



Influencia del proceso de síntesis de materiales mesoporosos ácidos en la obtención de HMF a partir de Fructosa

Mayer, Sergio Federico¹; Falcón, Horacio²; Beltramone, Andrea¹; Ribotta, Pablo³; Pérez, Susana⁴; Campos-Martín, José M.⁴; García-Fierro, José L.⁴; Martínez, María Laura^{1*}

¹ Centro de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (NANOTEC), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional de Córdoba, Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina, S/N, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Tecnología en Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional de Córdoba, Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina, S/N, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina.

³ Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA), Universidad Nacional de Córdoba, Juan Filloy s/n, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina.

⁴ Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), Marie Curie, 2, Cantoblanco, 28049, Madrid, España

* mmartinez@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Biomasa, Biocombustibles, Fructosa, 5-Hidroximetil-furfural (HMF), mesoporosos ácidos

Resumen

Motivados por el agotamiento irreversible de los recursos fósiles, en la actualidad se realizan esfuerzos en obtener moléculas orgánicas de valor agregado a partir de biomasa. El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es, junto al furfural, uno de los productos químicos de fuentes renovables de mayor interés por su potencial empleo en la obtención de bioplásticos, biocombustibles, lubricantes y adhesivos basados en furanos. Aquí presentamos dos catalizadores sintetizados por dos vías de síntesis diferentes, ambos con la incorporación de especies oxidadas de Zr, los cuales fueron caracterizados por XRD de bajo y alto ángulo, XPS y TPD-NH₃. Los análisis demuestran la obtención de mesoporosos con arreglo de poros homogéneo, la incorporación de especies de Zr en red y extra-red y la generación de una acidez superficial moderada. Se discuten las propiedades obtenidas en relación a la reacción de deshidratación de fructosa a HMF, su conversión y rendimiento. El material Zr-SBA-15, que incorpora Zr *in situ*, demuestra tener la mayor actividad catalítica, convirtiendo un 61,7 % de la fructosa y generando HMF con un rendimiento del 51,9 % en 2 h de reacción a 150 °C en un arreglo catalizador – solución acuosa de fructosa al 30 % – metil-isobutil-cetona (MIKB):2-butanol 7:3 P/P.

Abstract

Motivated by the irreversible depletion of fossil resources, efforts are currently being made to obtain organic value-added molecules from biomass. 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is, together with furfural, one of the chemical products from renewable sources of greatest interest for its potential use in obtaining bioplastics, biofuels, lubricants and adhesives based on furans. Here we present two catalysts synthesized by two different synthesis pathways, both with the incorporation of oxidized Zr species, which were characterized by low and high angle XRD, XPS and TPD-NH₃. The analyzes show the obtaining of mesoporosos with homogeneous pores arrangement, the incorporation of Zr species in net and extra-net and the generation of a moderate superficial acidity. The attained properties in relation to the reaction of dehydration of fructose to HMF, its conversion and yield are discussed. The Zr-SBA-15 material, which incorporates Zr *in situ*, shows to have the highest catalytic activity, converting 61.7% of the fructose and generating HMF with a yield of 51.9% in 2 h of reaction to 150 °C in an arrangement catalyst – 30% fructose aqueous solution – methyl isobutyl ketone (MIKB):2-butanol 7: 3 w/w.



Introducción

Con el exceso de explotación y utilización de combustibles fósiles, la crisis energética, el cambio climático y la contaminación ambiental son cada vez más graves [1]. La gestión de energía limpia y renovable es una forma eficiente de mitigar estos problemas. El biocombustible, que puede obtenerse a partir de biomasa renovable y abundante, parece ser una solución ideal [2]. El 5-hydroxymethylfurfural (HMF) y furfural, que se utilizaron como materias primas para productos químicos de alto valor, son los principales productos químicos derivados de plantas obtenidos de la conversión de azúcares C6 y C5 [2]. En general, el HMF se puede lograr obtener a través de la deshidratación de las hexosas y la celulosa. Recientemente, se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar catalizadores sólidos ácidos para la producción de HMF en un proceso a escala de laboratorio. El costo de producción relativamente alto para HMF es el principal obstáculo para realizar su comercialización, lo que resultó en una baja producción de HMF [3]. El furfural es uno de los productos químicos procedentes de la biomasa más valiosos, que puede complementar a los derivados fósiles empleándose en preparaciones de resinas, lubricantes, adhesivos y plásticos; es la materia prima para obtener productos químicos de alto valor agregado, como el alcohol furfurílico, el furano, el ácido maleico y el 2-metiltetrahidrofurano [2,4].

