

PRODUCCION DE XILITOL A PARTIR DE LA HIDROGENACION DE XILOSA EN FASE ACUOSA CON CATALIZADORES DE NIQUEL

J.L. Cerioni, N.N. Nichio, G.F. Santori

CINDECA y Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 esq. 47, 1900, La Plata,*e-mail: santori@quimica.unlp.edu.ar

1. Introducción

La hemicelulosa es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, y a partir de ella puede obtenerse una gran variedad de productos de alto valor agregado. Su estructura heterogénea incluye pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa) y algunos ácidos (ácido acético, ácido D-glucurónico y ácido D-galacturónico) en mayor o menor medida, en función de la biomasa de la cual provenga [5]. Cuando este heteropolisacárido proviene de materiales lignocelulósicos, su composición presenta gran cantidad de pentosas (principalmente xilanos), y es una buena materia prima para la producción de compuestos de valor agregado de la xilosa (el segundo monosacárido más abundante en la naturaleza), como el xilitol [1].

Los residuos lignocelulósicos, incluyendo varios desechos agrícola-forestales son materiales de bajo costo y amplia disponibilidad para la producción de xilitol. Algunos ejemplos del contenido de xilosa en estas fuentes son: 28-35% en la mazorca de maíz, 26-28% en el bagazo de caña de azúcar y 21% en el pasto varilla. Particularmente, el bagazo de caña de azúcar es un residuo que se encuentra disponible en Argentina en grandes cantidades, dado que se generan 180-280 kg de bagazo/tonelada de caña de azúcar procesada [1].

El xilitol es un polialcohol altamente soluble en agua, con poder endulzante similar al de la sacarosa, por lo que es utilizado como un sustituto del azúcar, especialmente adecuado para el consumo de personas diabéticas, posee propiedades anti-caries y anti-carcinógenas, entre otras. Este producto puede ser hallado en concentraciones bajas (<0,9%) naturalmente en frutas y vegetales, pero la extracción de estas fuentes es difícil y muy poco rentable. La producción y la calidad del xilitol obtenido depende de la pureza de la solución inicial de xilosa, mientras que la presencia de impurezas interfiere con la reacción catalítica, por lo que los pasos de purificación son necesarios para obtener alta pureza de la solución de xilosa [1].

El método industrial convencional para la obtención de xilitol es la conversión química de xilosa por hidrogenación sobre Níquel Raney. El catalizador es removido luego de la hidrogenación catalítica por filtración; luego, la solución es concentrada y fraccionada por cromatografía para remover los subproductos. Finalmente, la solución de xilitol concentrada es cristalizada para obtener el producto puro [1].

El objetivo de este trabajo es estudiar la hidrogenación de muestras de xilosa provenientes de tratamientos hidrotérmicos del bagazo de caña de azúcar, utilizando catalizadores de níquel para obtener xilitol.

2. Materiales y métodos

2.1. Obtención de los licores

El bagazo de caña de azúcar se recolectó, se desmeduló y se sometió a diferentes etapas de tratamiento. En la primera etapa, denominada autohidrólisis, se sometió la muestra de bagazo a un procedimiento con agua caliente; este tratamiento es efectivo para la solubilización de la hemicelulosa, además de ser amigable con el medio ambiente, ya que no se utiliza ningún otro químico más que el agua. Este proceso se realizó en condiciones isotérmicas a 180°C durante 20 min, utilizando un reactor calentado con vapor directo sin agitación, obteniéndose así el "Licor 3", en el cual la hemicelulosa inicialmente presente en

el bagazo, se hidroliza a oligo- y monosacáridos, aunque también bajo estas condiciones se promueve la formación de ácidos alifáticos de bajo peso molecular, furfural e hidroximetilfurfural. La lignina experimenta reacciones de degradación y repolimerización, generando derivados fenólicos parcialmente solubles en agua y productos de condensación insolubles [2].

