INFORME PROYECTOS— 2024

RECICLAJE QUÍMICO DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA VALORIZACIÓN DE LA BIOMASA MEDIANTE EL USO DE ELECTROQUÍMICA AVANZADA "RECELEC"

Informe: Resultados Proyecto

Expediente: IMAMCA/2024/2

Coordinado en AIDIMME por: VALERO GOMEZ, ANA Mª

GENERALITAT VALENCIANA
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN

AIDIMME
INSTITUTO TECNOLÓGICO

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN 1

2. LA CELULOSA COMO FUENTE DE CARBONO NATURAL 2

3. OBJETIVOS 5

4. RESULTADOS 6

4.1 ELECTRO-CATALIZADORES 6
4.2 CELULOSA Y RESIDUOS HOLEOCELULÓSICOS PROVENIENTES DE LA BIOMASA 8
4.3 PROCESO DE ACONDICIONAMIENTO DE LA CELULOSA Y DEL RESIDUO DE LA CELULOSA 13
4.4 RESPUESTA ELECTROCATALÍTICA DE LOS ELECTRODOS A LA CELULOSA 20
4.5. RESPUESTA ELECTROCATALÍTICA DE LOS ELECTRODOS A LA GLUCOSA 24

5. CONCLUSIONES 25

1. Introducción

El avance hacia una economía más sostenible depende tanto de la búsqueda de nuevas fuentes de energía como de nuevos suministros de materias primas naturales y renovables como alternativa a los combustibles fósiles. En este sentido RECELEC se enfoca en la transformación de la biomasa lignocelulósica para su aprovechamiento desde los residuos de poda como fuente de carbono natural para su valorización en productos de interés, concretamente la obtención de glucosa como unidad base de la celulosa, polisacárido principal de los residuos de biomasa.

En este sentido, RECELEC, plantea la utilización de la biomasa como fuente de carbono para obtener materias primas de alto valor añadido y realizar su reciclaje electro-químico o transformación en monómeros básicos. Todo ello, utilizando tecnologías limpias y de bajo impacto medioambiental, como son las técnicas electroquímicas combinadas con técnicas termo-químicas. Esta nueva forma de utilizar los residuos o los subproductos de la biomasa da paso a una nueva industria incipiente denominada, **biorrefinería electroquímica**.

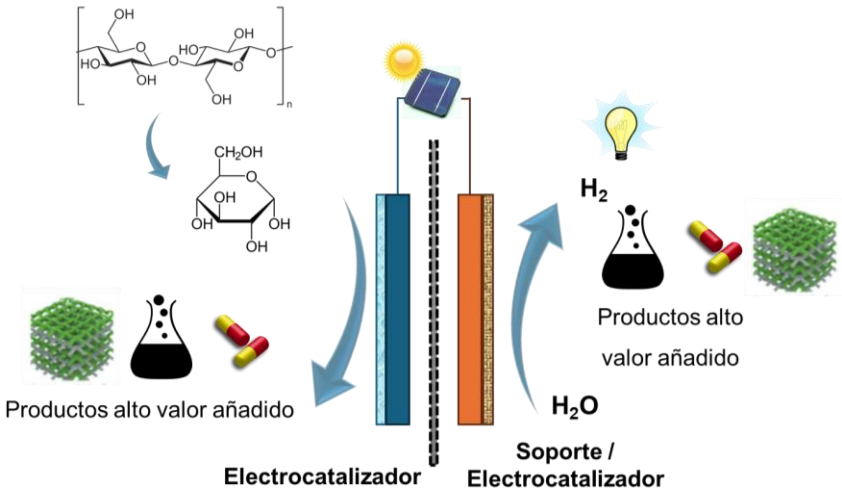


Figura 1. Esquema del proceso de obtención mediante electrocatálisis de productos de alto valor añadido a partir de la celulosa.

Por lo que mediante la transformación de la fracción holocelulósica de la biomasa se plantea su despolimerización a glucosa mediante técnicas electroquímicas y su transformación hacia sus derivados como alternativa a los combustibles fósiles.

Para ello, se fabrican y modifican superficialmente materiales fabricados en 3D para obtener nuevos y específicos electro-catalizadores para su uso en la despolimerización de la biomasa holocelulósica y en la generación de nuevos productos de alto valor añadido.

2. La Celulosa como fuente de carbono natural

El alcance de RECELEC es el estudio de la respuesta electroquímica, de distintos electrodos desarrollados durante el proyecto, a la fracción holocelulósica de los residuos provenientes de la biomasa lignocelulósica, para su aprovechamiento como fuente de carbono natural.

La biomasa lignocelulósica se compone de tres compuestos carbonosos principales: la celulosa, el mayoritario, la hemicelulosa y la lignina, cuyas estructuras se muestran en la siguiente figura.

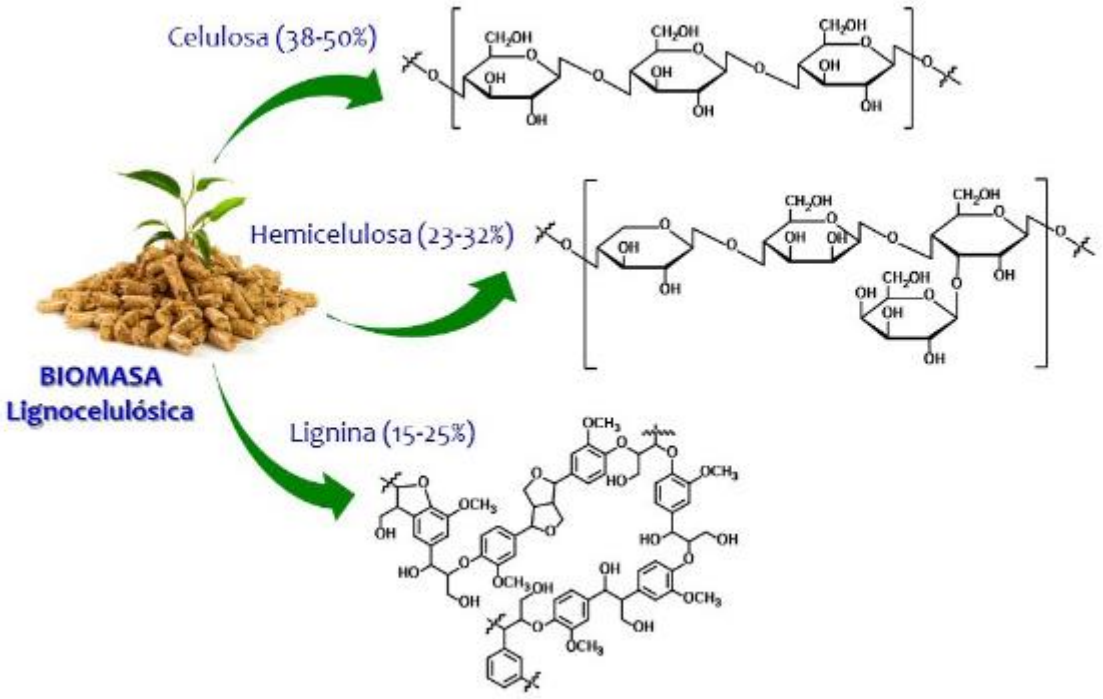


Figura 2. Estructuras químicas de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica[1].

De los tres principales componentes, RECELEC se ha centrado en la celulosa como el biopolímero natural más abundante y ampliamente distribuido en el mundo, con una producción anual estimada de 7,5 $\times 10^{10}$ toneladas[2]. Las cadenas de celulosa están formadas por unidades repetidas de β-(1-4)-glucosa-D enlazadas, que se ensamblan en microfibrillas mediante interacciones de enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals.

[1] M. Chávez, La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. *An. Quím.*, 115 (5), 2019, 399-407.

[2] Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. Chemical Reviews. 2010;110:3479-3500. DOI: 10.1021/cr900339w

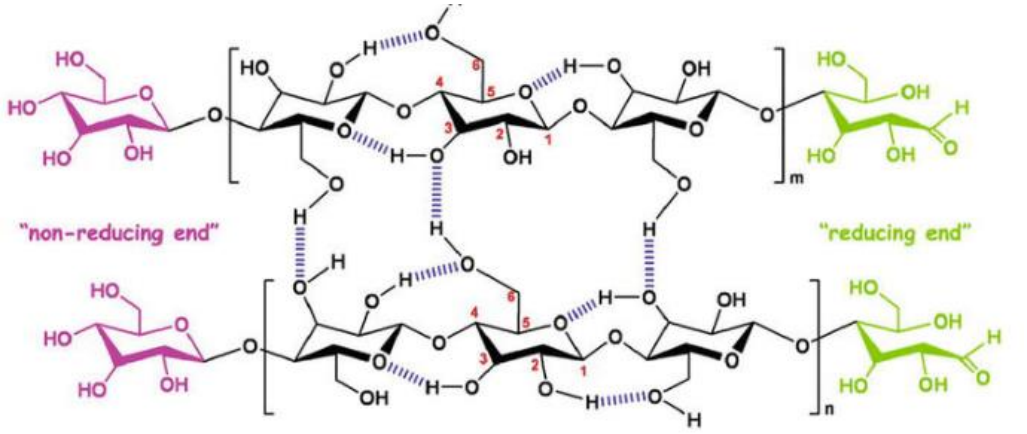


Figura 3. Detalle de los enlaces de la estructura del polímero de la celulosa[1].

A través de procesos de acondicionamiento y pre-tratamientos térmicos-químicos con microondas se pretende obtener glucosa, tras su hidrólisis o rotura de sus enlaces, como monómero base o bloque precursor para su transformación en otros productos químicos de interés que puedan ser utilizados en distintas industrias, destacando la industria de recubrimientos, polímeros o resinas.

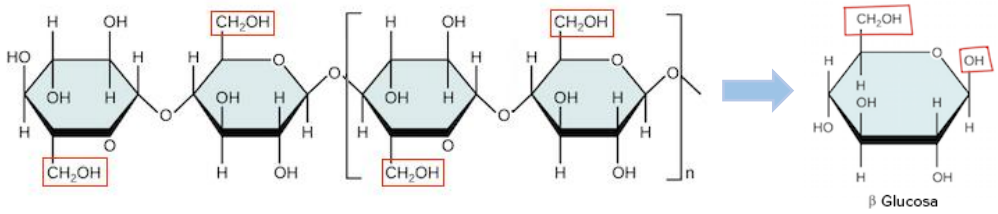


Figura 4. Transformación de la celulosa a la glucosa.

