Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE DESLIGNIFICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL Y ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DE SERRÍN

Por

Paula Rapado Robles

TUTORES:

Laura Faba Peón

Salvador Ordóñez García

Oviedo, febrero de 2020

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es el estudio de la transformación de residuos de biomasa lignocelulósica en 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y ácido levulínico (AL), es decir, en compuestos intermedios, también conocidos como moléculas plataforma, capaces de posteriormente dar lugar a otros productos de alto valor añadido, tales como combustibles y productos químicos.

La biomasa lignocelulósica residual se compone principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina. En procesos de hidrólisis, como el estudiado en este trabajo, únicamente las fracciones de carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) son de interés. Por el contrario, la presencia de lignina reduce la conversión obtenida, debido a que dificulta el contacto entre los catalizadores y los carbohidratos. Además, puede dar lugar a la generación de numerosos compuestos no deseados, que dificultan la posterior purificación de las moléculas plataforma de interés.

El proceso propuesto comienza con la hidrolización de la celulosa y la hemicelulosa para la obtención de los diferentes azúcares correspondientes, principalmente glucosa y xilosa. Dichos azúcares se deshidratan para la obtención de aldehídos cíclicos, principalmente 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) que, a su vez, mediante hidratación, da lugar a ácidos orgánicos, tales como el ácido levulínico (AL). Las reacciones, propuestas como un proceso en discontinuo, se llevan a cabo en un reactor autoclave.

Para el desarrollo de las reacciones de hidrólisis, se ha considerado no sólo la fase acuosa, sino también un sistema bifásico que permita una obtención selectiva de 5-HMF. Esto es debido a que la afinidad de este compuesto por la fase acuosa es muy baja, por lo que añadiendo un disolvente orgánico se favorece la separación directa del producto, unificando así dos etapas, reacción y purificación, simplificando así el proceso final.

Finalmente, debido al efecto negativo de la lignina, se plantea una etapa de pretratamiento inicial, estudiando la influencia de diferentes procesos de deslignificación en el rendimiento de obtención de 5-HMF y AL. En este punto, cabe destacar que estos procesos pueden no sólo afectar a la lignina, sino que también pueden afectar a los carbohidratos, degradándolos parcialmente en función de la agresividad del proceso empleado.

EXECUTIVE SUMMARY

The objective of this Master Thesis is the study of the transformation of lignocellulosic biomass wastes into 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and levulinic acid (AL), which are intermediate compounds, also known as platform chemicals, raw materials of many high-added value products, such as fuels and chemicals.

Lignocellulosic biomass wastes are mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin. In hydrolysis processes, such as the one studied in this work, only carbohydrate fractions (cellulose and hemicellulose) are interesting. The presence of lignin blocks the contact between the carbohydrates and the catalyst, reducing the conversion in the hydrolysis stage. In addition, it can generate a lot of undesired compounds, which difficult the purification of the platform chemicals.

The proposed process begins with the hydrolysis of cellulose and hemicellulose to obtain the corresponding different sugars, mainly glucose and xylose. These sugars are dehydrated to obtain cyclic aldehydes, such as 5-HMF, which produce organic acids by rehydration, like levulinic acid (AL). Experimental reactions are carried out in an autoclave reactor with a discontinuous configuration (batch).

For the development of hydrolysis reactions, the experiments are carried out in aqueous and biphasic systems. Using a biphasic system allows us to obtain a selective 5-HMF production. This is because the affinity of this compound for the aqueous phase is very low, so the separation of the product is favoured by adding a second organic solvent. Thus, it is possible to unify two stages, reaction and purification, and simplify the final process.

Finally, due to the negative effect of lignin, this process requires a pretreatment and the yield of 5-HMF and AL is studied in function of the different delignification processes. At this point, it should be noted that this step can not only affect lignin but also to the carbohydrates, depending on their aggressiveness.

ÍNDICE

1. OBJETO 1

2. CONSIDERACIONES BÁSICAS 3

2.1. Introducción 4
2.2. Problemática medioambiental 5
2.2.1. Búsqueda de materias primas alternativas: Las biorrefinerías 5
2.3. Biomasa lignocelulósica 9
2.3.1. Hemicelulosa 10
2.3.2. Celulosa 10
2.3.3. Lignina 10
2.4. Valorización química de la biomasa lignocelulósica 10
2.4.1. Gasificación 11
2.4.2. Pirólisis 12
2.4.3. Licuefacción 12
2.4.4. Hidrólisis 13
2.5. Moléculas obtenidas a partir de hidrólisis de biomasa lignocelulósica 13
2.5.1. Azúcares 13
2.5.2. 5-Hidroximetilfurfural 14
2.5.3. Ácido levulínico 14
2.6. Etapas del proceso propuesto de obtención de moléculas plataforma 14
2.6.1. Pretratamiento de biomasa (deslignificación) 14
2.6.1.1. Deslignificación oxidativa 16
2.6.1.2. Deslignificación reductiva 17
2.6.2. Hidrólisis y deshidratación de biomasa lignocelulósica 17

3. MATERIALES Y MÉTODOS 20

3.1. Materiales 21
3.2. Equipo experimental 21

3.3. Procedimiento 22
3.3.1. Deslignificación 22
3.3.1.1. Deslignificación oxidativa empleando clorito de sodio 23
3.3.1.2. Deslignificación reductiva catalizada por Ru/C. 23
3.3.2. Hidrólisis de serrín de pino. 23
3.4. Caracterización de la materia prima 24
3.4.1. Cuantificación de celulosa, hemicelulosa y lignina 24
3.4.1.1. Extractos 24
3.4.1.2. Hemicelulosa 25
3.4.1.3. Lignina (Método Klason) 25
3.4.1.4. Celulosa 25
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) 26
3.4.3. Análisis elemental 27
3.5. Cromatografía 28
3.5.1. Cromatografía de líquidos 28
3.5.2. Cromatografía de gases 30
3.6. Estimación de parámetros 33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 35
4.1. Caracterización de la materia prima 36
4.2. Hidrólisis de serrín fresco. 38
4.3. Hidrólisis con pretratamiento. 43
4.3.1. Hidrólisis con pretratamiento oxidativo en fase acuosa. 43
4.3.2. Hidrólisis con pretratamiento oxidativo en sistema bifásico. 49
4.3.3. Hidrólisis con pretratamiento reductivo en fase acuosa. 53
4.3.4. Hidrólisis con pretratamiento reductivo en sistema bifásico. 57
4.4. Comparación de la hidrólisis con y sin pretratamiento oxidativo y reductivo. 61
5. CONCLUSIONES 66
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68
APÉNDICES 74
A. LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS 75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Parámetros empleados en el método de análisis en cromatógrafo de gases GC-FID. 32

Tabla II. Rampa de temperaturas empleado en el análisis mediante GC-FID en la columna. 32

Tabla III. Análisis del fraccionamiento del serrín antes y después del pretratamiento de deslignificación en base seca. 36

Tabla IV. Análisis elemental del serrín antes y después del pretratamiento de deslignificación en base seca. 37

Tabla V. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en fase acuosa empleando como materia prima serrín fresco, para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC. 39

Tabla VI. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en fase acuosa empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, donde se varia la concentración de HCl para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC. 43

Tabla VII. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, donde se varia la concentración de HCl, para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC. 49

Tabla VIII. Resumen de los resultados obtenidos para la reacción llevada a cabo en fase acuosa empleando como materia prima serrín deslignificado según el método reductivo, para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC. 54

Tabla IX. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, donde se varia la concentración de HCl para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC. 58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de la demanda primaria mundial de petróleo y gas natural 6

Figura 2. Esquema del concepto de biorrefinería. 7

Figura 3. Los doce principios de la química verde 8

Figura 4. Constituyentes de la biomasa lignocelulósica 9

Figura 5. Esquema general de hidrólisis de biomasa 17

Figura 6. Mecanismo de producción de 5-HMF considerando isomerización de glucosa 19

Figura 7. Dispositivo experimental de Autoclave Engineers. 21

Figura 8. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. 27

Figura 9. Equipo HPLC Agilent-1200. 29

Figura 10. Cromatógrafo GC-Masas empleado para el análisis cualitativo. 30

Figura 11. Cromatógrafo GC-FID. 31

Figura 10. Micrografías obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV. a) serrín fresco b) serrín deslignificado mediante clorito sódico. 38

Figura 13. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa (a y b) y maltotriosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín fresco, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC.. 40

Figura 14. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín fresco, con la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 40

Figura 15. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín fresco, con la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC 41

Figura 16. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido en un fase acuosa empleando como materia prima serrín fresco a 140ºC en función de la concentración de HCl. 42

Figura 17. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa (a y b) y maltotriosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 44

Figura 18. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 45

Figura 19. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 45

Figura 20. Evolución de la concentración y selectividad de furfural obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 46

Figura 21. Evolución de la concentración y selectividad de 5-HMF obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC.. 47

Figura 22. Evolución de la concentración y selectividad de ácido levulínico obtenidos en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC 47

Figura 23. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido en un fase acuosa empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico a 140ºC en función de la concentración de HCl. 48

Figura 24. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa y de maltotriosa a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) obtenida en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 50

Figura 25. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa y arabinosa obtenida a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 51

Figura 26. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa obtenida a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 51

Figura 27. Evolución de la selectividad de 5-HMF y ácido levulínico obtenida a las 8h (a) y a las 22h (b) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. 52

Figura 28. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido a las 8h (a) y a las 22h (b) en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico a 140ºC en función de la concentración de HCl. 53

Figura 29. Evolución de la concentración y selectividad celobiosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC.. 54

Figura 30. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo a una temperatura de 140ºC 55

Figura 31. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC 55

Figura 32. Evolución de la concentración y selectividad de furfural obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC. 56

Figura 33. Evolución de la concentración y selectividad de 5-HMF obtenidos en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC 56

Figura 34. Evolución de la concentración y selectividad de ácido levulínico obtenidos en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC..... 57

Figura 36. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa, glucosa, xilosa y arabinosa obtenida a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo a una temperatura de 140ºC a una concentración de 600 ppm de HCl. 59

Figura 37. Evolución de la selectividad de 5-HMF y ácido levulínico obtenida a las 8h (a) y a las 22h (b) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, para 600 ppm de catalizador a una temperatura de 140ºC..... 59

Figura 38. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo a 140ºC empleando una concentración de 600 ppm de HCl. 60

Figura 39. Evolución de la selectividad y la concentración de celobiosa (a y b) y maltotriosa (c y d) de celulosa con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado..... 61

Figura 40. Evolución de la selectividad y la concentración de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado. 62

Figura 41. Evolución de la selectividad y la concentración de glucosa con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado 63

Figura 42. Evolución de la selectividad y la concentración de furfural con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado 63

Figura 43. Evolución de la selectividad y la concentración de 5-HMF con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado 64

Figura 44. Evolución de la selectividad y la concentración de AL con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado 64

1. OBJETO

El objetivo general de este trabajo consiste en desarrollar un proceso catalítico que transforme residuos de biomasa lignocelulósica en moléculas plataforma capaces de ser precursoras de numerosos productos que hoy en día se obtienen por vías petroquímicas, como combustibles y productos químicos (Alonso *et al.*, 2010). Para alcanzar este objetivo general, se plantean los siguiente objetivos parciales:

1.- Estudio de la composición del serrín, materia prima considerada en el trabajo, para analizar la influencia de los diferentes procedimientos en las principales propiedades estructurales, morfológicas y químicas de dicho compuesto.

2.- Análisis de la influencia de la concentración del catalizador ácido (HCl) en el rendimiento a los diferentes compuestos de reacción trabajando en fase acuosa.

3.- Estudio de la influencia de diferentes pretratamientos, tanto en el nivel de deslignificación, como en la eficacia de la hidrólisis y deshidratación.

4.- Modificación del sistema de reacción, introduciendo un disolvente orgánico para favorecer la extracción selectiva del producto de mayor interés: 5-HMF.

2. CONSIDERACIONES BÁSICAS

2.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, existe una creciente preocupación por los problemas derivados de una sobreexplotación de los combustibles fósiles. Al posible agotamiento de las reservas fácilmente accesibles, se une la degradación del medio ambiente causada por la emisión de los compuestos derivados de la transformación y combustión del petróleo, carbón y gas natural. Por otro lado, no se puede obviar la problemática sociopolítica derivada de la concentración de gran parte de las reservas de estas materias primas en zonas muy concretas del planeta, con situaciones políticas inestables en muchos de los casos. Todo ello hace que el uso de materias primas no renovables en un futuro próximo se plantee como una opción cada vez más complicada, ya que se encuentra sometida a continuas y crecientes restricciones.

En este contexto general, se busca un cambio en la estructura productiva basado en el uso de materias primas renovables y el fomento de un modelo económico circular, en el que los residuos generados de forma antropogénica puedan emplearse y reintroducirse en el proceso productivo. Estos residuos deben convertirse en materias primas capaces de dar lugar a compuestos de alto valor añadido, que en un futuro puedan emplearse en la obtención de combustibles u otros productos que hoy en día necesitan utilizar materias primas no renovables, como son el carbón, el gas natural y el petróleo. Este cambio inevitable dependerá del despliegue de tecnologías alternativas que puedan satisfacer las necesidades de la sociedad de manera sostenible. La biomasa agroindustrial, compuesta de desechos lignocelulósicos, es económica, renovable, abundante y proporciona un recurso natural único para la generación de energía y compuestos químicos a gran escala, destacando por tanto como la materia prima más prometedora para liderar este cambio (Renders *et al.,* 2019). Es decir, convertir estos residuos lignocelulósicos en biocombustibles líquidos y productos químicos presenta un particular interés.

La biomasa lignocelulósica se refiere típicamente a paja o residuos forestales y agrícolas, los cuales constituyen la fuente de carbono más abundante (después del CO_2 atmosférico) y económica de la actualidad. Lamentablemente, gran parte de esta biomasa se elimina mediante quema, aunque la investigación y el desarrollo de procesos de valorización está ganando terreno en los últimos años (Anwar *et al.*, 2014).

2.2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

La sociedad actual está cada vez más concienciada acerca de los problemas medioambientales que afectan al planeta, destacando la preocupación por el Cambio Climático y las consecuencias que se derivan en cuanto al futuro de la especie humana. Ello ha ayudado a fomentar políticas cada vez más restrictivas acerca del uso de combustibles fósiles, tales como el diésel y la gasolina.

Existe un consenso de que el CO_2 juega un papel clave en el Cambio Climático. La quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) es el mayor contribuyente a las emisiones de CO_2, por lo que la reducción de estas emisiones es uno de los mayores desafíos mundiales de la sociedad actual (Zhao *et al.,* 2017).

En diciembre de 2019, en la 25ª reunión de la Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático (COP25) en Madrid, un total de 73 países han expresado su intención de mejorar sus planes de acción contra el Cambio Climático a partir del año 2020. Además de estos 73 países, (que firmaron del Convenio de Cambio Climático), 14 regiones, 398 ciudades y 787 empresas, están trabajando para alcanzar la neutralidad climática en el 2050, es decir, lograr un balance de emisiones 0 de CO_2 (de manera que los gases que se emitan a la atmósfera sean absorbidos por bosques u otros sumideros).

2.2.1. Búsqueda de materias primas alternativas: Las biorrefinerías

En la Figura 1 se muestra la distribución de la demanda mundial de petróleo y gas natural en el año 2018. En ella se observa claramente cómo el principal uso del petróleo es la generación de combustibles para el transporte. En cuanto a la demanda de gas natural, destaca el elevado consumo destinado a la obtención de energía, siendo, en ambos casos la industria petroquímica un sector de gran relevancia. (International Energy Agency, 2018).

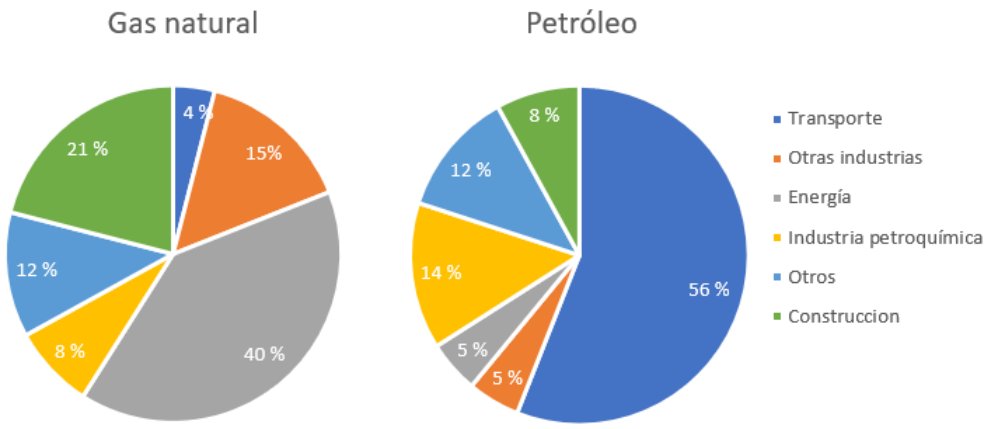

Figura 1. Distribución de la demanda primaria mundial de petróleo y gas natural (International Energy Agency 2018).

El posible agotamiento de los recursos fósiles y toda la problemática sociopolítica asociada que conllevan, obliga a dirigir la atención hacia los recursos renovables, que sean capaces de permitir un desarrollo sostenible y que satisfagan la demanda energética y de materias primas (de Marco *et al.*, 2019). Los primeros esfuerzos que se introdujeron en este campo se centraron en la generación de biocombustibles de primera generación. Estos biocombustibles son aquéllos que utilizan biomasa procedente de la industria alimentaria (almidón, semillas de cereales, etc.) como materia prima. Sin embargo, esto también presenta inconvenientes, ya que compite directamente con el uso de esas materias primas en la alimentación.

Por este motivo, se busca generar biocombustibles de segunda generación, es decir, procedentes de residuos de biomasa derivados de la actividad industrial, dado que los biocombustibles de tercera y cuarta generación, basados en microorganismos e ingeniería genética, aún se encuentran en etapas muy preliminares de desarrollo (Gómez *et al.,* 2019). Los residuos de biomasa lignocelulósica constituyen una gran alternativa para la obtención de combustibles, por su elevada disponibilidad y por la posibilidad de obtención de moléculas plataforma que sentarían la base de la industria química (precursores de polímeros, disolventes, productos de química fina, etc.) y que, a su vez, pueden transformarse en hidrocarburos de cadena larga que sustituyan al diésel y la gasolina sin necesidad de grandes cambios en los motores (Alonso *et al.*, 2010). Este contexto da lugar a concepto de biorrefinería.

El principal objetivo de las biorrefinerías consiste en el aprovechamiento selectivo de los constituyentes de la biomasa para la obtención de productos de alto valor añadido mediante la integración de procesos (Ferreira, 2007).

En otras palabras, el concepto de biorrefinería se basa en establecer una ruta hacia la obtención de productos con gran poder energético desde la biomasa a través de moléculas de plataforma (Ferreira, 2007).

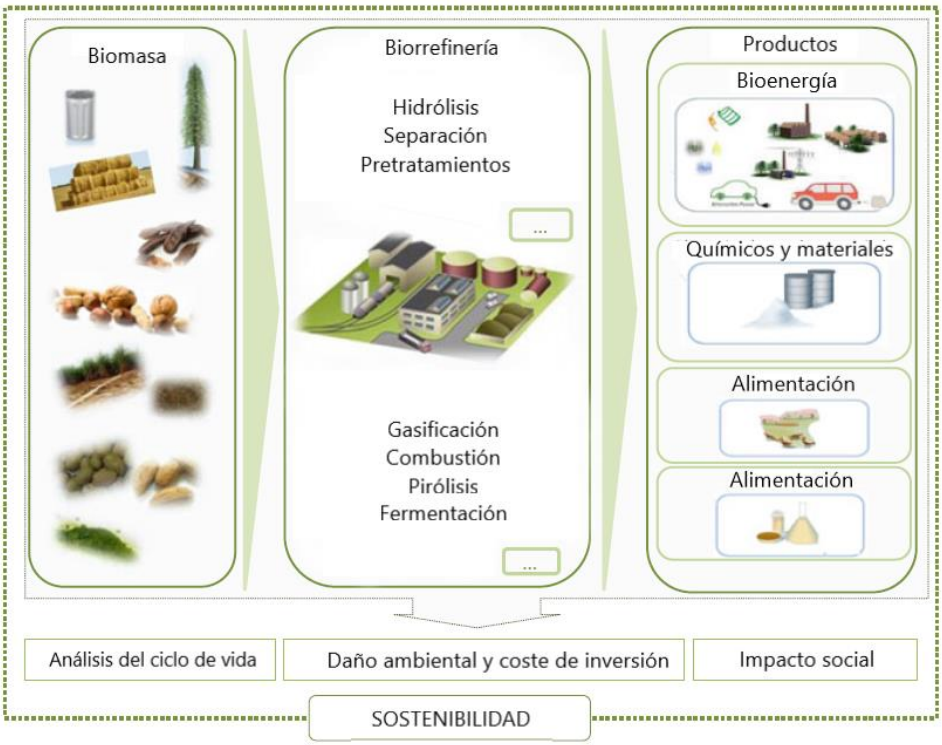

Figura 2. Esquema del concepto de biorrefinería (Ferreira, 2007).

Básicamente, el concepto de una biorrefinería es similar a una refinería de petróleo, donde el petróleo se fracciona en muchos productos comercializables, incluidos productos químicos, energía y combustibles. Sin embargo, la principal diferencia es que las biorrefinerías se basan en el uso de materias primas renovables mientras que las refinerías de petróleo se basan en el uso de materiales no renovables. El término biorrefinería aúna el hecho de implicar una estructura compleja de procesos químicos (análogo a lo que ocurre en las refinerías convencionales) con la utilización de biomasa como materia prima. Generalmente comienza con un pretratamiento de la biomasa para acondicionarla y posteriormente, se somete a tratamientos térmicos, biológicos y/o químicos (Ferreira, 2007).

En este contexto general de evolución hacia un proceso verde y respetuoso con el medio ambiente, el diseño de productos y procesos en las biorrefinerías debe guiarse por los 12 Principios de la "Química Verde" que han sido ampliamente aceptados por la comunidad científica internacional.

