Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

OBTENCIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) A PARTIR DE FRUCTOSA UTILIZANDO UNA RESINA SULFONADA.

Diliana Capitillo *, *Carlos Chinea*

Laboratorio de Polímeros, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

* *e-mail: diliana.capitillo@ciens.ucv.ve*

RESUMEN

En este trabajo se presenta el copolímero Estireno-Divinilbenceno y su posterior funcionalización a través de una reacción de sulfonación, donde la incorporación de grupos funcionales (HSO_3) le confiere propiedades ácidas fuertes, que puede ser utilizado en la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la fructosa. Para la caracterización de este copolímero se utilizó microscopia electrónica y espectroscopia de Infrarrojo, y para determinar la capacidad de intercambio de la resina se utilizó una solución estandarizada de NaOH. Para la identificación y caracterización del HMF, se utilizaron las técnicas de ultravioleta-visible (UV/Vis), Cromatografía de capa fina (TLC) y Espectroscopia de Infrarrojo.

Palabras Claves: Síntesis, Copolímero Estireno-divinilbenceno, Resina de Intercambio Iónico HSO_3, Deshidratación Catalítica, HMF.

OBTAINING 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF) FROM FRUCTOSE USING A SULFONATED RESIN

ABSTRACT

In this paper we present a copolymer of styrene-divinylbenzene and subsequent functionalization through a sulfonation reaction, where the incorporation of functional groups (HSO_3) gives strong acidic properties, which can be used in obtaining 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to from fructose. For the characterization of this copolymer electron microscopy and infrared spectroscopy was used, and to determine the exchange capacity of the resin a standardized NaOH solution was used. For identification and characterization of HMF, the techniques of UV / Vis, thin layer chromatography (TLC) and Infrared Spectroscopy were used.

Keywords: Synthesis, styrene-divinylbenzene, ion exchange resin Strong Cationic HSO_3, Catalytic Dehydration and HMF.

1. INTRODUCCIÓN

Los soportes poliméricos son macromoléculas que tienen una amplia variedad de aplicaciones y que, debido a sus características físico-químicas, como la inercia, la estabilidad a un amplio rango de temperaturas de trabajo, así como ser a menudo regenerables y de baja toxicidad. Estos soportes pueden definirse como macromoléculas lineales, ramificadas o agregados de un material insoluble (una resina) consistente de un polímero en forma de esfera, formado de cadenas entrecruzadas física o químicamente, el cual puede o no estar funcionalizados [1].

Por otro lado, el uso de plásticos sintéticos que son resistentes a la degradación, en la vida diaria de los seres humanos, ha traído como consecuencia un aumento en la contaminación ambiental. Es por esta razón, que los esfuerzos se centran en el desarrollo de nuevos materiales, con la habilidad para degradarse en condiciones naturales, estos materiales son llamados polímeros biodegradables y pueden obtenerse a partir de materiales llamados biomasa. La biomasa es la única materia prima renovable de carbono neutro, que puede conducir a la obtención de monómeros como el 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF o HMF), que permiten la producción de polímeros biodegradables o servir de intermediario en la obtención de otros monómeros de gran importancia e

©2017 Universidad Simón Bolívar

DOI: *10.5281/zenodo.10030452*

innumerables aplicaciones en la obtención de polímeros biodegradables [2,3].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del Copolímero Estireno-Divinilbenceno.

La técnica de polimerización es por suspensión, las condiciones de reacción: temperatura constante de 70 ºC, y agitación constante por 6 horas. A la mezcla de monómeros, se adicionó poliestireno, para producir una resina porosa y fue extraído con tolueno caliente.

2.2 Síntesis de la Resina de Intercambio Iónico

Para la sulfonación, se colocó el copolímero en diclorometano para su hinchado. La sulfonación fue realizada con ácido sulfúrico concentrado a 70°C y en agitación constante durante 3 horas. El producto se filtró y se lavó con un exceso de agua desionizada hasta obtener pH neutro y el producto se secó. Para determinar la capacidad de intercambio de la resina iónica, se utilizó una solución de cloruro de sodio 2N junto con la resina, para permitir el desplazamiento de H^+ de la resina hacia la solución. La suspensión fue titulada con una solución de hidróxido de sodio 0,1 N. La capacidad de intercambio iónico de la resina (CIRII, meq/g) se calculó por la ecuación siguiente [4]:

$$CIRII = \frac{c \times v}{w}$$

2.3 Obtención del 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de fructosa utilizando la resina

En un balón de reacción se agregó resina en cantidad catalítica, una solución de fructosa en agua, Dimetilsulfoxido (DMSO) y metil-etil-cetona (MEC) como cosolvente, a temperatura y agitación constante durante varias horas.