Biocompuestos químicos de interés provenientes de la biomasa lignocelulósica

En la siguiente figura se puede ver la correspondencia a partir de la glucosa hacia otros compuestos de interés, dependiendo del tipo de reacción que se vaya a llevar a cabo. Estos **procesos se pueden realizar a través de la electroquímica utilizando electro-catalizadores adecuados** y generando biocompuestos químicos con distintas aplicaciones industriales entre las que cabe destacar surfactantes, resinas, polímeros, adhesivos, etc. de industrias de recubrimientos y matrices compuestas.

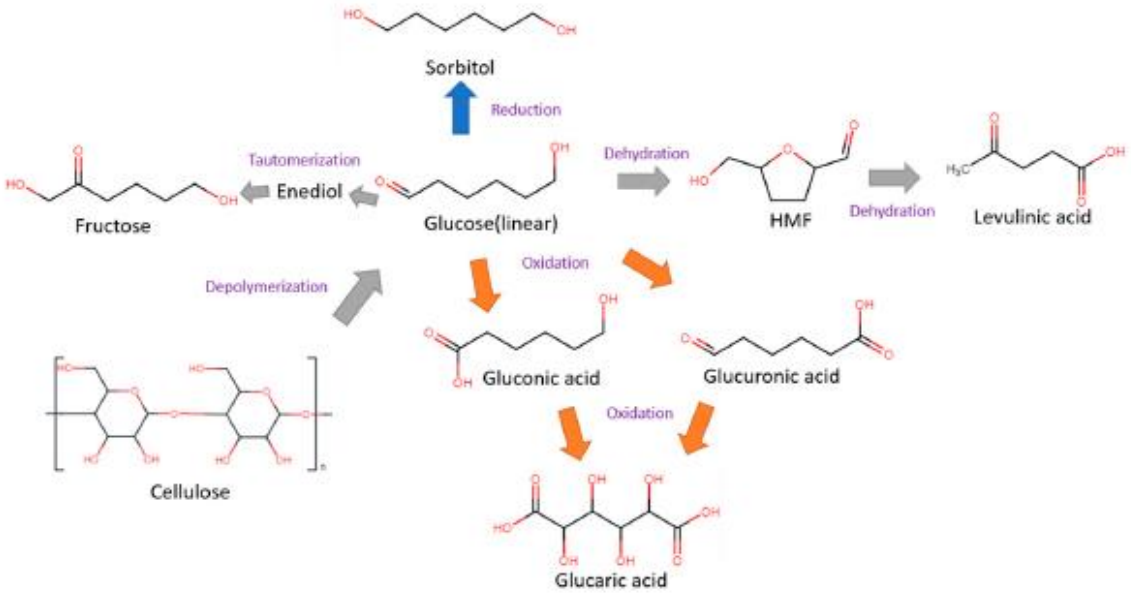


Figura 5. Esquema de biocompuestos provenientes de la celulosa y de la hemicelulosa a través de transformaciones químicas[3].

Acondicionamiento de muestras de celulosa

Como acondicionamiento de las muestras de celulosa previas a realizar los procesos electroquímicos, se considera que **la disolución en hidróxico sódico como el más eficiente y más utilizado por lo que se selecciona como técnica de acondicionamiento en RECELEC**. Además, el hidróxido de sodio es fácil de conseguir y relativamente barato, con una alta alcalinidad y un manejo relativamente sencillo, lo que lo convierte en una opción atractiva para aplicaciones industriales a gran escala. A menudo se utiliza en combinación con otros productos químicos y procesos para optimizar la eficacia del pretratamiento. La eficacia del NaOH en el pretratamiento de celulosa ha sido reportada en varios estudios [4], [5], [6].

El **calentamiento por microondas** se basa en la capacidad de algunos compuestos (líquidos o sólidos) para transformar la energía eléctrica en calor, como consecuencia de

[3] T. Werpy and G. Petersen, Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. U.S. Department of Energy. Energy Efficiency and Renewable Energy. Pacific Northwest National Laboratory. 2004

[4] Dinh Vu, N., Tran, H.T., Bui, N.D., Duc Vu, C., & Nguyen, H.V. (2017). Lignin and cellulose extraction from vietnam's rice straw using ultrasound-assisted alkaline treatment method. 10.1155/2017/1063695.

[5] Meliko˘glu, A. Y., Bilek, S. E., & Cesur, S. (2019). Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. Carbohydrate Polymers, 215, 330–337. https://doi.org/10.1016/J. CARBPOL.2019.03.103

[6] Yuan, Z., Wen, Y., & Kapu, N. S. (2018). Ethanol production from bamboo using mild alkaline pre-extraction followed by alkaline hydrogen peroxide pretreatment. Bioresource Technology, 247, 242–249. https://doi.org/10.1016/J. BIORTECH.2017.09.080

dos mecanismos: la orientación e inducción dipolar y la conducción iónica[7]. De esta manera el empleo de microondas genera un calentamiento de elevada penetración que permite cambios estructurales masivos a diferencia del calentamiento por conducción[8]. Estas características hacen que el empleo de las microondas pueda mejorar el rendimiento de ciertos procesos bioquímicos al reestructurar el medio y facilitar las reacciones de transformación a glucosa y otras especies de interés, principalmente azúcares mediante técnicas más específicas como las técnicas electroquímicas.

3. Objetivos

El objetivo general de RECELEC es el desarrollo y fabricación de electro-catalizadores jerarquizados que puedan ser utilizados en la oxidación de la biomasa holocelulósica para su despolimerización y transformación en glucosa u otros compuestos de interés. Estos electro-catalizadores estarán formados por Titanio como soporte y dopados con Níquel, nanopartículas de Níquel o de Oro como electro-catalizadores.

Para poder comprobar la eficacia de dichos electro-catalizadores se registrarán sus respuestas mediante voltametría cíclica en una celda electroquímica de tres electrodos compartimentada y en medio acuoso a distintos productos holocelulósicos.

Para comprobar la respuesta de estos electro-catalizadores se disolvió en medio alcalino con NaOH distintas muestras de celulosa. La NaOH actúa como agente químico que hincha la celulosa, rompe enlaces de hidrógeno y facilita la despolimerización. Se ha estudiado una celulosa comercial microcristalina en polvo (pH5-7, 11% peso) disuelta en NaOH sin pre-tratar y pre-tratada mediante técnicas térmicas asistidas con microondas. Estas técnicas proporcionan calentamiento rápido y uniforme, lo que acelera la ruptura de los enlaces glucosídicos en la celulosa para así poder obtener oligosacáridos, glucosa o nanocelulosa, dependiendo de las condiciones del proceso.

Además, también se ha evaluado la respuesta de los electro-catalizadores obtenidos a la fracción holocelulósica de un residuo proveniente de la poda del pino halepensis tras una extracción previa de la lignina con la técnica de extracción con líquidos eutécticos penetrantes utilizando cloruro de colina:ácido láctico. Este residuo rico en celulosa al que se le ha extraído la lignina proviene del proyecto financiado por el IVACE denominado ADHELIG.

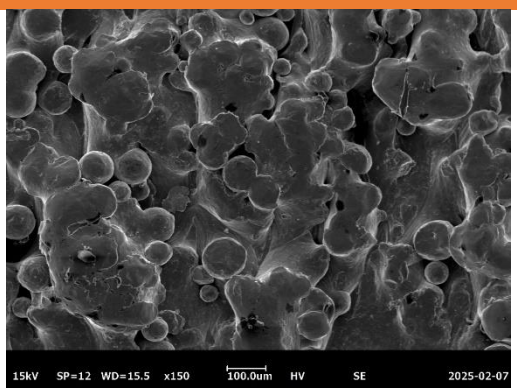
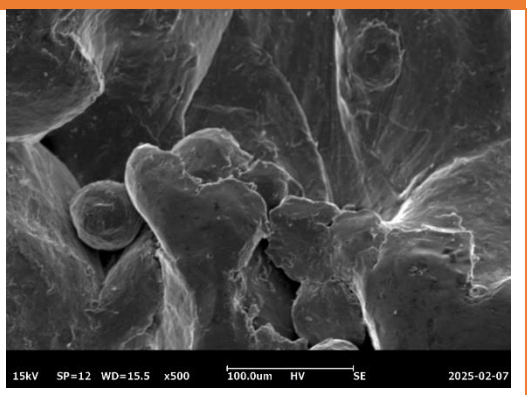
[7] Lidström, P.; Tierney, J.; Wather, B.; Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis. A review. Tetrahedron, 57: 9225-9283.
[8] Talens, C.; Castro-Giráldez, M.; Bald, C.; Fito, P.J. (2013). Thermodynamic model of microwave drying of citrus peel with different treatments. Book of Proceedings: InsideFood Symposium 2013.