En este trabajo, se pretende hacer hincapié en varios de ellos, como la utilización de materias primas renovables, es decir, las materias primas han de ser preferiblemente renovables en vez de agotables, siempre que sea técnica y económicamente viable; o la reducción la formación de compuestos químicos derivados mediante el empleo de la extracción selectiva de 5-HMF hacia una fase orgánica.

Figura 3. Los doce principios de la química verde (de Marco *et al.,* 2019).

En resumen, los 12 principios de la “Química Verde” se basan en la minimización o la no utilización de disolventes tóxicos en los procesos y análisis químicos, así como en la no generación de residuos resultantes de estos procesos. Para ello, las economías atómica y energética ocupan lugares destacados, así como el uso de materias primas renovables e inocuas. Además, la aceleración de las reacciones químicas a través de la catálisis puede ayudar, por ejemplo, a ahorrar energía y a generar menos desechos. El principio 10 también se refiere al desarrollo consciente de los productos químicos, de modo que después de su vida útil, los productos deben descomponerse y convertirse en productos de degradación inofensivos para el medio ambiente, evitando también la bioacumulación. Por lo tanto, se observa que estos principios están relacionados con la planificación del producto considerando la totalidad de su ciclo de vida, a través de su síntesis, procesamiento, análisis y su destino después del uso (de Marco *et al.,* 2019).

2.3. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Se define como biomasa a toda materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Es una de las principales materias primas renovables más provechosas que se consideran hoy en día.

La biomasa lignocelulósica está constituida principalmente por celulosa (40-60%), hemicelulosa (10-40%) y lignina (15-30%) formando un material compuesto que es resistente a la conversión química, un fenómeno comúnmente conocido como carácter recalcitrante de la biomasa. La holocelulosa considera celulosa y hemicelulosa, es decir, engloba la parte de carbohidratos (Schutyser *et al.*, 2018). Este tipo de biomasa contiene 40-60% de oxígeno. La funcionalidad del oxígeno hace que la biomasa sea una materia prima atractiva para productos químicos oxigenados de interés industrial que son costosos de sintetizar a partir de materias primas derivadas del petróleo (Huang *et al.*, 2018).

En la actualidad, uno de los objetivos de ingeniería química es evolucionar hacia una industria que sea capaz de concebir una conversión catalítica eficiente de la biomasa que logre la transformación de la materia prima renovable en productos químicos, combustibles y energía útiles. Estos compuestos pueden formarse mediante pirólisis y gasificación, y mediante fermentación o rutas quimio-catalíticas (Gómez Millán *et al.,* 2019).

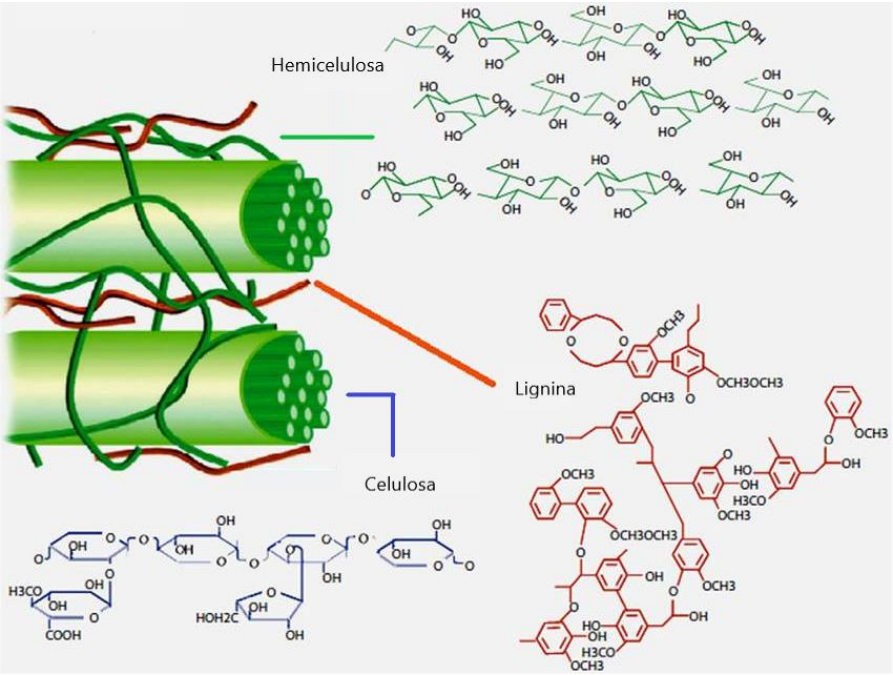

Figura 4. Constituyentes de la biomasa lignocelulósica (Bamdad *et al.*, 2018).

2.3.1. Hemicelulosa

La hemicelulosa es un heteropolímero ramificado que está formado por pentosas (xilosa, arabinosa y ribosa) y hexosas (glucosa, fructosa, galactosa y manosa), de las cuales la xilosa es el componente mayoritario. La hemicelulosa está unida a la celulosa por enlaces de hidrógeno y se hidroliza más fácilmente que la celulosa (Gómez *et al.,* 2019). Debido a su carácter heterogéneo es difícil su desarrollo como materia prima a nivel industrial y, actualmente, no posee un elevado valor añadido (Wettstein *et al.,* 2012).

2.3.2. Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante en el planeta. Es un homopolímero lineal que consiste en unidades de D-glucosa unidas a través de enlaces β-1,4-glucosídicos. Estos enlaces incluyen grupos hidroxilo que promueven la naturaleza hidrofílica del carbohidrato. Su estructura le confiere un alto grado de resistencia y complejidad química, lo que dificulta su aislamiento de la lignina y la hemicelulosa. Sin embargo, esa naturaleza química también da la oportunidad de modificarla y transformarla en otros compuestos derivados de interés industrial tales como 5-HMF y AL (Gómez *et al.,* 2019).

2.3.3. Lignina

La lignina es el componente polimérico principal restante (~ 20% en peso) de la biomasa lignocelulósica. Es un biopolímero polifenólico tridimensional, que se forma dentro de la pared celular con una estructura distintiva aleatoria que aporta rigidez y carácter recalcitrante, lo que dificultará las técnicas de pretratamiento (Gómez *et al.*, 2019). Generalmente, se quema para generar calor y energía, ya que su conversión en coproductos adicionales sigue siendo un desafío (Huang *et al.,* 2018).

2.4. VALORIZACIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Según el Artículo 3 de la Ley 22/2011, de 28 de julio, se define la valorización como cualquier operación cuyo resultado principal sea que residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general. En estos términos, existen cuatro tecnologías en desarrollo para la valorización de biomasa lignocelulósica: gasificación, pirólisis, licuefacción e hidrólisis.

2.4.1. Gasificación

La gasificación es un proceso de oxidación parcial que convierte la alimentación orgánica en monóxido de carbono, dióxido de carbono y en hidrógeno, por medio de una reacción a elevadas temperaturas (>700ºC), sin que tenga lugar la combustión y controlando la cantidad de oxígeno o de vapor empleada. El resultado es un gas llamado gas de síntesis o *syngas*.

El gas de síntesis puede ser sometido a una combustión para la recuperación de energía térmica en forma de calor y/o vapor y electricidad. La energía derivada de la gasificación, mediante la combustión del gas de síntesis, se considera como una fuente de energía renovable si se emplea biomasa como materia prima. Por otro lado, el gas de síntesis puede ser utilizado para obtener diferentes productos químicos, destacando cinco rutas alternativas de valorización (Luque y Speight, 2014):

- Síntesis Fischer-Tropsch. Se trata de un proceso catalítico que ha sido utilizado desde 1920 para la producción de combustibles líquidos a partir del gas de síntesis derivado del carbón y del gas natural.
- Síntesis de metanol. Es también un proceso catalítico utilizado para producir metanol a partir del gas de síntesis derivado del reformado de vapor del gas natural o gas de síntesis a partir de carbón.
- Síntesis de alcoholes mixtos. Es un proceso catalítico que produce una mezcla de metanol, etanol, propanol, butanol y pequeñas cantidades de alcoholes más pesados.
- Síntesis de dimetil éter (DME). Es un proceso catalítico a través del cual se consigue obtener un nuevo combustible que permite una combustión limpia debido a sus propiedades fisicoquímicas, como el alto índice de cetano y las bajas emisiones de combustión de hollín, CO, hidrocarburos y NOx. (Peláez *et al.*,2017).
- Fermentación del gas de síntesis. Es un proceso biológico que utiliza microorganismos anaeróbicos para fermentar el gas de síntesis y producir etanol y otros compuestos químicos.

2.4.2. Pirólisis

La pirólisis es el término dado a la despolimerización térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. El requerimiento de calor para la pirólisis de materias primas lignocelulósicas se encuentra en el rango de 207-434 kJ/kg (Dhyani y Bhaskar, 2018). En este proceso se genera una mezcla compleja de productos gaseosos, líquidos y sólidos. El principal beneficio sobre la gasificación es que el combustible líquido generado puede almacenarse y transportarse fácilmente.

El calentamiento rápido de la biomasa en dicha atmósfera inerte da como resultado la producción de vapor orgánico compuesto por fragmentos de polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos vapores se pueden condensar para dar un líquido orgánico, comúnmente conocido como bio-aceite. Los gases no condensables abandonan el sistema de reacción y pueden usarse para proporcionar calor para la pirólisis. El sólido restante, conocido como bio-char, posee un alto contenido en carbono. La distribución del producto depende predominantemente de la composición de la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, el aceite de pirólisis es un material muy complejo (fuertemente ácido, muy heterogéneo) y precisa un refinado técnicamente complicado para ser utilizado como fuel, por lo que debe acondicionarse para emplearse en los motores actuales (Dhyani y Bhaskar, 2018).

2.4.3. Licuefacción

La licuefacción es una vía alternativa para la producción de bio-aceite. La licuefacción consiste en la descomposición térmica catalítica de moléculas grandes a especies inestables más cortas que se polimerizan nuevamente en un bio-aceite. La biomasa se mezcla con agua y catalizadores básicos como el carbonato de sodio, y el proceso se lleva a cabo a temperaturas más bajas que la pirólisis (250-450ºC) pero presiones más altas (5-20 atm) y tiempos de residencia más largos. Estos factores se combinan para hacer que la licuefacción sea un proceso más costoso. Sin embargo, el producto líquido obtenido contiene menos oxígeno (12-14%) que el bio-aceite producido por la pirólisis y generalmente requiere un procesamiento menos extenso (Alonso *et al.*, 2010).

2.4.4. Hidrólisis

La hidrólisis es un proceso que se lleva a cabo en fase acuosa, cuyo objetivo es romper las cadenas de celulosa y hemicelulosa para llegar a la unidad monomérica, en este caso, azúcares como la glucosa y la xilosa, principalmente. Posteriormente, a través de diferentes técnicas catalíticas se puede transformar esos azúcares en productos plataforma, es decir, en compuestos que son la base para la obtención de otros más complejos de interés industrial como ácido levulínico (AL) y 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). La etapa inicial de la hidrólisis de celulosa en condiciones suaves es una reacción heterogénea, y los catalizadores homogéneos ácidos (por ejemplo, H_2SO_4 y HCl) suelen ser lo suficientemente eficaces, ya que pueden penetrar en la matriz de celulosa (Kang *et al.*, 2018).

Al tratarse de un proceso llevado a cabo a temperaturas suaves (100-250ºC) y teniendo en cuenta los principios de la Química Verde, se considerará la mejor opción para investigar y es la técnica en la se centrará el desarrollo de este trabajo.

2.5. MOLÉCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE HIDRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Para la generación de bio-moléculas plataforma es necesario desarrollar nuevos procesos que permitan su obtención de forma sostenible y técnicamente viable. A continuación, se detalla la importancia de las moléculas que se pretenden obtener durante el proceso de hidrólisis.

2.5.1. Azúcares

Los azúcares de interés en este proceso son carbohidratos solubles en agua que se clasifican, en función del número de sus unidades estructurales, en monosacáridos, disacáridos y trisacáridos. Se corresponden con los productos principales de la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa. Se producen a través del ataque de un ácido a la estructura en fibras de la matriz de carbohidratos de la biomasa lignocelulósica. En el caso de una hidrólisis completa, se obtienen los monómeros de las cadenas poliméricas, como son glucosa y xilosa. En caso de hidrólisis parcial, además, se obtienen estructuras de mayor peso molecular como son la maltotriosa y la celobiosa. La obtención de azúcares constituye la base para las posteriores reacciones en serie de deshidratación.

2.5.2. 5-Hidroximetilfurfural

El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) posee una estructura reactiva que comprende un anillo de furano, un grupo aldehído y un grupo hidroxilo (Gómez *et al.*, 2019). Actualmente, 5-HMF se emplea como materia prima para sintetizar diformilfurano (DFF) a través de un proceso de oxidación. DFF es una materia prima atractiva para la obtención de productos farmacéuticos, fungicidas y polímeros de furano. El 5-HMF se puede producir catalíticamente a partir de polisacáridos de hexosa derivados de biomasa. La formación de 5-HMF a partir de celulosa y almidón implica el proceso secuencial desde la hidrolización a glucosa hasta la deshidratación a 5-HMF. De una forma equivalente, el furfural se forma a partir de pentosas (tales como la xilosa o la arabinosa, constituyentes de la fracción hemicelulósica). Este proceso se lleva a cabo típicamente mediante catálisis homogénea empleando ácidos minerales (por ejemplo, HCl, H_3PO_4 o H_2SO_4) (Gómez *et al.,* 2019).

2.5.3. Ácido levulínico

El ácido levulínico (AL) es una molécula plataforma de cinco carbones que posee grupos funcionales de carboxilo y carbonilo. Esto proporciona ventajas al AL sobre otros productos químicos, ya que su estructura le permite reaccionar tanto como ácido carboxílico y como cetona. La síntesis de AL se logra mediante la hidratación de 5-HMF usando un catalizador ácido mineral (HCl) (Gómez *et al.,* 2019). El AL es un material de partida para diversas aplicaciones industriales, como síntesis de químicos finos, piensos y alimentos para animales, así como materiales poliméricos, combustibles, herbicidas, solventes y recubrimientos (Pileidis y Titirici, 2016).

2.6. ETAPAS DEL PROCESO PROPUESTO DE OBTENCIÓN DE MOLÉCULAS PLATAFORMA

2.6.1. Pretratamiento de biomasa (deslignificación)

La lignina (uno de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica) no interviene en las reacciones deseadas para la obtención de 5-HMF y AL. Este componente requiere de unas condiciones mucho más severas para la descomposición que las correspondientes a un proceso hidrotérmico catalizado por ácido (Schutyser *et al.*, 2018).

Por este motivo, se pretende aislar la celulosa y hemicelulosa de la biomasa antes de la hidrólisis para así hacerlas lo más accesibles para el catalizador. La presencia de lignina también facilita la formación de huminas, es decir, depósitos carbonosos que aparecen sobre la superficie del reactivo y da como resultado un menor rendimiento hacia los productos ya que dificulta el contacto con el catalizador (Zhou *et al.*, 2017).

Los métodos de pretratamiento efectivos deben cumplir los siguientes requisitos: (i) eliminación de sales inorgánicas solubles, lignina y recuperación de productos derivados (ii) mejora en la accesibilidad a la superficie de la celulosa, así como evitar la degradación o pérdida de hexosas y (iii) utilización directa de los sólidos pretratados para posteriores procesos de hidrólisis ácida (Schutyser *et al.*, 2018). En cualquier método de procesamiento de biomasa o lignina, la estructura de la lignina se altera mediante una combinación de reacciones de despolimerización y repolimerización. Existen varias posibilidades:

Tratamientos fisicoquímicos: el más implantado a nivel industrial es el tratamiento denominado explosión de vapor. Se trata de un proceso en continuo en el que la biomasa lignocelulósica se pone en contacto con vapor de agua a elevada presión. El vapor penetra en el interior de la biomasa disminuyendo el tamaño de partícula, las fibras se desprenden y aumenta el área superficial y, por lo tanto, la celulosa queda más accesible para una transformación posterior (Baig *et al.*, 2019).

Tratamientos químicos: Cabe destacar los siguientes (Schutyser *et al.*, 2018):

- *Hidrólisis básica*: Se suelen emplear catalizadores como NaOH o KOH. Se trabaja generalmente a presiones y temperaturas moderadas en torno a 140-170ºC. Y son procesos ampliamente implantados a nivel industrial como por ejemplo el proceso Kraft.

- *Hidrólisis ácida*: Para eliminar la lignina se emplean ácidos fuertes, generalmente H_2SO_4 o HCl. Se suele emplear una temperatura entre 120-210ºC. Como inconveniente hay que destacar los problemas de corrosión asociados. Una variante de este método es el proceso *organosolv* en el que se emplean disolventes orgánicos.

- *Métodos reductivos*: Se llevan a cabo en configuraciones discontinuas, utilizan una temperatura moderada entre 180-250ºC en presencia de hidrógeno. Se suele emplear un catalizador metálico que activa la molécula de hidrogeno para que reaccione con la lignina. En estos métodos, se sustituyen los disolventes acuosos por disolventes orgánicos y es interesante ya que no se desarrollan efectos adversos como la corrosión.

- *Métodos oxidativos*: El uso de oxidantes para el tratamiento previo de la biomasa lignocelulósica permite la reducción de la cristalinidad de la celulosa y la interrupción de la asociación entre los carbohidratos y la lignina. La oxidación se logra tratando la biomasa con agua y un oxidante (H_2O_2, $NaClO_2$ …) a temperatura moderada durante tiempos relativamente cortos.

- *Ozonización*: Es un proceso de pretratamiento que degrada los materiales lignocelulósicos a través de la introducción de ozono. El ozono es un gas generado al exponer el O_2 a un alto voltaje eléctrico, lo que implica un elevado coste. Se observó que la degradación se limitaba principalmente a la lignina, que la hemicelulosa estaba un poco atacada y que la celulosa apenas se veía afectada.

Para la realización de este trabajo, se han decidido estudiar dos tipos de métodos, oxidativos y reductivos. Esto se debe a la facilidad de implementación y a las ventajas que puede plantear el estudiar otro tipo de métodos diferentes a aquellos más implantados a nivel industrial, como son el método Kraft o la explosión de vapor (Schutyser *et al.,* 2018).

2.6.1.1. Deslignificación oxidativa

La lignina puede ser eliminada a través de métodos oxidativos empleando, por ejemplo, clorito de sodio. Este tratamiento se utiliza para producir holocelulosa. La eliminación de lignina no afecta al resto de componentes hasta que esta se ha eliminado en torno a un 60% (Siqueira *et al.,* 2013).

Generalmente, se agrega ácido acético al procedimiento de designificación para reducir el pH. Sin embargo, la adición de ácido acético aumenta la probabilidad de degradación de la cadena de la celulosa debido a la hidrólisis ácida. Cuando se elimina más del 60% de lignina, la fracción de polisacárido se degrada parcialmente, posiblemente debido a la eliminación de los complejos de lignina-carbohidrato. Dentro de esta degradación destaca la eliminación de arabinosa. Esta reacción implica la formación de ácido cloroso, que luego se convierte en dióxido de cloro, como producto principal que reacciona con la lignina oxidándola para finalmente reducirse a cloruro y clorato, como productos secundarios. Estas reacciones no están claramente definidas, y la formación del producto depende de la temperatura y el pH (Siqueira *et al.,* 2013).

2.6.1.2. Deslignificación reductiva

La lignina se despolimeriza selectivamente en presencia de un catalizador comercial 5% Ru/C, preferiblemente bajo una atmósfera de H_2. La reacción de hidrogenólisis da como resultado la formación de monómeros, dímeros estructuralmente relacionados y oligómeros cortos, que juntos forman un "aceite de lignina" el cual puede emplearse para la obtención de otros químicos derivados de la lignina (Van Den Bosch *et al.*, 2015).

Los procesos reductivos implican un proceso de fraccionamiento lignocelulósico que resulta en un alto grado de designificación, una conversión selectiva de lignina hacia productos químicos útiles y una retención máxima de azúcar, obteniendo una pulpa de carbohidratos que directamente se puede someter a hidrólisis. Cabe destacar la capacidad de estos sistemas catalíticos reductores para inhibir los grupos funcionales reactivos que son propensos a la condensación, como los grupos alquenilo y carbonilo. Por lo tanto, las condiciones reductoras pueden evitar la repolimerización de la lignina (al menos en cierta medida) (Schutyser *et al.,* 2018).

2.6.2. Hidrólisis y deshidratación de biomasa lignocelulósica

El primer paso en la conversión química de biomasa implica la despolimerización de celulosa o hemicelulosa, mediante hidrólisis catalizada por ácido, en los monosacáridos correspondientes como son la glucosa, la xilosa y la arabinosa. En condiciones ácidas, la glucosa se deshidrata a 5-HMF, que posteriormente puede rehidratarse para dar lugar a ácido levulínico. La xilosa y otras pentosas (como la arabinosa) se deshidratan por catálisis ácida a furfural.

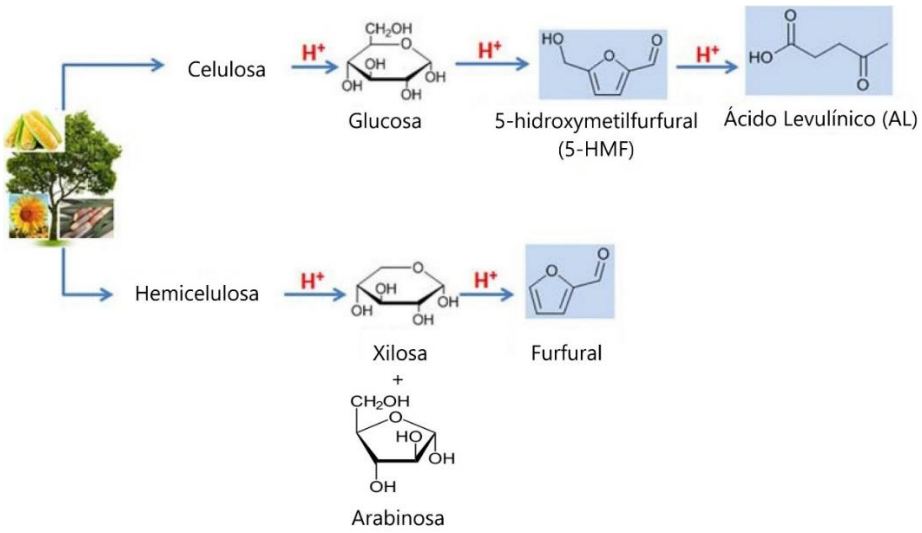

Figura 5. Esquema general de hidrólisis de biomasa. (Gallo y Trapp, 2017)

La hidrólisis de la celulosa a glucosa y la descomposición de la glucosa generalmente ocurren simultáneamente, pero las velocidades de reacción se ven muy afectadas por las condiciones de reacción. La velocidad de descomposición de glucosa es mucho más rápida que su velocidad de formación en el proceso de hidrólisis a una temperatura relativamente baja (290-350°C), mientras que la velocidad de hidrólisis de celulosa es más rápida que la de la descomposición de glucosa cuando la temperatura es superior a 350°C (Kang *et al.*, 2018). Sin embargo, el rendimiento de 5-HMF es bajo, en torno al 11%, y se obtiene poco AL cuando se opera a alta temperatura (>350°C) sin catalizador ácido (Kang *et al.*, 2018). Por lo tanto, los catalizadores ácidos juegan un papel crítico en el proceso de conversión de glucosa en 5-HMF y AL. Existen cinco clases de ácidos que se pueden emplear en este proceso: ácidos orgánicos (ácido oxálico) ácidos inorgánicos (H_2SO_4, HCl), sales ($(NH_4)_2SO_4/SO_3$), ácidos de Lewis ($AlCl_3$, $ZnCl_2$) y resinas de intercambio iónico (Kang *et al.*, 2018).

