

Nanopartículas de rutenio soportadas sobre nanofibras de carbono para la valorización de los efluentes generados durante la extracción de nanocelulosa

E. Frecha¹, J. Remón¹, A.P. Sulaeman², A.S. Matharu², I. Suelves¹, J.L. Pinilla¹

¹Instituto de Carboquímica-CSIC, c/Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza

²Green Chemistry Centre of Excellence, University of York, Heslington, York, UK

efrecha@icb.csic.es

Palabras clave: hidrogenación hidrolítica, hidrotratamiento, biorrefinería.

Introducción

En un contexto de biorrefinería y desarrollo sostenible, la síntesis de materiales, productos químicos y energía a partir de recursos renovables es una tarea prioritaria. Para asegurar la viabilidad económica y medioambiental de estos procesos, sin embargo, es necesario incluir la recuperación de corrientes secundarias en la estrategia de valorización global. En esta línea, el presente trabajo describe una propuesta de biorrefinería basada en el proceso de defibrilación de celulosa a partir de pericarpios de almendra, en la que varias tecnologías de hidrotratamiento (hidrogenación y desoxigenación) fueron interconectadas con las etapas adecuadas de separación y extracción para la obtención simultánea de azúcares alcohólicos (sorbitol y xilitol) y una fase orgánica útil como fuente adicional de productos químicos y/o energía.

Experimental

La síntesis de nanocelulosa a partir de pericarpios de almendra consta de un pre-tratamiento en etanol (2h, reflujo) seguido de una etapa hidrotermal asistida por microondas (220 °C, 30 min) [1]. Los efluentes generados durante este proceso fueron objeto de valorización catalítica mediante diferentes tecnologías de hidrogenación (hidrogenación hidrolítica para la producción de azúcares alcohólicos e hidrotratamiento catalítico para la estabilización química de fases orgánicas). Ambos procesos se realizaron en un reactor autoclave Berhoff (45 mL), empleando un catalizador basado en nanopartículas de Ru soportadas sobre nanofibras de carbono (NFC) con un contenido metálico nominal del 0.4% en masa preparado por el método de impregnación húmeda incipiente [2].

Los experimentos de hidrogenación hidrolítica se realizaron en ensayos de 3 h a diferentes condiciones de operación (165-190 °C) y atmósfera reductora (5,0 MPa H₂). La extracción con disolventes se exploró como una ruta de recuperación y concentración de los compuestos presentes en la corriente de hidrolizado procedente del tratamiento hidrotermal, utilizando acetato de etilo (EtOAc) y cloroformo (CH₂Cl). La calidad del extracto se mejoró posteriormente a través de un hidrotratamiento catalítico en etanol (230 °C, 1h, 4,0 MPa H₂). En la caracterización de los productos se emplearon diversas técnicas cromatográficas, incluyendo HPLC, GC-MS y GC-FID.

Resultados y discusión

El tratamiento hidrotermal de pericarpios de almendra precedido de una etapa etanosolv permitió el aislamiento de microfibras de celulosa con un rendimiento másico del 21,8 %. La aplicación de una etapa etanosolv previa al proceso de defibrilación no sólo mejora las propiedades del producto final, sino que resulta en el fraccionamiento de la hemicelulosa, permitiendo oportunidades complementarias para su valorización. En este caso, la hemicelulosa se recuperó en forma de un licor rico en azúcares solubles (24,6 % de xilosa, 18,4% de glucosa), lo cual corresponde a un 16,8 % de la biomasa inicial y un 40,9 % del contenido total en hemicelulosa. En la Figura 1 se muestra el diagrama de Sankey del proceso, donde el grosor de las flechas es proporcional al flujo en masa de las corrientes. Estos azúcares se pueden hidrogenar hidrolíticamente a sorbitol y xilitol en rendimientos másicos relativamente altos (47,4 %) tras 3 h de reacción a 165 °C y utilizando Ru/NFC como catalizador. El aumento de la temperatura de reacción (190 °C), por el contrario, favorece rutas de hidrogenólisis y la formación de un espectro más amplio de polialcoholes: 14 % de hexitoles (C6), 3,7 % pentitoles (C5) y 16,5 % de polioles de cadena corta C2-C4.