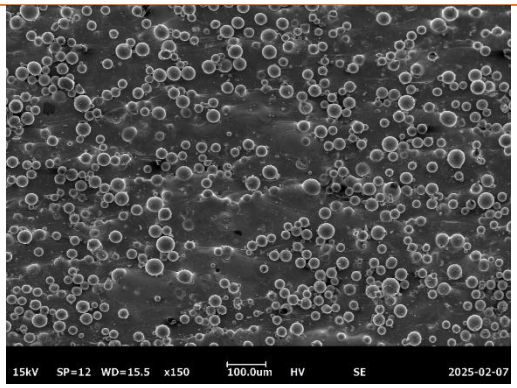
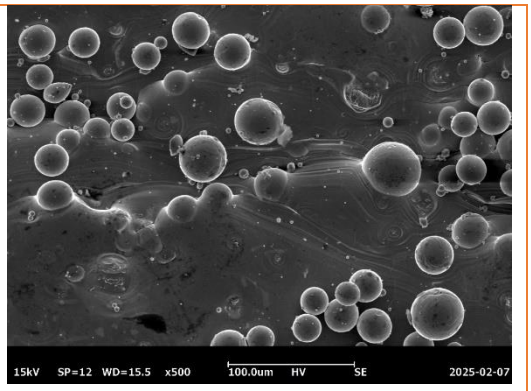
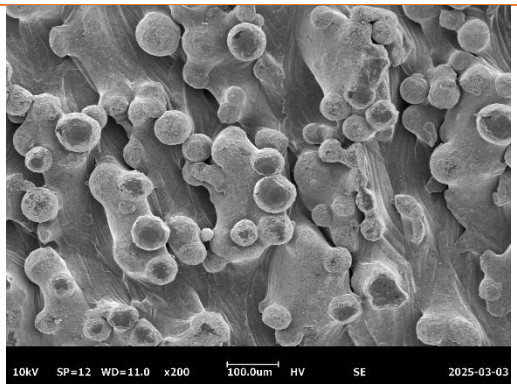
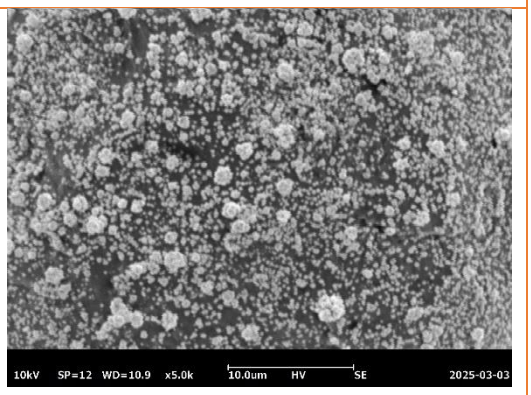
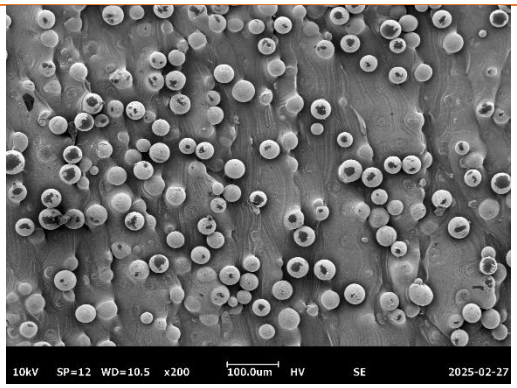
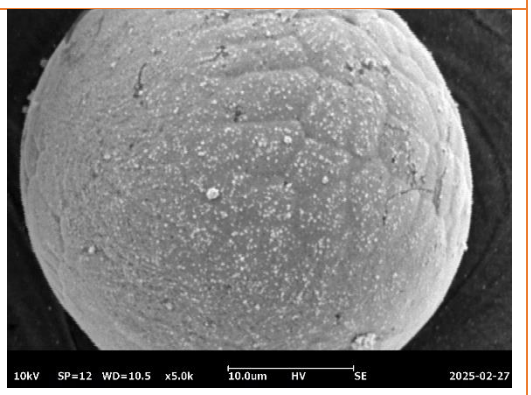
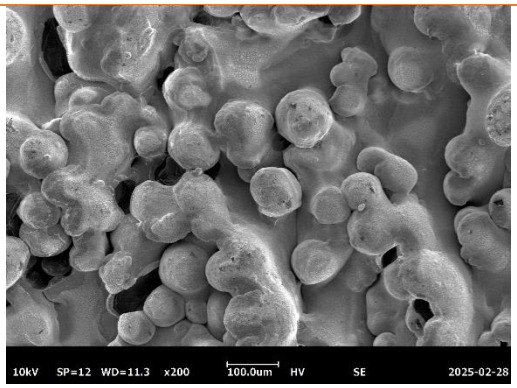
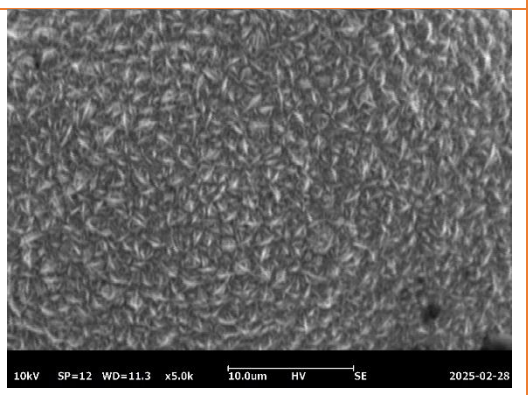
4. Resultados

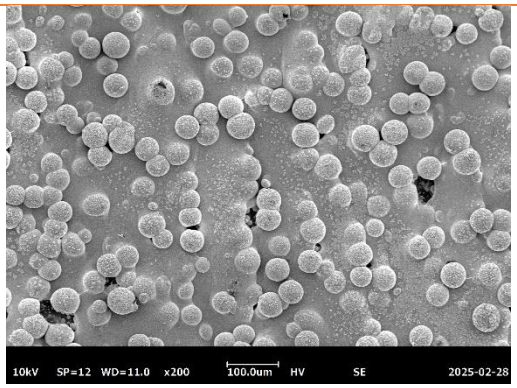
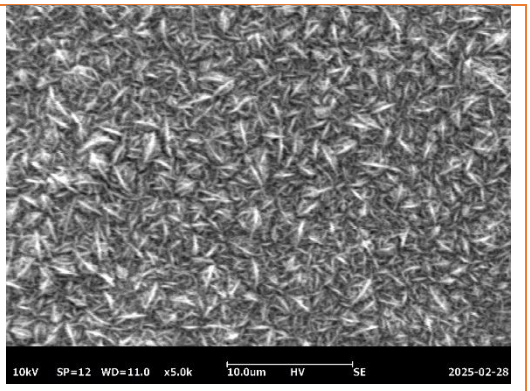
En el proyecto RECELEC se ha conseguido desarrollar distintos electrocatalizadores para la despolimerización de la celulosa como residuo de la biomasa para su posible valorización en glucosa como precursor químico de distintos productos de alto valor añadido.

4.1 Electro-catalizadores

Se ha estudiado la respuesta electroquímica de distintos materiales para su posible utilización en el tratamiento de la biomasa holocelulósica, para ello se han obtenido los siguientes electro-catalizadores agrupados por sustrato y catalizador. Los distintos dopajes se han realizado mediante electrodeposición siguiendo procedimientos establecidos en proyectos anteriores como ELECTROFEM o han sido desarrolladas durante la ejecución de este proyecto. Además, se ha estudiado la respuesta de los sustratos sin el catalizador para poder comprobar su respuesta previa antes del dopaje y se ha comparado con un electrodo de oro puro. En la siguiente tabla se muestran cada uno de ellos y su microestructura obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

Material base- dopaje		
Titanio EBM		

Titanio LBM		
Titanio EBM-Nps Au		
Titanio LBM-Nps Au		
Titanio EBM-Níquel		

Titanio LBM-Níquel		

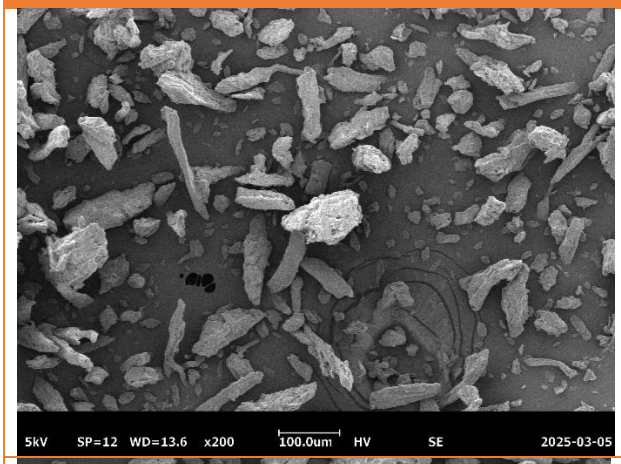
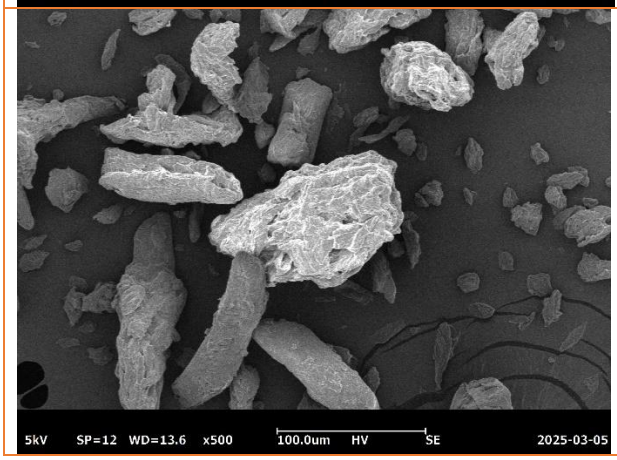
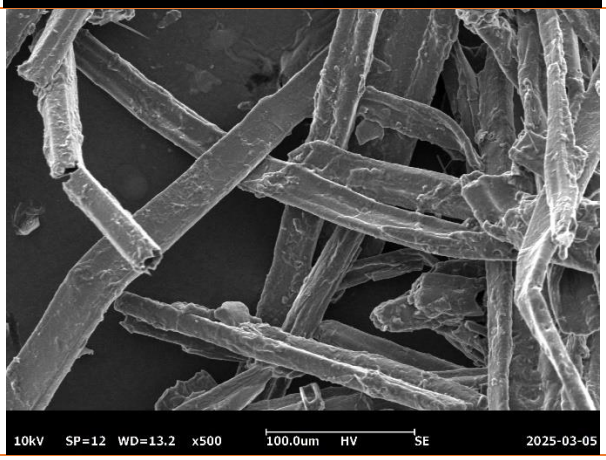
4.2 Celulosa y residuos holeocelulósicos provenientes de la biomasa

Se ha partido de los siguientes compuestos para estudiar la respuesta de los distintos electro-catalizadores.

- Celulosa microcristalina como referencia de una celulosa comercial, MC.
- Fracción holocelulósica de un residuo de pino halepensis proveniente de restos de poda tras la extracción mediante disolventes eutécticos de la lignina, R1.

De cada uno de ellos se ha realizado su caracterización tanto microscópica como termogravimétrica, TGA y estructural, FTIR. Además, también se ha caracterizado la glucosa como monómero base de la celulosa y la lignina proveniente de un proceso KRAFT como posibles productos que puedan estar presentes en el residuo holocelulósico o en el caso de la glucosa como posible subproducto en la degradación de la celulosa.

Microscopía electrónica de barrido

Celulosa MC	Residuo holocelulósico ADEHLIG, R1
	
	

Espectroscopía FT-IR

En las siguientes gráficas se muestran los espectros obtenidos tanto de la celulosa microcristalina como del residuo holocelulósico observándose, claramente en ambos, una fuerte banda ancha en la región de 3700-3000 cm-1 correspondiente a los grupos OH y otra banda en la región de 3000-2800 cm-1 que se atribuye al estiramiento de grupos de celulosa C-H asimétricos y simétricos[9]. La banda a 1642 cm-1 que aparece también en ambos se asocia al agua absorbida en la celulosa[10]. El pico

[9] Adel MA, Abb El-Wahab ZH, Ibrahim AA and Al-Shemy MT.Characterization of microcrystalline cellulose prepared fromlignocellulosic materials. Part II: physicochemical properties.Carbohydrate Polymers. 2011; 83:676-687. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.039

[10] Chen H, Ferrari C, Angiuli M, Yao J, Raspi C and Bramanti E. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. Carbohydrate Polymers. 2010; 82:772-778. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.05222..

En el residuo aparece una banda vibracional a 1740 cm-1 debida a los enlaces C=O que provienen del proceso de extracción de la lignina del residuo original de pino halepensis mediante líquidos eutécticos penetrantes, DES con cloruro de colina y ácido láctico y que son atribuidos a la esterificación con el ácido láctico de los grupos hidroxilo de la celulosa[11],[12].