En lo que respecta al 5-HMF, los rendimientos más altos se pueden obtener cuando se usa fructosa como sustrato, ya que se ha demostrado termodinámicamente que el ciclado en forma de anillo de furano, en vez de pirano (glucosa), deja un grupo CH_2OH en la fructosa que se protona fácilmente, lo que resulta en la estabilización del anillo de furano y facilita la deshidratación que conduce a la formación de 5-HMF (Mukherjee *et al.*, 2015). La deshidratación de D-fructosa a 5-HMF puede ser catalizada por un ácido de Lewis. En el caso de la glucosa, las reacciones análogas son menos favorables termodinámicamente y ocurren a una menor cuando son catalizadas por un ácido Brønsted. Sin embargo, a pesar de los inconvenientes, la glucosa es más abundante como materia prima en comparación con la fructosa, además de tener un precio de mercado más bajo.

Como la fructosa generalmente tiene un mejor rendimiento para la producción de 5-HMF en comparación con la glucosa, la isomerización de glucosa/fructosa es más deseable para el proceso de hidrólisis. La reacción de isomerización se convierte en un paso determinante de la velocidad para la formación de 5-HMF. Los ácidos orgánicos, como los ácidos fórmico, acético y láctico, pueden usarse para la deshidratación de fructosa para producir 5-HMF, pero no pueden usarse para la conversión de glucosa, lo que indica que la deshidratación catalítica directa de glucosa a 5-HMF es mucho más difícil en comparación con la deshidratación catalítica de fructosa a 5-HMF en condiciones de ácidos orgánicos débiles (Kang *et al.*, 2018). Posteriormente la formación de ácido levulínico viene dada por la rehidratación del 5-HMF.

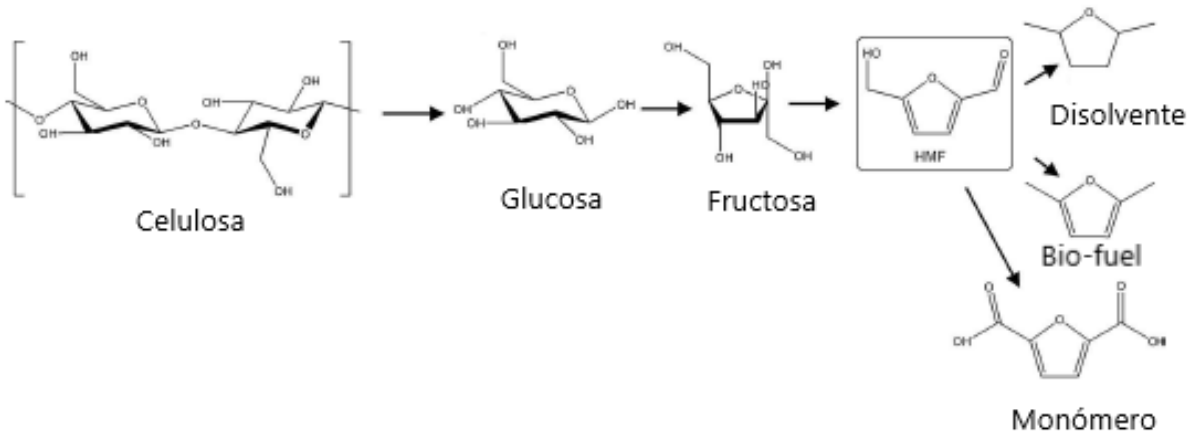

Figura 6. Mecanismo de producción de 5-HMF considerando isomerización de glucosa (Gómez *et al.,* 2019).

En este trabajo, se ha considerado la deshidratación de glucosa directamente a 5-HMF empleando un ácido de Brønsted (HCl). Esto es debido a la simplicidad del catalizador, a la disponibilidad, a su carácter de producto secundario en numerosos procesos, y al bajo coste que supone. Además, teniendo en cuenta que el reactivo a utilizar (serrín de pino) es sólido, la introducción de un catalizador heterogéneo (alúmina, zeolitas, etc., principales catalizadores con centros ácido tipo Lewis) implicaría un elevado grado de complejidad en la reacción, dificultando las primeras etapas en las que se solubilizan los monómeros de azúcar mediante la hidrólisis.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia que tienen los procesos de deslignificación de los residuos de biomasa lignocelulósica en la hidrólisis ácida de la misma para obtener finalmente los máximos rendimientos técnicamente viables a 5-HMF y ácido levulínico.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

Para la realización de este trabajo se utilizó serrín de pino procedente de una carpintería local. El disolvente orgánico que se utilizó para llevar a cabo reacciones en sistema bifásico fue metilisobutilcetona, MIBK (99,5%, Sigma-Aldrich). Como catalizador se utilizó HCl (37%, Panreac). Para el análisis en HPLC se empleó una fase móvil con H_2SO_4 diluido (50%, Fluka). Además, se utilizó 5-hidroximethilfurfural (≥99%), ácido levulínico (98%), glucosa (99%), xilosa (99%), arabinosa (99%), celobiosa (98%) y maltotriosa (98%) procedentes de Sigma-Aldrich para hacer los calibrados necesarios en HPLC y GC-FID. En la etapa de deslignificación, se empleó ácido acético (98%), clorito de sodio (98%), Ru/C con una carga metálica al 5% de Sigma-Aldrich, así como metanol (98%, VWR). Las botellas de gases que se emplearon en el autoclave de N_2 e H_2 fueron suministradas por Air-Liquide. Las disoluciones se prepararon utilizando agua destilada.

3.2. EQUIPO EXPERIMENTAL

Las reacciones de hidrólisis de celulosa se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado (BR).

Figura 7. Dispositivo experimental de *Autoclave Engineers*.

El reactor está fabricado por *Autoclave Engineers*, es el modelo Eze Seal y consta de una vasija de acero inoxidable (SS316L) de 500 mL de capacidad. Además, tiene una vasija adicional interna de titanio para poder emplear catalizadores ácidos a pH bajo evitando así posibles efectos de corrosión y proporcionando, mediante el empleo de titanio, una buena conductividad térmica. Presenta un sistema de calefacción por encamisado compuesto por un horno calefactor eléctrico de 550W de potencia y la posibilidad de incorporar un serpentín de refrigeración interna. Permite la regulación de la temperatura mediante un controlador PID unido a un termopar tipo K situado en el interior del reactor. La agitación viene proporcionada por un agitador magnético de turbina.

El reactor permanece cerrado gracias a un sistema de cremallera, que, junto con una junta tórica, proporcionan estanqueidad para poder trabajar en presiones de hasta 100 bar. Dispone de varias válvulas de seguridad y alivio para evitar problemas debido a excesos de presión. Además, el sistema de apertura de la cremallera no permite abrir el reactor si está presurizado.

El dispositivo dispone de una salida de toma de muestra para recoger muestras durante el transcurso de la reacción. A esta tubería se le ha colocado un filtro para evitar la pérdida de reactivo. Por otro lado, al reactor se le ha acoplado un sistema de alimentación adicional en su parte superior con el objetivo de poder inyectar el catalizador empleado (HCl) una vez que el reactor ha alcanzado la temperatura de operación. Esta opción permite establecer correctamente el tiempo de inicio de reacción y supone una solución ante la imposibilidad de abrir el reactor al tratarse de una temperatura de operación por encima de la temperatura de ebullición de los disolventes (agua y MIBK).

3.3. PROCEDIMIENTO

3.3.1. Deslignificación

Como se comentó en apartados anteriores, el serrín debe someterse a un proceso de deslignificación con el objetivo de separar selectivamente la lignina de los carbohidratos (hemicelulosa y celulosa). Durante este trabajo se han estudiado dos métodos diferentes, uno oxidativo y otro reductivo.

3.3.1.1. Deslignificación oxidativa empleando clorito de sodio

En este primer proceso ensayado, la deslignificación tuvo lugar utilizando clorito sódico como reactivo. La reacción se llevó a cabo en un baño de agua a 80ºC durante 120 minutos. Inicialmente, se prepara en un matraz de bola de 1 L una mezcla de 15 g de serrín de pino fresco con 600 mL de agua destilada al que se añaden 7,5 g de ácido acético y a continuación, se añaden en intervalos de 30 minutos 22,5 g de clorito de sodio hasta completar el ciclo de 120 minutos. Tras este tratamiento, el sólido fue lavado hasta obtener un agua de lavado totalmente incolora. (Yu *et al.,* 2011).

3.3.1.2. Deslignificación reductiva catalizada por Ru/C.

Estos ensayos se llevaron a cabo en autoclave, empleando 200 mL de metanol como disolvente y en presencia de 1 g de 5% Ru/C (catalizador), en una atmosfera reductora de H_2 para deslignificar 10 g de serrín de pino fresco (Renders et al. 2019). La reacción se llevó a cabo a 150ºC con una agitación de 700 rpm. Se introdujo el disolvente junto con el serrín y el catalizador en el interior del reactor. Se purgó el aire del interior con un flujo de N_2 y, a continuación, se presurizó con H_2 a 25 bar.

Se inició el calentamiento a razón de 10ºC/min hasta alcanzar una temperatura de 150ºC. Durante este tiempo, la presión aumenta hasta 60 bar en el interior del reactor. Estas condiciones se mantuvieron durante 6 h. Posteriormente, se paró la agitación y la calefacción del reactor y se dejó enfriar hasta que la temperatura estuviese por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente a presión atmosférica. Posteriormente, se despresurizó y se recogió el sólido, de forma que quedase totalmente en el líquido de reacción, para posteriormente filtrarlo y secarlo en una estufa a 110ºC (Van Den Bosch *et al.*, 2015).

3.3.2. Hidrólisis de serrín de pino.

Independientemente de los pretratamientos, se llevó a cabo la transformación del serrín (sin deslignificar o deslignificado) en 5-HMF y ácido levulínico. Para ello, se emplearon concentraciones variables entre 200 y 1000 ppm de HCl, manteniendo constante la temperatura a 140ºC. La reacción se llevó a cabo tanto en fase acuosa como en un sistema bifásico empleando metilisobutilcetona (MIBK) y agua como disolventes, para posteriormente comparar los resultados obtenidos por ambas vías y establecer cuál de las dos puede tener más interés y viabilidad.

Se emplearon 2,92 g de serrín deslignificado en cada ensayo, y se introdujeron mediante el sistema auxiliar 12,5 mL de una disolución acuosa del catalizador homogéneo (HCl). Como disolventes, se introdujeron 197 mL de agua destilada en los ensayos llevados a cabo en fase acuosa. En los ensayos realizados en un sistema bifásico se introdujeron al reactor 84,5 mL de agua destilada y 109,4 mL de MIBK manteniendo así una relación en volumen MIBK/H_2O=1,25 (Garcés *et al,*. 2017). Las reacciones transcurrieron a lo largo de 24 horas. Posteriormente, se paró la agitación y la calefacción del reactor y se dejó enfriar hasta que la temperatura estuviese por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente a presión atmosférica. A continuación, se despresurizó y se recogió el sólido de forma que quedase totalmente en el líquido de reacción para posteriormente filtrarlo y secarlo en una estufa a 110ºC. De esta forma, al recuperar el serrín remanente, se puede realizar una estimación de la conversión alcanzada.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

3.4.1. Cuantificación de celulosa, hemicelulosa y lignina

3.4.1.1. Extractos

La muestra de biomasa seca (G_0, g), serrín de pino fresco, se trata con una mezcla de tolueno/etanol (2:1 en volumen) a 15ºC durante 3 h. Después del tratamiento, el residuo se filtra y se seca en un horno a 110ºC durante 12 h. Luego se enfría a temperatura ambiente en un desecador y se pesa (G_1, g) (Li *et al.*, 2004). El porcentaje de extractos se calcula de la siguiente forma:

$$W_1(wt.\%) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \cdot 100 \qquad [1]$$

Con este proceso se eliminan los posibles extractos presentes en las muestras como pueden ser, hidrocarburos cíclicos, compuestos inorgánicos, etc. (Li *et al.*, 2004). Sólo se aplicará en aquellos casos en los que la muestra no haya sido sometida a cualquier otro tipo de tratamiento previo como la deslignificación. En ese caso, se considera que ese tipo de procesos son suficientemente agresivos como para que los extractos se hubieran eliminado durante dichos procesos.

3.4.1.2. Hemicelulosa

Se coloca el residuo G_1 del análisis de extractos anterior en un matraz de bola y se agregan 150 mL de una disolución de NaOH (20 g/L). Se le acopla una columna de refrigeración para mantener el volumen constante y se hierve durante 3,5 h. A continuación, se lava y se filtra el residuo hasta que el filtrado tenga un pH neutro. Se deja secar una noche en una estufa a 110ºC. Posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente en un desecador y se pesa (G_2, g) (Li *et al.,* 2004). El porcentaje en peso de la hemicelulosa se calcula como:

$$W_2(wt.\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \cdot 100 \quad [2]$$

3.4.1.3. Lignina (Método Klason)

Se parte de un 1 g de biomasa sin extractos ni humedad (G_0). Se coloca la muestra en un matraz y se le agregan lentamente 30 mL de ácido sulfúrico al 72%, se mantiene la agitación durante 24 h a una temperatura de 15ºC y posteriormente se le agregan 300 mL de agua destilada. Se le acopla una columna de refrigeración y se pone a hervir durante una 1 h más. Después filtra y se lava repetidas veces el residuo hasta que el pH del filtrado sea neutro. El residuo se seca en una estufa a 110ºC durante una noche y se deja enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador para finalmente pesarlo (G_3, g) (Li *et al.,* 2004). El porcentaje de lignina se calcula como:

$$W_3(wt.\%) = \frac{G_3}{G_0} \cdot 100 \quad [3]$$

3.4.1.4. Celulosa

Finalmente, el porcentaje en masa de celulosa se calcula por diferencia, asumiendo que los extractos, la hemicelulosa, la lignina y la celulosa son los únicos componentes presentes en las muestras de serrín (Li *et al.,* 2004):

$$W_4(wt.\%) = 100 - (W_1 + W_2 + W_3) \quad [4]$$

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se basa en el principio de la amplificación electrónica de señales que se generan al irradiar la superficie de las muestras con un haz muy estrecho de electrones. El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho vacío. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25 000 - 50 000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} Å hasta unos 10^{-11} Å. El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas.

Para el análisis se emplean dos técnicas de preparación: Secado por congelación o secado por punto crítico. Después se cubre la muestra con una capa de metal (oro o platino). El microscopio electrónico de barrido no tiene la resolución que se alcanza con el microscopio electrónico de transmisión, pero su ventaja es una excelente impresión tridimensional.

En los análisis realizados, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo con el objetivo de caracterizar el serrín que se emplea como materia prima en los ensayos descritos anteriormente. Principalmente se pretende observar diferencias estructurales que dificulten o faciliten la reacción de la celulosa presente en el serrín para aumentar el rendimiento hacia ácido levulínico y 5-HMF y para observar los cambios en la morfología que pueden producirse después de tratamientos de deslignificación.

Figura 8. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo.

3.4.3. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. Se ha llevado a cabo empleando un analizador elemental C, H, N, S Elemental Vario EL disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo.

La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000ºC. Los diferentes productos de combustión CO_2, H_2O y N_2, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Este tipo de análisis se ha empleado para determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de muestras del serrín natural y muestras de serrín después de la deslignificación para poder realizar los balances al carbono pertinentes de cada ensayo.

3.5. CROMATOGRAFÍA

La cromatografía se basa en el principio de la retención selectiva, que consiste en el distinto comportamiento de los componentes de una mezcla sobre un soporte específico En cromatografía, la fase móvil (el disolvente que desciende a través de la columna) puede ser un líquido o un gas, en función de la naturaleza de la separación se ha de escoger uno u otro. La fase estacionaria (la que se encuentra fija en el interior de la columna) esta normalmente constituida por partículas sólidas. Alternativamente, puede tratarse de un líquido viscoso enlazado químicamente a las paredes interiores de un tubo capilar o a la superficie de las partículas sólidas empaquetadas dentro de la columna. En cualquier caso, el reparto de los solutos entre las fases móvil y estacionaria da lugar a la separación (Harris, 2006).

La cromatografía se divide en varias categorías en función del mecanismo de interacción del soluto con la fase estacionaria. Durante la realización de este trabajo, se ha empleado la cromatografía de adsorción, en la cual se usa una fase estacionaria sólida y una fase móvil líquida o gaseosa. El soluto se adsorbe en la superficie de las partículas sólidas.

Cuanto más fuertemente se adsorbe un soluto, más lentamente atraviesa la columna y por lo tanto mayor será su tiempo de retención (t_r). En cromatografía de adsorción el disolvente compite con las moléculas del soluto por ocupar los puntos activos de la fase estacionaria. La diferente capacidad de los distintos disolventes para eluir un determinado soluto del adsorbente es prácticamente independiente de la naturaleza del soluto. Se puede describir la elución como el desplazamiento de un soluto de la fase estacionaria por un disolvente (Harris, 2006).

Debido a la naturaleza del proceso estudiado y al hecho de trabajar empleando un sistema bifásico, para el análisis de las muestras se han empleado dos tipos de cromatografía: cromatografía de líquidos (HPLC) y cromatografía de gases (GC).

3.5.1. Cromatografía de líquidos

La cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) utiliza una presión elevada para forzar al disolvente a que pase por una columna que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separaciones de gran resolución. Los equipos típicos de HPLC constan de un sistema de suministro de disolvente, una válvula de inyección de muestra, una columna de alta presión, un detector y un ordenador para controlar el equipo y visualizar los resultados además de un horno para controlar la temperatura de la columna.

Para los análisis llevados a cabo, se ha empleado un detector de índice de refracción (RID) ya que responde casi a cualquier soluto, permitiendo la identificación simultánea de azúcares, aldehídos y ácidos. Consta de dos compartimentos de 5 a 10 mL, a través de uno pasa disolvente puro y a través del otro la muestra. Para eliminar la radiación infrarroja (que calentaría la muestra), se hace pasar luz visible colimada (paralela) a través de la celda, con disolvente puro en los dos compartimentos, y se dirige a la fotocélula mediante una placa de deflexión. Cuando a la celda entra un soluto de diferente índice de refracción, el haz se desvía y la señal dada por la fotocélula varía. Los detectores de índice de refracción no sirven para llevar a cabo una elución con gradientes, porque es imposible ajustar exactamente la muestra y la referencia mientras varía la composición del disolvente (Harris, 2006).

En este caso, el equipo empleado ha sido un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia HLP Agilent-1200, equipado con un desgasificador para eliminar posibles burbujas presentes en la fase móvil, una bomba cuaternaria de pistones, un sistema de inyección automática a través de la cual se introduce una pequeña cantidad de la muestra en el seno de la fase móvil, una columna Hiplex-H (7,7 x 300 mm, 8 µm) situada en el interior de un horno que permite controlar la temperatura a la cual ocurre la elución y un detector de índice de refracción (RID).

Se ha empleado un método analítico similar al que emplean en otros estudios para el análisis de 5-HMF, ácido levulínico y azúcares (Pedersen *et al.,* 2015). Se utilizó una disolución acuosa 0,005 M de H_2SO_4 como fase móvil. Se inyectan 20 µL de muestra en una columna cuya temperatura se encuentra a 50ºC siendo ésta, la misma temperatura utilizada en el detector. Las muestras fueron filtradas mediante filtros de jeringa de 0,22 µm y se les aplica un factor de dilución 1:2.

Figura 9. Equipo HPLC Agilent-1200.

3.5.2. Cromatografía de gases

En cromatografía de gases de hace pasar el analito en forma gaseosa a través de la columna, arrastrado por una fase móvil gaseosa, generalmente helio, llamada gas portador. Esta técnica se empleó para el análisis de la fase orgánica de los ensayos de hidrólisis de serrín llevados a cabo en un sistema bifásico MIBK/H_2O, ya que mediante HPLC el pico de MIBK es demasiado grande y se solapa a otros compuestos como el 5-HMF, cuyo análisis es de gran interés en este estudio.

El análisis cualitativo se lleva a cabo mediante un detector de espectrometría de masas. Para obtener un espectro de masas, las moléculas gaseosas o las especies desorbidas de fases condensadas se ionizan, los iones se aceleran en un campo eléctrico y a continuación, se separan según su relación masa/carga (*m/z*).

Cada ion que llega al detector pasa por un multiplicador de electrones que mediante unas serie de dinodos desencadena una cascada de electrones antes de llegar al ánodo, donde se mide la corriente dando lugar al espectro de masas donde se representa la abundancia iónica de cada componente en función de la relación *m/z.* Un pico se puede identificar comparando su espectro con los de una librería de espectros guardados en el ordenador. El espectro de masas es extremadamente sensible. La espectrometría de masas requiere un alto vacío, para evitar las colisiones moleculares durante la separación de iones. (Harris, 2006).

Figura 10. Cromatógrafo GC-Masas empleado para el análisis cualitativo.