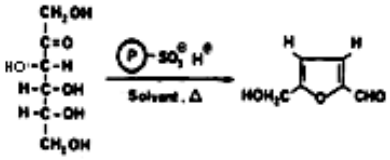


Figura 1. Reacción de deshidratación de la fructosa con la Resina.

El HMF obtenido fue caracterizado por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta-visible (UV/Vis) y Cromatografía de capa fina (TLC) para la cual se utilizaron las siguientes condiciones: acetato de etilo al 100% como solvente y como revelador p-Anisaldehído.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Morfología de la Resina:

La resina obtenida, fue caracterizada por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), observándose que la morfología de la resina es regular y bastante definida. Con respecto al tamaño se observa una distribución homogénea y estrecha, con promedio alrededor de 80 – 60 μm (Figura 2). Se realizó un acercamiento a la superficie de la resina antes y después de la extracción observándose la formación de poros (Figura 3).

3.2 Síntesis de la Resina Sulfonada:

Luego de sulfonar, se observa un cambio en la coloración de la misma, esta se tornó marrón claro; se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo para comprobar la incorporación de los grupos sulfónico, utilizándose como patrón de comparación la resina sin sulfonar, y se observaron cambios en el espectro (Figura 4), aparecen nuevos picos significativos alrededor de 1126 cm^{-1} y 1217 cm^{-1} y 3450 cm^{-1} en el espectro, después de la sulfonación; estos picos se asignan a las vibraciones de estiramiento de la S=O y O-H del grupo sulfónico ($-SO_3H$), respectivamente.

©2017 Universidad Simón Bolívar

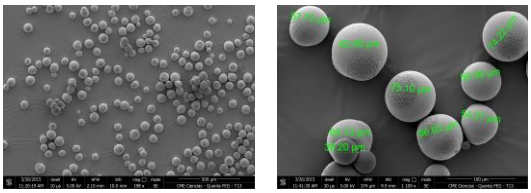


Figura 2. Micrografía obtenida por MEB de la Resina de Est-DVB

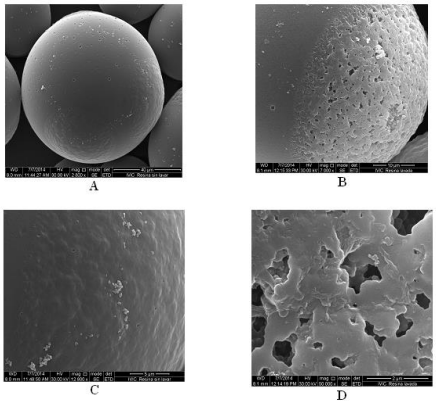


Figura 3. Comparación de la superficie de la superficie de la resina antes (A y C) y después (B y D) de extraer el poliestireno

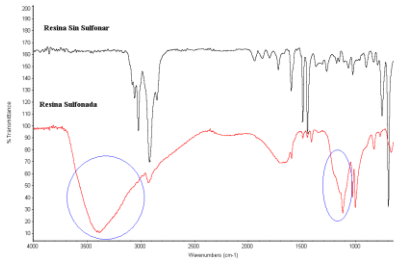


Figura 4. Espectros de IR de la resina sin sulfonar y sulfonada

Además, se observa que la morfología de la resina se ve parcialmente afectada (cambios en la estructura, grietas, fisuras, etc.) por el proceso de incorporación de los grupos sulfónicos y puede deberse a las condiciones de reacción, la cual pudiera ser muy agresiva. Se determinó la capacidad de intercambio (CIRII) la cual es de 0.0026 meq/g, que es un valor en el rango reportado para las resinas comerciales de este tipo.