Varios ácidos homogéneos, como el HCl y H₂SO₄, se han utilizado para la obtención de HMF en sistemas bifásicos, constituidos por una fase acuosa de reacción y otra fase orgánica de extracción del HMF para mitigar productos de reacciones de competencia [5]. En lugar de ácidos homogéneos, los catalizadores sólidos ácidos se pueden separar y recuperar fácilmente del sistema de reacción [6]. También son menos corrosivos y, por lo tanto, altamente recomendados como catalizadores para la producción de HMF [7,8]. Diferentes ácidos sólidos como TiO₂, ZrO₂ sulfatado, fosfato de circonio o carbono sulfonado se han evaluado para la preparación de HMF en sistemas sólido – fase acuosa – fase orgánica [9].

Los silicatos mesoporosos, como las familias M41S y SBA, se han convertido en materiales populares para la aplicación como nuevos soportes de catalizadores debido a su gran área específica, a su estructura de poros bien definida y ordenada, y a su considerable estabilidad térmica [10,11].

Debido a que el material mesoporoso de sílice puro carece de acidez propia, es necesario introducir elementos metálicos u óxidos para la creación de sitios activos. La incorporación de circonio en el material mesoporoso de sílice ha generado expectativa debido a sus aplicaciones en catálisis, especialmente al tratar a estos materiales con H₂SO₄ para obtener una mayor acidez [10].

El objetivo de este trabajo es obtener materiales sólidos ácidos por distintas vías de síntesis, y comparar cómo se ve afectada la conversión y el rendimiento de la reacción catalítica de deshidratación de fructosa a HMF según de la vía de incorporación del circonio al material mesoporoso SBA-15.

Experimental

Síntesis de ZrOx-SBA-15

Para obtener SBA-15 se empleó como fuente de silicio tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich). El procedimiento se detalla a continuación [12]: Se disolvieron 9 g de agente plantilla Pluronic 123 (P123) en 288 mL de una solución acuosa de HCl 2 M. La reguló la temperatura de la solución a 35 °C. Luego se añadieron 20,1 mL de TEOS en agitación durante 20 min. La solución resultante se mantuvo en condición estática 24 h y luego se transfirió a un recipiente de Teflón donde se mantuvo a 80 °C durante 48 h sin agitación. La muestra se filtró, se lavó numerosas veces con agua desionizada y se secó en estufa a 50 °C; posteriormente se calcinó a 550 °C durante 5 h para eliminar el copolímero plantilla. Nos referiremos a esta muestra como SBA-15. Seguidamente se realizó una impregnación húmeda con oxiclورو de circonio hidratado (Cl₂OZr·xH₂O) para incorporar circonio en la estructura con una relación molar de Si/Zr = 20. Esta muestra fue denominada ZrOx-SBA-15.



Síntesis directa de Zr-SBA-15

La síntesis de Zr-SBA-15, que incorpora Zr *in situ*, se llevó a cabo realizando una solución de $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. El procedimiento se describe a continuación [12]: 1.456 g de P123 se disolvieron en 48 ml de HCl 2 M a 50 °C. Luego, se añadieron 3,7 ml de TEOS con agitación vigorosa durante 5 minutos. Después, la solución se incorporó a la de surfactante. Las cantidades de TEOS y el precursor de Zr se calcularon para obtener una relación molar Si/Zr = 20. La mezcla resultante se mantuvo a 35 °C durante 24 h sin agitación.