El análisis cuantitativo se basa en el área del pico cromatográfico, la cual posee una respuesta lineal en función de la concentración del analito. Para llevarlo a cabo se empleó un detector de ionización de llama (FID). Con este tipo de detector, los compuestos orgánicos contenidos en la muestra se conducen al interior de una llama (normalmente H_2/He), se queman y se ionizan en el proceso. Los cationes que se producen en la llama conducen la corriente eléctrica desde la punta del quemador, que actúa de ánodo, a un colector catódico. Esta corriente eléctrica es la señal que da el detector. La respuesta a los compuestos orgánicos es directamente proporcional a la cantidad de soluto. Los análisis cuantitativos se realizaron en un cromatógrafo de gases (GC-FID) de la marca Shimazu, modelo GC-2010.

Figura 11. Cromatógrafo GC-FID.

Dado que durante la reacción llevada a cabo se obtienen diversos picos en el cromatograma, generalmente debido a la descomposición del MIBK, que pueden interferir con algún compuesto de interés, es necesario realizar una programación de la temperatura a la que transcurre el análisis para finalmente obtener una buena resolución en el cromatograma y unos picos bien definidos. La programación consiste en aumentar la temperatura de la columna durante la separación para aumentar la presión de vapor de los solutos, y de este modo disminuir los tiempos de retención de los componentes.

Mediante una rampa de temperatura se consigue que eluyan todos los compuestos evitando así que algunos queden retenidos en el interior de la columna, y una separación de picos más o menos uniforme. Para el análisis se empleó un volumen de inyección de 1µL de muestra, una columna de polaridad media: CP-Sil 5CB de 15 metros de longitud y 0,15 mm de espesor. Los detalles del método se muestran a continuación, en la Tabla I:

Tabla I. Parámetros empleados en el método de análisis en cromatógrafo de gases GC-FID.

INYECCIÓN		**COLUMNA**		**DETECTOR**	
T (ºC)	250	*Gas portador*	Helio	*T (ºC)*	250
Presión (bar)	0,99	*Split*	31,4	*Tipo*	FID
				Make-up	N_2 30 mL/min
Flujo (mL/min)	43,9	*Flujo (mL/min)*	1,35		H_2 40 mL/min
					Aire 400 mL/min

Tabla II. Rampa de temperaturas empleado en el análisis mediante GC-FID en la columna.

Rampa (ºC/min)	**Temperatura (ºC)**	**Tiempo (min)**
	35	2
0,5	37	0
20	82	0
10	220	5
	Tiempo total	27,03

3.6. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

El rendimiento de la deslignificación (φ) se ha calculado teniendo en cuenta la cantidad de lignina presente en el serrín antes y después del pretratamiento, es decir, se ha aplicado la siguiente expresión:

$$\varphi_{Deslignificación}(\%) = \frac{m_{lignina\ inicial}\ (g) - m_{ligninafinal}(g)}{m_{lignina\ inicial}\ (g)} \cdot 100 \qquad [5]$$

Donde: $m_{lignina\ inicial}$, es la masa en gramos de lignina presente en el serrín antes de someterlo al pretratamiento y $m_{lignina\ final}$, es la masa en gramos de lignina presente en el serrín después del proceso de deslignificación.

La conversión y el balance al carbono de las reacciones que se llevaron a cabo durante esta investigación sólo se pueden determinar una vez que se obtiene el sólido remanente del interior del reactor y se calculan aplicando las expresiones que se muestran a continuación:

$$Conversión\ (\%) = \frac{m_{\text{serrín}\ inicial}(g) - m_{\text{serrín}\ final}(g)}{m_{\text{serrín}\ inicial}\ (g)} \cdot 100 \qquad [6]$$

$$Balance\ al\ carbono\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_{C_i} + m_{C_{final}}}{m_{C_{inicial}}} \cdot 100 \qquad [7]$$

Donde: $\sum_{i=1}^{n} m_{C_i}$, es la suma de las masas de carbono presentes en todos los productos de reacción identificados tanto en fase orgánica como en fase acuosa; $m_{Cinicial}$ es la masa de carbono presente en el serrín introducida inicialmente en el reactor; y m_{Cfinal} es la masa de carbono del serrín recogido por filtrado y secado tras la reacción.

Esta medida de la conversión puede inducir a errores, debido a la posible formación de sólidos carbonosos, resultantes de la oligomerización de diferentes productos de reacción sobre la superficie del serrín, como pueden ser las huminas. Además, el valor registrado de conversión puede ser ligeramente superior al real debido a la perdida de sólido durante la manipulación, filtrado y secado. La formación de estas huminas se puede cuantificar mediante la comparación del valor obtenido en la conversión por diferencia de masas, y el rendimiento teórico al carbono, teniendo en cuenta el carbono inicial presente en el serrín introducido al reactor y el carbono final correspondiente a los compuestos solubilizados a las 24h.

Para evaluar el avance de la reacción se calcula el rendimiento al carbono del serrín (φ_S) como el cociente entre el sumatorio de los moles de carbono obtenidos de cada uno de los productos solubilizados, entre los moles de carbono presentes en la masa de serrín inicial.

$$\varphi_S = \frac{V \cdot \Sigma\,(n_i \cdot C_i) \cdot MW_C}{\%C \cdot m_{serrín}} \quad [8]$$

Donde: "V" es el volumen de reacción; "n_i" el número de átomos de carbono en el compuesto "i" considerado; "C_i" la concentración molar de dicho compuesto; "MW_C" es el peso atómico del carbono; "$m_{serrín}$" es la masa de serrín introducida en el reactor; y "%C" se corresponde con el porcentaje de carbono en el serrín obtenido por análisis elemental.

Para cada reacción, se expresan también los resultados en forma de selectividad, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Selectividad\ (\%) = \frac{moles\ de\ C_i}{\sum_{j=1\ldots i}^{n} moles\ de\ C_i} \cdot 100 \quad [9]$$

Donde: moles de C_i, son el número de moles de carbono que contiene el producto de reacción "i" y $\sum_{j=1\ldots i}^{n} moles\ de\ C_i$, es la suma de los moles de carbono correspondientes a todos los productos de reacción identificados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de la materia prima

Inicialmente, se llevó a cabo una determinación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina del serrín antes y después de los pretratamientos de deslignificación. Estos resultados se obtuvieron siguiendo los procedimientos de fraccionamiento de biomasa lignocelulósica explicados en el apartado de "Metodología Experimental". Los datos de serrín fresco fueron comparados con fuentes bibliográficas (Cotana *et al.*, 2014; Darmawan *et al.,* 2016), sin observarse una gran discrepancia con los resultados que se muestran a continuación, en la Tabla III.

Tabla III. Análisis del fraccionamiento del serrín antes y después del pretratamiento de deslignificación en base seca.

	Extractos (%)	**Celulosa (%)**	**Hemicelulosa (%)**	**Lignina (%)**
Serrín fresco	6,9	24,9	31,5	36,6
Serrín ($NaClO_2$)	-	58,1	35,2	6,7
Serrín (Ru/C)	-	38,5	57,1	4,4

Al realizar la deslignificación, se observa que el contenido de lignina se reduce de forma considerable, concretamente se consigue eliminar un **81,51%** de lignina en el caso de la deslignificación oxidativa con $NaClO_2$ y un **88,05%** de lignina en el caso de la deslignificación reductiva catalizada por Ru/C. Esto quiere decir que el pretratamiento reductivo es más efectivo, en cuanto a que es capaz de solubilizar mejor la lignina y permite penetrar más hacía la matriz celulósica, llegando incluso a degradarla parcialmente (Van Den Bosch *et al.*, 2015). Se plantea además la hipótesis de que, con este pretratamiento, la celulosa pierda cristalinidad, de forma que sea transformada en un compuesto de comportamiento similar a la hemicelulosa y de ahí que aumente el porcentaje de ésta.

Además de la cuantificación de celulosa, hemicelulosa y lignina, se ha realizado un análisis elemental de cada uno de los tipos de serrín empleados durante esta investigación. Estos resultados se detallan a continuación, en la Tabla IV y se obtuvieron mediante la técnica analítica explicada en el apartado de "Metodología Experimental". Los resultados se compararon con la bibliografía (Shen *et al.*, 2010) obteniendo desviaciones menores del 5%.

Tabla IV. Análisis elemental del serrín antes y después del pretratamiento de deslignificación en base seca.

	%N	%C	%S	%H
Serrín fresco	2,2	46,9	1,1	6,2
Serrín ($NaClO_2$)	0,4	40,7	0,6	6,3
Serrín (Ru/C)	0,7	42,6	2,1	5,5

Analizando los datos referidos a la deslignificación oxidativa, se observa una disminución del contenido en nitrógeno y azufre en comparación con el serrín fresco. Estos elementos son característicos de los compuestos de lignina y por lo tanto su disminución es debida a la eliminación de ésta, lo que corrobora la eficacia del pretratamiento. También se observa una disminución de la relación C/H debido a la eliminación de numerosos compuestos fenólicos (insaturados) que constituyen la lignina.

Por otro lado, cabe destacar que durante la deslignificación reductiva no fue posible la separación del catalizador Ru/C de la masa de serrín resultante. Por este motivo, al realizar el análisis elemental, los resultados se han corregido teniendo en cuenta el contenido de carbono relativo a la masa de catalizador empleada. Analizando estos resultados, también se observa una disminución del contenido de nitrógeno en comparación con el serrín fresco, en cambio el porcentaje de azufre no disminuye. Esto puede deberse a que, al trabajar en condiciones sin ácidos, el azufre presente en la biomasa permanece y debido a la disminución de insaturaciones, el contenido en hidrógeno aumenta, disminuyendo la relación C/H y aumenta relativamente el porcentaje de elementos como el azufre. Tal y como se explicó anteriormente, el método oxidativo transcurre en medio ácido y es capaz de romper enlaces y arrastrar ese azufre. Esto quiere decir, que el pretratamiento oxidativo es más eficaz en cuanto a la eliminación de compuestos sulfurados.

Los pretratamientos también cambian la morfología de la biomasa, lo cual puede observarse más claramente en las micrografías obtenidas mediante SEM, en las que se puede ver como el serrín fresco presenta una estructura mucho más compacta y en cambio después del pretratamiento la estructura tiene forma de fibras extendidas, con estructura bastante más marcada que antes del pretratamiento, lo que sugiere que se deja expuesta la fracción más cristalina: la celulosa.

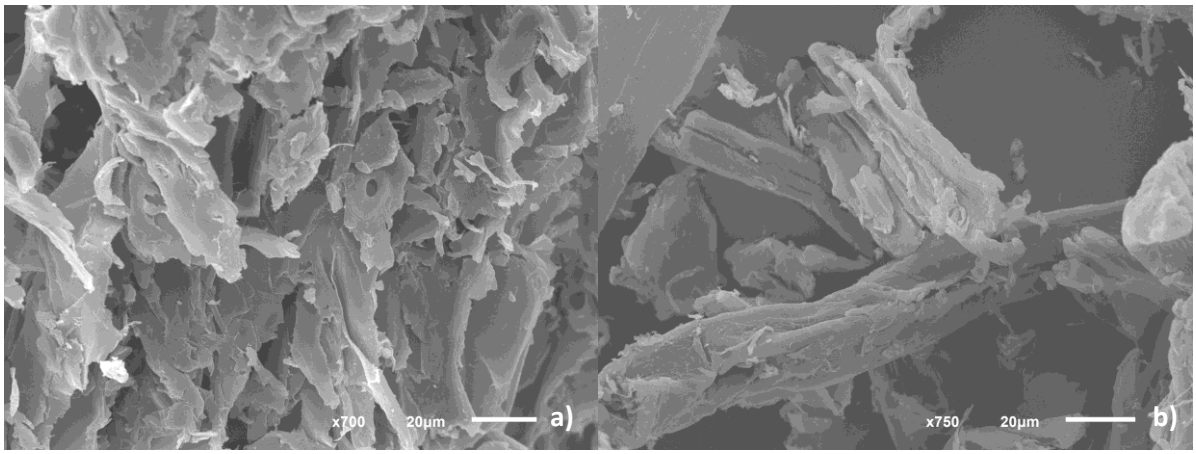

Figura 12. Micrografías obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV. a) serrín fresco b) serrín deslignificado mediante clorito sódico.

Después del pretratamiento, al haber eliminado la lignina, la celulosa y la hemicelulosa están más accesibles para el catalizador (HCl) y se espera aumentar el rendimiento de la hidrólisis y, en consecuencia, aumentar la cantidad obtenida de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y ácido levulínico (AL) (Renders *et al.*, 2019). Para ello, a continuación, se analizan los resultados obtenidos de las reacciones de hidrólisis, empleando como materia prima serrín fresco y posteriormente se comparan con los resultados de las hidrólisis obtenidos partiendo tanto de la deslignificación oxidativa con clorito sódico y la deslignificación reductiva catalizada por Ru/C.

4.2. HIDRÓLISIS DE SERRÍN FRESCO

Durante este apartado, se estudia la influencia que tiene variar la concentración de HCl (entre 200 y 1000 ppm) sobre los resultados obtenidos en la hidrólisis de serrín fresco.

Las reacciones se realizan en el reactor autoclave especificado en el capítulo anterior. Transcurren a una temperatura de 140ºC, únicamente empleando como catalizador HCl (catálisis homogénea), en un volumen total de reacción (en fase acuosa) de 197 mL y una masa de serrín fresco de 2,92 g, lo que supone una carga del 1,5 % en peso. Se utilizará HCl como catalizador ya que promueve las reacciones de hidrólisis, deshidratación de azúcares a 5-HMF y su posterior rehidratación a ácido levulínico (Mukherjee *et al.*, 2015).

A continuación, en la Tabla V, se muestran los principales resultados obtenidos identificando los puntos más relevantes en términos de pH, conversión, y balances al carbono incluyendo en este parámetro aquellos productos solubles detectados durante la reacción, como son la maltotriosa (T), celobiosa (CB), glucosa (G), xilosa (X), 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y ácido levulínico (AL) (Lavarack *et al.*, 2002; Faba *et al.*, 2019).

Tabla V. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en fase acuosa empleando como materia prima serrín fresco, para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC.

C_{HCl} (ppm)	200	600	1000
Conversión (%)	35,0	37,1	52,5
pH_i	2,1	1,6	1,8
pH_f	5,8	4,3	3,8
Balance al Carbono (%)	**73,7**	**98,3**	**87,8**

Durante el desarrollo de estas reacciones no se ha detectado generación de 5-HMF y AL. Esto puede ser debido a la complejidad de la materia prima, sobre todo por la presencia de lignina, la cual impide el acceso del catalizador a los carbohidratos. Al aplicar unas condiciones suaves no se produce una hidrólisis significativa, lo que limita todo el avance de la reacción, ya que se la obtención de 5-HMF requiere una cantidad significativa de glucosa. A continuación, en las Figura 10, Figura *14* y Figura *15* se muestran los perfiles de concentración y selectividad obtenidos para la maltotriosa (T), celobiosa (CB), glucosa(G), xilosa (X) y arabinosa (A)

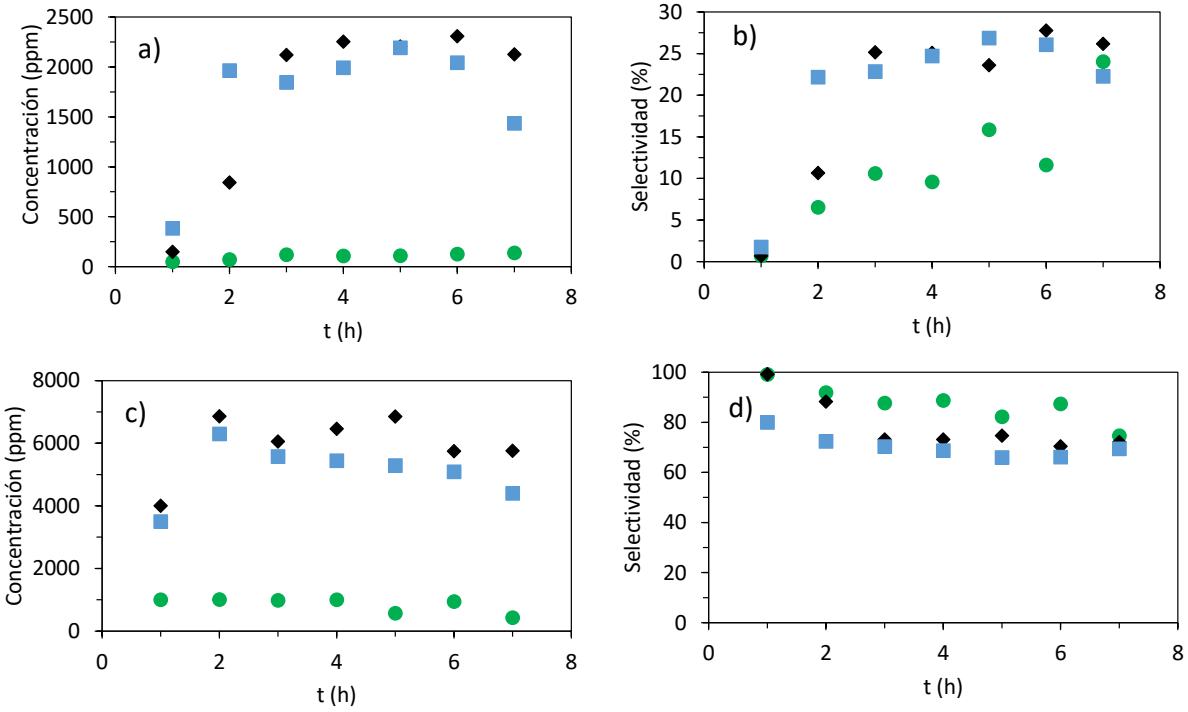

Figura 13. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa (a y b) y maltotriosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín fresco, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. Símbolos: (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

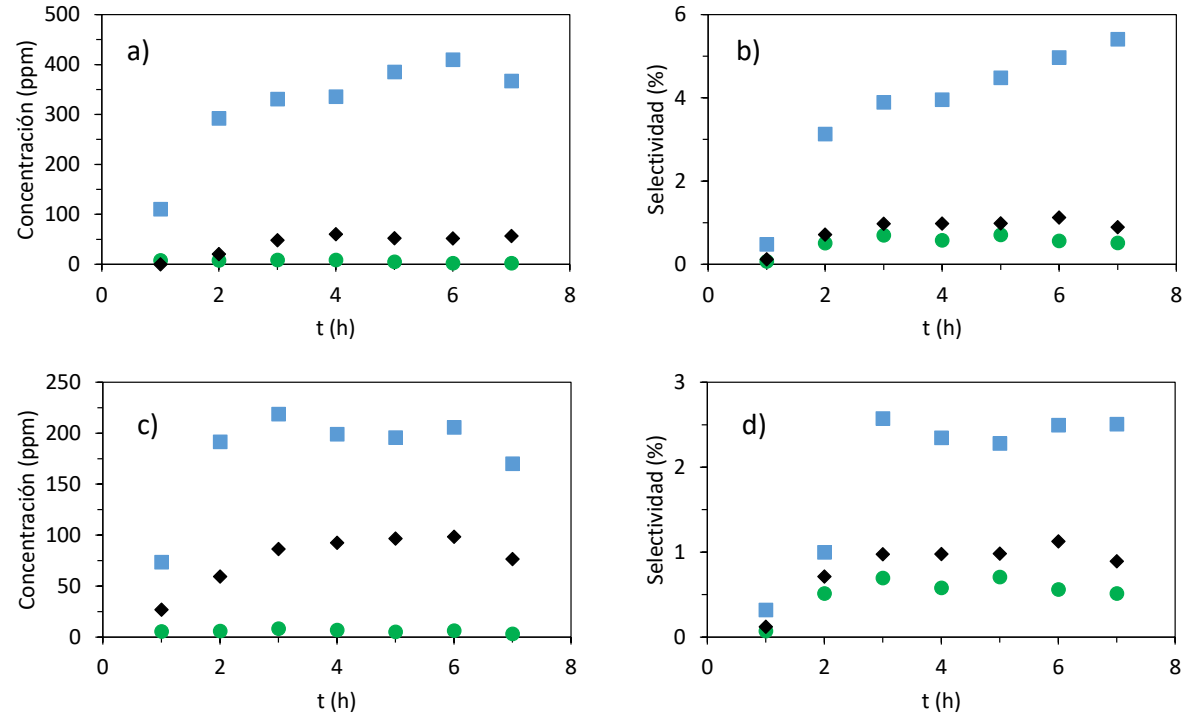

Figura 14. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín fresco, con la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. Símbolos: (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

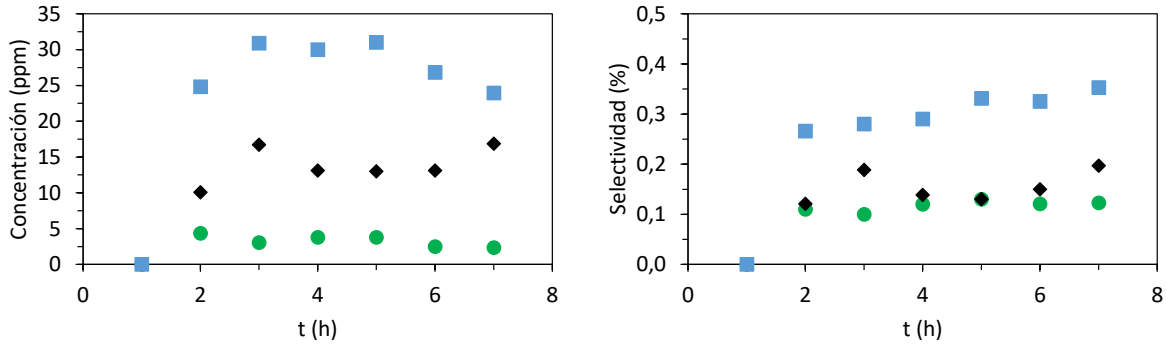

Figura 15. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín fresco, con la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. Datos correspondientes a: (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

Analizando la Tabla V, se observa que un aumento de la concentración de ácido provoca un aumento en la conversión final obtenida en las reacciones de hidrólisis. A pesar de no tratarse de un aumento significativo entre las concentraciones de 200 y 600 ppm, aumentar la concentración permite favorecer el avance de la reacción en sus etapas posteriores, de forma que, para conversiones similares, la diferencia en la concentración de glucosa es bastante significativa. Finalmente, con una concentración de 1000 ppm se consigue un aumento relativo de la conversión frente a 600ppm del **41%**, lo cual indica que hay estructuras que requieren un mínimo de acidez para ser hidrolizadas. Teniendo en cuenta la estructura de la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa se degrada primero y en condiciones más severas participa la celulosa. Por ello, se sugiere que únicamente en estas condiciones puede estar llegando a hidrolizar parte de la celulosa.

