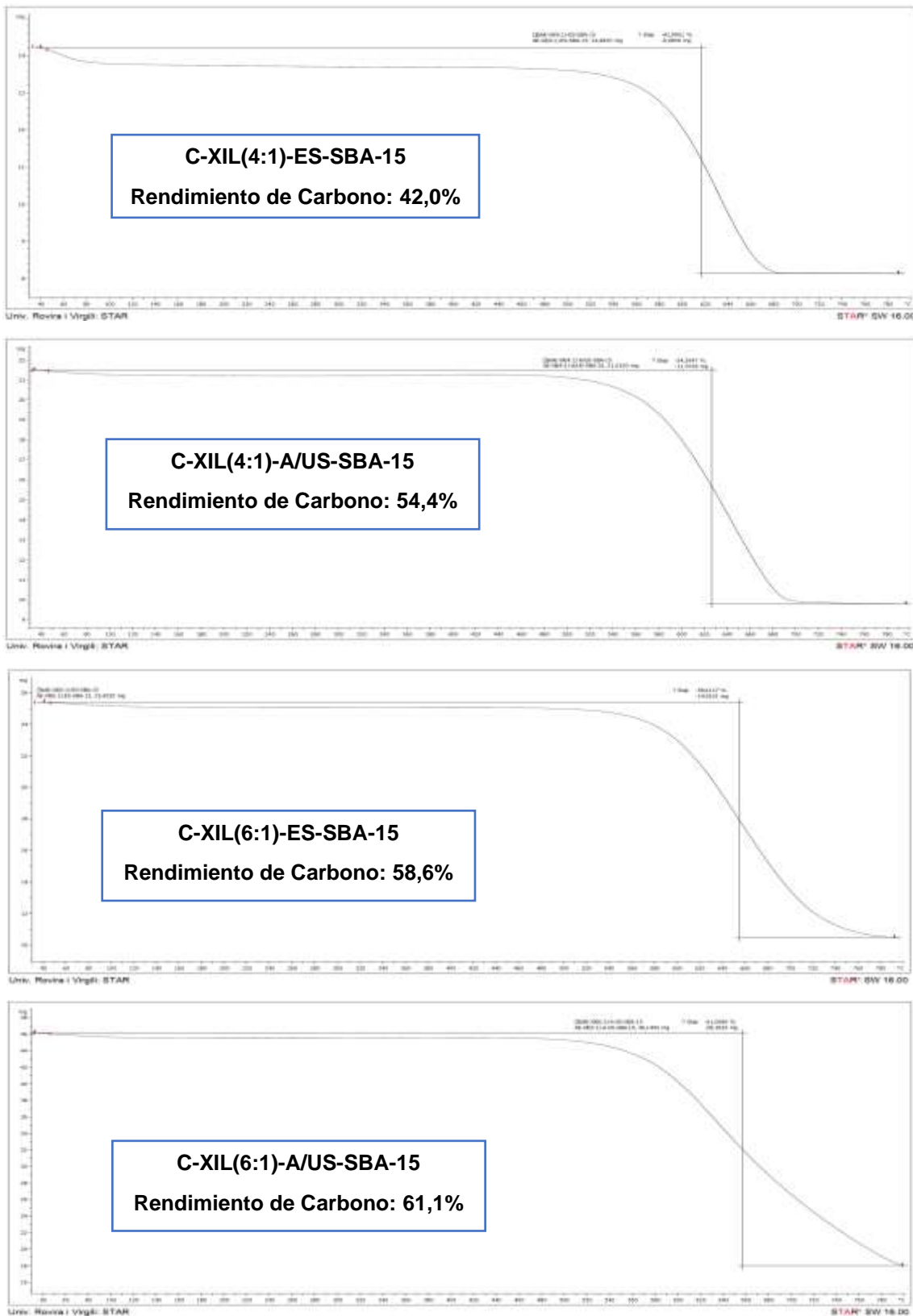


Figura 21 Termograma de los WOCs de Xilosa variando el método de impregnación y la relación carbono:silica. Una vez determinadas las variables optimizadas, solo queda, igual que en el procedimiento con glucosa, eliminar la sílica para ver el contenido de carbono y posteriormente poder confirmar la morfología adoptada por el WOC mediante el resto de técnicas de caracterización.

Como se aprecia, los porcentajes en contenido de carbono también son casi idénticos (Fig. 22). Resultado esperado al ser morfológicamente parecidos y haber sido tratados con el mismo método de eliminación. El contenido de carbono sigue sin acercarse al 100%, pero al no encontrar la solución al problema se decide igual que con la glucosa continuar con su funcionalización.