Pasado dicho tiempo, la muestra se colocó en una botella de polipropileno (PP) y se calentó a 80 °C y se mantuvo a temperatura constante durante 48 h bajo presión autógena. El sólido final se filtró y se lavó con agua desionizada. Posteriormente, el material obtenido se lavó con una solución de etanol para completar la eliminación del agente de plantilla. La muestra se filtró, se secó a 50 °C durante la noche y se calcinó a 500 °C durante 5 h en aire. El soporte obtenido se denota como Zr-SBA-15.

Sulfatación de los materiales

Este procedimiento se realizó preparando una solución 10 % V/V de H_2SO_4 en agua y colocando el material bajo agitación por 12 horas. Pasado dicho tiempo se dejó decantar la mezcla, el sobrenadante se extrajo y luego se horneó el material a 100 °C por un periodo de 5 horas. Finalmente se elevó la temperatura a 500 °C por otras 5 horas más.

Caracterización de los materiales

La cristalinidad de los catalizadores se identificó mediante análisis de difracción de rayos X (XRD) utilizando un sistema de difractómetro de rayos X Rigaku (RINT-2200) con radiación Cu $K\alpha = 1.5406$ Å y un filtro de níquel. Las isoterms y las propiedades de textura de las muestras fueron obtenidas por el analizador de área de superficie Brunauer-Emmett-Tellet (BET) (Quantachrom/Autosorb1). Las muestras se desgasificaron al vacío a 150 °C durante 4 h. Los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) se obtuvieron por Kratos/Axis ultra DLD. Se utilizó Al $K\alpha$ monocromático como fuente de rayos X (ánodo HT = 15 kV). La energía de enlace de C(1s) se hizo referencia a 284.6 eV. Los ensayos de TPD-NH₃ se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem II con detector de conductividad térmica (TCD).

Actividad catalítica

Para las reacciones se emplearon reactores de vidrio Ace Pressure Tube de 15 mL con tapón de PTFE y junta de FETFE bajo presión autógena. Cuatro reactores con agitación magnética interna fueron usados simultáneamente, contenidos en un soporte plástico impreso en 3D diseñado específicamente para tal fin. Los reactores operaron inmersos en un baño de aceite de silicona agitado a 150 °C \pm 1 °C, temperatura controlada con una sonda de inmersión PT100 por una placa calefactora VELP AREC.X. El tiempo de reacción comenzó a contar desde el momento de inmersión de los reactores. En cada reactor se añadieron 50 mg de catalizador, 1,5 mL de una solución acuosa de fructosa al 30 % P/P, y 3,5 mL de una fase orgánica como agente extractor. La fase orgánica empleada fue MIBK o bien una solución 7:3 P/P de MIBK:2-butanol, según la reacción. Los reactores fueron retirados del baño y dejados enfriar a temperatura ambiente una vez finalizado el tiempo de reacción, para luego trasvasar el contenido de estos a frascos rotulados.

Los análisis de cada fase se llevaron a cabo en dos equipos: para la fase acuosa se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC) Shimadzu LC-10A equipado con detector de índice de refracción (RID) y de arreglo de diodos (DAD), una columna de resina Hi-PlexH 300 x 7,8 mm (Agilent) a 50 °C y una fase móvil acuosa 0,003 M de H_2SO_4 a un flujo de 0,6 mL \cdot min⁻¹; para la orgánica (solvente extractor) se empleó un cromatógrafo de gases HP 5890 equipado con detector FID, y una columna Petrocol DH de 100 mm x 0,25 mm. Los análisis de cada fase se realizaron, al menos, por duplicado.