Las bandas a 1430, 1370, 1335 y 1320 cm-1 que aparecen claramente en la celulosa cristalina se atribuyen al enlace del CH2 simétrico, grupo CH, enlace plano OH y banda vibracional del CH2 respectivamente [8], [13]. Estos enlaces también se reproducen en el residuo. Las bandas que aparecen entre 1160 y 898 cm-1 se atribuyen a elongaciones vibracionales de C-OH y estrechamientos de C-O-C, los cuales son también característicos de los sustratos celulósicos[14] y que se observan en ambos casos.

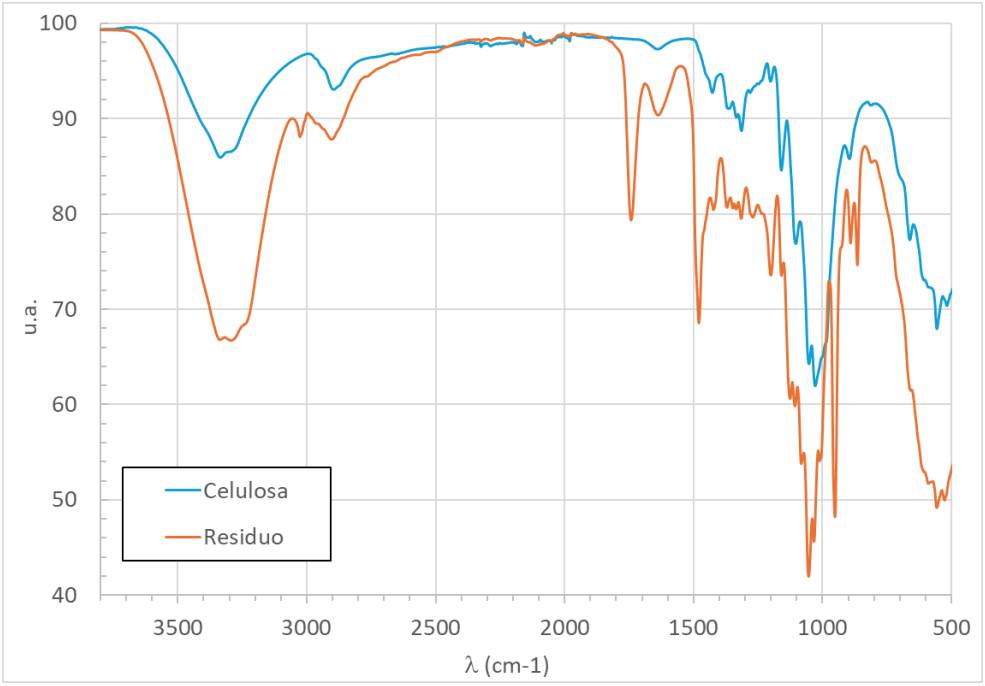


Figura 6. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier de Celulosa microcristalina y del residuo holocelulósico proveniente de la extracción de la lignina con disolventes eutécticos penetrantes.

[11] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, M. Z. Hussein, *Polymers (Basel).* **2014**, 728 *6*, 93–104.
[12] Eduarda S. Morais, André Miguel da Costa Lopes, Mara G. Freire, Carmen S. R. Freire, and Armando J. D. Silvestre. Unveiling the modifications of biomass polysaccharides during thermal treatment in cholinium chloride:lactic acid deep eutectic solvent*ChemSusChem* 10.1002/cssc.202002301
[13] Schwanninger M, Rodrigues JC, Pereira H and Hinterstoisser B. Effects of short vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. Vibrational Spectroscopy. 2004. 36:23-40. http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.02.003
[14] D. Gaspar, S. N. Fernandes, A. G. De Oliveira, J. G. Fernandes, P. Grey, R. V. Pontes, L. Pereira, R. Martins, M. H. Godinho, E. Fortunato, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 1–11.

Se ha realizado la comparación de los espectros de la celulosa, la lignina Kraft y la glucosa con el residuo de la celulosa , Figura 7. La presencia en la lignina de estrechamiento en las bandas a 1610, 1510 y 1460 cm-1 se corresponden a las fracciones aromáticas de la lignina[15]. Estas bandas parecen reproducirse en el residuo, aunque debido al proceso de extracción o la presencia de material hemicelulósico podrían estar ligeramente desplazadas o enmascaradas en otras señales como las de los xilanos o el ácido láctico[16]. En el residuo la señal a 1743 cm-1 de estiramiento del C=O y la señal de 1370 cm-1 de flexión del C-H puede corresponderse a la hemicelulosa y productos de extracción[17], no observados en ninguno de los otros compuestos.

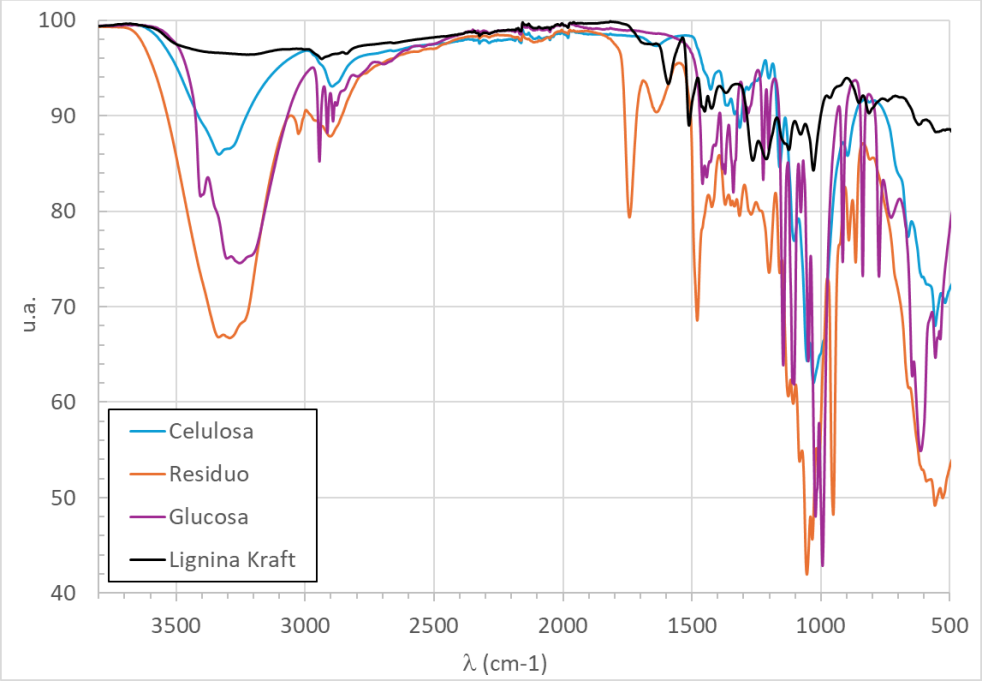


Figura 7. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier del residuo holocelulósico proveniente de la extracción de lignina comparado con lignina Kraft, la celulosa MC y la glucosa.

[15] Peifang Yan, Zhanwei Xu, Chao Zhang, Xiumei Liu, Wenjuan Xu and Z. Conrad Zhang. Fractionation of lignin from eucalyptus bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids.Green Chem. 10.1039/c5gc01035g

[16] Eduarda S. Morais, André Miguel da Costa Lopes, Mara G. Freire, Carmen S. R. Freire, and Armando J. D. Silvestre. Unveiling the modifications of biomass polysaccharides during thermal treatment in cholinium chloride:lactic acid deep eutectic solvent*ChemSusChem* 10.1002/cssc.202002301

[17] Zhang, F.-D., Xu, C.-H., Li, M.-Y., Chen, X.-D., Zhou, Q., & Huang, A.-M. (2016). Identification of Dalbergia cochinchinensis (CITES Appendix II) from other three Dalbergia species using FT-IR and 2D correlation IR spectroscopy. Wood Science and Technology, 50(4), 693–704. https://doi.org/10.1007/s00226-016-0815-3

Caracterización por termogravimetría de la celulosa y del residuo holocelulósico

En la figura 8 se muestra el análisis termogravimétrico de la celulosa y del residuo obtenido junto a las derivadas de los espectros para obtener la información sobre los cambios significativos de pérdida de peso. En ambos termogramas se observa una ligera pérdida de peso en torno a 50-70ºC atribuida al agua absorbida en la estructura de la celulosa[18]. La pérdida de peso de la celulosa cristalina se da sobre los 337 ºC frente a los dos saltos térmicos observados en el residuo, uno sobre 268 y otro sobre 350 ºC. El residuo comienza a degradarse sobre los 200-220ºC, lo cual puede ser atribuido a la degradación de la hemicelulosa que pueda contener, ya que es el rango donde en el que suele degradar dicho compuesto, 220-315ºC[19]. La segunda degradación térmica del residuo se solapa con la primera, pero se podría corresponder a la celulosa. En el residuo la degradación es ligeramente mayor por unidad de masa respecto a la celulosa microcristalina llegando a valores mayores de pérdida de masa total.

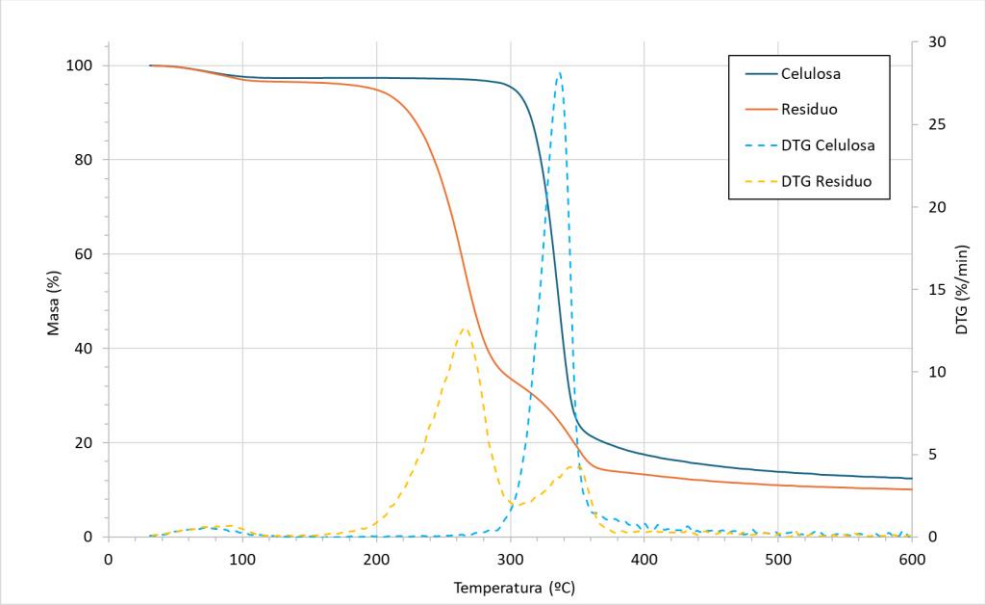


Figura 8. Termograma y derivada de la pérdida de peso con el tiempo de la Celulosa microcristalina y del residuo holocelulósico proveniente de un proceso de extracción de lignina.