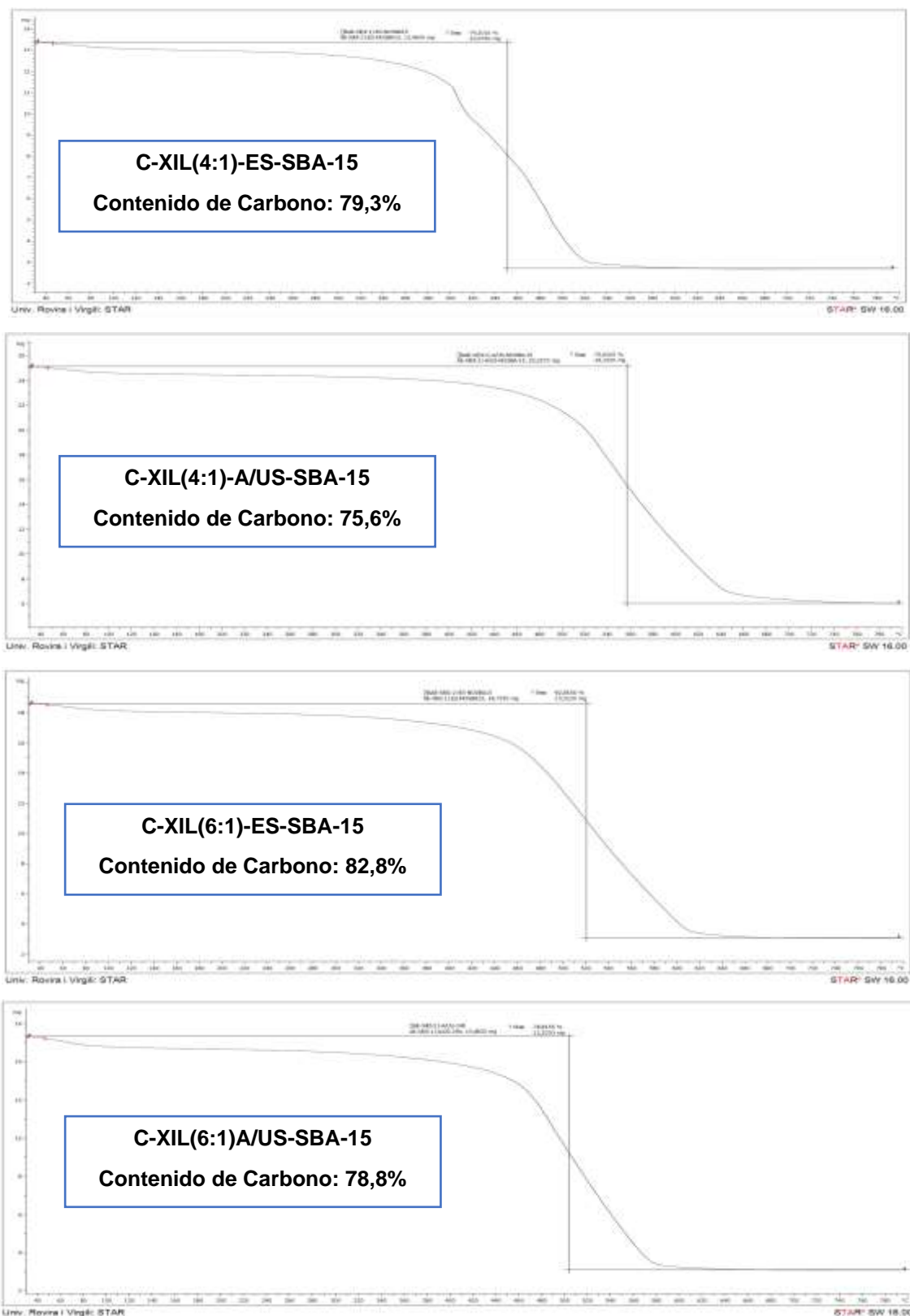


Figura 22 Termograma de los WOCs de Xilosa una vez eliminada la sílica

Se realizó también un WOC con la xilosa extraída. El procedimiento fue similar, aunque con algunos cambios, ya que la xilosa se encontraba en una solución ácida, por lo que, una vez evaporado el disolvente con el rotavapor, se decidió realizar la impregnación una única vez. Los resultados obtenidos son notablemente inferiores al resto de WOCs con xilosa comercial. Esto puede deberse a una menor concentración de xilosa en solución respecto a lo esperado y, por lo tanto, la cantidad de carbono utilizada para la síntesis sería mucho menor que la necesaria para igualar la concentración optimizada.

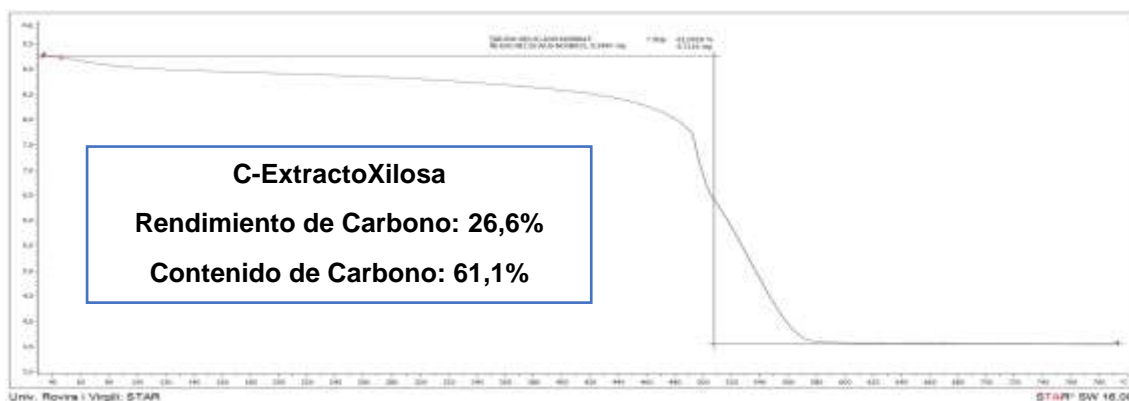
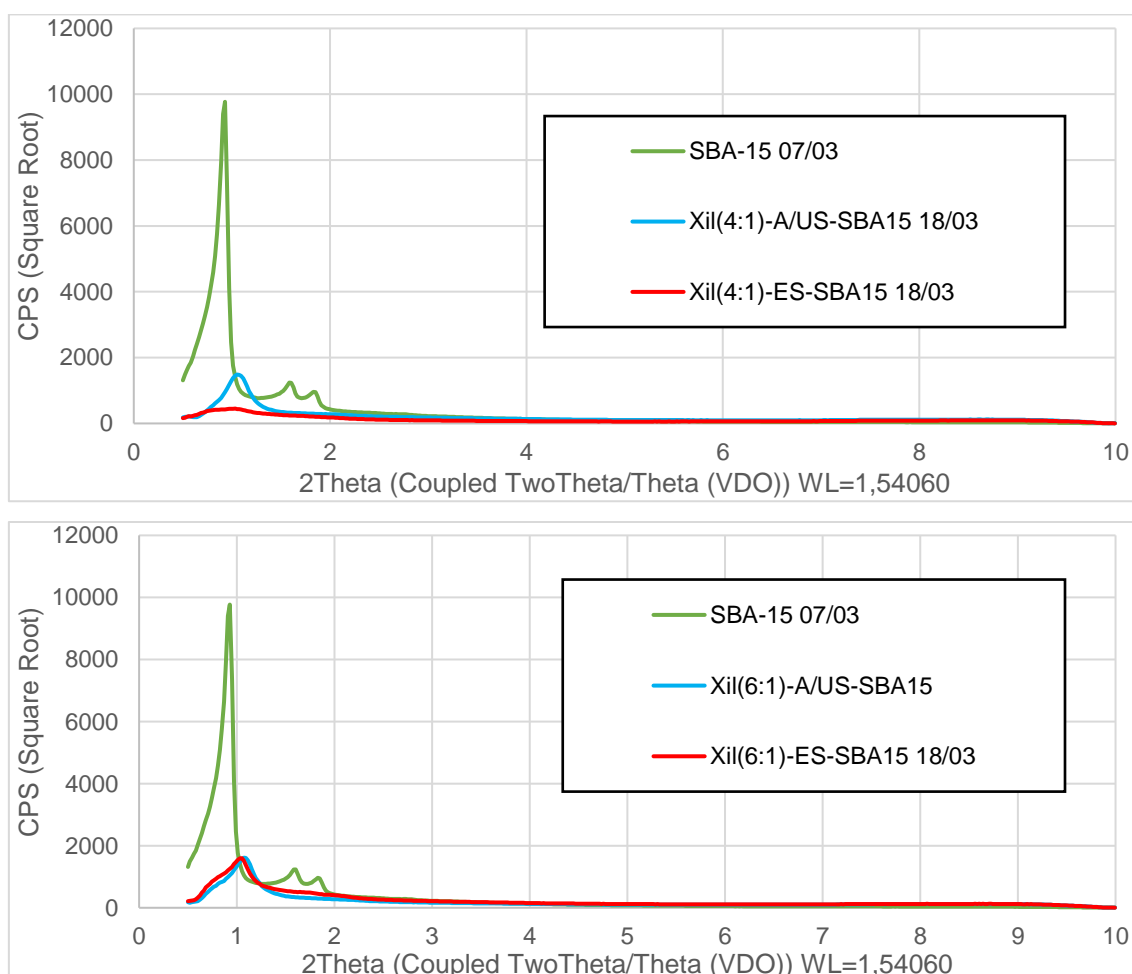
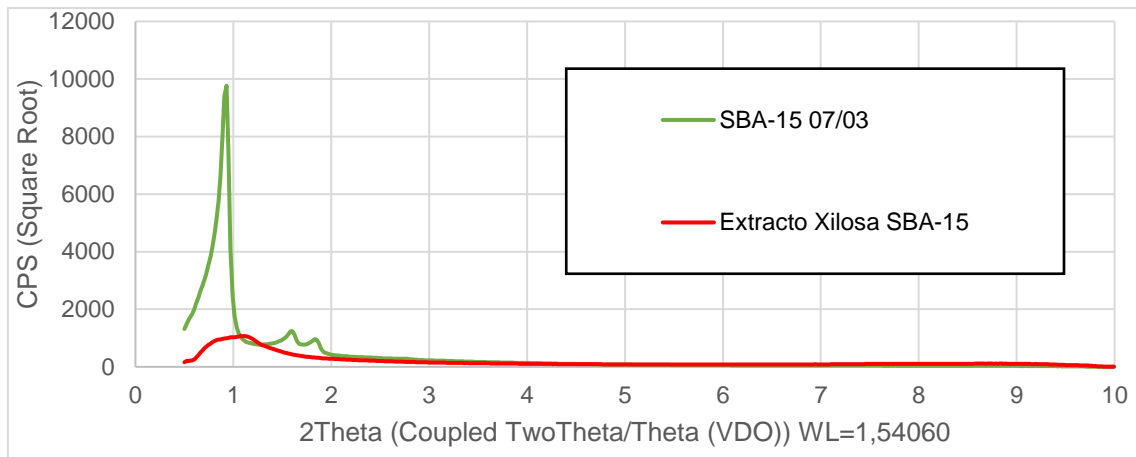