Resultados y discusión

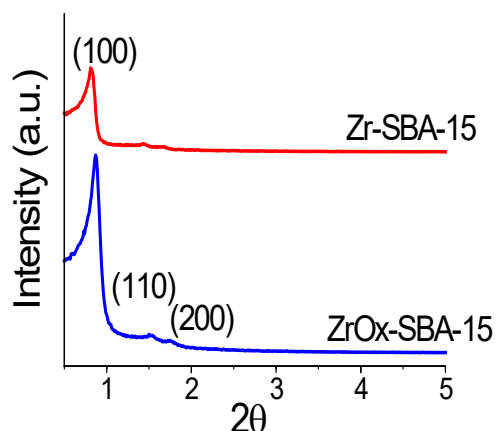


Figura 1. XRD a bajo ángulo de los materiales sintetizados

El análisis de XRD a bajo ángulo de los materiales obtenidos se muestra en la Fig. 1. Las muestras exhiben los picos de difracción principales de SBA-15 a $0,8^\circ$. Los materiales mesoporosos del tipo SBA-15 muestran tres picos de difracción bien resueltos correspondientes a los planos (100), (110) y (200) de la estructura ordenada de poros $P6mm$ hexagonal 2D [13]. Zr-SBA-15 y ZrOx-SBA-15 exhiben de manera evidente las tres difracciones características asignadas a los planos d_{100} , d_{110} y d_{200} , confirmando que se obtuvo la mesoestructura ordenada. Estos picos son menos intensos en el caso de Zr-SBA-15, pero la aparición del pico de ángulo bajo confirma la estructura hexagonal deseada.

Las propiedades estructurales obtenidas por XRD e isotermas de absorción/desorción de N_2 e ICP se muestran en la Tabla 1. Podemos observar que el parámetro de celda unitaria (a_0) de los soportes es diferente según el método de obtención. Por ejemplo, Zr-SBA-15 presenta un valor a_0 de 12,26 nm. La posición de pico de este material (Fig. 1) se encuentra ligeramente a ángulos más bajos y el a_0 es mayor en comparación con la ZrOx-SBA-15.

La modificación de a_0 se puede asignar a la longitud más larga del enlace Zr-O en comparación con la longitud del enlace Si-O. Esto indica que los átomos de Zr están incorporados en la estructura de la estructura SBA-15. Los estudios de difracción de rayos X no mostraron señales atribuibles a la existencia de fases cristalinas de dióxido de circonio en ningún catalizador; sin embargo, estas especies fueron detectadas por otro método como lo es XPS. Esto se puede atribuir al tamaño pequeño y la dispersión de estas partículas.

Tabla 1: Propiedades estructurales y texturales de los materiales sintetizados

Catalizador	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	Área (m^2/g)	Diámetro medio de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)	ICP (%P/P)
Zr-SBA-15	10,62	12,26	648	5,19	0,84	7,7
ZrOx-SBA-15	10,31	11,90	775	5,52	1,07	6,8

d_{100} : distancia interplanar, a_0 : parámetro de red

Tabla 2: Resultados de XPS (Zr $3d_{5/2}$ y Zr $3d_{3/2}$)

Muestras	ZrOx-SBA-15	Zr-SBA-15
ZrO ₂ (%)	82	64
BE (eV)	183,07	183,02
ZrSiO ₄ (%)	18	36
BE (eV)	183,84	183,84

Se realizó un análisis de XPS para desarrollar una mejor comprensión del efecto de las diferentes sustancias y métodos de síntesis que actúan en los entornos de los sitios de circonio. La energía de enlace (BE) y el porcentaje de área se enumeran en la Tabla 2. Los espectros XPS para los soportes de SBA-15 modificados con circonio no se muestran. Según la literatura, las energías de enlace de Zr $3d_{5/2}$ y Zr $3d_{3/2}$ para el ZrO₂ son alrededor de 182.4 eV y 185.3 eV [14]. El cambio a una mayor energía de enlace para Zr 3d en los materiales mesoporosos de sílice podría atribuirse a la formación del enlace Si-O-Zr [15]. Eso indicaría que las especies de Zr están en la matriz de la estructura mesoporosa.

