

Córdoba, 24 – 26 Junio 2017

Oral

## Valorización de huesos de aceituna para la obtención de furfural en presencia de $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaCl}_2$

I. Fúnez Núñez<sup>1,\*</sup>, C. García Sancho<sup>1</sup>, Juan Antonio Cecilia<sup>1</sup>, R. Moreno Tost<sup>1</sup>, Luis Serrano Cantador<sup>2</sup>, P. Maireles Torres<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie (C3), Universidad de Córdoba, Ctra. (a) de Madrid, km 396, 14071-Córdoba.

\*Autor principal: inmaf@uma.es

### 1. Introducción

En la actualidad, se considera que la biomasa lignocelulósica es una materia prima sostenible muy prometedora, ya que es la única fuente de carbono renovable que no compite con la cadena alimentaria. A partir de ella puede obtenerse energía, así como combustibles y productos químicos de alto valor añadido como el furfural, el cual ha sido identificado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) como una de las 12 moléculas plataforma con mayor relevancia<sup>1-4</sup>. Así, el furfural es un precursor muy versátil para sintetizar una gran variedad de productos químicos, como el alcohol furfurílico o el ácido furoico, entre otros productos de interés<sup>5</sup>. Actualmente, el furfural se produce principalmente mediante hidrólisis ácida de la hemicelulosa, uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, formada mayoritariamente por unidades de pentosas como la xilosa, cuya posterior deshidratación en presencia de un catalizador ácido conduce a furfural.

En el presente trabajo se pretende la obtención de furfural a partir de licores ricos en carbohidratos procedentes de residuos lignocelulósicos, más concretamente, de huesos de aceituna. Con este fin se ha evaluado el comportamiento catalítico de una  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporosa como catalizador sólido ácido, como alternativa al uso de ácidos minerales convencionales, y además, también se ha estudiado el efecto de la adición de sales inorgánicas como el  $\text{CaCl}_2$  para mejorar el rendimiento a furfural<sup>6,7</sup>.

### 2. Experimental

Los licores ricos en azúcares procedentes de los huesos de aceituna se prepararon en un reactor de 2 L con agitación continua y termostatzado, usando agua como disolvente con una relación másica sólido:líquido de 1:10, en un intervalo de temperaturas entre 160 °C y 200 °C, con tiempos que oscilaron entre 30 y 75 minutos. Posteriormente, se procedió a cuantificar la concentración de xilosa presente en estos licores mediante HPLC (Tabla 1).

La deshidratación catalítica de las pentosas presentes en dichos licores, principalmente D-xilosa, a furfural se llevó a cabo en reactores tipo batch de vidrio (Ace, 15 mL de capacidad). En un procedimiento típico, se mezclaron 50 mg de catalizador ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y 1,5 mL del licor procedente de huesos de aceituna, y se añadieron 3,5 mL de tolueno como disolvente apolar, para que actuase como agente extractor del furfural de la fase acuosa, y así disminuir las pérdidas de rendimiento asociadas a reacciones secundarias y a la formación de huminas. Asimismo, con el fin de minimizar estas reacciones no deseadas, se ha estudiado la adición de  $\text{CaCl}_2$  al medio de reacción (0.65 g  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  dis. acuosa). Antes del comienzo de la reacción, los reactores se purgaron con  $\text{N}_2$ , y la reacción se llevó a cabo en un bloque de aluminio termostatzado y bajo agitación magnética, a 150 °C. Los productos de reacción se determinaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