Figura 23 Termograma del WOCs de Xilosa extraída

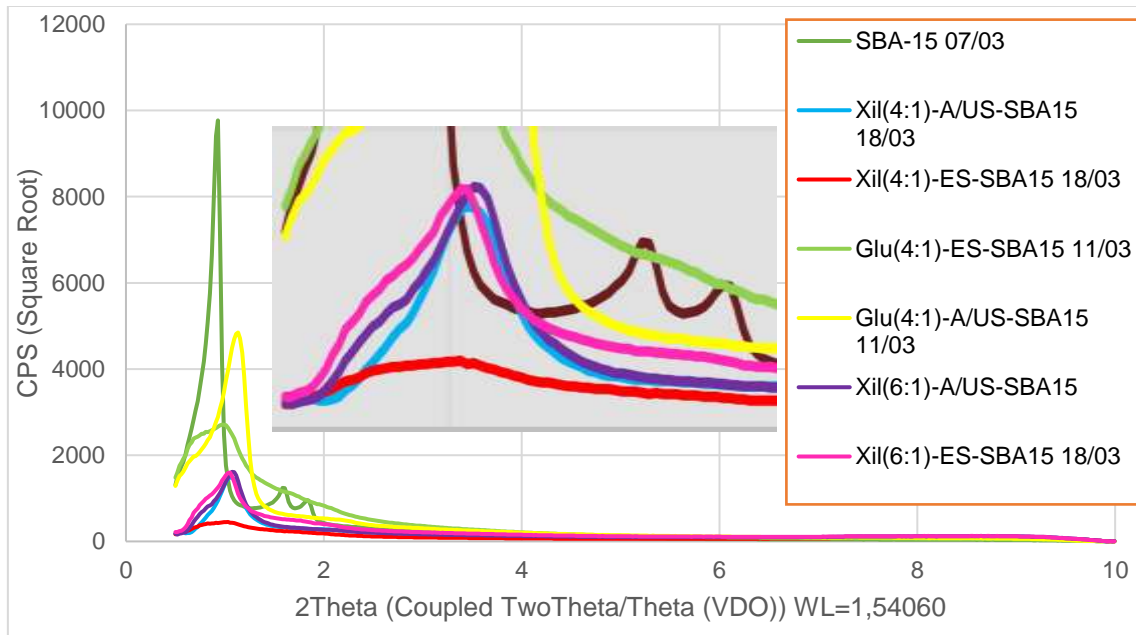
Prosiguiendo con la caracterización, para comprobar el grado de cristalinidad de los WOCs, se llevaron a DRX, de esta forma se podrá comprobar experimentalmente con qué relación entre variables se obtiene un material más cristalino y más moldeado a la sílica. El resultado es el siguiente:





**Figura 24** Difractograma de DRX de los WOCs de xilosa. A y B) Comparativa entre el método de impregnación y la relación carbono:silica. C) DRX WOC extracto de xilosa. Elaboración propia.

A partir de los difractogramas obtenidos experimentalmente se determina que todos los WOCs sintetizados mediante impregnación catalizada por ácido y ultrasonidos tienen una mayor cristalinidad, mostrando picos a ángulos casi idénticos a los de la plantilla. Si comparamos cuál es la relación óptima, veremos que es aquella en la cual se utiliza una mayor cantidad de carbono, ya que al usar más cantidad, la probabilidad de que entre en el interior de los canales de la sílica impregnándose y adoptando esa estructura es mayor, pero tal y como se observa en la Fig. 25 la mejoría es mínima respecto a las relaciones 6:1 frente a la 4:1 catalizada con ácido y ultrasonidos, por lo tanto, determinamos que la relación óptima en la xilosa es 4:1-A/US debido a que los resultados son casi idénticos pero con una menor cantidad de producto.



**Figura 25** Difractograma de DRX de los WOCs de glucosa y xilosa comercial. Elaboración propia.

Después, estas muestras se llevaron a TEM para observar su morfología y ver el tamaño de poro. Una vez más queremos confirmar la optimización no solo con los datos de la cristalización, sino con imágenes donde se pueda apreciar el tamaño y forma de los poros.

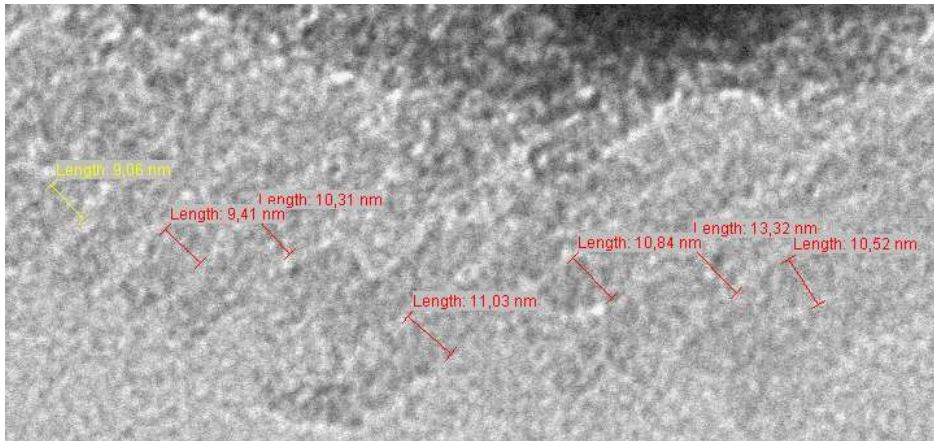


Figura 26 C-XIL(4:1)-ES-SBA-15 a 400.000 aumentos. Elaboración propia.

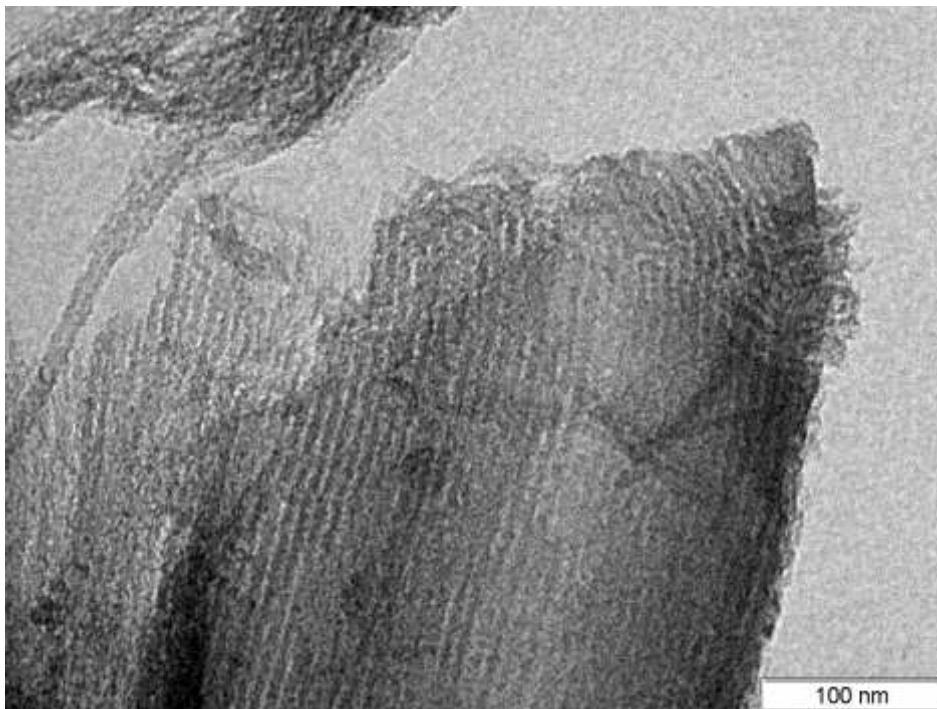


Figura 27 C-XIL(4:1)-A/US-SBA-15 A) 250.000 aumentos B) 400.000 aumentos. Elaboración propia.