En las figuras anteriores, se observa como utilizando serrín fresco se obtienen principalmente trímeros (maltotriosa) y dímeros de celulosa (celobiosa). Concretamente, se obtiene un 90% de selectividad hacia trímeros en el caso de la catálisis a 200ppm de HCl y una selectividad hacia glucosa y xilosa del orden de 0,1 y 1% respectivamente. Este resultado es congruente con la bibliografía existente en esta materia (Yu *et al.*, 2011). Esto quiere decir que 200ppm HCl no proporciona la suficiente acidez como para llegar a la hidrólisis de azúcares y se queda prácticamente en la etapa de formación de oligómeros de celulosa. En cambio, con 600 y 1000 ppm aumenta la concentración de maltotriosa y celobiosa debido al mayor ataque hacia el serrín, pero también aumenta la concentración de azúcares obtenidos. El aumento más relevante se obtuvo a 1000 ppm de HCl llegando a obtener una concentración de xilosa de 400 ppm y una concentración de glucosa de 30 ppm aproximadamente.

La gran producción de trímeros y dímeros, equivalente a 600 y 1000 ppm de HCl (7000 y 2000 ppm respectivamente) es debido a la complejidad de la materia prima empleada y un bajo rendimiento de la hidrólisis, ya que se obtienen selectividades y concentraciones muy bajas de glucosa y xilosa. Aunque, al obtenerse mayores concentraciones de xilosa (aumento del 700% en 1000 ppm con respecto a 600 ppm de HCl) se confirma la hipótesis anterior, la hemicelulosa requiere menor grado de acidez para hidrolizarse que la celulosa (Salmi *et al.*, 2015).

Además, para evaluar el avance de la reacción se calcula el rendimiento al carbono del serrín fresco (φ_S) definido en el apartado de "Metodología Experimental".

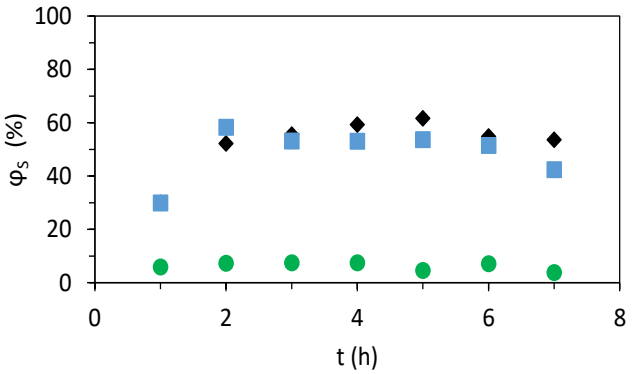

Figura 16. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido en un fase acuosa empleando como materia prima serrín fresco a 140ºC en función de la concentración de HCl. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

Los rendimientos al carbono obtenidos son elevados, excepto a 200ppm, lo que confirma la hipótesis de que esta concentración de HCl no proporciona la suficiente acidez como para romper ni tan solo los oligómeros de celulosa (no produce intermedios solubles). En el resto de los casos, el rendimiento al carbono aumenta debido al mayor ataque del ácido a la estructura celulósica, sin embargo, se están generando en su mayoría trímeros de celulosa (selectividad por encima del 70% en todos los casos), lo que quiere decir que la hidrólisis en estas condiciones resulta difícil. Por lo tanto, gran parte del serrín fresco introducido al reactor inicialmente se solubiliza, pero no se hidroliza hacia azúcares ni tampoco da lugar a moléculas plataforma (Arantes y Saddler, 2010).

4.3. HIDRÓLISIS CON PRETRATAMIENTO.

Durante este apartado, se estudia la influencia que tiene variar la concentración de HCl (entre 200 y 1000 ppm) sobre los resultados obtenidos en la hidrólisis de serrín empleando un pretratamiento de deslignificación. El serrín debe someterse a un proceso de deslignificación para intentar purificar la fracción de carbohidratos y así obtener mayores rendimientos en la hidrólisis e intentar mejorar la obtención de 5-HMF y AL.

4.3.1. Hidrólisis con pretratamiento oxidativo en fase acuosa.

Las reacciones se realizan en el reactor autoclave especificado en el capítulo anterior. Transcurren a una temperatura de 140ºC, empleando como catalizador HCl (catálisis homogénea), en un volumen total de reacción de 197 mL y una masa de serrín deslignificado (mediante pretratamiento con clorito sódico) de 2,92 g, lo que supone una carga del 1,5 % en peso.

Al igual que en el apartado anterior, en la Tabla VI, se muestran los principales resultados obtenidos en las reacciones de hidrólisis con pretratamiento oxidativo en fase acuosa.

Tabla VI. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en fase acuosa empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, donde se varia la concentración de HCl para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC.

C_{HCl} (ppm)	200	600	1000
Conversión (%)	34,9	38,8	53,6
pH_i	2,1	1,7	1,4
pH_f	3,8	2,1	1,8
Balance al carbono (%)	**79,8**	**80,9**	**72,2**

Analizando la Tabla VI, se observa, al igual que en el caso del serrín fresco, que un aumento de la concentración de ácido provoca un aumento en la conversión final obtenida en las reacciones de hidrólisis. No se observa un aumento significativo entre las concentraciones de 200 y 600 ppm, aunque aumentar la concentración da lugar a un mayor ataque hacia el serrín consiguiendo llegar a obtener mayor concentraciones de azúcares. Finalmente, con una concentración de 1000 ppm se consigue un aumento relativo de la conversión frente a 600 ppm del **37%**.

Las conversiones obtenidas empleando serrín deslignificado mediante pretratamiento oxidativo en fase acuosa no difieren con las obtenidas en la hidrólisis de serrín fresco. Con 200 ppm de HCl se obtiene la misma conversión en ambos casos, a 600 ppm se observa un amento de un 4,6% y a 1000 ppm el aumento relativo es del 2,1%. Estos resultados sugieren que este pretratamiento no afecta a la totalidad de la estructura, sino únicamente a la parte más superficial, prácticamente la misma que estaría accesible en ausencia de pretratamiento.

A continuación, en las Figura *17*, Figura *18* y Figura *19*, se muestran las evoluciones de las concentraciones y las selectividades tanto de maltotriosa, celobiosa, xilosa, arabinosa y glucosa.

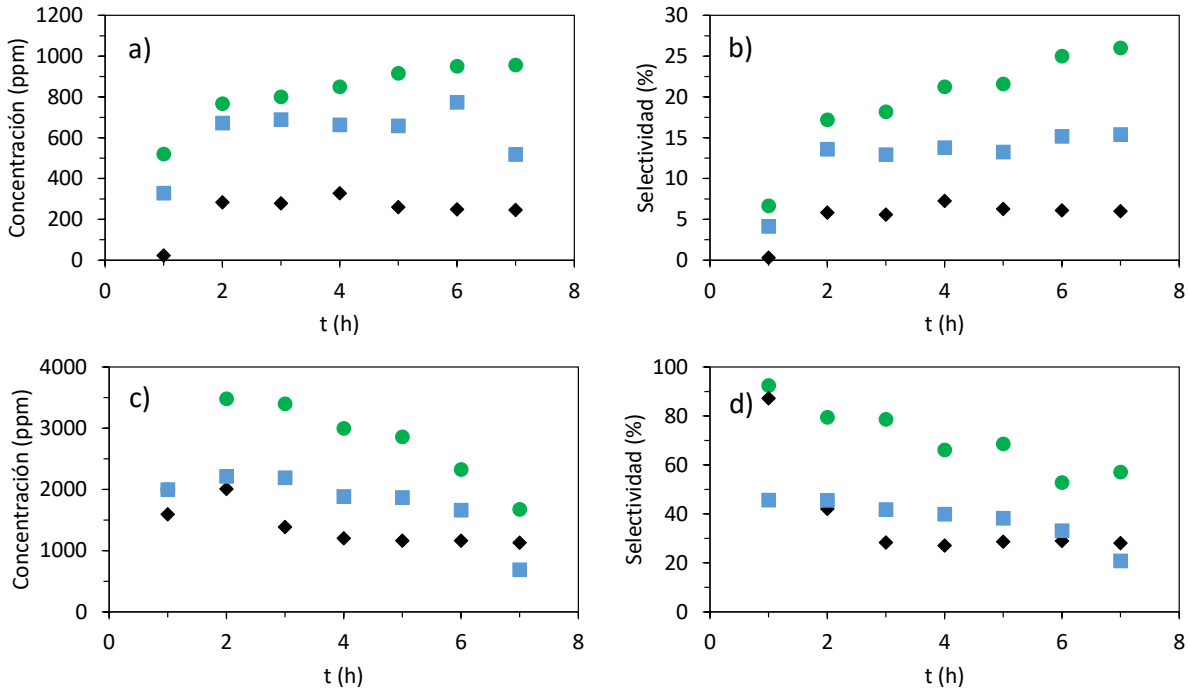

Figura 17. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa (a y b) y maltotriosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

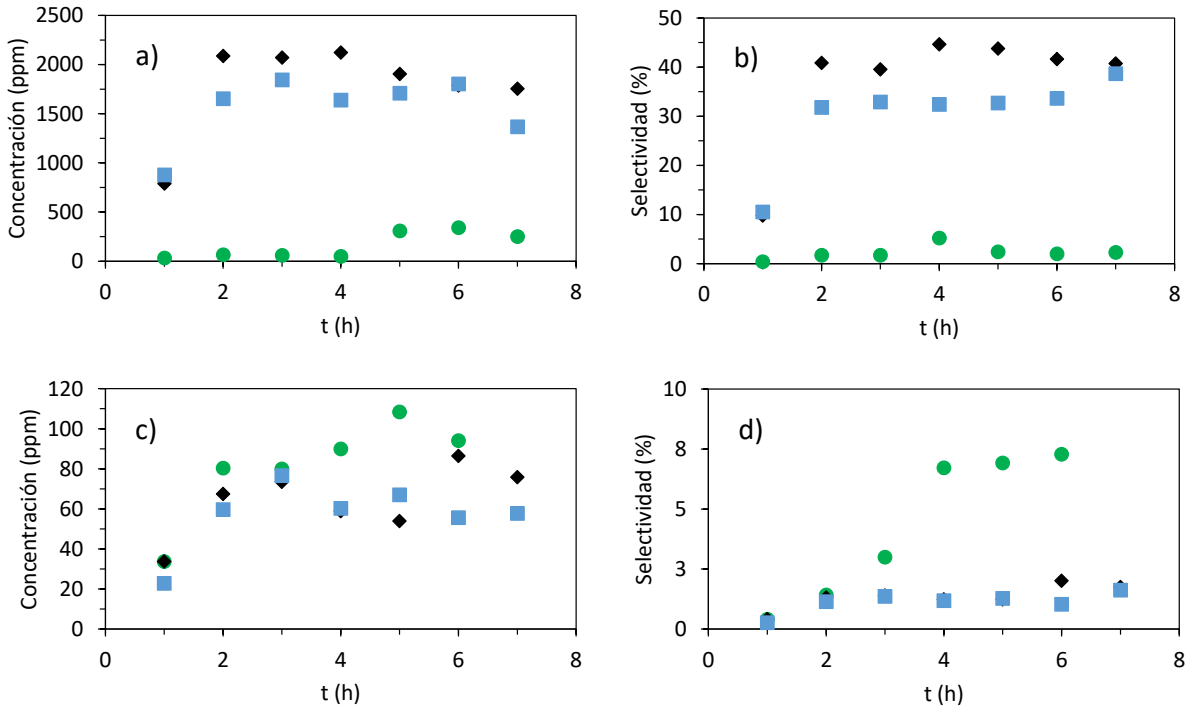

Figura 18. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

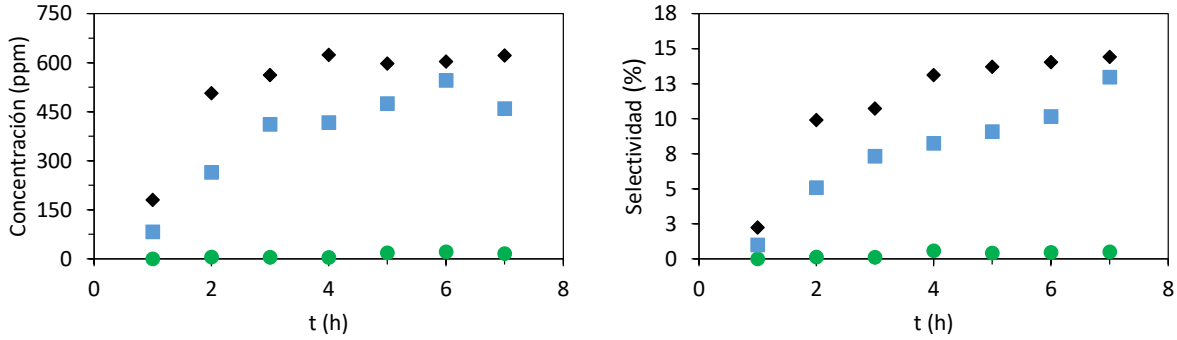

Figura 19. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

Teniendo en cuenta estos resultados, se concluye que las reacciones de hidrólisis catalizadas por HCl a una concentración de 200 ppm no disponen de la suficiente acidez como para hidrolizar la celulosa hasta la unidad monomérica. Por el contrario, se queda en etapas previas de oligomerización, siendo la maltotriosa y la celobiosa los productos principales de estas reacciones. Para 200 ppm de catalizador se obtiene una selectividad del 80% hacia maltotriosa y un 20% de celobiosa, al igual que ocurría en hidrólisis de serrín fresco.

Utilizando 600 ppm de catalizador las selectividades para el trímero disminuyen a un 40% siendo muy similares a las obtenidas a 1000 ppm. Esto implica una reducción del 44% de selectividad frente a la obtenida hacia maltotriosa en hidrólisis de serrín fresco. Empleando una concentración de catalizador de 1000 ppm se obtienen las mayores concentraciones de maltotriosa debido a la mayor ataque del ácido a la matriz celulósica. Por otro lado, se obtiene una concentración de celobiosa similar tanto en 1000 como en 600 ppm de ácido.

Analizando la evolución en el resto de los azúcares, a 200 ppm se obtienen selectividades y concentraciones muy bajas. En cambio, a 600 y a 1000 ppm, se obtiene un aumento en la selectividad hacia glucosa y xilosa del 900% y 700% respectivamente frente a 200 ppm. Cabe destacar que a 600 ppm se obtiene mayor selectividad y concentración de glucosa y xilosa que a 1000 ppm, esto se traduce un aumento relativo del 28% para la xilosa y del 62% para tiempos de 5h.

Durante el desarrollo de estas reacciones se ha detectado la presencia de furfural (FUR) debido a la deshidratación de la xilosa (Rong *et al*., 2012).

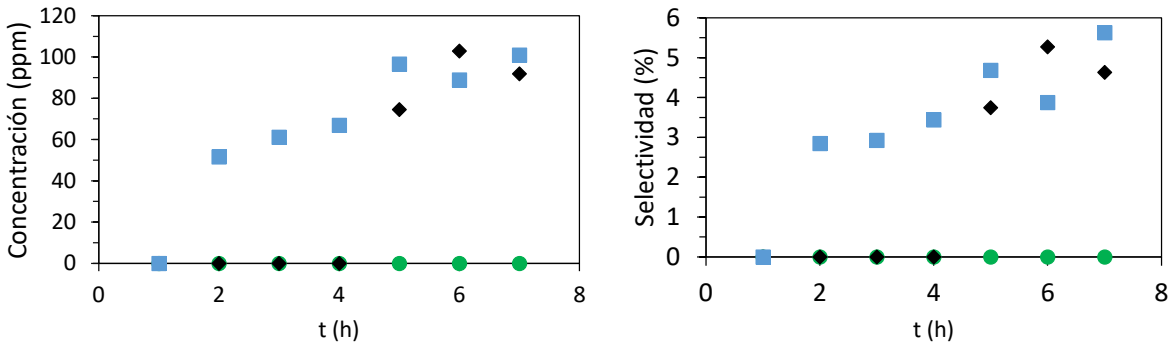

Figura 20. Evolución de la concentración y selectividad de furfural obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

Empleando hidrólisis con serrín deslignificado mediante pretratamiento oxidativo, se consigue obtener 5-HMF y AL (Namchot *et al.*, 2014) según los perfiles que se muestran a continuación, en la Figura 21 y la Figura 22:

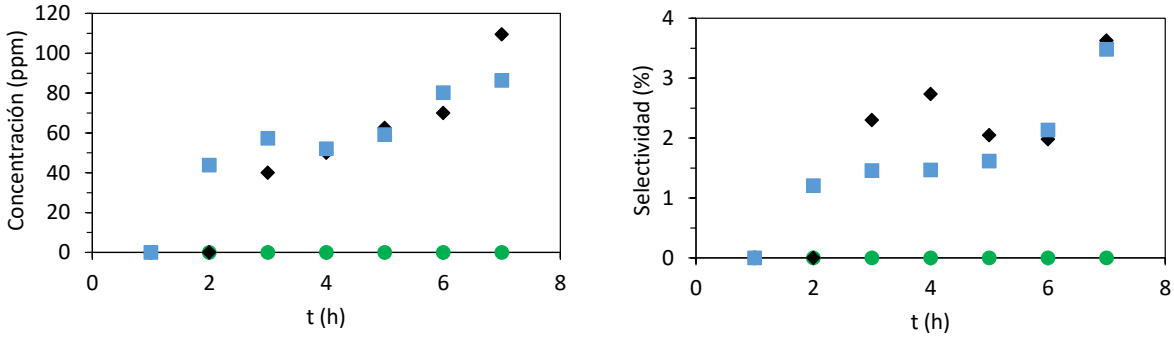

Figura 21. Evolución de la concentración y selectividad de 5-HMF obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

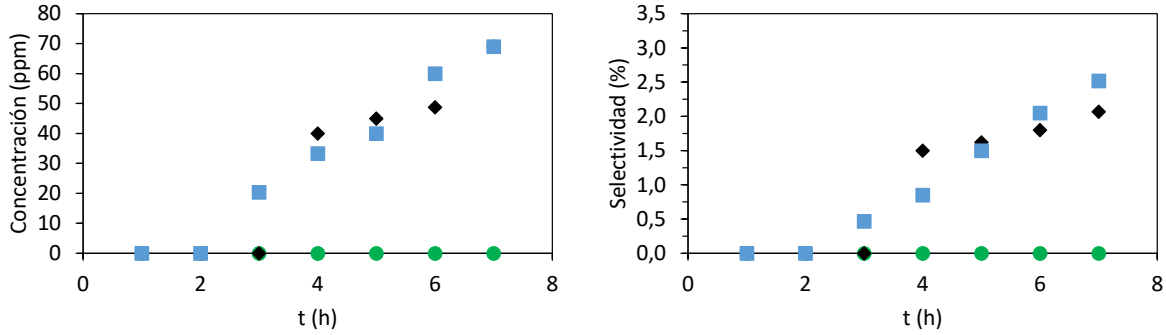

Figura 22. Evolución de la concentración y selectividad de ácido levulínico obtenidos en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm, (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

De nuevo, estos resultados corroboran que las reacciones de hidrólisis catalizadas por HCl con una concentración de 200 ppm no proporcionan la suficiente acidez como para hidrolizar la celulosa y por lo tanto no da lugar a 5-HMF ni AL. En cambio, con 600 y 1000 ppm de HCl se consigue la deshidratación de la glucosa hacia 5-HMF y Al, sin mostrar grandes diferencias entre ambas concentraciones de catalizador llegándose a obtener máximos de 100 ppm de HMF y 80 ppm de ácido levulínico.

La evolución de ambos gráficos de concentración y selectividad tanto de 5-HMF como de AL muestran una tendencia creciente, lo que sugiere que si las reacciones transcurrieran durante más tiempo la concentración obtenida sería mayor. Sin embargo, esta hipótesis no se puede aceptar directamente, ya que el perfil del rendimiento al carbono (Figura 23) sugiere que no aumenta el grado de solubilidad del reactivo, por lo que únicamente se está avanzando en las etapas siguientes del proceso. De acuerdo con este resultado, tiempos mayores darían lugar a una estabilización en las concentraciones, probablemente sin superar el 40 % de rendimiento a solubles (φ_S).

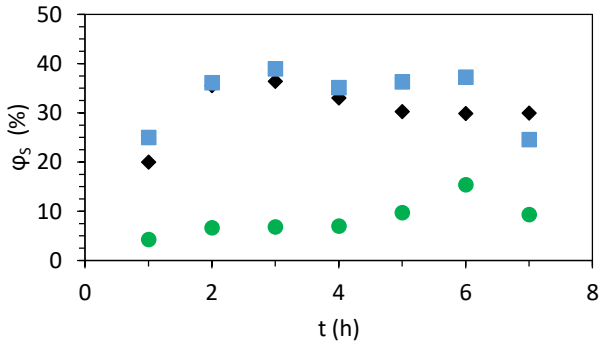

Figura 23. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido en un fase acuosa empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico a 140ºC en función de la concentración de HCl. (●) C_{HCl} = 200 ppm, (◆) C_{HCl} = 600 ppm , (■) C_{HCl} = 1000 ppm.

Los rendimientos al carbono obtenidos son similares a la hidrólisis con serrín fresco. Sin embargo, estas reacciones han dado lugar a una obtención de xilosa y glucosa mucho mayor que en la hidrólisis de serrín fresco y además se ha observado una gran disminución de la selectividad hacia trímeros y dímeros de celulosa obtenidos.

En términos relativos al rendimiento al carbono, se observa una gran diferencia entre 200 ppm de catalizador y el resto. De nuevo, se comprueba que 200 ppm de catalizador no aportan suficiente acidez para la hidrólisis. En 600 y 1000 ppm la tendencia es muy similar, aunque en las últimas horas comienzan a discrepar y a 1000 ppm se observa una disminución del rendimiento al carbono debido a la deposición de huminas.

Por otro lado, en las reacciones llevadas a cabo en una concentración de 600 y 1000 ppm de HCl, tiene lugar la deshidratación de azúcares hacia moléculas plataforma. Finalmente se corrobora que la deslignificación oxidativa, al eliminar la lignina, hace más accesible la hemicelulosa y celulosa y, por lo tanto, la hidrólisis y formación de moléculas plataforma se ve favorecida con respecto a la hidrólisis de serrín fresco (Renders *et al.*, 2019).