En el siguiente termograma se puede observar que la lignina se degrada a temperaturas más altas que la celulosa y que el residuo holocelulósico. También por comparación con la glucosa se observa que la degradación a temperaturas por debajo de los 220ºC del

[18] Poletto M, Dettenborn J, Pistor V, Zeni M and Zattera AJ. Materials produced from plant biomass. Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. Materials Research. 2010; 13:375-379. http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392010000300016

[19] Yang H, Yan R, Chen H, Zheng C, Lee DH and Liang DT. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. Energy&Fuels. 2006; 20:388-393. http://dx.doi.org/10.1021/ ef0580117

residuo también podría ser atribuida a fracciones de la glucosa que hubiera en el mismo ya que se puede ver un ensanchamiento en la señal en la representación de la derivada del residuo que englobaría dicha degradación a 220ºC. En el segundo pico de degradación térmica del residuo, con una velocidad máxima a 350ºC, se vuelve a observar dicho comportamiento con la glucosa, mostrando un segundo ensanchamiento de la degradación del residuo en el rango de degradación de la glucosa sobre los 310ºC.

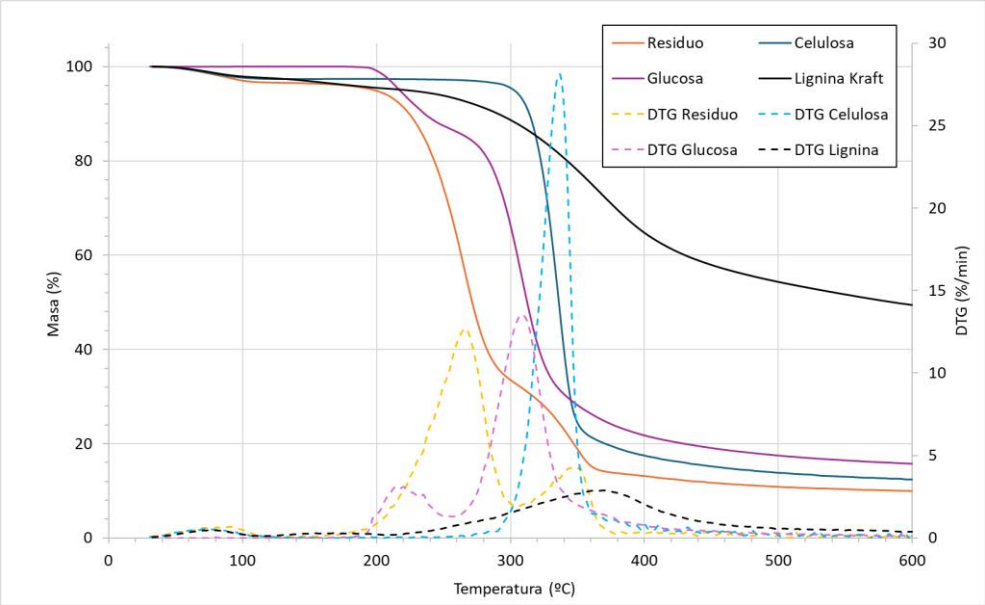


Figura 9. Termograma y derivada de la pérdida de peso con el tiempo del residuo holocelulósico comparado con lignina Kraft, glucosa y celulosa microcristalina.

4.3 Proceso de acondicionamiento de la celulosa y del residuo de la celulosa

Se ha realizado un procedimiento de disolución de la celulosa mediante NaOH y choque térmico para aumentar la cantidad de celulosa disuelta frente a la no disuelta y así evaluar la respuesta de los distintos electro-catalizadores a la misma.

Proceso de solubilización de la celulosa

El proceso de solubilización de la celulosa está basado en el procedimiento descrito por Sugano y colaboradores.[20] De forma general, se cogen 3.7 g de celulosa y se disuelve en 100 mL de una disolución 2.3 M de NaOH (9.2 g NaOH en agua milli-Q). A continuación, la mezcla resultante se deja en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Pasado ese tiempo, se mete la mezcla en el congelador a -20ºC durante 30 min, tiempo

[20] Electroanalysis 2010, 22, No. 15, 1688 – 1694

suficiente para que la mezcla se enfríe sin llegar a congelarse. Al final del proceso térmico, la muestra presenta dos fases una líquida con la celulosa disuelta y otra tipo gel con la celulosa no soluble. En este momento, se filtra la disolución con un filtro de polietileno y se recoge la fase soluble y la fase no soluble por separado. Finalmente, la fase soluble (C1), se pone en una probeta y se añade agua milli-Q hasta un volumen de 175 mL. De esta forma, la concentración final de celulosa en solución de NaOH 1,33 M es del 2% (p/v).

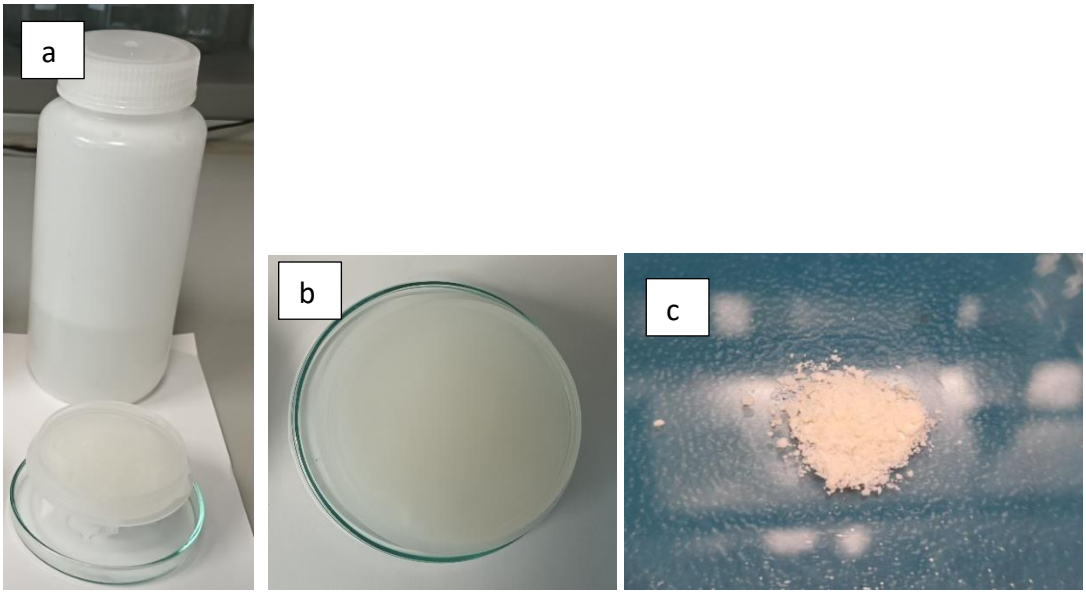


Figura 10. a) Separación de la fase soluble y no soluble obtenida durante la disolución de la celulosa sintética; b) fase no soluble sin secar; c) fase no soluble tras su secado.

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de la celulosa microcristalina, MC, para el residuo con la fracción holocelulósica proveniente de la poda del pino halepensis (R1), se ha realizado su disolución en NaOH cogiendo 3.7 g del extracto de celulosa previamente tamizado en tamiz de 1 mm.

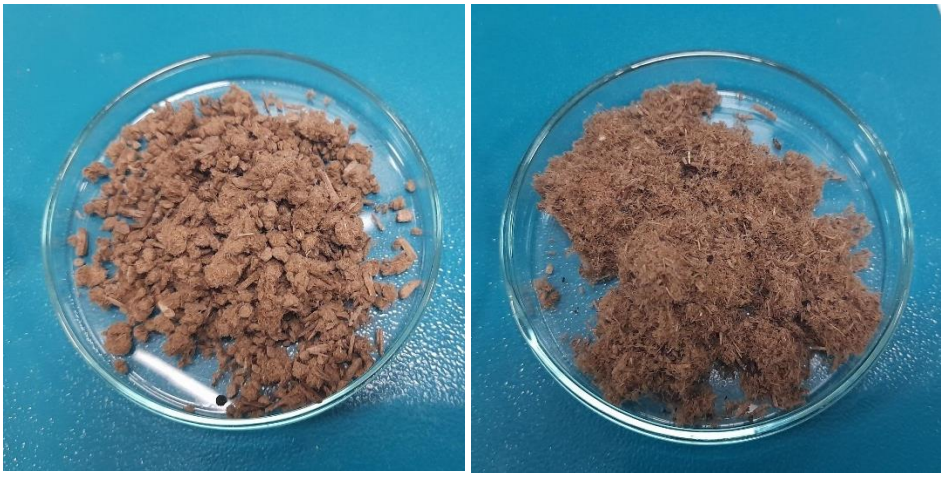


Figura 11. Fracción holocelulósica del residuo proveniente de la poda del pino halepensis, R1, antes (imagen de la izquierda) y después (imagen de la derecha) del tamizado con malla de 1 mm de luz.

Figura 12. Separación de la fase soluble y no soluble durante la disolución de la celulosa proveniente de la poda del pino halepensis

Además, se ha realizado un pre-tratamiento de acondicionamiento de la celulosa mediante microondas para poder comprobar su eficacia en la respuesta electroquímica de la celulosa comparándola con la respuesta de la celulosa microcristalina sin acondicionar.

Acondicionamiento de la celulosa por microondas

En el caso de la celulosa comercial MC tratada por microondas (C2), se ha seguido el mismo procedimiento descrito anteriormente; con la particularidad de que la celulosa, tras el periodo de agitación de 15 minutos a temperatura ambiente, se ha sometido a un tratamiento de microondas, MW. Este proceso se ha realizado para aumentar la cantidad de celulosa disuelta ya que está demostrado que el tratamiento por microondas combinado con NaOH es capaz de convertir parcialmente la celulosa en glucosa[21],[22]. El tratamiento MW se ha realizado en un microondas a potencia máxima en periodos de 45 segundos. Durante este tratamiento, la muestra alcanza temperaturas superiores a 90ºC. Por este motivo, tras cada ciclo se ha dejado un tiempo suficiente para que la muestra no comience a hervir. Durante este proceso, se observa que la muestra cambia de color hacía un tono anaranjado. Tras el tratamiento de MW, la mezcla resultante se lleva al congelador para seguir el procedimiento anterior.