Los resultados de desorción a temperatura programada de NH_3 para ZrOx-SBA-15 y Zr-SBA-15 se resumen en la Tabla 3. Se observan tres regiones (la figura no se muestra) que corresponden a tres sitios de diferente naturaleza presentes en la superficie del sólido. Los primeros centros son de una acidez moderada ya que retienen amoníaco que se desorbe en un intervalo de temperaturas relativamente bajas ($T = 100 - 250^\circ C$). Los segundos centros están asociados a una región de temperaturas de desorción



moderada de 250 a 450 °C. Estos centros son de naturaleza ácida más fuerte y, como el pico de amoníaco desorbido a esta temperatura para Zr-SBA-15 es mayor, se puede deducir que se encuentran en mayor proporción sobre la superficie del sólido. El tercer pico corresponde a la región de temperatura de desorción más elevada de 450 a 550 °C. Estos últimos centros corresponden a los de mayor fuerza ácida. Los datos cuantitativos de la desorción de NH₃ a temperatura programada se muestran en la Tabla 3. Los catalizadores desorben en tres regiones, correspondiendo a centros ácidos de diferente naturaleza, sin embargo, se aprecian diferencias en las cantidades desorbidas. En general se aprecia que el material Zr-SBA-15 es el que mayor cantidad de amoníaco desorbe a temperaturas moderadas (250 – 450 °C) y altas (450 – 550 °C), que corresponde a centros ácidos moderados y fuertes.

Tabla 3: Áreas relativas de desorción de NH₃

Temperatura [°C]	Zr-SBA-15	ZrOx-SBA-15
100 – 250	1,31	1,70
250 – 400	3,90	0,83
450 – 550	1,05	0,18

Se estudio como influye el procedimiento de síntesis en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF y se comparó el rendimiento hacia el producto en un sistema de reacción simplificado. El mismo consistió en el catalizador, la solución acuosa de fructosa y MIBK como solvente extractor, con un tiempo de reacción de 60 min. Como referencia se realizó un blanco de reacción, que únicamente difiere de las otras reacciones en que no se le incorporó catalizador. Los rendimientos a HMF obtenidos se resumen en la Fig. 2. Las reacciones catalizadas exhibieron rendimientos considerablemente superiores al blanco, aunque en estas condiciones de reacción no presentaron mucha diferencia entre sí.

Partiendo de estos resultados se prosiguió a medir la actividad catalítica a un mayor tiempo de reacción (120 min) con un solvente extractor compuesto por una solución de 2-butanol en MIBK, el cual

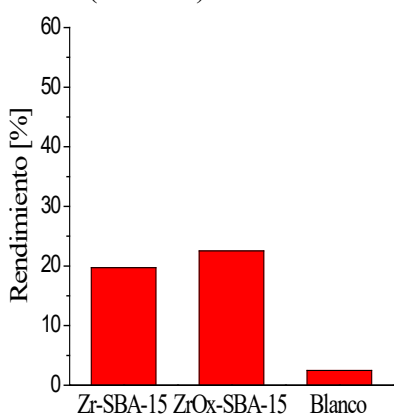


Figura 2. Rendimiento a HMF a 150 °C, 60 min en MIBK

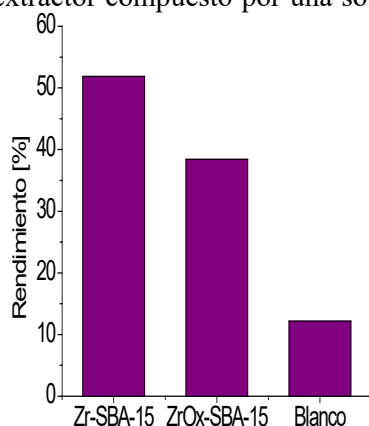


Figura 3. Rendimiento a HMF y Conversión a 150 °C, 120 min en MIBK:2-butanol

mejora el coeficiente de partición del HMF frente a la fase acuosa, minimizando reacciones de competencia de rehidratación [5]. Se midieron rendimientos y conversiones (Fig. 3). Se observó que, si bien las conversiones para ambos catalizadores son muy similares, la selectividad a HMF fue mayor para Zr-SBA-15 que para ZrOx-SBA-15 (84,1 % y 64,2 %, respectivamente). Este catalizador resulta ser el más favorable en términos de Eficiencia Másica de Reacción (EMR),

valor de interés que busca maximizarse en reacciones orientadas hacia la sostenibilidad: 19,2 contra 15,1, frente a un máximo teórico de 36,4 [16].