4.3.2. Hidrólisis con pretratamiento oxidativo en sistema bifásico.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la hidrólisis con pretratamiento oxidativo en fase acuosa, se plantea la opción de llevar a cabo la misma reacción en un sistema bifásico para intentar aumentar la selectividad obtenida hacia 5-HMF.

La metilisobutilcetona (MIBK) es el disolvente orgánico que se ha empleado para la extracción selectiva de 5-HMF, el cual es más soluble en fase orgánica que en fase acuosa. Entre las diferentes alternativas que existen en bibliografía, la MIBK es la opción más prometedora considerando su elevada disponibilidad, la elevada solubilidad del 5-HMF y la muy baja solubilidad del resto de compuestos involucrados en la reacción (extracción selectiva), así como su baja toxicidad y elevado punto de ebullición en comparación a otros disolventes como tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo o dimetilsulfóxido (DMSO) (Mirzaei y Karimi, 2016).

Las reacciones se realizan en el reactor autoclave especificado en el capítulo anterior. Transcurren a una temperatura de 140ºC, empleando como catalizador HCl (catálisis homogénea), en un volumen total de reacción de 197 mL y una masa de serrín deslignificado (mediante pretratamiento con clorito sódico) de 2,92 g, lo que supone una carga del 1,5 % en peso. Se seleccionó una relación volumétrica MIBK/H_2O = 1,25 (V_{agua} = 87,5 mL; V_{MIBK} = 109,5 mL) al igual que se emplea en estudios previos de hidrólisis de azúcares (Weingarten *et al.,* 2014)

A continuación, en la Tabla VII, se muestran los principales resultados obtenidos identificando los puntos más relevantes de los resultados de las reacciones llevadas a cabo en un sistema bifásico MIBK/H_2O para serrín deslignificado mediante tratamiento oxidativo.

Tabla VII. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, donde se varia la concentración de HCl, para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC.

C_{HCl} (ppm)	200	400	600	800	1000
Conversión (%)	25,7	29,9	39,9	51,7	72,5
pH_i	2,4	2,1	1,8	1,5	1,4
pH_f	3,9	3,8	4,0	2,9	2,4
Balance al Carbono (%)	**81,8**	**81,9**	**70,2**	**68,3**	**78,2**

Analizando la Tabla VII, se observa un aumento de la concentración de ácido provoca un aumento en la conversión final obtenida en las reacciones de hidrólisis, mucho más acusado que en fase acuosa (Romero *et al.*, 2010). Con una concentración de 1000 ppm se consigue un aumento relativo de la conversión frente a 600 ppm del **81**% y un aumento relativo entre 200 y 600 ppm de **55%**.

A continuación, en la Figura 24, la Figura 25 y la Figura 26, se muestran las evoluciones de las concentraciones y las selectividades tanto de maltotriosa, celobiosa, xilosa, arabinosa y glucosa.

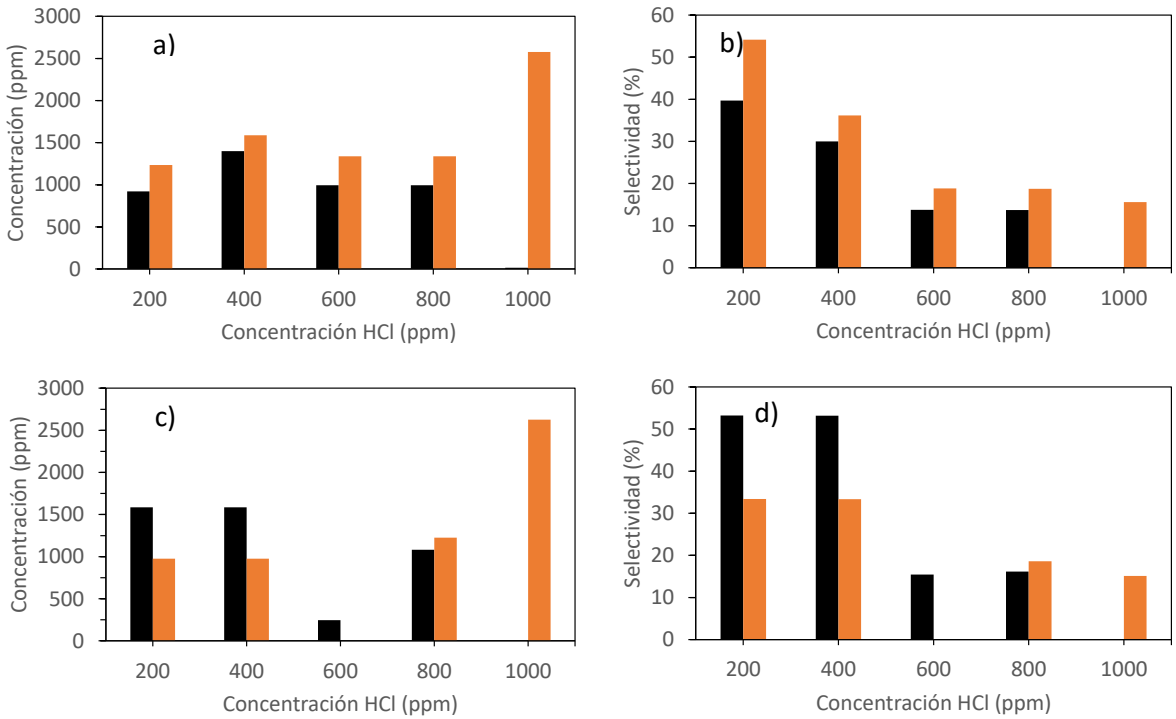

Figura 24. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa (●) y de maltotriosa (●) a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) obtenida en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC.

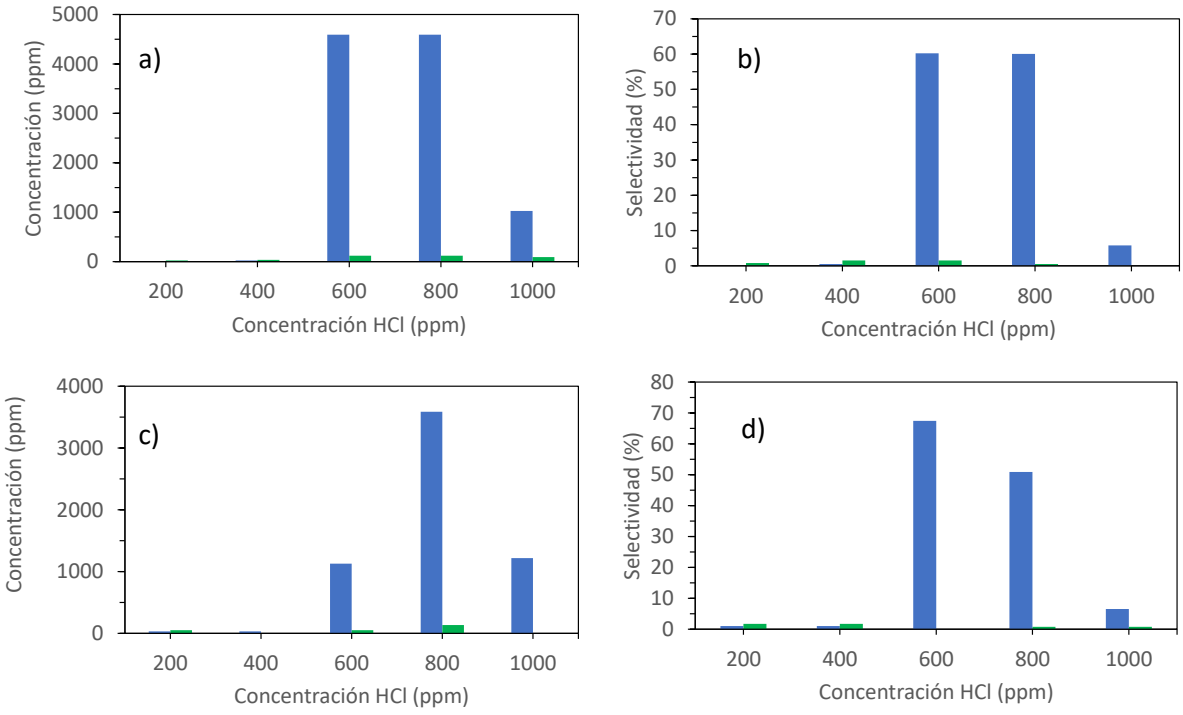

Figura 25. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa (●) y arabinosa (●) obtenida a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC.

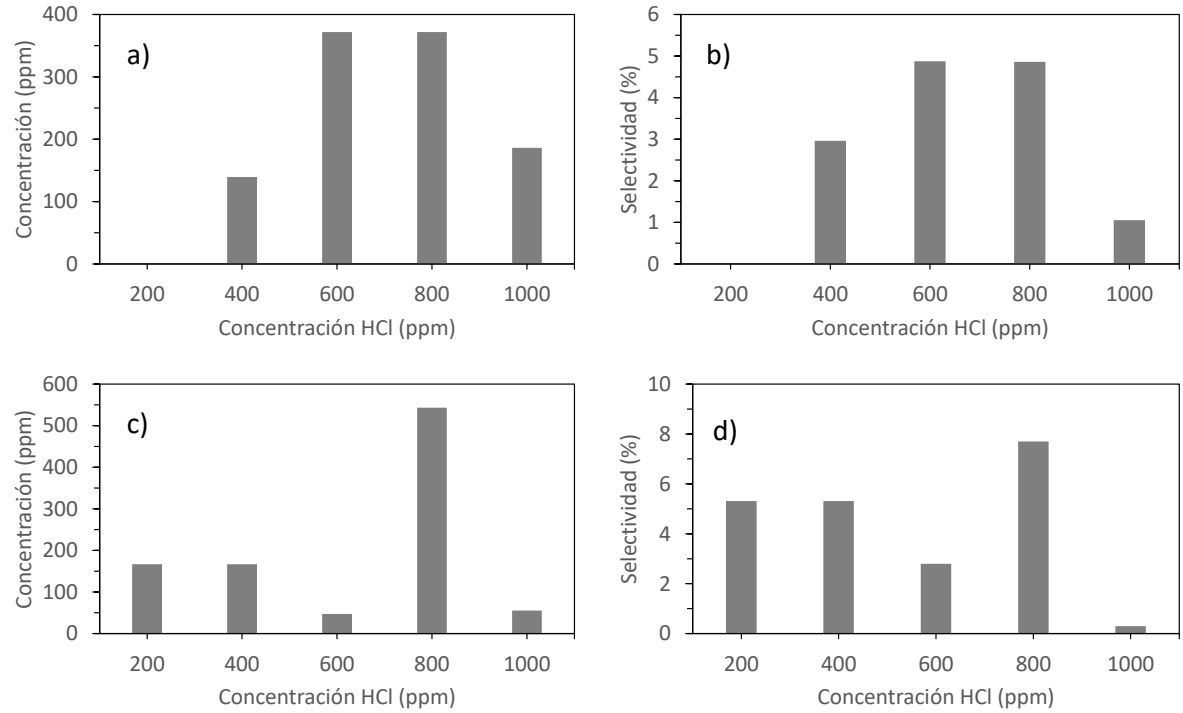

Figura 26. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa (●) obtenida a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC.

Analizando los gráficos, se observa una tendencia entre los diferentes experimentos a las 8h de reacción. La concentración y selectividad de maltotriosa siempre es mayor que la celobiosa, llegando incluso en 1000 ppm a existir una diferencia tan drástica que podrían considerarse despreciables los dímeros frente a los trímeros. Esto es debido a que la celobiosa se hidroliza con más facilidad hacia azúcares, por lo tanto, es lógico que su concentración sea menor (según se produce se hidroliza a glucosa).

La obtención de xilosa y glucosa es máxima para las concentraciones de 600 y 800 ppm de ácido a las 8h. Esto indica que en este periodo de tiempo la reacción se encuentra en las etapas iniciales de obtención de azúcares, mientras que a las 22h la concentración de estas disminuyen debido al avance en la etapa de deshidratación (Romero *et al.*, 2010).

A continuación, en la Figura 27 se muestra la evolución de la selectividad de 5-HMF y AL obtenidas a las 8 y 22 horas de reacción en sistema bifásico. La selectividad del 5-HMF está calculada teniendo en cuenta el reparto en ambas fases.

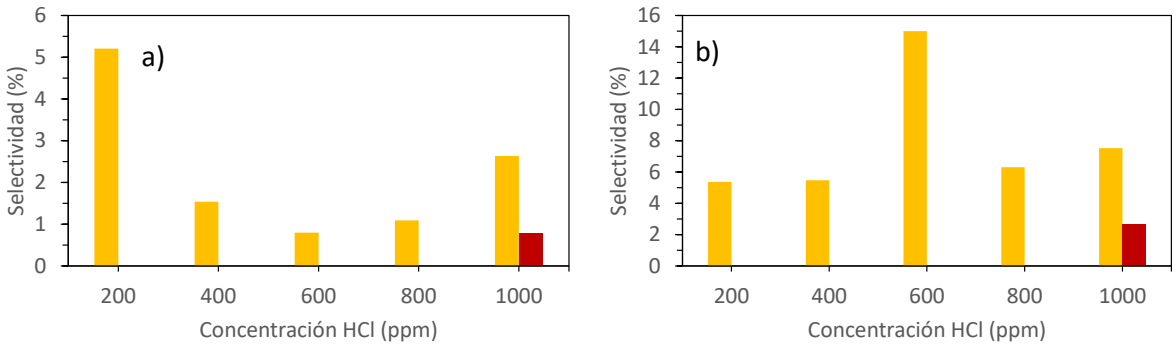

Figura 27. Evolución de la selectividad de 5-HMF (●) y ácido levulínico (●) obtenida a las 8h (a) y a las 22h (b) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico, en función de la concentración de HCl a una temperatura de 140ºC.

Empleando un sistema bifásico, se consigue obtener como única molécula plataforma 5-HMF, es decir, se logra una obtención selectiva del mismo, evitando la formación de ácido levulínico, el cual es el principal producto de degradación del 5-HMF y requiere agua para su formación. Excepto a una concentración de HCl de 1000 ppm donde se obtiene una selectividad de ácido levulínico a las 8h de 1% y a las 22h de un 3%.

Esto indica que mediante el empleo de un sistema bifásico se logra la extracción selectiva del 100% a la fase orgánica, exceptuando a 1000 ppm donde se consigue una extracción del 79%.

Por último, en la Figura 28 se presentan los resultados obtenidos en términos de rendimiento al carbono.

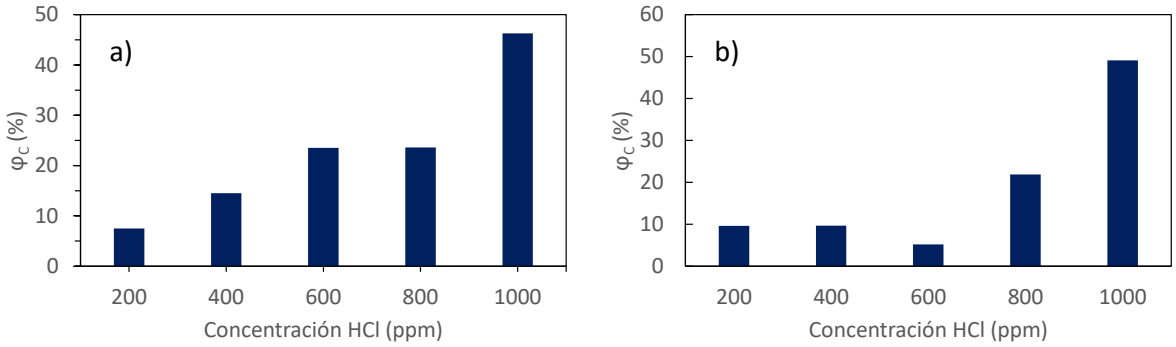

Figura 28. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido a las 8h (a) y a las 22h (b) en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante clorito sódico a 140ºC en función de la concentración de HCl.

Esta última figura demuestra que a medida que aumenta la concentración de ácido, se generan más compuestos solubles (Romero *et al.*, 2010). Durante el desarrollo de estas reacciones no se ha detectado la formación de huminas.

4.3.3. Hidrólisis con pretratamiento reductivo en fase acuosa.

Como alternativa a la deslignificación oxidativa, se ha estudiado la deslignificación empleando un método reductivo, en atmosfera de H_2, catalizado por 5% Ru/C. Donde la lignina da lugar a monómeros solubles en metanol, mientras que los carbohidratos se mantienen en la fase sólida (Van Den Bosch *et al.*, 2015).

Las reacciones de hidrólisis se realizan en el reactor autoclave especificado en el capítulo anterior. Transcurren a una temperatura de 140ºC, empleando como catalizador HCl, en un volumen total de reacción de 197 mL de agua, y 2,92 g de serrín deslignificado, según el método reductivo descrito en el apartado anterior de “Materiales y métodos”, lo que supone una carga del 1,5% en peso.

En la Tabla VIII, se muestran los resultados obtenidos en la reacción de hidrólisis con pretratamiento reductivo en fase acuosa.

Tabla VIII. Resumen de los resultados obtenidos para la reacción llevada a cabo en fase acuosa empleando como materia prima serrín deslignificado según el método reductivo, para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC.

C_{HCl} (ppm)	600
Conversión (%)	37,7
pH_i	1,7
pH_f	3,6
Balance al carbono (%)	**76,7**

A continuación, en la Figura 29, la Figura 30 y la Figura 31, se muestran las evoluciones de las concentraciones y las selectividades de maltotriosa, celobiosa, xilosa, arabinosa y glucosa.

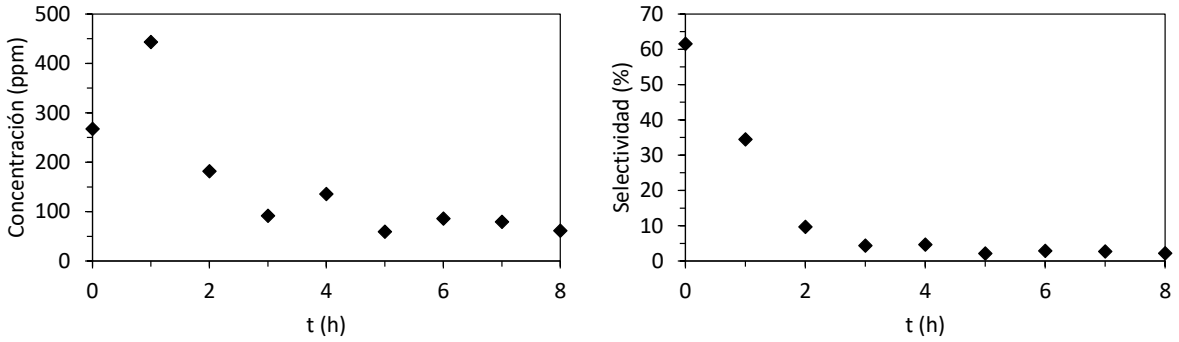

Figura 29. Evolución de la concentración y selectividad celobiosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC. (◆) C_{HCl} = 600 ppm.

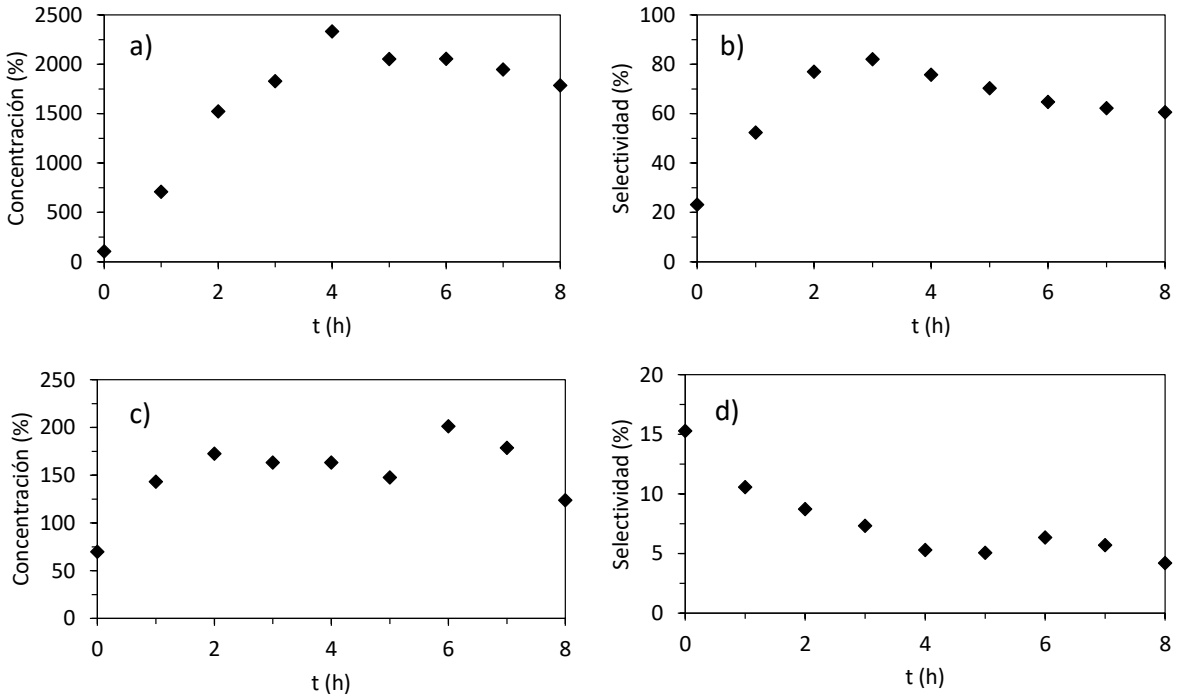

Figura 30. Evolución de la concentración y selectividad de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo a una temperatura de 140ºC. (◆) C_{HCl} = 600 ppm.