El tratamiento con agua caliente produce la solubilización parcial de xilanos principalmente como xilo-oligómeros, por lo que la post-hidrólisis del "Licor 3" es necesaria para convertir los polímeros al monómero xilosa. Para esto se usó ácido sulfúrico al 1% como catalizador y luego se concentró, obteniéndose así el "Licor 2". El ácido sulfúrico utilizado se removió con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a temperatura ambiente, por medio de la formación de un precipitado de sulfato de calcio. Este tratamiento alcalino también reduce las concentraciones de los compuestos de degradación de xilosa, como furfural e hidroximetilfurfural y también la de los compuestos fenólicos [2].

Por último, una parte de este licor concentrado se trató con carbón activado, lográndose así el "Licor 1" con mayor grado de purificación [2].

Los licores resultantes fueron centrifugados, y las muestras líquidas se analizaron según procedimiento NREL/TP-510-42618, y se cuantificaron por HPLC (Waters HPLC System), con una columna Aminex-HPX87H (BIO-RAD) en las siguientes condiciones cromatográficas: H_2SO_4 4mM como eluyente, 0,6 ml/min, 35°C y detectores de índice de refracción y arreglo de diodos. La conversión de xilosa a xilitol se determina por medio de la concentración de dicho producto.

2.2. Preparación de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores Ni/ γ - Al_2O_3 (10% p/p) y Ni/ SiO_2 (10%p/p) se utilizó una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los soportes, γ -Alúmina comercial Dycat ($S_{\text{BET}} = 205 \text{ m}^2/\text{g}$) y SiO_2 Aerosil 200-Degussa ($S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$) fueron impregnados a humedad incipiente. Los sólidos fueron secados a 105°C durante 12 h en aire. Luego los catalizadores fueron reducidos en hidrógeno durante 2h a 550°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

En la preparación del catalizador de Ni/C (5%p/p) se utilizó una solución acuosa de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El soporte C presenta un área BET de 678 m^2/g .

Para la preparación del catalizador de Ni-Raney se utilizó el procedimiento descrito por F. Devred et. al. [3], donde se somete la aleación de Ni-Al (50% p/p de cada metal) a un proceso de leaching con una solución de NaOH (20% p/p) para disolver el Al. La aleación Ni-Al fue introducida lentamente en la solución y debido a que la reacción es exotérmica, la temperatura se incrementó rápidamente a 80°C; esta temperatura permaneció constante durante la reacción. Luego de 3h, se detuvo el desprendimiento de hidrógeno, lo que evidencia la finalización del proceso de leaching, por lo que se procedió a remover el NaOH remanente lavando con agua destilada hasta lograr un pH=7.

Los catalizadores fueron caracterizados por Superficie específica (BET), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Reducción a temperatura programada (TPR) y titulación potenciométrica.

2.3. Ensayos catalíticos

La reacción de hidrogenación de xilosa a xilitol en fase líquida se llevó a cabo en un reactor batch de alta presión BR-100 de Berghof Instruments, con un volumen de 100 mL. La reacción se estudió entre 100°C a 130°C, y entre 20 bar y 30 bar de presión de hidrogeno, utilizando una solución de xilosa comercial en agua.

La reacción se llevó a cabo con los catalizadores preparados: el catalizador másico Ni-Raney, y los catalizadores soportados: Ni/ γ - Al_2O_3 , Ni/ SiO_2 y Ni/C.

Para evaluar el efecto de los otros sacáridos e impurezas presentes en los licores provenientes del bagazo de caña de azúcar sobre la conversión de xilosa a xilitol, se realizaron ensayos de hidrogenación de mezclas comerciales de xilosa y glucosa; de xilosa y furfural; y de xilosa y ácido acético, utilizando como catalizadores Ni/ γ - Al_2O_3 y Ni-Raney.

Por último, se procedió a la hidrogenación del “Licor 1”, dado que es el licor más purificado, con los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni-Raney.