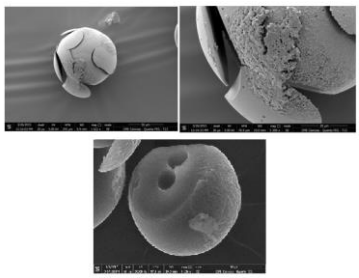


Figura 5. MEB de la Resina sulfonada

3.3 Obtención del HMF:

Después de la deshidratación catalítica ácida de la fructosa, el producto obtenido fue un líquido naranja, y el hecho de que el producto sea coloreado, permite inferir la existencia de grupos cromóforos y sistemas de

enlaces π conjugados presentes en el compuesto, lo cual permite utilizar la técnica de UV/VIS para determinar la banda de absorbancia del producto y compararla con el valor reportado para el HMF (reportado en 284 nm). El valor obtenido para el producto es de 283 nm, que corresponde con el valor reportado [5].

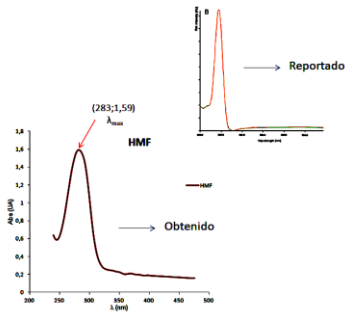


Figura 6. Espectro de absorción en el UV/Vis del 5-HMF obtenido

Se realizó cromatografía de capa fina (TLC), donde los datos reportados de Rf (Rf= 0,70 con Acetato de etilio) [5]; permiten predecir que el producto de la deshidratación es HMF, pues el Rf obtenido es de 0,7 con el mismo solvente, además de observarse que existen otros productos adicionales en la reacción de deshidratación, aunque en una menor concentración.



Figura 7. TLC del HMF obtenido usando UV a 365 nm

En la Tabla 1 se resumen las asignaciones de las señales obtenidas por FTIR para el producto obtenido, las cuales corresponden con las reportadas para el HMF, aunque el engrosamiento en algunas señales confirman el hecho de que el producto obtenido está acompañado por otros productos de la reacción de deshidratación.

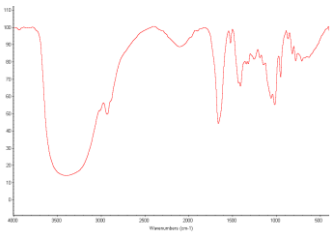


Figura 8. Espectro de FTIR del HMF obtenido

4. CONCLUSIONES

El copolímero Est-DVB obtenido tiene las características morfológicas consistentes con el método de polimerización, además el tamaño de estas esferas se encuentra entre el rango esperado. Luego de la

funcionalización con ácido sulfúrico la comparación de los espectros de infrarrojo confirma la incorporación del grupo HSO_3 al polímero y la microscopia electrónica arroja daños en la estructura esférica de la resina, debido a las fuertes condiciones de reacción. En cuanto a la capacidad de intercambio, el valor obtenido se encuentra entre los reportados para las resinas de este tipo. Además, la utilización de la resina Sulfonada como catalizador ácido para la deshidratación de la fructosa fue eficiente, pues permitió obtener el HMF como producto.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

Asignación	*Señal (cm^{-1})*
-OH Banda de estiramiento	Alrededor de 3300
=CH del anillo furano	3100 (solapada con la banda del –OH)
- Banda de estiramiento del grupo -CH del Aldehído	2936 (doblete)
Banda fuerte de estiramiento del -C=O	1661
Bandas de estiramiento del Anillo Furano –C=C	1520, 1427
-C-O-C, -C-C del anillo Furano	1332 (ancha)

5. REFERENCIAS

[1]. Yellol, G; Chung-Ming, S. Solid-Supported Synthesis. Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry, First Edition. Edited by Wei Zhang and Berkeley W. Cue Jr.. 2012 JohnWiley & Sons, Ltd.

[2]. Corma, A., Iborra, S., Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, Chem. Rev. 2007, 107, 2411-2502.

[3]. Fraser-Reid B, Tatsuta K, Thiem J. Heteropolysaccharides, In: Glycoscience. ©Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008. Cap. 1, 2 y 3.

[4]. Arif Malik, M., Wasim ,S., Ahmed, I.; Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Resins: Optimizing Synthesis and Estimating Characteristics of the Base Copolymers and the Resins. Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 2608–2612.

[5]. Chernetsova, E.; Revelsky, I.; Morlock, G. Fast quantitation of 5-hydroxymethylfurfural in honey using planar chromatography. Anal Bioanal Chem (2011) 401:325–332.

©2017 Universidad Simón Bolívar