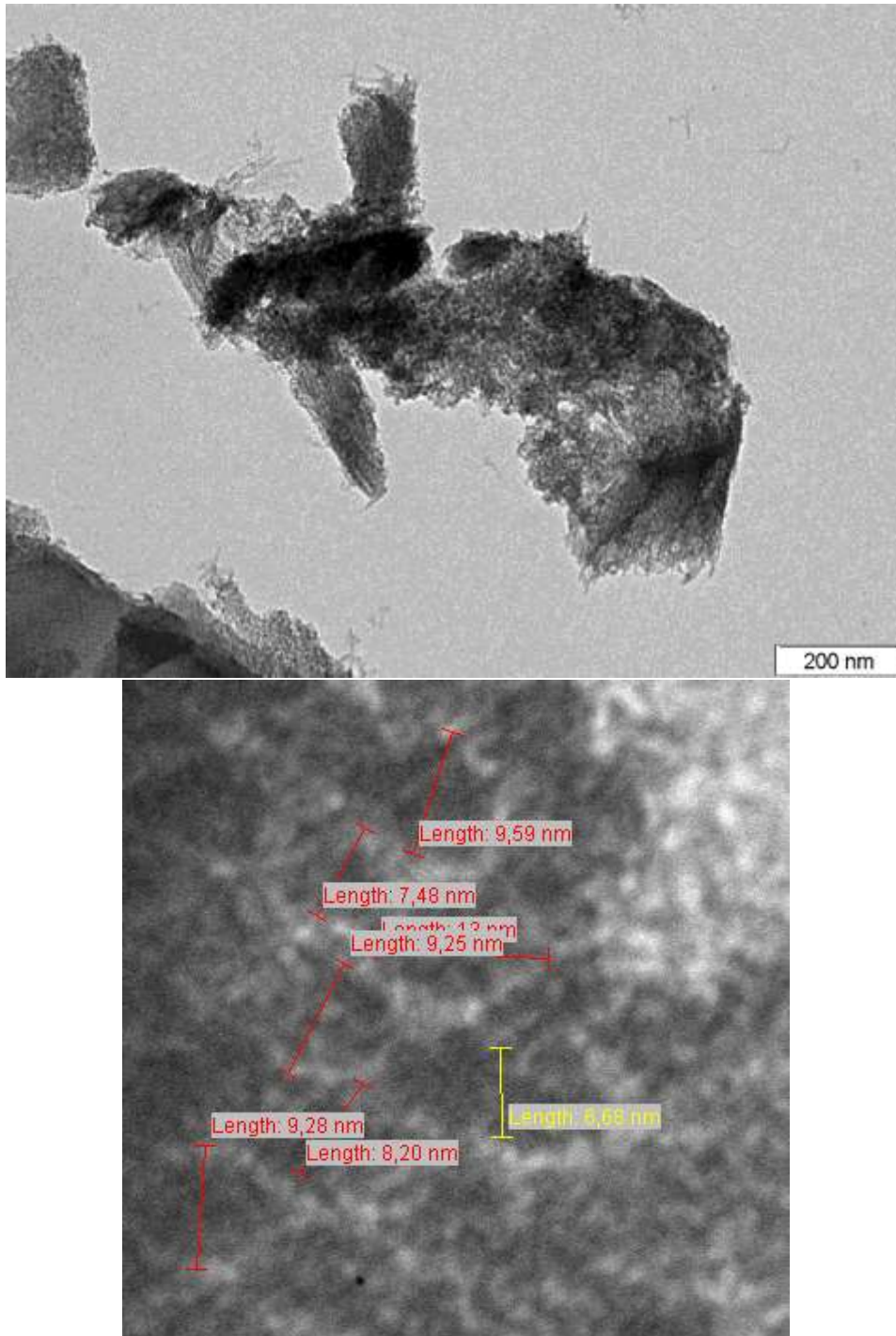


Figura 28 C-XIL(6:1)-ES-SBA-15 a 800.000 aumentos B) C-XIL(6:1)-A/US-SBA-15 a 800.000 aumentos.  
Elaboración propia.

En las imágenes de TEM se observa como los WOCs tienen una pared en torno a 6-9 nm que corresponde al tamaño de poro de la plantilla (SBA-15) y un tamaño de poro entre 3-4 nm correspondiente al grueso de las paredes de la plantilla, en aquellos donde la impregnación ha sido en estado sólido tenemos diferentes tamaños. Las imágenes confirman la morfología de las muestras, se aprecian los canales hexagonales interconectados entre sí, obteniendo una imagen muy clara de ellos en el WOC de C-XIL(4:1)-AUS-SBA-15 (Fig. 27a).

## 5.2.4 Síntesis de carbones mesoporosos ordenados a partir de glucosa y xilosa (SBA-3)

Sintetizada con éxito la sílica intentamos explorar la síntesis de WOCs utilizando SBA-3. A largo plazo realizar esta síntesis supondría tener un material mesoporoso con propiedades diferentes respecto al obtenido cuando la plantilla utilizada es SBA-15.

Esta vía duró poco tiempo porque al intentar sintetizar WOCs los resultados no fueron los esperados, probablemente debido al tamaño de poro que impide una buena impregnación.

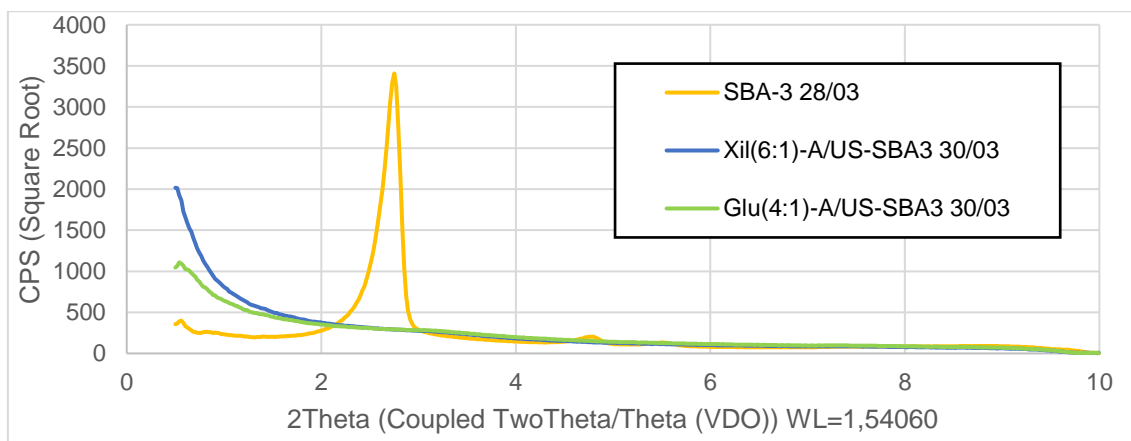


Figura 29 Diffractograma de DRX utilizando SBA-3 como plantilla. Elaboración propia.

En el diffractograma se observa cómo no se consigue replicar la estructura de la SBA-3 probablemente debido a los problemas de difusión y de accesibilidad a los poros de este material en el proceso de impregnación y posterior carbonización. No se observa ningún pico, por pequeño que sea, en los ángulos característicos de la sílica mesoporosa SBA-3. Es por ello que se ha decidido no caracterizar de otras formas estos intentos de WOCs.