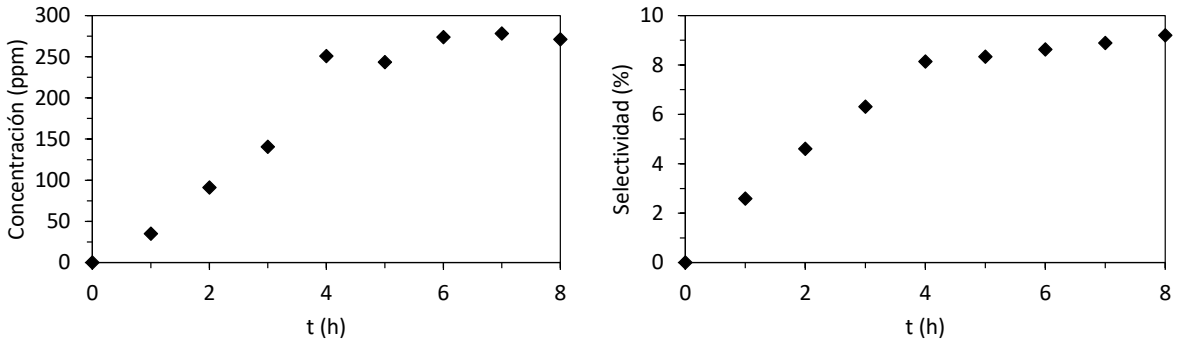

Figura 31. Evolución de la concentración y selectividad de glucosa obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC. (◆) C_{HCl} = 600 ppm.

Analizando las figuras anteriores se concluye que realizando este pretratamiento reductivo se elimina al 100% la formación de trímeros de celulosa en comparación con el pretratamiento oxidativo. Esto indica que este pretratamiento posee mayor profundidad ya que debilita más la estructura de la celulosa.

Se consigue una reducción de la selectividad de celobiosa del 66% a las 5h frente al pretratamiento oxidativo. Finalmente, esto se traduce en un incremento en la selectividad de xilosa del 100% a las 3h. En cambio, la selectividad y concentración de glucosa obtenidas son iguales. Lo que reafirma lo hipótesis de que la hemicelulosa se hidroliza antes que la celulosa (Rong *et al.,* 2012).

Durante el desarrollo de esta reacción, se ha detectado la presencia de furfural (FUR) debido a la deshidratación de xilosa (Rong *et al.,* 2012).

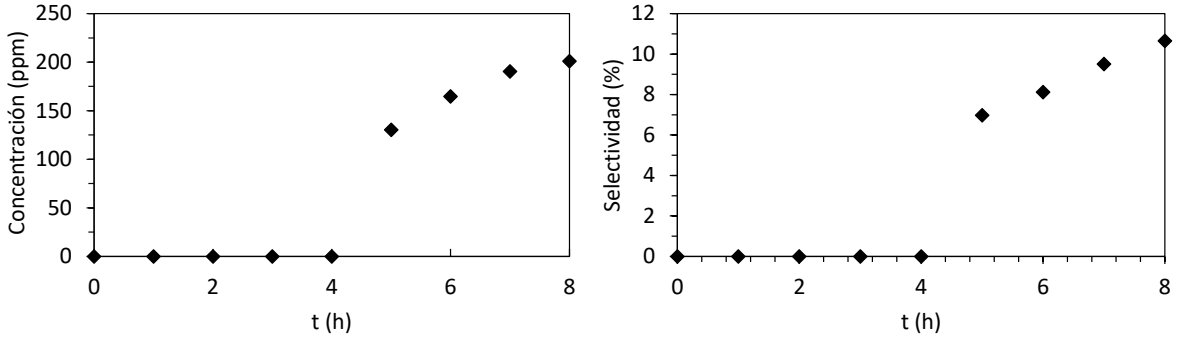

Figura 32. Evolución de la concentración y selectividad de furfural obtenida en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC. (◆) C_{HCl} = 600 ppm.

A continuación, en la Figura 33 y la Figura 34 se muestran los perfiles de selectividad y concentración obtenidos para las moléculas plataforma de interés en el caso del pretratamiento reductivo.

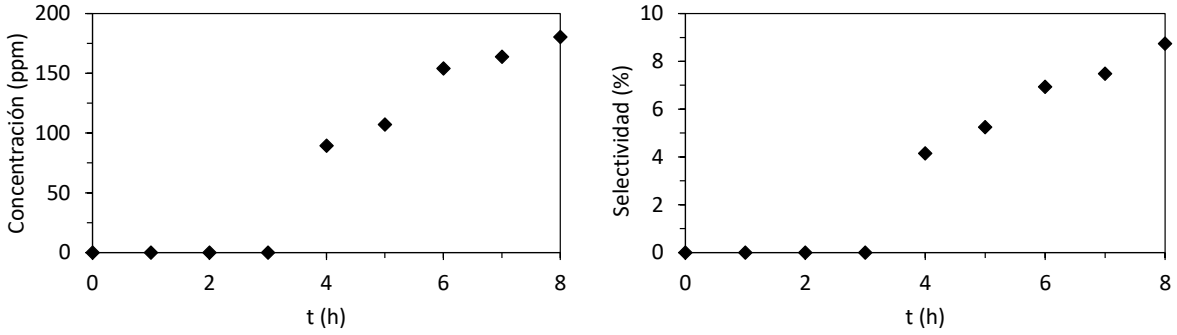

Figura 33. Evolución de la concentración y selectividad de 5-HMF obtenidos en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC. (◆) C_{HCl} = 600 ppm.

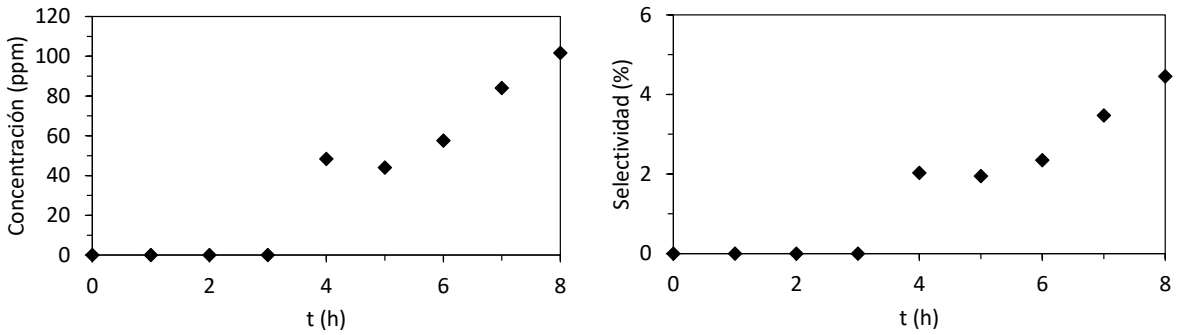

Figura 34. Evolución de la concentración y selectividad de ácido levulínico obtenidos en fase acuosa utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, a una temperatura de 140ºC. (◆) C_{HCl} = 600 ppm.

Aplicando este pretratamiento reductivo, también tiene lugar la deshidratación de los azúcares hacia 5-HMF y ácido levulínico a partir de las 4 primeras horas de reacción, lo que quiere decir que es pretratamiento válido y satisface el objetivo principal de obtención de estas moléculas plataforma. Además, supone un incremento en la concentración de 5-HMF del 75% y un aumento relativo del 43% a las 24h hacia la concentración de AL en comparación con el pretratamiento oxidativo. En esta reacción se forman un 23% de huminas con respecto al solido final recogido.

Finalmente, queda demostrada el mayor rendimiento de la hidrólisis y la obtención de 5-HMF y AL empleando el método de deslignificación reductivo. Esto puede deberse a que este tratamiento afecta más a la estructura de la celulosa y finalmente eso se traduce en una superficie de acceso mayor para el catalizador y un mayor grado de hidrólisis (Renders *et al.,* 2019).

4.3.4. Hidrólisis con pretratamiento reductivo en sistema bifásico.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la hidrólisis con pretratamiento reductivo en fase acuosa, se plantea la opción de llevar a cabo la misma reacción en un sistema bifásico, MIBK/H_2O, para intentar aumentar la selectividad obtenida hacia 5-HMF.

Las reacciones se realizan en el reactor autoclave especificado en el capítulo anterior. Transcurren a una temperatura de 140ºC, empleando como catalizador HCl, en un volumen total de reacción de 197 mL. Se seleccionó una relación volumétrica MIBK/H_2O = 1,25 (V_{agua} = 87,5 mL; V_{MIBK} = 109,5 mL) al igual que se emplea en estudios previos de hidrólisis de azúcares (Weingarten *et al*., 2014). Como reactivo se emplea una masa de serrín deslignificado (mediante pretratamiento reductivo) de 2,92 g, lo que supone una carga del 1,5 % en peso.

Finalmente, en la Tabla IX, se muestran los resultados obtenidos en términos de balance al carbono, conversión y pH.

Tabla IX. Resumen de los resultados obtenidos para las reacciones llevadas a cabo en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, donde se varia la concentración de HCl para t = 24h. $m_{serrín}$ = 2,92 g. T=140ºC.

C_{HCl} (ppm)	600
Conversión (%)	32,2
pH_i	1,7
pH_f	2,9
Balance al Carbono (%)	80,1

La conversión obtenida decrece un 15% con respecto a las mismas condiciones llevadas a cabo con un pretratamiento oxidativo. A continuación, en la Figura 35, se muestran las evoluciones de las concentraciones y las selectividades tanto de maltotriosa, celobiosa, xilosa, arabinosa y glucosa.

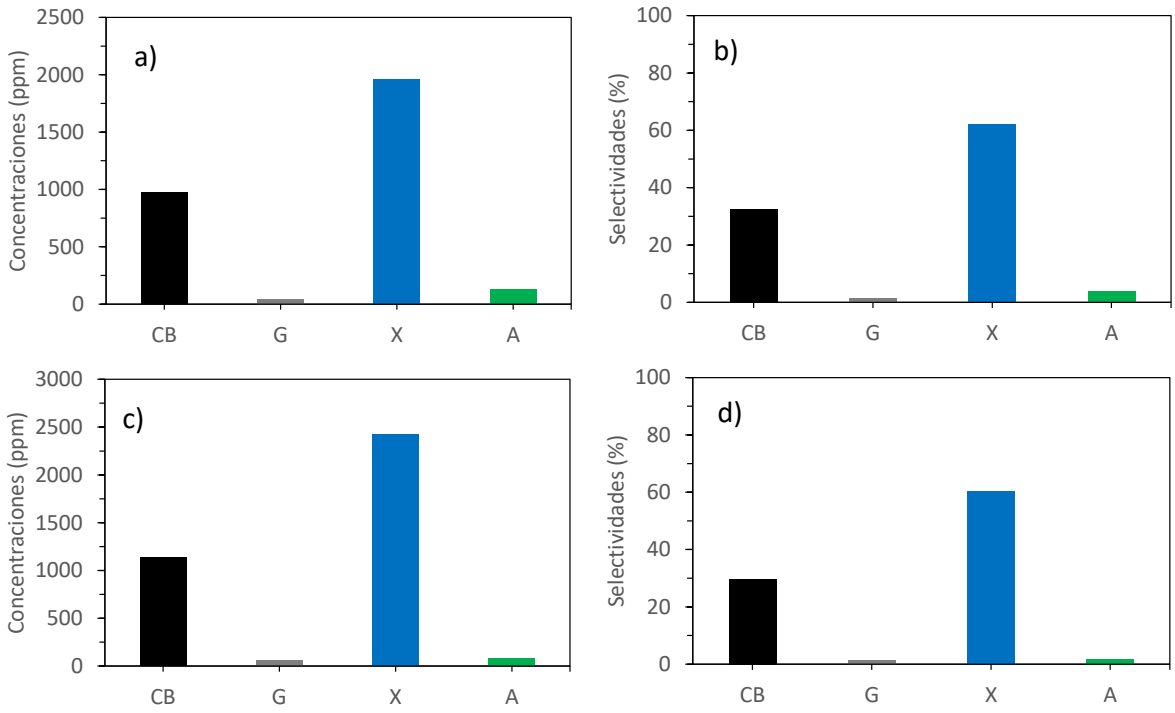

Figura 35. Evolución de la concentración y selectividad de celobiosa (●), glucosa (●), xilosa (●) y arabinosa (●) obtenida a las 8h (a y b) y a las 22h (c y d) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo a una temperatura de 140ºC a una concentración de 600 ppm de HCl.

En el sistema bifásico, al igual que ocurre empleando únicamente una fase acuosa, no se generan trímeros de celulosa. La mayor selectividad observada es hacia la xilosa, ya que la hemicelulosa es más sencilla de hidrolizar debido a que no se encuentra formando una matriz sino que es más superficial (Alonso *et al.*, 2012).

A continuación, en la Figura 36, se muestran las selectividades obtenidas para 5-HMF y ácido levulínico.

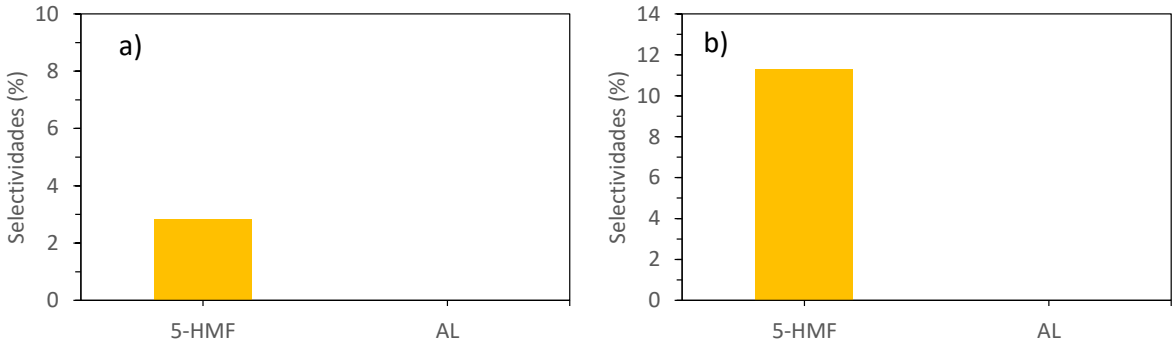

Figura 36. Evolución de la selectividad de 5-HMF (●) y ácido levulínico (●) obtenida a las 8h (a) y a las 22h (b) en sistema bifásico utilizando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo, para 600 ppm de catalizador a una temperatura de 140ºC.

En términos de concentración, con este pretratamiento se consigue acelerar la obtención de 5-HMF con respecto al pretratamiento oxidativo, es decir, empleando este pretratamiento la concentración de 5-HMF en la fase orgánica es un 21% mayor que la obtenida para los mismos tiempos con el pretratamiento oxidativo en las mismas condiciones de operación. Además, al igual que ocurre con el pretratamiento oxidativo se consigue una selectividad del 100% en fase orgánica.

Por último, en la Figura 37 se muestran los rendimientos al carbono obtenidos durante la hidrólisis a las 8h y a las 22h.

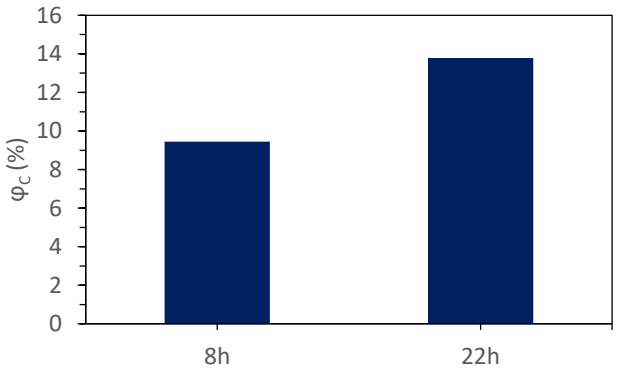

Figura 37. Evolución con el tiempo del rendimiento teórico del carbono obtenido en sistema bifásico empleando como materia prima serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo a 140ºC empleando una concentración de 600 ppm de HCl.

Al igual que antes el rendimiento al carbono aumenta con el tiempo debido al avance de la hidrólisis, sin embargo, se forman depósitos carbonosos denominados huminas en un 18% con respecto al solido final recogido.

Finalmente, se concluye que el emplear un sistema bifásico reduce la selectividad hacia el AL y no se obtiene una mejoría apreciable en cuanto a la selectividad observada para el 5-HMF.

4.4. COMPARACIÓN DE LA HIDRÓLISIS CON Y SIN PRETRATAMIENTO OXIDATIVO Y REDUCTIVO.

Una vez desarrollado todo el análisis, se va a realizar una comparación de los resultados obtenidos en las reacciones de hidrólisis llevadas a cabo con una concentración de catalizador (HCl) de 600 ppm empleando los diferentes tipos de materias primas planteados; serrín fresco, serrín deslignificado mediante pretratamiento oxidativo y serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo.

Se ha descartado la comparación detallada de los sistemas bifásicos debido a que por sí mismos cumplen completamente el objetivo de realizar una extracción selectiva de 5-HMF. Con una selectividad de extracción de 5-HMF del 100%.

A continuación, en la Figura 38 se presentan las selectividades y concentraciones de maltotriosa y celobiosa obtenidas en las hidrólisis empleando diferentes tipos de serrín.

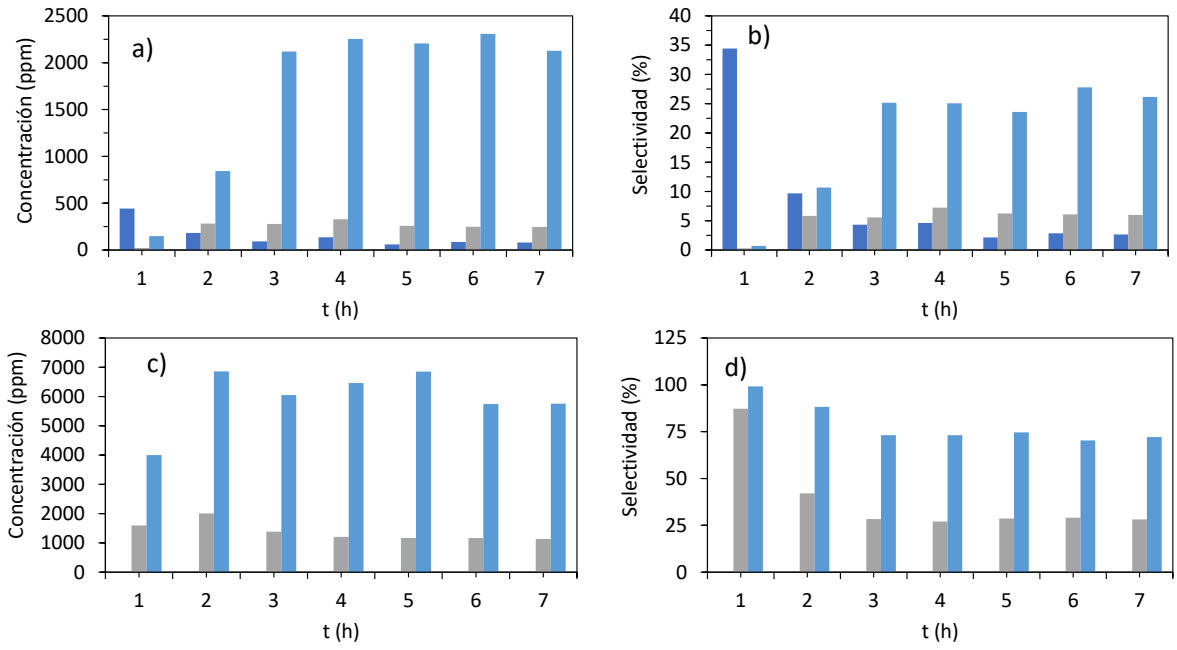

Figura 38. Evolución de la selectividad y la concentración de celobiosa (a y b) y maltotriosa (c y d) de celulosa con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado. (●) Serrín fresco; (●) serrín $NaClO_2$; (●) serrín Ru/C.

Comparando los resultados con la hidrólisis de serrín fresco, se consigue eliminar al 100% la generación de trímeros de celulosa mediante la deslignificación reductiva, y se reduce en torno a un 50% empleando deslignificación oxidativa.

La selectividad de la celobiosa disminuye en un 90% aplicando el método reductivo y un 80% aplicando el método oxidativo, a partir de las 3h, en comparación con la hidrólisis de serrín fresco

En la Figura *39* se presentan las selectividades y concentraciones de xilosa y arabinosa obtenidas en las hidrólisis empleando diferentes tipos de serrín. La selectividad de xilosa y arabinosa es mucho mayor cuando se emplea serrín deslignificado mediante pretratamiento reductivo.

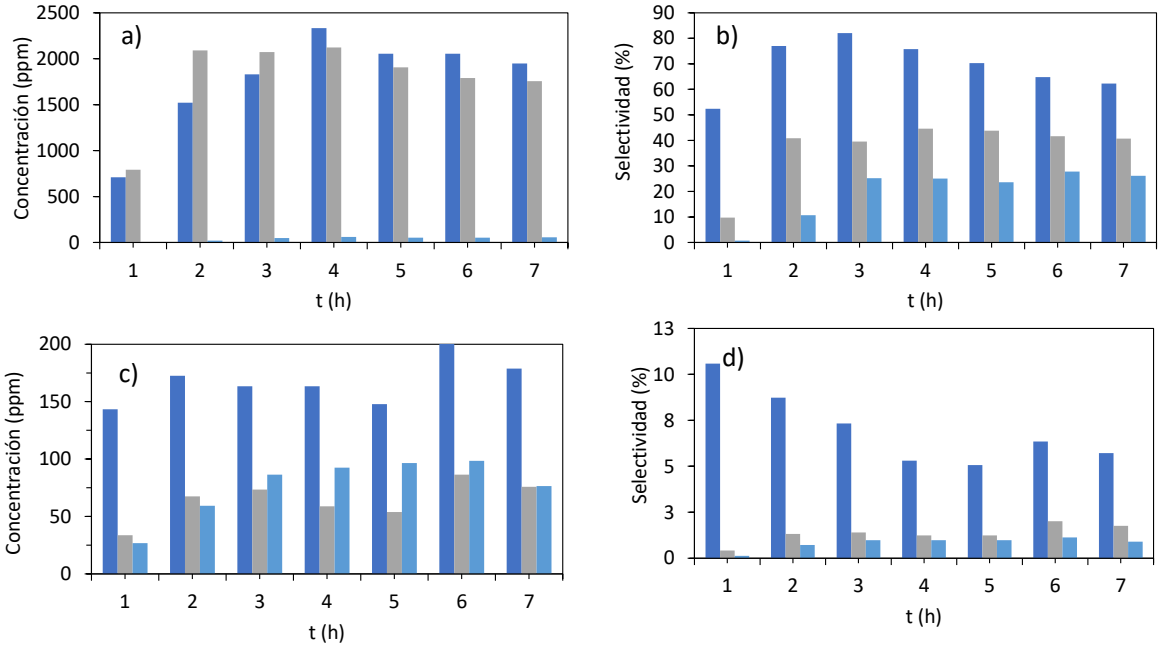

Figura 39. Evolución de la selectividad y la concentración de xilosa (a y b) y arabinosa (c y d) con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado. (●) Serrín fresco; (●) serrín $NaClO_2$; (●) serrín Ru/C.