Tabla 1. Porcentaje en masa de la fase no soluble obtenida tras el filtrado de la celulosa microcristalina tras un proceso de acondicionamiento, C1, pretramiento con microondas, C2 y su comparación con la obtenida mediante extracción de líquidos eutécticos más acondicionamiento, R1.

Fase no soluble	Masa (g/100mL)
C1: NaOH	25.0
C2: NaOH + MW	19.2
R1: DES + NaOH	16.8

[21] *International Journal of Biological Macromolecules 236 (2023) 123999*
[22] Bioresource Technology 369 (2023) 128459

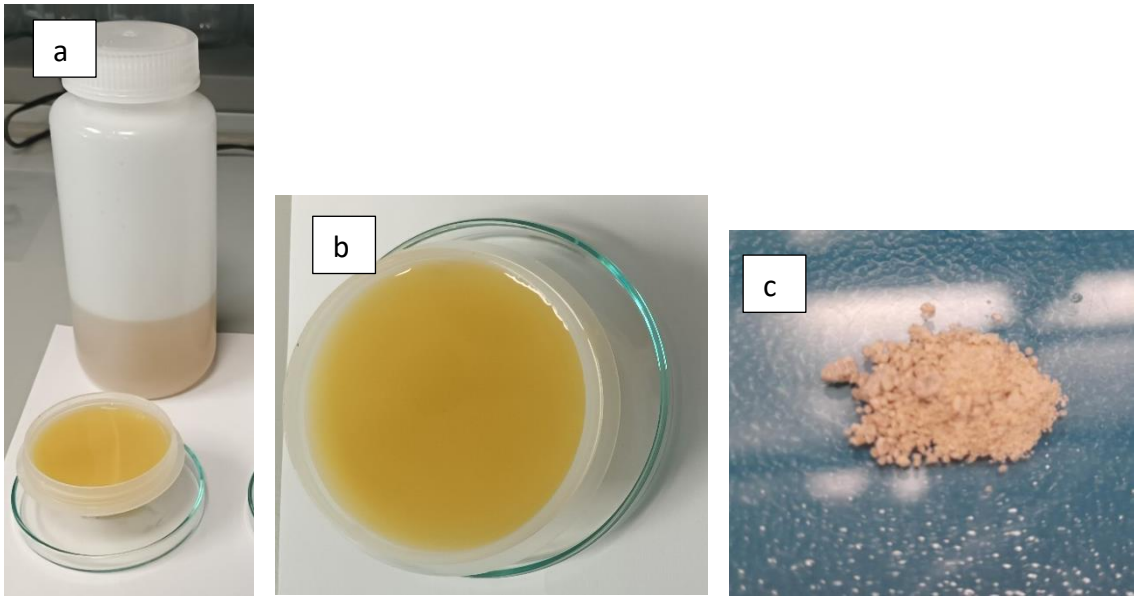
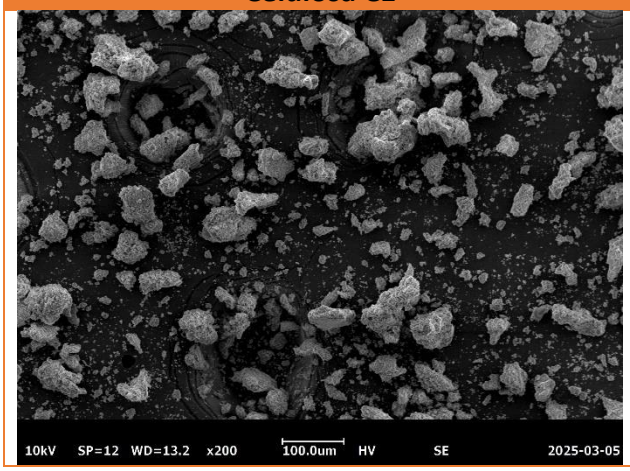
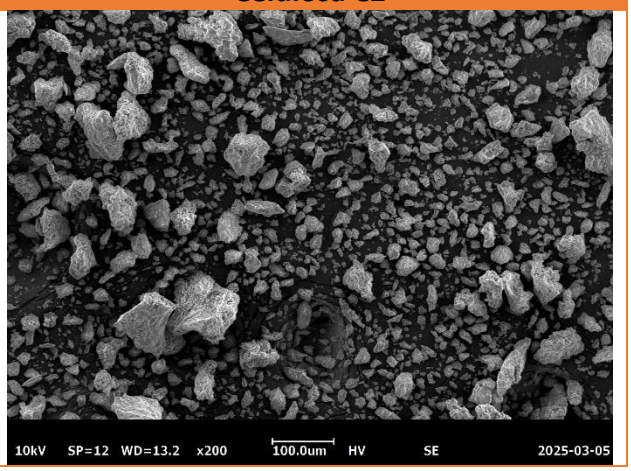
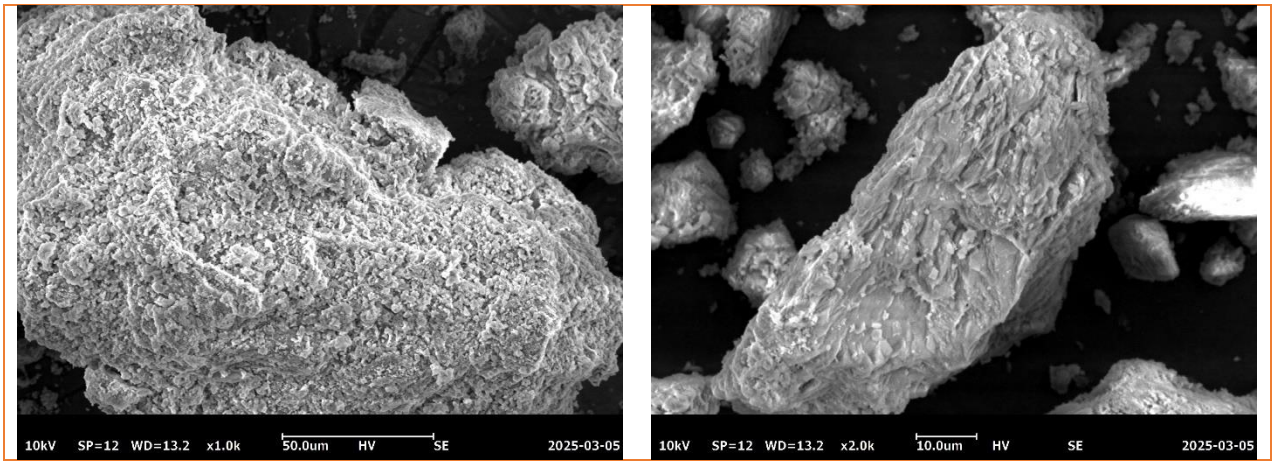


Figura 13. a) Separación de la fase soluble y no soluble obtenida durante la disolución de la celulosa sintética tras acondicionamiento de la muestra mediante microondas; b) fase no soluble sin secar; c) fase no soluble tras su secado.

Microscopía electrónica de barrido tras el proceso de acondicionamiento, C1 y pretratamiento por Microondas, C2 de la celulosa microcristalina.

Celulosa C1	Celulosa C2
	



Caracterización mediante FT-IR de la celulosa MC tras los pre-tratamientos realizados para su acondicionamiento

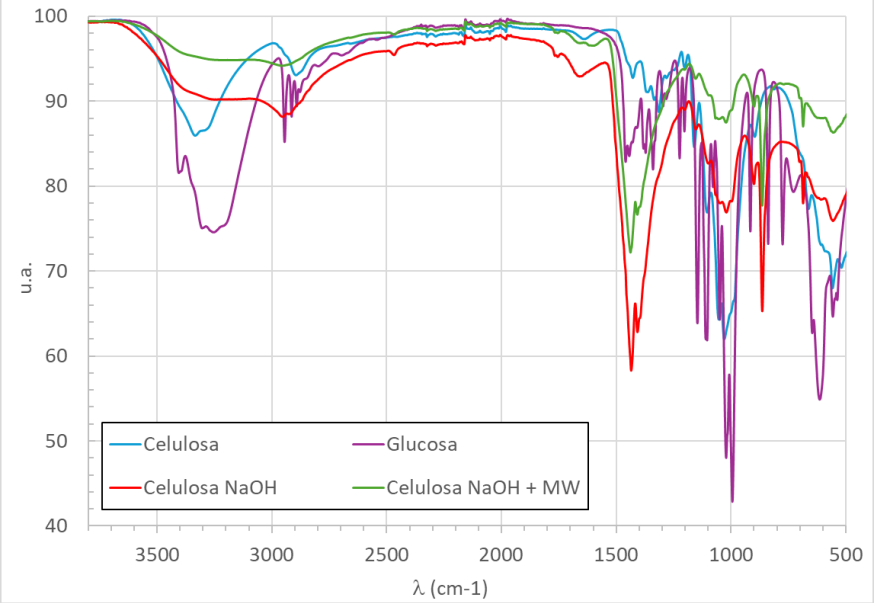


Figura 14. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier de la celulosa MC, de la glucosa y de la parte insoluble de la celulosa MC con acondicionamiento con NaOH y con pretratamiento con microondas, NaOH+ MW.

Como se puede observar en la gráfica de la Figura 15 el tratamiento con NaOH afecta a la celulosa de forma significativa en su fase no soluble. Estos cambios se hacen más evidentes en la fracción no soluble de la celulosa tratada con microondas, una disminución de las bandas de los OH (3300cm-1) y de las cadenas de los C-H (2800-2900 cm-1) por lo que existen cambios estructurales en el proceso de hidrólisis alcalina llevada a cabo, dichos cambios se ha podido comprobar por bibliografía que pueden estar asociados a la oxidación de la celulosa en glucosa así como a especies carbonatadas que se hayan generado con la acción de la NaOH y la descomposición de la celulosa generando carbonato sódico, banda a 1450cm-1. Un análisis con mayor profundidad teniendo en cuenta la fase soluble y una neutralización posterior de la fase no soluble serán realizados en trabajos posteriores para poder llegar a tener un análisis más preciso así como métodos analíticos cuantitativos como un análisis por RMN para identificar las especies que se están generando.