## 5.3 Modificación de materiales preparados

### 5.3.1 Sulfonación de sílicas y carbones mesoporosos ordenados

Primeramente, se realiza un análisis termogravimétrico para determinar que en la estructura de los carbones mesoporosos funcionalizados se encontraban los grupos sulfito. Esto es fácilmente demostrable, ya que tal y como se ve en la Fig. 30, aparece una primera variación de peso a temperaturas bajas. Esta variación no está presente en los WOCs no funcionalizados por lo que corresponde a los grupos sulfitos.

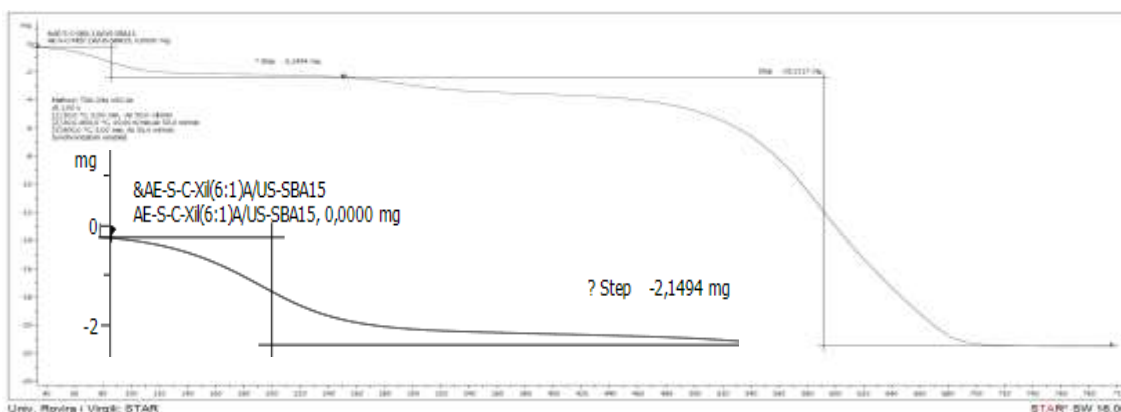


Figura 30 Termograma de un WOCs funcionalizado

Para comprobar la efectividad de la sulfonación de los catalizadores mesoporosos se midieron los miliequivalentes de H<sup>+</sup> por cada 100g de muestra mediante una valoración ácido-base.

El primer paso del análisis volumétrico es la reacción de intercambio iónico donde se pesan 50 mg teóricos de material y se disuelven en 20 mL de una solución 2M de NaCl. Reacción de intercambio iónico: HSO<sub>3</sub>-WOC + NaCl → NaSO<sub>3</sub>-WOC + HCl

Una vez completadas las 24 horas que dura la reacción se procede a la valoración ácido-base donde previamente ha sido estandarizado el valorante. El hidróxido de sodio tiene una concentración conocida de 0,0089M. Reacción de estandarización: KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + NaOH → KNaC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

En función de la estequiometría de la reacción de intercambio iónico y la neutralización ácido-base, se pueden determinar los miliequivalentes de H<sup>+</sup> gracias a la cantidad de microlitros reaccionados. Reacción de neutralización: NaOH + HCl → NaCl + H<sub>2</sub>O

$$X \mu\text{L NaOH} \frac{1 \text{ ml}}{1000 \mu\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,0089 \text{ moles NaOH}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol HCl}}$$

$$= Y \text{ moles H}^+$$

$$\frac{Y \text{ moles H}^+}{Z \text{ gramos HSO}_3 - \text{WOC}} \frac{1000 \text{ meq.}}{1 \text{ mol H}^+} 100 \text{ g} = X \text{ meq}/100 \text{ g}$$

Donde:

- X son los µl de NaOH gastados en la valoración
- Z es el peso neto del WOC sulfonado

Tabla 4 Resultados de la sulfonación

S-WOC	Peso neto (g)	µl NaOH 0,0089M	meq. H <sup>+</sup> /100g
S-C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15	0,0491	800	14,50
S-C-GLU(4:1)-ES-SBA-15	0,0488	750	13,68
S-C-XIL(4:1)-A/US-SBA-15	0,0516	750	14,66
S-C-XIL(4:1)-ES-SBA-15	0,0521	850	14,52
S-C-XIL(6:1)-A/US-SBA-15	0,0533	1250	20,87
S-C-XIL(6:1)-ES-SBA-15	-	-	-
S-C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 reflujo (R)	0,0515	950	16,42
S-C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 autoclave (A)	0,0524	1625	27,60
S-Extracto de Xilosa-SBA-15	0,0528	950	16,01
S-SBA-15	0,0531	3150	52,80
S-SBA-3	0,0521	2350	40,14

Introduciendo los datos en las fórmulas mostradas, llegamos a los siguientes resultados donde podemos determinar que:

- Los WOCs sulfonados por el método convencional, a excepción de S-C-XIL(6:1)-A/US-SBA-15 oscilan entre 14-16 meq. H<sup>+</sup>/100g.

- El WOC de glucosa sulfonado mediante el método alternativo propuesto (S-C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 autoclave (A)) presenta un mayor número de miliequivalentes comparado con el método convencional.
- Las sílicas mesoporosas sulfonadas son las que presentan un mayor número de centros ácidos.

#### 5.4 Actividad catalítica en la reacción de 5-hidroximetilfurfural a ácido levulínico

Una vez terminada la reacción en las condiciones especificadas en el apartado 4.5.1 se filtra el producto obtenido mediante un filtro de jeringa el cual tiene un tamaño de poro de membrana de 0,22  $\mu\text{m}$ . Con una micropipeta se cogen 200  $\mu\text{l}$  de filtrado, 100  $\mu\text{l}$  de patrón interno y 1200  $\mu\text{l}$  de etanol que se introducen en un vial de cromatografía.

En los cromatogramas obtenidos en todos los experimentos se detecta la presencia de 5-HMF en torno a 23,3 minutos. En algunos casos se obtiene ácido levulínico, identificado a 20,3 minutos.

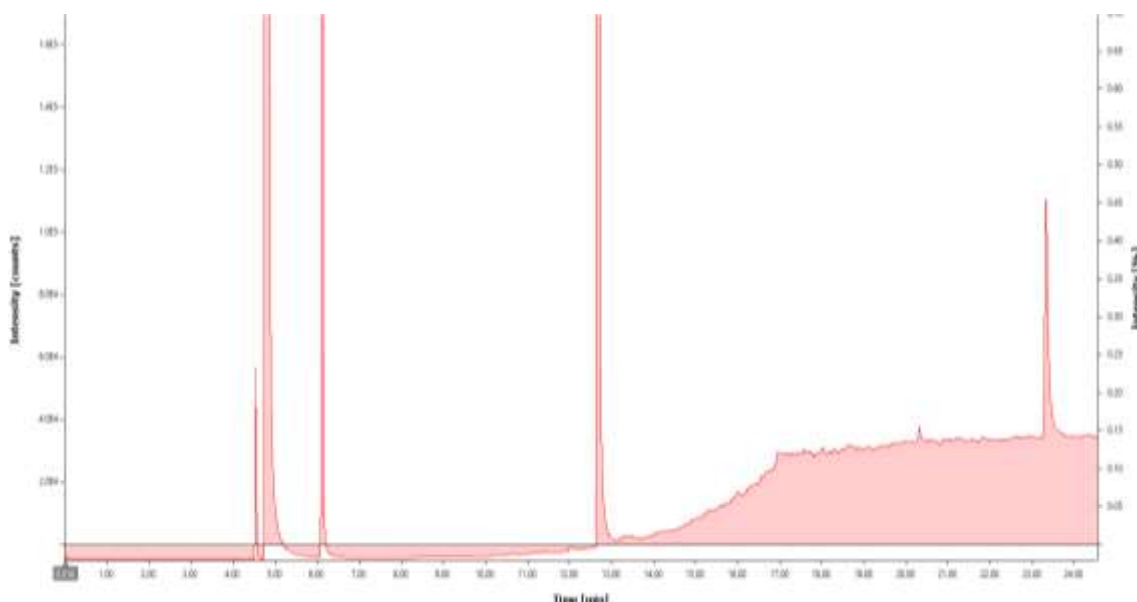


Figura 31 Cromatograma S-Extracto de Xilosa-SBA-15. Elaboración propia.