Analizando la figura anterior, se observa que el pretratamiento reductivo es el que mejores resultados proporciona, ya que aumenta en un 40% la obtención de xilosa frente al método oxidativo y un 70% frente a la hidrólisis de serrín fresco, aproximadamente.

Por otro lado, la deslignificación oxidativa aumenta en un 30% la obtención de xilosa frente a la hidrólisis de serrín fresco. Analizando las figuras c y d se observa que mediante pretratamiento reductivo la selectividad de arabinosa aumenta, aunque sigue en un rango de selectividades por debajo del 10%.

En la Figura 40 se presentan las selectividades y concentraciones de glucosa obtenidas en las hidrólisis empleando diferentes tipos de serrín.

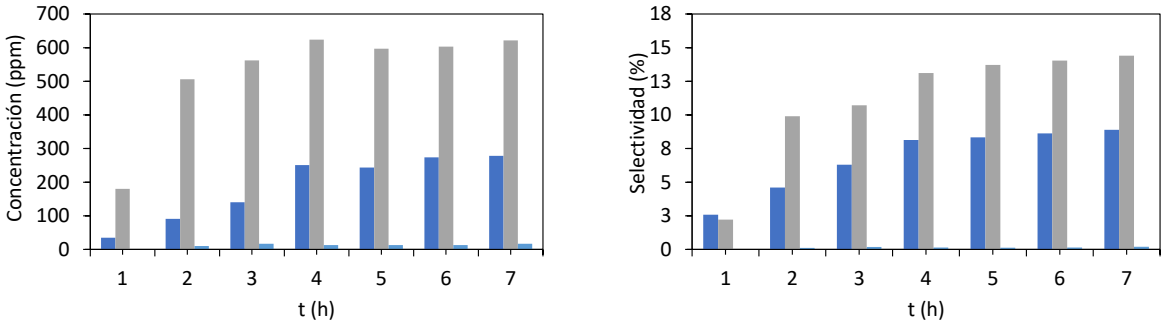

Figura 40. Evolución de la selectividad y la concentración de glucosa con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado. (●) Serrín fresco; (●) serrín $NaClO_2$; (●) serrín Ru/C

La mayor selectividad y concentración de glucosa se obtiene empleando en la hidrólisis serrín deslignificado mediante tratamiento oxidativo, esto puede deberse a que en el tratamiento reductivo la celulosa resulte dañada por la agresividad de este. Concretamente, se consigue aumentar en un 55% la concentración de glucosa a las 4h y un 30% de la selectividad respecto al tratamiento reductivo. Cabe mencionar que empleando serrín fresco no se obtiene una concentración relevante de glucosa para ningún tiempo.

Durante las reacciones en fase acuosa, se detectó la presencia de furfural (FUR). A continuación, se muestra la evolución de la concentración y selectividad en función de los tipos de serrín empleados en la hidrólisis (Rong *et al.*, 2012). En este caso, la producción de furfural también se ve favorecida empleando el pretratamiento reductivo.

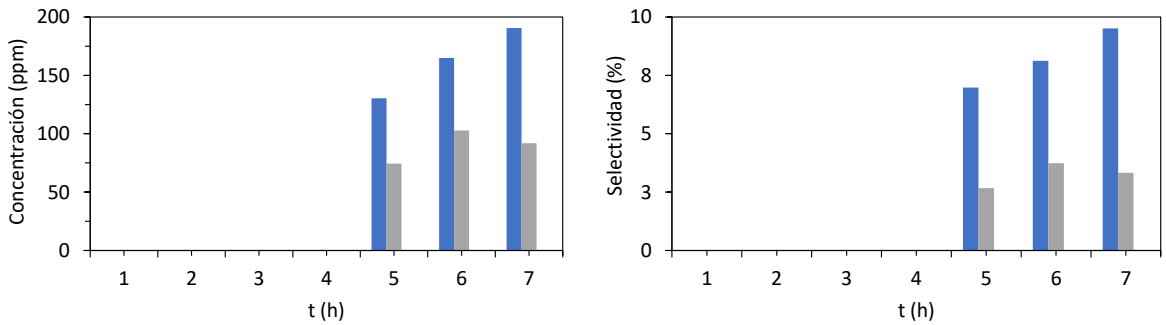

Figura 41. Evolución de la selectividad y la concentración de furfural con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado. (●) Serrín fresco; (●) serrín $NaClO_2$; (●) serrín Ru/C

En la Figura 42 se presenta la variación en la selectividad y concentración del 5-HMF dependiendo de los diferentes tipos de materias primas ensayadas.

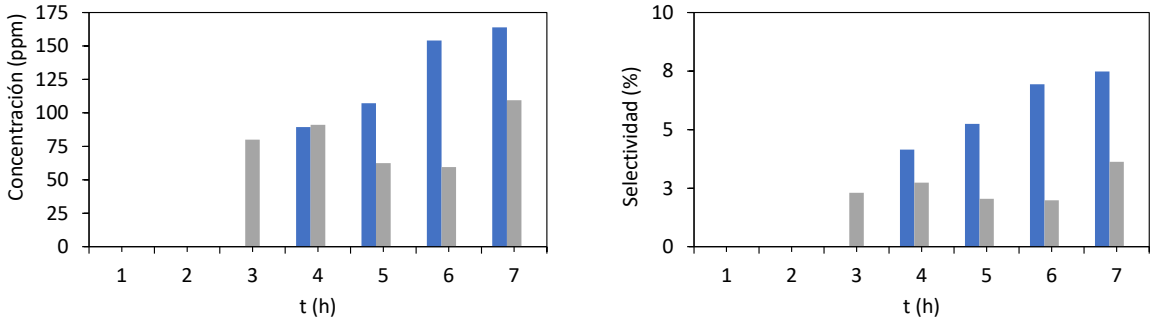

Figura 42. Evolución de la selectividad y la concentración de 5-HMF con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado. (●) Serrín fresco; (●) serrín $NaClO_2$; (●) serrín Ru/C

Analizando la figura anterior, se concluye que deslignificar hace posible la obtención de 5-HMF en unas condiciones suaves como las que se plantean en este trabajo, empleando tanto pretratamientos oxidativos como reductivos. Sin embargo, la mayor concentración y selectividad de 5-HMF se obtiene empleando el pretratamiento reductivo, produciéndose un incremento de la selectividad de un 50% más que el pretratamiento oxidativo a las 5h de reacción.

Finalmente, en la Figura 43 se presenta la variación en la selectividad y concentración del ácido levulínico dependiendo de los diferentes tipos de materias primas ensayadas.

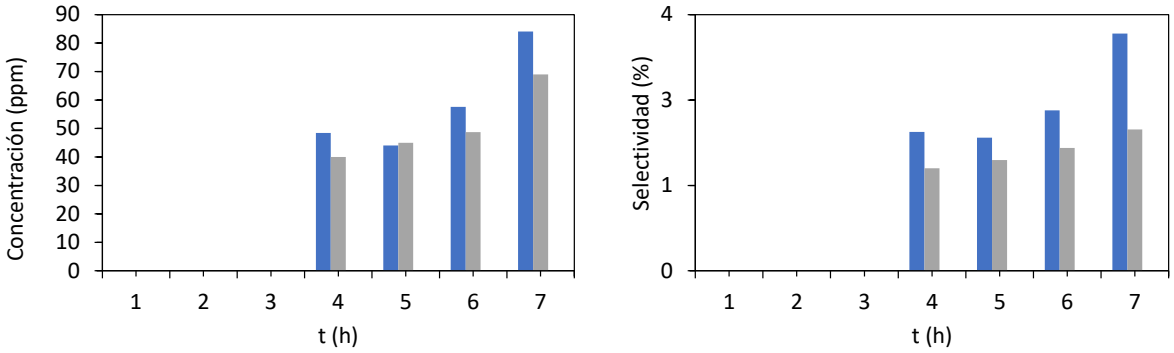

Figura 43. Evolución de la selectividad y la concentración de AL con 600 ppm de catalizador en función del tipo de serrín empleado. (●) Serrín fresco; (●) serrín $NaClO_2$; (●) serrín Ru/C.

De nuevo, analizando los resultados, se concluye que la deslignificación hace posible la obtención de moléculas plataforma como el ácido levulínico, y que mediante una deslignificación reductiva la selectividad aumentan un 15% más que empleando deslignificación oxidativa a las 5h, siendo esta mejoría más leve en términos de concentración.

5. CONCLUSIONES

Una vez finalizado el análisis de los resultados experimentales obtenidos durante esta investigación sobre la influencia de los procesos de deslignificación en la obtención de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y ácido levulínico (AL), se concluye que:

- ✓ Aumentar la concentración de HCl (ácido Brønsted) aumenta la conversión obtenida y los rendimientos del carbono planteados en esta investigación, lo que quiere decir que la presencia de ácidos favorece la hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa.
- ✓ La hemicelulosa requiere un menor grado de acidez para hidrolizarse que la celulosa, por lo tanto, en todos los ensayos realizados siempre se obtiene una concentración mayor de xilosa que de glucosa.
- ✓ Sin deslignificar previamente el serrín, no es posible la obtención de 5-hidroximetilfurfural ni ácido levulínico, debido a la complejidad de la materia prima y sobre todo a la presencia de la lignina, que dificulta el acceso del catalizador a la superficie de la hemicelulosa y la celulosa, reduciendo los rendimientos de la hidrólisis hasta prácticamente cero, siendo capaces únicamente de obtener trímeros y dímeros.
- ✓ La deslignificación oxidativa es un pretratamiento que profundiza menos que la deslignificación reductiva y daña menos la estructura de la celulosa ya que, en la hidrólisis llevada a cabo con serrín deslignificado mediante el método oxidativo se obtiene un 50% más de concentración y un 30% más de selectividad, a partir de las 4h, hacia la glucosa que empleando el método reductivo.
- ✓ La obtención de 5-HMF, bajo las condiciones suaves de operación estudiadas basadas en los principios de la química verde, es posible debido a los procesos de deslignificación. Además, se consigue un aumento del 100% de selectividad en la hidrólisis con pretratamiento reductivo frente a la hidrólisis con pretratamiento oxidativo.
- ✓ Mediante el uso de un segundo disolvente orgánico (metilisobutilcetona) se consigue una obtención selectiva de 5-HMF y una selectividad del 100% en la fase orgánica de esta molécula plataforma.
- ✓ La obtención de AL, al igual que la de 5-HMF, en las condiciones ensayadas es posible empleando serrín deslignificado. Además, aumenta un 15% en la selectividad en las hidrólisis con pretratamiento reductivo que en la hidrólisis con pretratamiento oxidativo.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, D.M., BOND, J.Q. y DUMESIC, J.A., 2010. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, vol. 12, no. 9, pp. 1493-1513. ISSN 14639262. DOI 10.1039/c004654j.

ALONSO, D.M., WETTSTEIN, S.G. y DUMESIC, J.A., 2012. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 24, pp. 8075-8098. ISSN 03060012. DOI 10.1039/c2cs35188a.

ANWAR, Z., GULFRAZ, M. y IRSHAD, M., 2014. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 7, no. 2, pp. 163-173. ISSN 1687-8507. DOI 10.1016/j.jrras.2014.02.003. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003.

ARANTES, V. y SADDLER, J.N., 2010. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: The role of amorphogenesis. *Biotechnology for Biofuels*, vol. 3, no. 1, pp. 1-11. ISSN 17546834. DOI 10.1186/1754-6834-3-1.

BAIG, K.S., WU, J. y TURCOTTE, G., 2019. Future prospects of delignification pretreatments for the lignocellulosic materials to produce second generation bioethanol. *International Journal of Energy Research*, no. June 2018, pp. 1-17. ISSN 1099114X. DOI 10.1002/er.4292. Disponible en: https://doi.org/10.1002/er.4292.

BAMDAD, H., HAWBOLDT, K. y MACQUARRIE, S., 2018. A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, no. May, pp. 1705-1720. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2017.05.261. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.261.

COTANA, F., CAVALAGLIO, G., GELOSIA, M., NICOLINI, A., COCCIA, V. y PETROZZI, A., 2014. Production of bioethanol in a second generation prototype from pine wood chips. *Energy Procedia*, vol. 45, no. January, pp. 42-51. ISSN 18766102. DOI 10.1016/j.egypro.2014.01.006.

DE MARCO, B.A., RECHELO, B.S., TÓTOLI, E.G., KOGAWA, A.C. y SALGADO, H.R.N., 2019. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 27, no. 1, pp. 1-8. ISSN 13190164. DOI 10.1016/j.jsps.2018.07.011. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.jsps.2018.07.011.

DHYANI, V. y BHASKAR, T., 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, vol. 129, pp. 695-716. ISSN 18790682. DOI 10.1016/j.renene.2017.04.035. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035.

FERREIRA, A.F., 2007. Biore fi nery Concept. , pp. 1-6. DOI 10.1007/978-3-319-48288-0.

GALLO, J.M.R. y TRAPP, M.A., 2017. The chemical conversion of biomass-derived saccharides: An overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 28, no. 9, pp. 1586-1607. ISSN 16784790. DOI 10.21577/0103-5053.20170009.

GARCÉS, D., DÍAZ, E. y ORDÓÑEZ, S., 2017. Aqueous Phase Conversion of Hexoses into 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in the Presence of Hydrochloric Acid: Mechanism and Kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 18, pp. 5221-5230. ISSN 15205045. DOI 10.1021/acs.iecr.7b00952.

GÓMEZ MILLÁN, G., HELLSTEN, S., LLORCA, J., LUQUE, R., SIXTA, H. y BALU, A.M., 2019. Recent Advances in the Catalytic Production of Platform Chemicals from Holocellulosic Biomass. *ChemCatChem*, vol. 11, no. 8, pp. 2022-2042. ISSN 18673899. DOI 10.1002/cctc.201801843.

HUANG, K., WON, W., BARNETT, K.J., BRENTZEL, Z.J., ALONSO, D.M., HUBER, G.W., DUMESIC, J.A. y MARAVELIAS, C.T., 2018. Improving economics of lignocellulosic biofuels: An integrated strategy for coproducing 1,5-pentanediol and ethanol. *Applied Energy*, vol. 213, no. November 2017, pp. 585-594. ISSN 03062619. DOI 10.1016/j.apenergy.2017.11.002. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.002.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018. The future of petrochemicals. *The future of petrochemicals*, no. October. DOI 10.1787/9789264307414-en.

KANG, S., FU, J. y ZHANG, G., 2018. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 94, no. March 2017, pp. 340-362. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2018.06.016. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016.

LAVARACK, B.P., GRIFFIN, G.J. y RODMAN, D., 2002. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, no. 5, pp. 367-380. ISSN 09619534. DOI 10.1016/S0961-9534(02)00066-1.

LI, S., XU, S., LIU, S., YANG, C. y LU, Q., 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, vol. 85, no. 8-10, pp. 1201-1211. ISSN 03783820. DOI 10.1016/j.fuproc.2003.11.043.

LUQUE, R. y SPEIGHT, J.G., 2014. *Gasification and synthetic liquid fuel production: An overview*. S.l.: © 2015 Woodhead Publishing Limited. All rights reserved. ISBN 9780857098085. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-85709-802-3.00001-1.

MIRZAEI, H.M. y KARIMI, B., 2016. Sulphanilic acid as a recyclable bifunctional organocatalyst in the selective conversion of lignocellulosic biomass to 5-HMF. *Green Chemistry*, vol. 18, no. 8, pp. 2282-2286. ISSN 14639270. DOI 10.1039/c5gc02440d.

MUKHERJEE, A., DUMONT, M.J. y RAGHAVAN, V., 2015. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, vol. 72, pp. 143-183. ISSN 1873-2909. DOI 10.1016/j.biombioe.2014.11.007.

NAMCHOT, W., PANYACHARAY, N., JONGLERTJUNYA, W. y SAKDARONNARONG, C., 2014. Hydrolysis of delignified sugarcane bagasse using hydrothermal technique catalyzed by carbonaceous acid catalysts. *Fuel*, vol. 116, pp. 608-616. ISSN 00162361. DOI 10.1016/j.fuel.2013.08.062. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.062.

PELÁEZ, R., MARÍN, P. y ORDÓÑEZ, S., 2017. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO / ZnO / Al 2 O 3 and γ -Al 2 O 3 : Process optimization and kinetic modelling. *Fuel Processing Technology*, vol. 168, no. July, pp. 40-49. ISSN 0378-3820. DOI 10.1016/j.fuproc.2017.09.004. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.004.

PILEIDIS, F.D. y TITIRICI, M.M., 2016. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem*, vol. 9, no. 6, pp. 562-582. ISSN 1864564X. DOI 10.1002/cssc.201501405.

RENDERS, T., VAN DEN BOSSCHE, G., VANGEEL, T., VAN AELST, K. y SELS, B., 2019. Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery. *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 56, pp. 193-201. ISSN 18790429. DOI 10.1016/j.copbio.2018.12.005. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.12.005.

ROMERO, I., RUIZ, E., CASTRO, E. y MOYA, M., 2010. Acid hydrolysis of olive tree biomass. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, no. 5-6, pp. 633-640. ISSN 02638762. DOI 10.1016/j.cherd.2009.10.007. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2009.10.007.

RONG, C., DING, X., ZHU, Y., LI, Y., WANG, L., QU, Y., MA, X. y WANG, Z., 2012. Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydrate Research*, vol. 350, pp. 77-80. ISSN 00086215. DOI 10.1016/j.carres.2011.11.023. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2011.11.023.

SALMI, T., MURZIN, D.Y. y JOHAN, W., 2015. Pyrolysis of Heavy Oil in the Presence of Supercritical Water: The Reaction Kinetics in Different Phases. *AICHE Journal*, vol. 61, no. 3, pp. 857-866. ISSN 0001-1541. DOI 10.1002/aic.

SCHUTYSER, W., RENDERS, T., VAN DEN BOSCH, S., KOELEWIJN, S.F., BECKHAM, G.T. y SELS, B.F., 2018. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 3, pp. 852-908. ISSN 14604744. DOI 10.1039/c7cs00566k.

SHEN, J., ZHU, S., LIU, X., ZHANG, H. y TAN, J., 2010. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management*, vol. 51, no. 5, pp. 983-987. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2009.11.039. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.039.

SIQUEIRA, G., VÁRNAI, A., FERRAZ, A. y MILAGRES, A.M.F., 2013. Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. *Applied Energy*, vol. 102, pp. 399-402. ISSN 03062619. DOI 10.1016/j.apenergy.2012.07.029. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.029.

TOFTGAARD PEDERSEN, A., RINGBORG, R., GROTKJÆR, T., PEDERSEN, S. y WOODLEY, J.M., 2015. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose-fructose mixtures. *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, pp. 455-464. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2015.03.094.

VAN DEN BOSCH, S., SCHUTYSER, W., VANHOLME, R., DRIESSEN, T., KOELEWIJN, S.F., RENDERS, T., DE MEESTER, B., HUIJGEN, W.J.J., DEHAEN, W., COURTIN, C.M., LAGRAIN, B., BOERJAN, W. y SELS, B.F., 2015. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy and Environmental Science*, vol. 8, no. 6, pp. 1748-1763. ISSN 17545706. DOI 10.1039/c5ee00204d.

WEINGARTEN, R., RODRIGUEZ-BEUERMAN, A., CAO, F., LUTERBACHER, J.S., ALONSO, D.M., DUMESIC, J.A. y HUBER, G.W., 2014. Selective conversion of cellulose to hydroxymethylfurfural in polar aprotic solvents. *ChemCatChem*, vol. 6, no. 8, pp. 2229-2234. ISSN 18673899. DOI 10.1002/cctc.201402299.

WETTSTEIN, S.G., MARTIN ALONSO, D., GÜRBÜZ, E.I. y DUMESIC, J.A., 2012. A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 1, no. 3, pp. 218-224. ISSN 22113398. DOI 10.1016/j.coche.2012.04.002.

YU, Z., JAMEEL, H., CHANG, H. min y PARK, S., 2011. The effect of delignification of forest biomass on enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 19, pp. 9083-9089. ISSN 09608524. DOI 10.1016/j.biortech.2011.07.001. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.001.

ZHAO, X., ZHOU, H., SIKARWAR, V.S., ZHAO, M., PARK, A.H.A., FENNELL, P.S., SHEN, L. y FAN, L.S., 2017. Biomass-based chemical looping technologies: The good, the bad and the future. *Energy and Environmental Science*, vol. 10, no. 9, pp. 1885-1910. ISSN 17545706. DOI 10.1039/c6ee03718f.

ZHOU, C., ZHAO, J., YAGOUB, A.E.G.A., MA, H., YU, X., HU, J., BAO, X. y LIU, S., 2017. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism. *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, no. 2, pp. 477-487. ISSN 20902468. DOI 10.1016/j.ejpe.2016.07.005. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.07.005.

APÉNDICES

A. LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

5-HMF	5-hidroximetilfurfural
A	Arabinosa
AL	Ácido levulínico
C	Concentración
CB	Celobiosa
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
COP	Conferencia de las Partes
DME	Dimetil éter
DMSO	Dimetilsulfóxido
F_A	Fase acuosa
F_O	Fase orgánica
FUR	Furfural
G	Glucosa
GC	Cromatografía de gases
GEI	Gases de efecto invernadero
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficacia
m/z	Relación masa/carga
MIBK	Metilisobutilcetona
Mt	Megatonelada
MW_C	Peso atómico del carbono
RID	Detector de índice de refracción
S	Selectividad
SEM	Microscopio electrónico de barrido
S_{HMF}	Selectividad a 5-hidroximetilfurfural
T	Maltotriosa

THF	Tetrahidrofurano
UE	Unión Europea
V_{ac}	Volumen fase acuosa
V_O	Volumen fase orgánica
W_1	Porcentaje en peso de extractos en el serrín
W_2	Porcentaje en peso de hemicelulosa en el serrín
W_3	Porcentaje en peso de lignina en el serrín
W_4	Porcentaje en peso de celulosa en el serrín
X	Xilosa
φ	Rendimiento deslignificación
φ_S	Rendimiento al carbono empleando serrín fresco