

PRODUCCIÓN DE VAINILLINA A PARTIR DE LA DESPOLIMERIZACIÓN OXIDATIVA DE LIGNINA KRAFT SOBRE CATALIZADORES DE BASE CARBONOSA

Nerea Rivas*, Miguel García-Rollán, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España

**E-mail: nerearivasmarquez@uma.es*

Palabras clave: lignina; vainillina; carbones activados; despolimerización oxidativa; biomasa.

Introducción

La vainillina es un compuesto fenólico de alto valor añadido ya que se puede emplear como materia prima en la producción de fármacos, cosméticos o polímeros. Este compuesto podría obtenerse a partir de lignina, biopolímero de elevada disponibilidad y origen renovable, de forma sostenible. La ruta de obtención más viable sería la despolimerización oxidativa catalítica de la lignina en medio alcalino, que se lleva a cabo en presencia de diferentes agentes oxidantes, como pueden ser el oxígeno, el óxido de cobre o el nitrobenzono, caracterizándose este último por su elevada toxicidad. Como catalizadores se emplean, principalmente, sales inorgánicas de Cu (II), Ag (I), Mn (IV) o Co (III) en disolución alcalina. Este trabajo tiene como objetivo mejorar la sostenibilidad de la producción de la vainillina empleando ligninas técnicas no solo como materia prima, sino, también, para la preparación de carbones activos como soportes catalíticos.

Experimental

Los catalizadores de base carbonosa se sintetizaron por activación química con ácido fosfórico de un lignosulfonato sódico con una relación de impregnación 3:1 y una temperatura de activación de 500 °C, obteniendo un carbón activado altamente poroso ($A_{\text{BET}} = 1265 \text{ m}^2/\text{g}$). Este material fue funcionalizado con grupos nitro (H35N) (1,9 % m/m N medido por XPS), de acuerdo al procedimiento de Ternero y col. [1] o dopado con cobre (H35Cu), empleando el método de impregnación por humedad incipiente (2,1 % m/m Cu medido por XPS).

Las reacciones de despolimerización oxidativa de la lignina se llevaron a cabo en un reactor discontinuo cargado con 50 mL de una disolución de lignina Kraft disuelta en medio alcalino (1M NaOH), en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 125 °C y 200 °C y en un rango de presiones parciales de agente oxidante (O_2) de entre 5 y 20 bar, y velocidad de agitación de 700 rpm. Los ensayos con catalizador heterogéneo se llevaron a cabo con una masa de 30 mg. El análisis de los productos de reacción se realizó utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS).

Resultados y discusión

Se ha observado un ligero aumento en la producción de vainillina con el empleo del catalizador H35Cu, mientras que con el H35N se obtuvo un incremento significativo del rendimiento a vainillina (Figura 1.A), alcanzándose valores superiores al 3% al emplear 5 bar de O_2 , lo que supone un incremento de más de un 50% relativo en comparación con la reacción en ausencia de catalizador heterogéneo.

La fase líquida obtenida a diferentes condiciones experimentales se analizó con GC-MS. Los resultados confirmaron la presencia de vainillina como producto principal de la reacción, detectándose como subproductos mayoritarios otros compuestos propios de la oxidación de la lignina, guaiacol y acetovanillona (Figura 1.B).

En ausencia de oxígeno el catalizador H35N se obtuvo un rendimiento a vainillina de 1% debido a la hidrólisis alcalina de la lignina, Figura 1.C. Al añadir 5 bar de O₂, la producción de vainillina aumenta por la oxidación del anión fenolato, facilitada por el catalizador. Un aumento de P_{O2} no mejora significativamente el rendimiento hacia vainillina, debido a que ya se ha obtenido la máxima cantidad posible de este aldehído a partir del precursor de lignina usado. Además, los resultados de la Figura 1.D demuestran que el aumento de P_{O2} conduce a un menor rendimiento hacia guaiacol (0,49%), asociado a una posible sobreoxidación del mismo.

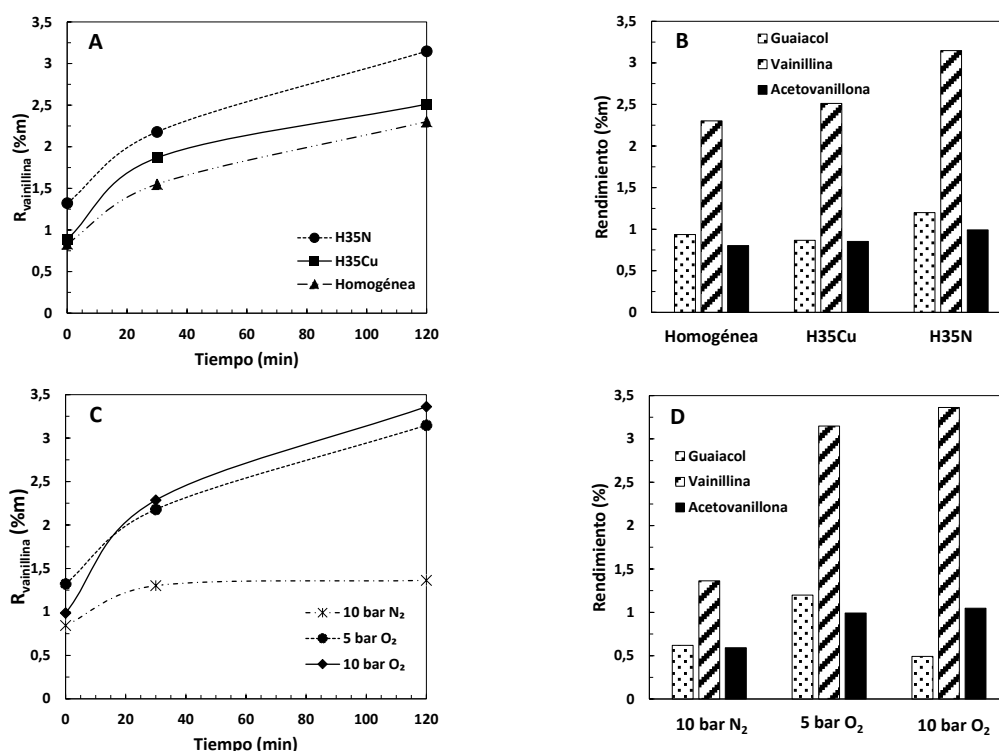


Figura 1. A) Rendimiento a vainillina en función del tiempo de reacción sin (homogénea) y con 30 mg de catalizador heterogéneo (H35N y H35Cu), T = 200 °C, P_{O2} = 5 bar y B) rendimiento a los principales productos de reacción a los 120 min; C) Rendimiento a vainillina en función del tiempo de reacción en presencia de 30 mg de H35N y T = 200 °C a distintas P_{O2} y en presencia de 10 bar N₂ y D) distribución de los productos de reacción a los 120 min para estas reacciones.

Conclusiones

Los resultados sugieren que a partir de la propia lignina es posible preparar un carbón activo funcionalizado con grupos nitro capaz de catalizar la reacción de despolimerización oxidativa de lignina hacia vainillina, obteniéndose mejores rendimientos a vainillina que los obtenidos en ausencia del mismo.

Agradecimientos: Los autores agradecen al MCINN por la concesión del proyecto RTI2018-097555-B-100 y a la Junta de Andalucía por los proyectos UMA18-FEDERJA-110 y P18-RT-4592.

Referencias

- [1] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups, Carbon. 101 (2016) 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>.