Los resultados de cada reacción catalítica son los siguientes:

Tabla 5 resultados catalíticos

	Área 5-HMF	Área AL
<b>Amberlyst</b>	253898,10	195821,60
<b>S-C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 reflujo (R)</b>	371083,80	0,00
<b>S-C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 autoclave (A)</b>	399974,80	14098,20
<b>S-C-XIL(4:1)-A/US-SBA-15</b>	500526,90	15185,70
<b>S-C-XIL(6:1)-A/US-SBA-15</b>	478921,60	3749,10
<b>S-Extracto de Xilosa-SBA-15</b>	470143,20	18886,60
<b>S-SBA-15</b>	294231,50	80491,80
<b>S-SBA-3</b>	335487,90	63087,30

El cálculo de conversión y selectividad se realiza mediante las siguientes fórmulas:

$$\text{Conversión 5-HMF (C\%)}: \frac{5\text{-HMF sin reaccionar}}{5\text{-HMF teórico}} \cdot 100$$

$$\text{Selectividad AL (S\%)}: \frac{\text{AL formado}}{\text{AL teórico}} \cdot 100$$

El 5-HMF teórico corresponde a la concentración de 5-HMF máxima en el vial del cromatógrafo. Valor calculado (4.5.2) que equivale a 5,33 g/L. Mientras que el AL teórico es la concentración de AL que se obtendrían si la conversión catalítica fuese del 100%.

Tabla 6 Conversión y selectividad de los catalizadores

	Área 5-HMF	[5-HMF]	Área AL	[AL]	C% 5-HMF	S% AL
<b>Amberlyst</b>	253898,10	3,09	195821,60	2,08	42,02	42,45
<b>S-C-Glu-R</b>	371083,80	4,29	0,00	0,00	19,53	0,00
<b>S-C-Glu-A</b>	399974,80	4,59	14098,20	0,37	13,98	7,58
<b>S-C-Xil-(4:1)-A/US</b>	500526,90	5,33	15185,70	0,38	1,03	7,78
<b>S-C-Xil-(6:1)-A/US</b>	478921,60	5,33	3749,10	0,27	1,79	5,59
<b>S-C-Xil-Ext</b>	470143,20	5,31	18886,60	0,42	3,91	8,50
<b>S-SBA-15</b>	294231,50	3,51	80491,80	1,00	34,28	20,32
<b>S-SBA-3</b>	335487,90	3,93	63087,30	0,83	26,36	16,98

La representación gráfica de los resultados es la siguiente:

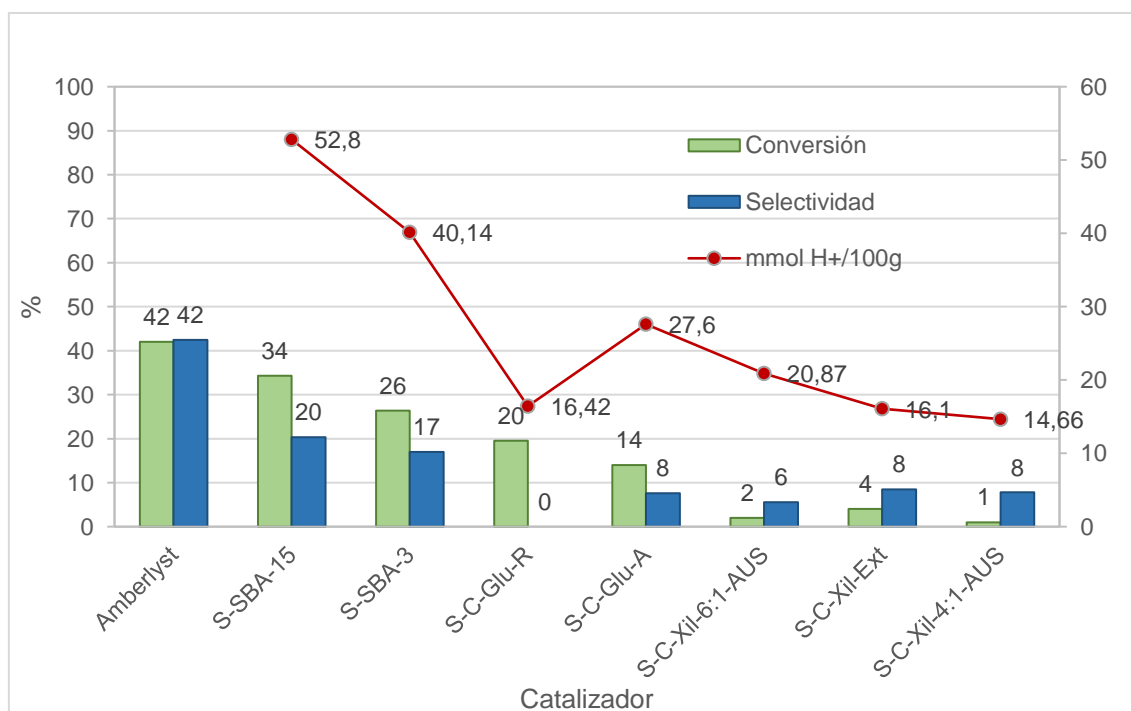


Figura 32 Transformación de 5-HMF a ácido levulínico a 160 °C, 1h15min, relación disolventes GVL/H<sub>2</sub>O = 25:75, relación en peso catalizador/5-HMF = 1:4, [5-HMF] = 40 g/L. Elaboración propia

Se ha estudiado la actividad catalítica de diferentes catalizadores preparados, dos sílicas mesoporosas ordenadas (SBA-15 y SBA-3) y carbones mesoporosos ordenados preparados con diferentes precursores de carbono (glucosa, xilosa o extracto de xilosa). También para comparar se probó una resina de intercambio iónico, Amberlyst-15. Las condiciones de reacción utilizadas son las condiciones óptimas en los estudios previstos.

Los materiales mesoporosos ordenados se modificaron por sulfonación para darles las propiedades ácidas mediante la utilización de un organosilano (S-SBA-15 y S-SBA-3).

Los carbones mesoporosos ordenados se trataron con ácido sulfúrico a reflujo para incorporar grupos sulfónicos en la superficie (S-C-Glu-R, S-Xil-6:1-A/US, S-C-Xil-Ext, S-C-Xil-4:1-A/US). Uno de los materiales se trató con ácido sulfúrico en reactor autoclave para comparar las dos metodologías (S-C-Glu-A).

Los resultados obtenidos muestran como las sílicas mesoporosas ordenadas presentan una mayor conversión y selectividad al ácido levulínico ya que estos catalizadores presentan más centros ácidos. Respecto a los carbones mesoporosos ordenados observamos una baja actividad debido a los pocos centros ácidos presentes, se puede observar como la sulfonación mediante reactor autoclave permite incorporar más centros ácidos y por tanto aumentar la selectividad al ácido levulínico.

## 6. CONCLUSIONES

En lo que respecta a los objetivos parciales del trabajo, todos se han logrado con solvencia:

Se consiguió extraer xilosa a partir de cáscaras de almendra y posteriormente se sintetizó un WOC utilizándola como fuente de carbono. Si bien es cierto, los resultados no fueron igual de buenos que los obtenidos con WOCs con xilosa comercial en lo que respecta al contenido y rendimiento de carbono. Convendría determinar y revisar la concentración obtenida en la extracción para posteriormente adaptar la cantidad en la síntesis.