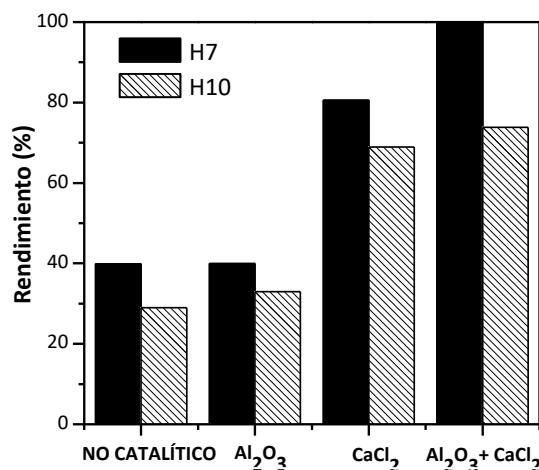
### 3. Resultados y discusión

En primer lugar, se han obtenido diferentes licores ricos en carbohidratos a partir de huesos de aceituna llevando a cabo la hidrólisis de dichos huesos a distintas temperaturas y tiempos de operación, con el fin de conocer en qué condiciones experimentales la concentración de xilosa es máxima (Tabla 1). Como puede observarse, los dos licores con mayor contenido en xilosa son H7 (180 °C, 60 minutos) y H10 (190 °C, 45 minutos), los cuáles se han empleado posteriormente como fuente de furfural.

Con respecto al catalizador empleado en la reacción, se trata de una  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporosa comercial, cuyas propiedades ácidas ( $478 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y texturales ( $S_{\text{BET}}=158 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $d_p=4.7 \text{ nm}$ ) son características de sólidos ácidos mesoporosos. Sin embargo, la presencia de este catalizador apenas mejora el rendimiento en furfural con respecto al proceso no catalítico (Figura 1). Debe considerarse que a la temperatura de reacción, 150 °C, posiblemente continúa teniendo lugar la hidrólisis de la hemicelulosa que no llegó a hidrolizar en el tratamiento previo para obtener los licores. A continuación, la reacción de deshidratación se ha realizado en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , donde se observa un aumento en el rendimiento en furfural, siendo máximo cuando se usan de forma conjunta  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  (100% y 74% para H7 y H10, respectivamente). Asimismo, el mayor rendimiento en el caso de H7 puede explicarse por el uso de una mayor temperatura de tratamiento para la obtención de este último licor, como podría inferirse de las mayores concentraciones detectadas de otros productos como ácido fórmico, ácido acético y HMF que podrían fomentar las reacciones secundarias del furfural y, por tanto, disminuir su rendimiento.

**Tabla 1.** Condiciones experimentales para la obtención de los distintos licores procedentes de huesos de aceituna y su concentración de xilosa.

LICOR	T (°C)	t (min)	$\mu\text{moles}_{\text{XILOSA}} \cdot \text{mL}^{-1}$
H1	160	30	0.8
H2	160	45	2
H3	160	60	4
H4	160	75	6.8
H5	180	30	24.2
H6	180	45	84.6
H7	180	60	111.6
H8	180	75	91.2
H9	190	30	97.6
H10	190	45	109.8
H11	190	60	13.4
H12	190	75	23.8
H13	200	30	19.2
H14	200	45	20.4
H15	200	60	7.8
H16	200	75	3



**Figura 1.** Rendimiento en furfural en presencia de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{CaCl}_2$  ( $0.65 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{aq.sol.}^{-1}$ ) para las disoluciones H7 y H10 procedentes de huesos de aceitunas (150 °C, 50 min y 50 mg de catalizador).

### 4. Conclusiones

La presencia de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  permite obtener un rendimiento en furfural del 100% usando licores procedentes de los huesos de aceituna como fuente de xilosa, obtenidos tras hidrólisis a 180 °C y 60 min.

### Referencias

1. M. Stocker, *Angew. Chem. Int. Edit.* 47 (2008) 9200-9211.
2. R. van Putten, J. van der Waal, E. de Jong, C. Rasrendra, H. Heeres, J. de Vries, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499-1597.
3. D. Alonso, J. Bond, J. Dumesic, *Green Chem.* 12 (2010) 1493-1513.
4. T. Werpy and G. Peterson, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, Pacific Northwestern National Laboratory, 1 (2004).
5. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144-1189.
6. C. Rasrendra, I. Makertihartha, S. Adisasmito, H. Heeres, *Top. Catal.* 53 (2010) 1241-1247.
7. C. Garcia-Sancho, I. Fúnez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestrosa, J.L.G. Fierro, P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. B-Environ.* 206 (2017) 617-625.