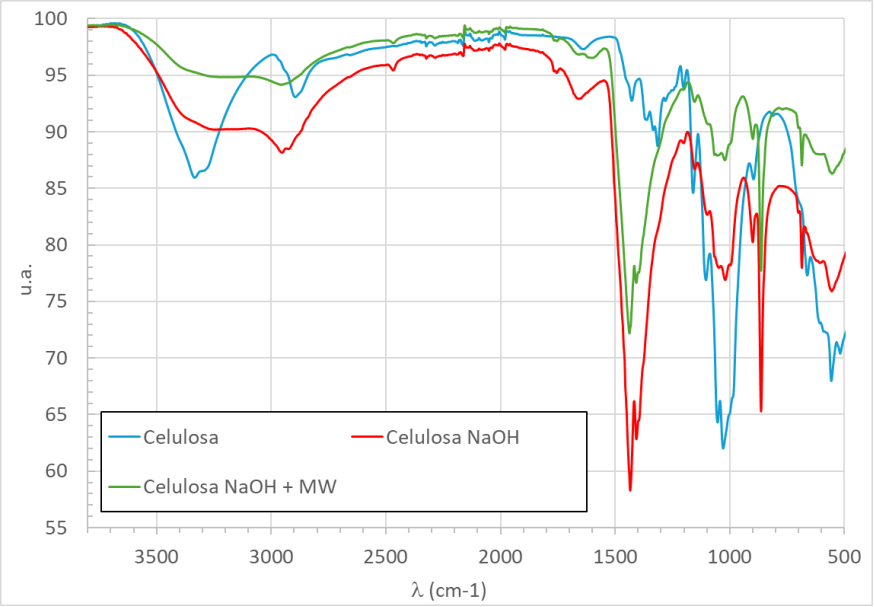


Figura 15. Detalle de los espectros infrarrojos por transformada de Fourier de la celulosa MC y de la parte insoluble de la celulosa MC con acondicionamiento con NaOH y con pretratamiento con microondas, NaOH+ MW.

Caracterización mediante termogravimetría de la celulosa MC tras los pre-tratamientos realizados para su acondicionamiento

En el análisis termogravimétrico de los tratamientos de hidrólisis alcalina y el efecto de los microondas se puede ver que a efectos de degradación térmica no influye directamente el proceso de microondas sobre el efecto de la hidrólisis alcalina de forma significativa en los materiales no solubles de la celulosa hidrolizada, presentando un ligero desplazamiento y degradación mayor el realizado por microondas.

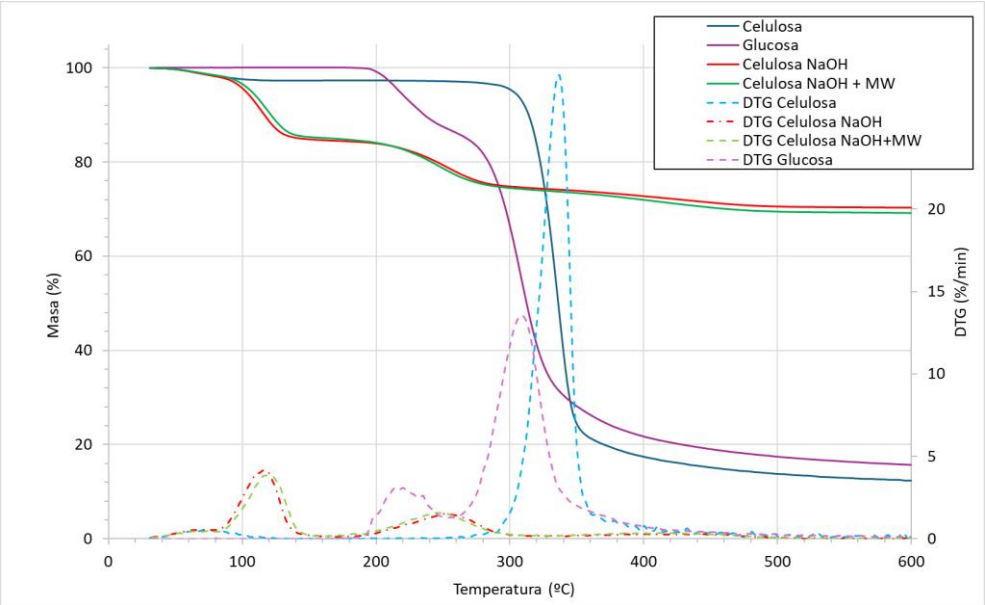


Figura 16. Detalle de los termogramas de la celulosa MC, de la glucosa y de la parte insoluble de la celulosa MC con acondicionamiento con NaOH y con pretratamiento con microondas, NaOH+ MW.

4.4 Respuesta electrocatalítica de los electrodos a la celulosa

La respuesta electroquímica de los electrodos fabricados a los diferentes acondicionamientos de la celulosa se ha estudiado a través de voltametría cíclica (sección 4.2). Para ello, se registra la respuesta en corriente de los electrodos en un rango de potencial que permita caracterizarlos tanto para su respuesta a las oxidaciones como para las reducciones que se generen sobre su superficie. Concretamente se realiza un barrido desde -0,4V hasta 0,6V vs Ag/AgCl en el oro, ampliándose a los demás electrodos hasta -0.6V.

La configuración de la celda electroquímica escogida está basada en una celda compartimentada de tres electrodos, en la cual se ha seleccionado el electrodo de Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia y una espiral de platino como

contraelectrodo.

Inicialmente, se observó por bibliografía que los electrodos de Au son capaces de oxidar a la celulosa. Por ello, se decidió estudiar la respuesta electroquímica del Au a cada uno de los acondicionamientos presentados en comparación con la respuesta en el medio de acondicionamiento sin la celulosa (Figura 17). En la figura se puede ver una ligera mejora a potenciales entre 0.2 V y 0.5 V vs Ag/AgCl para los acondicionamientos con la celulosa siendo un poco superior en la muestra asistida con microondas.

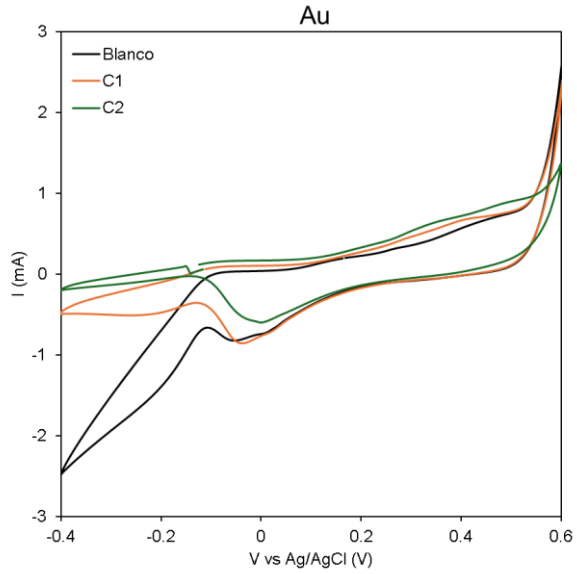


Figura 17. Respuesta electrocatalítica de un electrodo de Au a los diferentes fracciones solubles de muestras de celulosa microcristalina con acondicionamiento, C1 y pre-tratada con MW, C2.

Bajo las mismas condiciones propuestas para el Au, se realizaron las medidas de la respuesta electrocatalítica de los diferentes acondicionamientos en los electrodos en base titanio de fabricación aditiva preparados (Figura 18). En general, se ha observado que la corriente obtenida aumenta con la presencia de la celulosa lo que indica que es posible oxidar la celulosa extraída mediante la metodología propuesta. Además, en los electrodos de titanio recubiertos con níquel, se pudo ver una mayor respuesta del acondicionamiento asistido por microondas, que podría ser debido a una mayor degradación de la celulosa en compuestos más fácilmente oxidables.

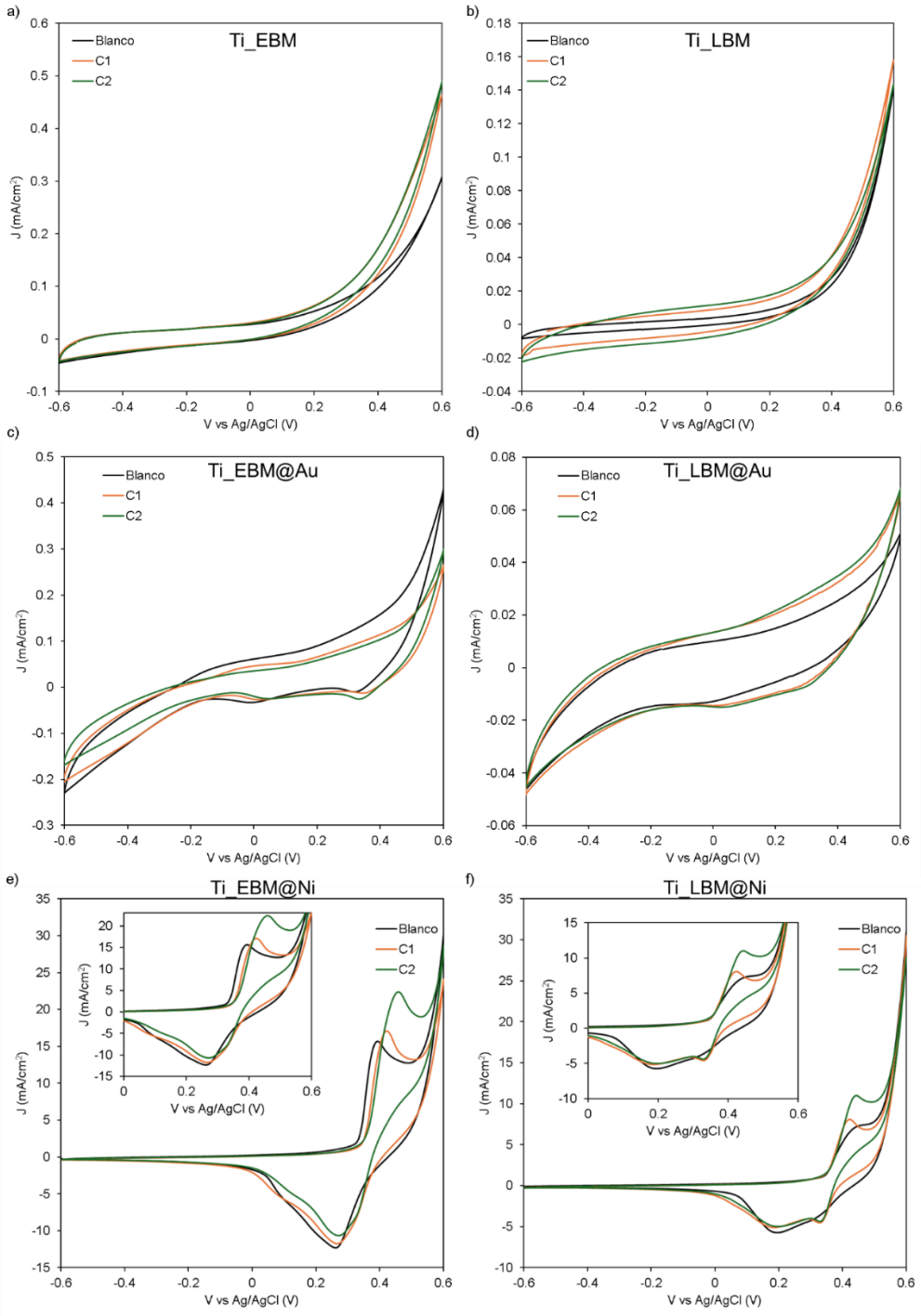


Figura 18. Respuesta electrocatalítica de los electrodos testeados con estructura de Ti a los diferentes acondicionamientos de la celulosa. a) Ti_EBM, b) Ti_LBM, c) Ti_EBM@Au, d) Ti_LBM@Au, e) Ti_EBM@Ni y f) Ti_LBM@Ni

Para poder estimar los electrodos más eficientes para llevar a cabo la oxidación de la celulosa, se han presentado las voltametrias cíclicas de cada electrodo (Figura 19) en el mismo acondicionamiento de la celulosa (C2). Los electrodos recubiertos con níquel son los que presentan mejores rendimientos siendo la respuesta mucho mayor tanto a los de Au como a los electrodos sin dopar. Además, la tecnología de fabricación de EBM produce una mayor respuesta eléctrica que la tecnología de LBM.