Por otro lado, de la corriente de hidrolizado procedente del tratamiento hidrotermal se extrajo una fase orgánica (7.1 % en masa) con alto contenido en moléculas bioactivas basadas en 3-hidroxipiridinas en su fracción volátil. Este producto fue estabilizado químicamente mediante un hidrotratamiento catalítico para obtener productos químicos de interés industrial (ácido dietil succínico) y/o precursores de biocombustibles.

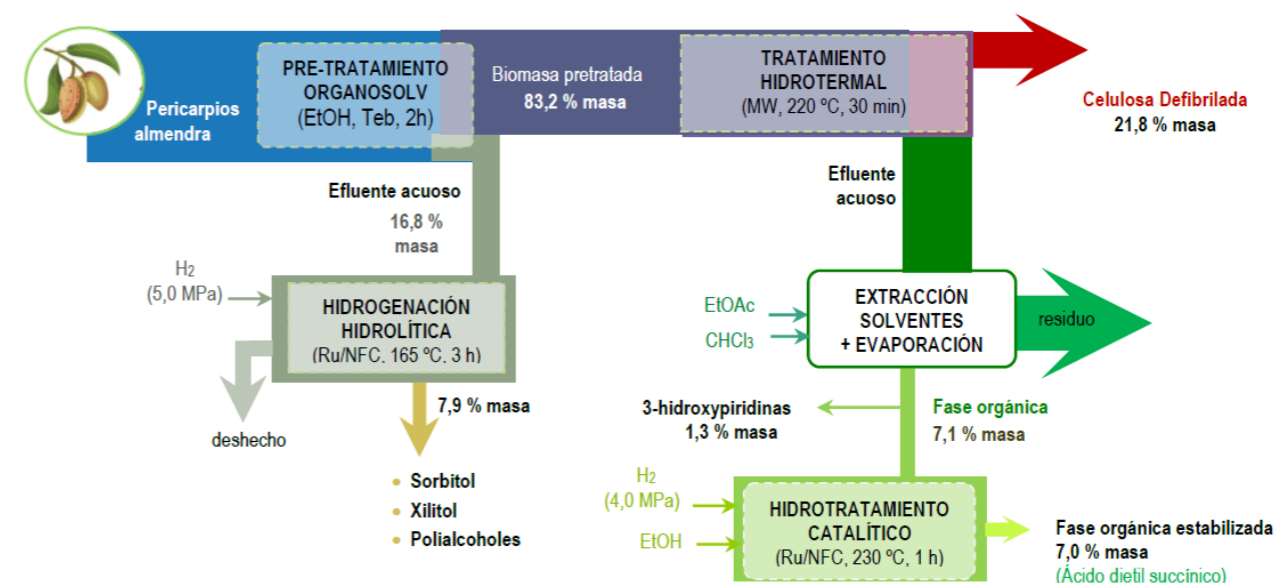


Figura 1. Diagrama de Sankey para el esquema de biorrefinería propuesto.

Conclusiones

En este trabajo, un catalizador basado en nanopartículas de Ru soportadas sobre NFC se ha ensayado en la valorización catalítica de los efluentes generados durante un proceso previamente optimizado para la extracción de nanocelulosa a partir de pericarpios de almendra. Esta propuesta de biorrefinería introduce una mejora en la eficacia recuperación de la biomasa de partida del 21,8 al 37,8 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO, Proyecto ENE2017-83854-R), al proyecto de I+D+i PID2020-115053RB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 así como al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06_23R).

Referencias

[1] Sulaeman A.P., Gao Y., Dugmore T., Remón J., Matharu A.S., *Celulose*, 2021; 28: 7687-7705.

[2] Frecha E., Torres D., Pueyo A., Suelves I., Pinilla J.L., *Applied Catalysis A, General*, 2019; 585:117182