Conclusiones

Con la introducción de especies de Zr y posterior sulfatación a materiales mesoporosos del tipo SBA-15, se ha dado lugar a la formación de dos catalizadores con sitios ácidos de Brønsted-Lowry, activos para la reacción de deshidratación de fructosa a HMF. Empleando XPS pudo verificarse la formación de especies oxidadas de Zr, sin observación de señales de cristales de tales óxidos por XRD a alto ángulo. Con determinaciones texturales pudo corroborarse la presencia de acidez en ambos catalizadores. A



aquel que se le incorpora Zr *in situ*, Zr-SBA-15, posee mayor densidad de sitios de fuerza ácida intermedia, apropiados para la reacción de deshidratación de azúcares. Este catalizador es el que mejor se ha comportado en condiciones favorables de reacción, convirtiendo 61,7 % de la fructosa con un notable rendimiento a HMF de 51,9 % en 2 h de reacción a 150 °C en un sistema trifásico catalizador – solución acuosa de fructosa al 30 % – MIBK:2-butanol 7:3 P/P. ZrOx-SBA-15 también ha demostrado ser activo, pero con 59,8 % de conversión y 38,4 % de rendimiento a HMF.

Agradecimientos

NANOTEC, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina. Los autores agradecen el soporte financiero a CONICET Argentina, PIP CONICET 11220120100218CO. 2014–2018.

Referencias

- [1] X. Kan, Z. Yao, J. Zhang, Y.W. Tong, W. Yang, Y. Dai, C.-H. Wang; *Bioresour. Technol.* 228 (2017) 77-88.
- [2] P. Bhaumik, P.L. Dhepe; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 58 (2016) 36-112.
- [3] X. Zhang, K. Wilson, A.F. Lee; *Chem. Rev.* 116 (2016) 12328-12368.
- [4] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price; *ChemSusChem*. 5 (2012) 150-166.
- [5] Y. Román-Leshkov, J.N. Chheda, J.A. Dumesic; *Science* 312 (2006) 1933-1937.
- [6] H. Zhu, Q. Cao, C. Li, X. Mu; *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 2016-2018.
- [7] S. Mondal, J. Mondal, A. Bhaumik; *ChemCatChem* 7 (2015) 3570-3578.
- [8] F. Yang, Q. Liu, M. Yue, X. Bai, Y. Du; *Chem. Commun. (Camb.)* 47 (2011) 4469-4471.
- [9] C.V. McNeff, D.T. Nowlan, L.C. McNeff, B. Yan, R.L. Fedie; *Appl. Catal. A Gen.* 384 (2010) 65-69.
- [10] R. Gholami, M. Alyani, K.J. Smith; *Catalyst* 5 (2015) 561-594.
- [11] L. Zhao, H. Qin, R. Wu, H. Zou; *J. Chromatogr. A* 1228 (2012) 193-204.
- [12] V.A. Valles, Y. Sa-ngasaeng, M.L. Martínez, S. Jongpatiwutb, A.R. Beltramone. *Fuel* 240, (2019) 138-152.
- [13] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [14] A. Ramanathan, M.C. Castro-Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld; *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 961-972.
- [15] L. Armelao, C. Eisenmenger-Sittner, M. Groenewolt, S. Gross, C. Sada, U. Schubert, E. Tondello, A. Zattin; *J. Mater. Chem.* 18 (2005) 1838-1848.
- [16] F. G. Calvo-Flores; *An. Quím.* 105 (2009) 42-49.