Siguiendo la bibliografía, se sintetizaron con éxito la dos sílicas mesoporosas ordenadas que servirían como plantilla. En un primer lugar se obtuvo una SBA-15 muy cristalina que ya directamente sirvió para ser utilizada como plantilla en la síntesis de WOCs. Con la SBA-3 se tuvieron una serie de problemas que posteriormente fueron solventados con una síntesis alternativa donde variaba la relación entre los reactivos, por lo que podemos determinar que esta relación es muy importante. Las múltiples caracterizaciones realizadas mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión respaldan la correcta síntesis.

Respecto a los WOCs, se sintetizaron un total de 8 WOCs diferentes. Con los resultados obtenidos de todos ellos se confirma que la relación óptima cuando el precursor de carbono es glucosa es la C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 y que en el caso de ser la xilosa es C-XIL(4:1)-A/US-SBA-15. Es decir, se confirma que utilizar un ácido inorgánico y ultrasonidos ayuda a catalizar la reacción y permite una mayor impregnación de los carbonos en los poros de la sílica mesoporosa y que en cuanto a las relaciones entre fuente de carbono y sílica son mejores las 4:1 que las 6:1 debido al menor gasto en el número de recursos y la similar eficiencia presentada en los resultados.

La sulfonación de los WOCs fue caracterizada mediante un análisis volumétrico para calcular el número de miliequivalentes de H<sup>+</sup> por cada 100 gramos de muestra. Debido a características similares de estos materiales, los resultados obtenidos en la sulfonación fueron parecidos. S-C-Glu-4:1-A/US, S-C-Glu-4:1-ES, S-C-Xil-4:1-A/US, S-C-Xil-4:1-ES, S-C-Glu-R y S-C-Xil-Ext presentan valores entre 14 y 16,5 meq. H<sup>+</sup>/100g. Todos ellos muestran respecto a la reacción de interés una baja actividad, debido a los pocos centros ácidos presentes. Otros WOCs como S-Xil-6:1-A/US S-C-Glu-A presentan un mayor número de centros ácidos (20,87 y 27,60 meq. H<sup>+</sup>/100g respectivamente) aunque el número sigue siendo bajo como para poder observar diferencias catalíticas.

Tanto las sílicas mesoporosas ordenadas (S-SBA-15 52,80 meq. H<sup>+</sup>/100g y S-SBA-3 40,14 meq. H<sup>+</sup>/100g) como la resina de intercambio iónico, Amberlyst-15, presentan un incremento notable en el número de centros ácidos presentes, esto se traduce en una mayor conversión y selectividad al ácido levulínico.

Estos resultados confirman la necesidad de modificar las propiedades ácidas de los materiales mesoporosos para así mejorar la actividad catalítica.

Regarding the partial objectives of the work, all of them were successfully achieved:

Xylose was successfully extracted from almond shells and subsequently a WOC was synthesized using it as a carbon source. Although it is true, the results were not as good as those obtained with WOCs using commercial xylose in terms of carbon content and yield. It would be convenient to determine and review the concentration obtained in the extraction in order to subsequently adapt the amount in the synthesis.

Following the literature, the two ordered mesoporous silicas that would serve as template were successfully synthesized. Firstly, a very crystalline SBA-15 was obtained, which was directly used as a template for the synthesis of WOCs. With SBA-3 there were a series of problems that were later solved with an alternative synthesis where the ratio between the reagents varied, so we can determine that this ratio is very important. The multiple characterizations performed by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and transmission electron microscopy support the correct synthesis.

Regarding the WOCs, a total of 8 different WOCs were synthesized. With the results obtained from all of them it is confirmed that the optimal ratio when the carbon precursor is glucose is C-GLU(4:1)-A/US-SBA-15 and that in the case of being xylose it is C-XIL(4:1)-A/US-SBA-15. In other words, it is confirmed that using an inorganic acid and ultrasound helps to catalyze the reaction and allows a greater impregnation of the carbons in the pores of the mesoporous silica and that in terms of the ratios between carbon source and silica are better the 4:1 than 6:1 due to the lower expense in the number of resources and the similar efficiency presented in the results.

The sulfonation of the WOCs was characterized by volumetric analysis to calculate the number of milliequivalents of H<sup>+</sup> per 100 grams of sample. Due to similar characteristics of these materials, the sulfonation results obtained were similar. S-C-Glu-4:1-A/US, S-C-Glu-4:1-ES, S-C-Xil-4:1-A/US, S-C-Xil-4:1-ES, S-C-Glu-R and S-C-Xil-Ext presented values between 14 and 16.5 meq. H<sup>+</sup>/100g. All of them show with respect to the reaction of interest a low activity, due to the few acid centers present. Other WOCs such as S-Xil-6:1-A/US S-C-Glu-A show a higher number of acid centers (20.87 and 27.60 meq. H<sup>+</sup>/100g respectively) although the number is still too low to observe catalytic differences.

Both the ordered mesoporous silicas (S-SBA-15 52.80 meq. H<sup>+</sup>/100g and S-SBA-3 40.14 meq. H<sup>+</sup>/100g) and the ion exchange resin, Amberlyst-15, show a remarkable increase in the number of acid centers present, which translates into a higher conversion and selectivity to levulinic acid.

These results confirm the need to modify the acidic properties of mesoporous materials in order to improve the catalytic activity.

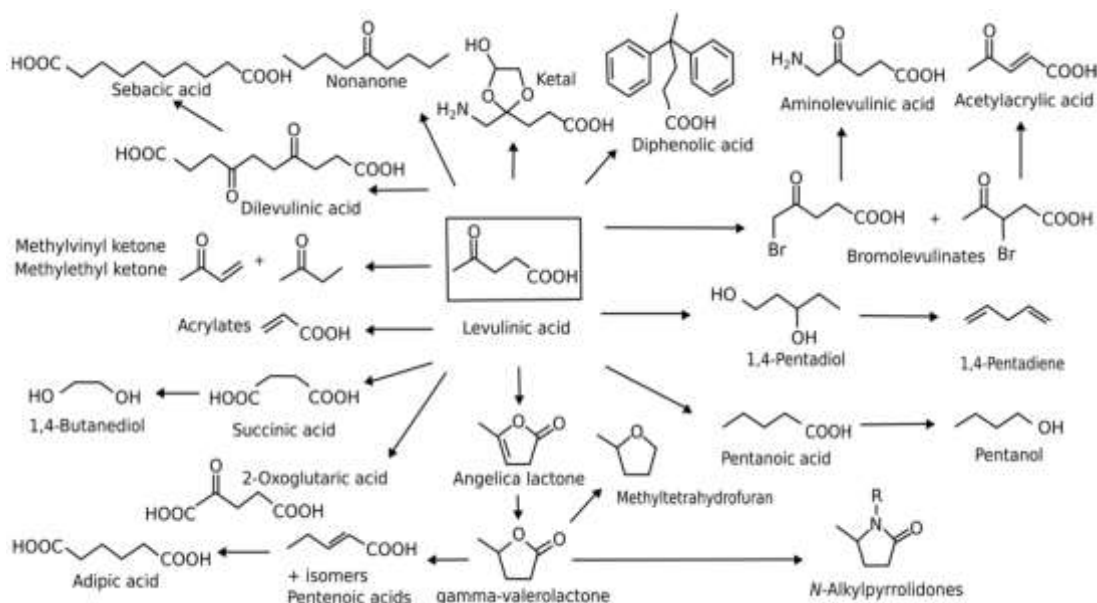
## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tokay, B. A. (2000). Biomass Chemicals. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. [https://doi.org/10.1002/14356007.a04\\_099](https://doi.org/10.1002/14356007.a04_099)
- [2] Ministerio de agricultura, pesca y alimentación. (2021). Anuario de estadística. Capítulo 7: Superficies y producciones de cultivos. Frutales de fruto seco: Almendro (7.10.1). Gobierno de España. [https://www.mapa.gob.es/estadistica/pags/anuario/2021-Avance/TABLAS%20PDF/CAPITULO07/pdfc7\\_7.10.1.1.pdf](https://www.mapa.gob.es/estadistica/pags/anuario/2021-Avance/TABLAS%20PDF/CAPITULO07/pdfc7_7.10.1.1.pdf)
- [3] Cáscara de Almendra. (s. f.). Calor Renove. Recuperado 14 de mayo de 2022, de <https://www.calorrenove.es/combustibles/cascara-de-almendra/>
- [4] Cáscara de almendra para biomasa - Productos. (2021, 1 junio). Frupinsa. Recuperado 14 de mayo de 2022, de <https://www.frupinsa.com/productos/cascara-almendra/>
- [5] Horvat, A. (2016). A study of the uncertainty associated with tar measurement and an investigation of tar evolution and composition during the air-blown fluidised bed gasification of torrefied and non-torrefied grassy biomass [University of Limerick]. <https://www.researchgate.net/publication/321075806A>
- [6] Menegazzo, F., Ghedini, E., & Signoretto, M. (2018). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. *Molecules*, 23(9). <https://doi.org/10.3390/molecules23092201>
- [7] Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., & Patarin, J. (2002). Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews*, 102(11), 4093–4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>
- [8] Vallet-Regí, M., Balas, F., & Arcos, D. (2007). Mesoporous materials for drug delivery. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 46(40), 7548–7558. <https://doi.org/10.1002/anie.200604488>
- [9] Bhattacharyya, S., & Ducheyne, P. (2017). 4.36 Silica Based Mesoporous Nanospheres. *Comprehensive Biomaterials II*, 686–704. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10212-7>
- [10] Wan, Y., & Zhao. (2007). On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews*, 107(7), 2821–2860. <https://doi.org/10.1021/cr068020s>
- [11] Kokunešoski, M., Gulicovski, J., Matovic, B., Logar, M., Milonjic, S., & Babic, B. (2010). Synthesis and Surface Characterization of Ordered Mesoporous Silica Sba-15. *Materials Chemistry and Physics - MATER CHEM PHYS*, 124, 1248–1252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.066>