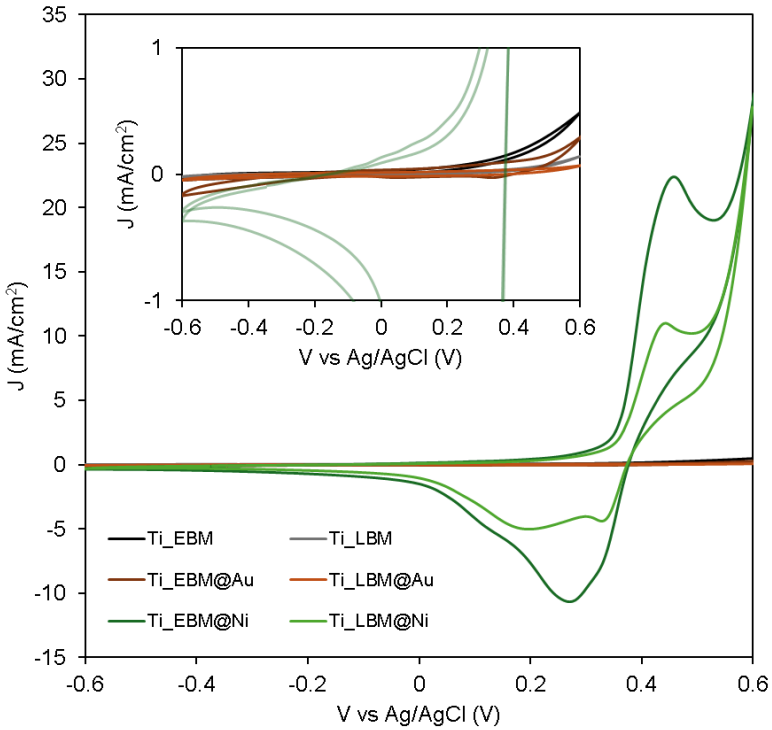


Figura 19. Comparativa de la respuesta electrocatalítica de los electrodos testeados con estructura de Ti para la fracción soluble del acondicionamiento de la celulosa por microondas (C2).

Finalmente, siguiendo la misma metodología se midió la respuesta de los electrodos de titanio con níquel al acondicionamiento del residuo de holocelulosa (R1). La respuesta del electrodo es superior a la respuesta presentada por la disolución de NaOH utilizada como blanco, lo que indica una respuesta a la oxidación de la celulosa extraída del residuo.

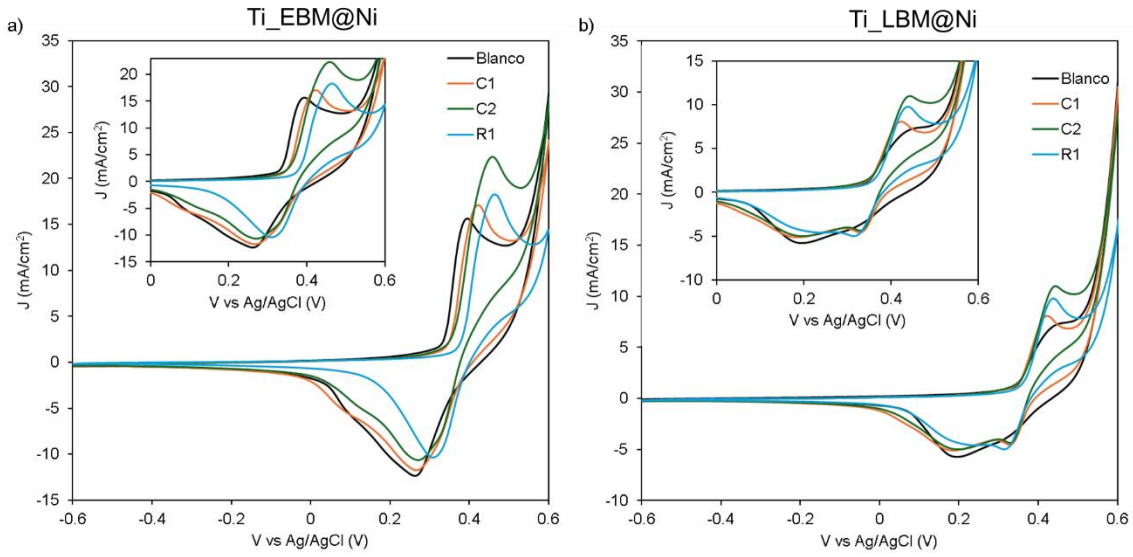


Figura 20. Comparativa de la respuesta electrocatalítica del acondicionamiento del residuo holocelulósico con los acondicionamientos de la celulosa cristalina en electrodos de Ti con níquel

4.5. Respuesta electrocatalítica de los electrodos a la glucosa

La respuesta electrocatalítica a la glucosa de los electrodos de titanio de fabricación aditiva recubiertos con níquel se muestra en la siguiente figura. La oxidación electroquímica de la glucosa produce un aumento de la corriente a partir de 0.3 V vs Ag/AgCl produciendo un pico a 0.5 V vs Ag/AgCl. La corriente máxima de la muestra fabricada por tecnología de EBM es de 90 mA/cm^2 mientras que en la muestra fabricada por LBM la corriente máxima es de 73 mA/cm^2.

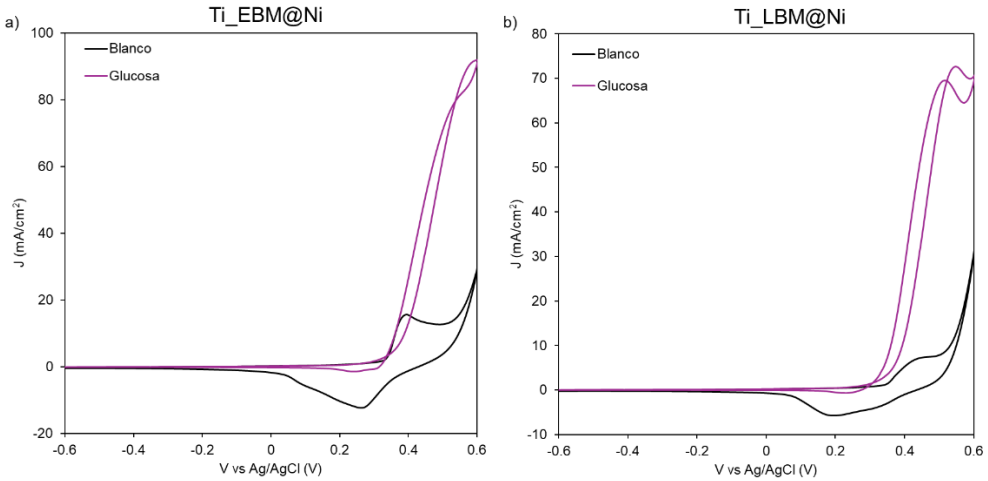


Figura 21. Respuesta electrocatalítica de los electrodos de Titanio con níquel con la solución de glucosa al 2% p/V

5. Conclusiones

Se ha realizado el estudio de diferentes electro-catalizadores para la degradación de diferentes muestras celulósicas: celulosa microcristalina (C-MC) y de una fracción holocelulósica proveniente de residuos de poda del pino halepensis (R1). Además, también se ha estudiado el acondicionamiento de dichas muestras realizando una hidrólisis alcalina con NaOH a temperatura ambiente, C1 y realizando un pre-tratamiento combinado con hidrólisis alcalina y térmico asistido por microondas, C2. Por último, también se ha evaluado la respuesta de dichos electro-catalizadores al monómero de despolimerización básico de la celulosa, la glucosa para constatar el método electroquímico como un método eficaz en el seguimiento de las reacciones de descomposición de la celulosa.

Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, Espectroscopía de infrarrojos mediante transformada de Fourier, FT-IR, Teermogravimetría y evaluación electroquímica por Voltametrías Cíclicas han mostrado la eficacia de los métodos de acondicionamiento por hidrólisis alcalina y microondas tanto para la celulosa cristalina como para la fracción holocelulósica del residuo.

Los electro-catalizadores que mayor respuesta ha registrado en cuanto a la oxidación de las muestras celulósicas han sido los sustratos de titanio por fabricación aditiva y dopados con recubrimiento de níquel, Ti-EBM@Ni y Ti-LBM@Ni. Concretamente el Ti-EBM@Ni mostró corrientes superiores a 20 mA/cm^2 siendo muy superiores a un electrodo de oro utilizado de forma convencional en reacciones de oxidación de la biomasa.

La caracterización mediante técnicas electroquímicas de la celulosa y de la glucosa mediante voltametrías cíclicas ha demostrado, gracias a los electro-catalizadores desarrollados, ser una técnica sencilla, eficaz y rápida para identificar la degradación de la celulosa a otras especies químicas de interés como es el caso de la glucosa, llegando a observar cambios significativos dependiendo del grado de hidrólisis-oxidación de las especies celulósicas. Una mayor degradación de la especie celulósica conlleva a una mayor densidad de corriente en la zona de oxidación de los electro-catalizadores desarrollados.

AIDIMME
INSTITUTO TECNOLÓGICO

Domicilio fiscal —
C/ Benjamín Franklin 13. (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 366 070 | Fax 961 366 185

Domicilio social —
Leonardo Da Vinci, 38 (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 318 559 - Fax 960 915 446

aidimme@aidimme.es
www.aidimme.es