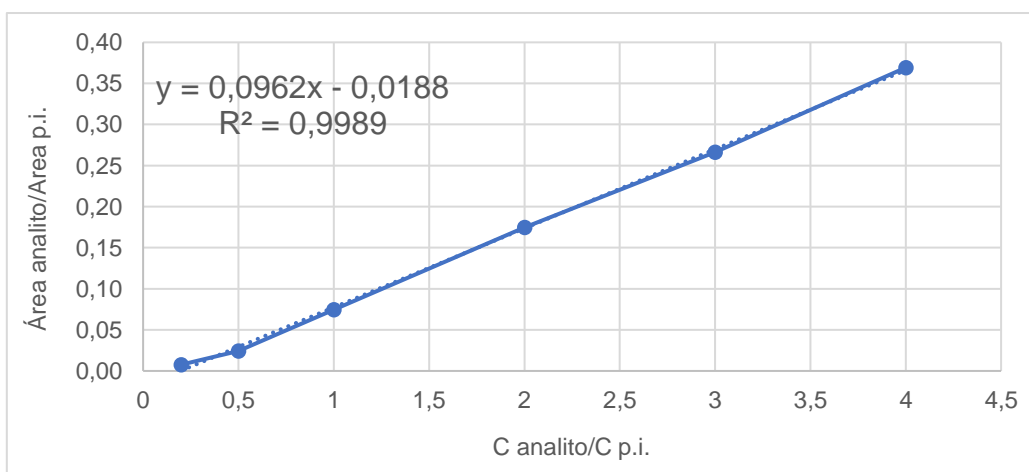
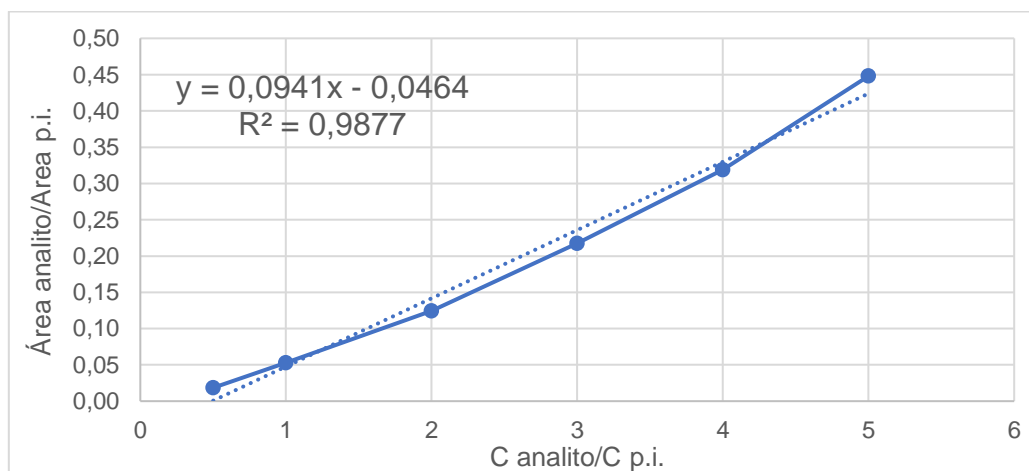
- [12] Anunziata, O. A., Beltramone, A. R., Martínez, M. L., & Belon, L. L. (2007). Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1), 184–190. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2007.06.033>
- [13] Chen, F., Xu, X.-J., Shen, S., Kawi, S., & Hidajat, K. (2004). Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 75(3), 231–235. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.07.028>
- [14] Tang, Z. E., Lim, S., Pang, Y. L., Ong, H. C., & Lee, K. T. (2018). Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 235–253. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.04.056>
- [15] Bonelli, B., Esposito, S., & Freyria, F. S. (2017). Mesoporous Titania: Synthesis, Properties and Comparison with Non-Porous Titania. Chapter 6, 120-141. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68884>
- [16] Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T., & Terasaki, O. (2000). Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 122(43), 10712–10713. <https://doi.org/10.1021/ja002261e>
- [17] Tang, Z. E., Lim, S., Pang, Y. L., Ong, H. C., & Lee, K. T. (2018). Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 235–253. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.04.056>
- [18] Doustkhah, E., Lin, J., Rostamnia, S., Len, C., Luque, R., Luo, X., Bando, Y., Wu, K. C. W., Kim, J., Yamauchi, Y., & Ide, Y. (2019). Development of Sulfonic-Acid-Functionalized Mesoporous Materials: Synthesis and Catalytic Applications. *Chemistry - A European Journal*, 25(7), 1614–1635. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201802183>
- [19] Xing, R., Liu, Y., Wang, Y., Chen, L., Wu, H., Jiang, Y., He, M., & Wu, P. (2007). Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(1), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.043>
- [20] Cheng, X., Feng, Q., Ma, D., Chen, H., Zeng, X., Xing, F., & Teng, J. (2021). Efficient catalytic production of levulinic acid over hydrothermally stable propyl sulfonic acid functionalized SBA-15 in  $\gamma$ -valerolactone-water system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105747. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105747>
- [21] Huang, Y.-B., & Fu, Y. (2013). Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. *Green Chem.*, 15(5), 1095–1111. <https://doi.org/10.1039/C3GC40136G>
- [22] Antonetti, C., Licursi, D., Fulignati, S., Valentini, G., & Raspolli Galletti, A. M. (2016). New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. *Catalysts*, 6(12). <https://doi.org/10.3390/catal6120196>



**ANEXO 3:** Productos derivados del ácido levulínico [22]



**ANEXO 4:** A) Recta de calibrado de 5-HMF. B) Recta de calibrado de AL. Elaboración propia



**ANEXO 5:** Cromatograma patrón P6 en la recta de calibrado de 5-HMF.  
Elaboración propia