3. Resultados

3.1. Tratamiento del bagazo de caña de azúcar

Luego del tratamiento del bagazo de caña de azúcar por medio de las etapas anteriormente detalladas, las composiciones halladas por HPLC para los licores se resumen en la tabla 1:

		Licor 3	Licor 2	Licor 1
Concentración (g/L) como monómeros	Xilosa	47,95	113,24	32,21
	Glucosa	0,97	5,98	5,13
	Celobiosa	-	1,69	0,57
	Arabinosa	10,80	8,55	1,68
	HMF	0,41	0,11	-
	Furfural	-	5,63	0,20
	Ácido acético	8,84	18,46	4,48
	Ácido fórmico	2,62	0,94	-
Concentración (g/L) como polímeros	Xilosa	314,55	-	-
	Glucosa	41,03	-	-
	Arabinosa	4,48	-	-
	Ácido acético	22,94	-	-
pH		3,4	1,6	4,5

Tabla 1. Composición de los licores obtenidos. “Licor 3”: tratamiento hidrotérmico del bagazo de caña de azúcar. “Licor 2”: hidrólisis ácida del “Licor 3” y concentración. “Licor 1”: tratamiento del “Licor 2” con carbón activado.

Puede verse en la tabla 1 que en todas las muestras está presente el ácido acético, cuya concentración en el “Licor 2” es muy superior a la presente en el “Licor 3”, lo que se explica por el tratamiento hidrolítico del bagazo con ácido sulfúrico, mientras que la disminución en el “Licor 1” del ácido, puede deberse a la formación de acetato de calcio al realizarse el tratamiento del “Licor 2” con Ca(OH)₂ para la eliminación del ácido sulfúrico [2]. También se observa la presencia de los aldehídos hidroximetilfurfural (HMF) y furfural, que son productos de degradación de la xilosa y la arabinosa, y pueden a su vez, ser degradados a ácido fórmico, si las condiciones de reacción son las adecuadas [4].

3.2. Caracterización de los catalizadores

Los resultados de caracterización de los catalizadores se resumen en la tabla 2. En el caso del catalizador Ni/ γ -Al₂O₃, se determinó por TEM la presencia de partículas metálicas de un tamaño promedio de 4,2 nm. Los perfiles de reducción obtenidos por TPR revelan la existencia de dos zonas de consumo de hidrógeno. El primer consumo entre 250 y 350°C es asignado a óxidos de níquel con débil interacción con el soporte. El consumo de hidrógeno entre 400 y 550°C se asigna a la formación de óxidos mixtos de Ni-Al. En los ensayos de titulación potenciométrica, el potencial inicial obtenido fue de -90,8 mV, por lo que los sitios ácidos presentes son débiles.

Catalizadores Soportados	S _{BET} Soporte (m ² /g)	% Ni	d _{av} (nm)	TPR (°C)	
				LT ^a	HT ^a
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	205	10	4.2	250-350	400-550
Ni/SiO ₂	200	10	n.d.	336	590
Ni/C	678	5	10.6	360-386	450-650

Tabla 2. Caracterización de los catalizadores soportados mediante BET, TEM y TPR. ^aLT: pico de baja temperatura, ^aHT: pico de alta temperatura. n.d.: aún no determinado.

Para el catalizador Ni/SiO₂, los perfiles de reducción obtenidos por TPR revelan dos zonas de consumo de hidrógeno; una a 336°C debido a óxidos de níquel de menor interacción con el soporte y a 590°C, debido a especies tipo silicatos de níquel de mayor interacción.

Para el catalizador Ni/C, se determinó la presencia de partículas metálicas de un tamaño promedio de 10,6 nm. Los perfiles de reducción obtenidos por TPR revelan la existencia de dos zonas de consumo de hidrógeno. El primer consumo con un máximo en 360°C y un hombro cuyo máximo es en 386°C asignado a la reducción de especie Ni²⁺. El consumo de hidrógeno entre 450 y 650°C se asigna a la gasificación del soporte. En los ensayos de titulación potenciométrica, el potencial inicial obtenido fue de 35,1mV, por lo que los sitios ácidos presentes son fuertes.

El catalizador Ni-Raney se ha analizado por área BET, obteniéndose una superficie de 30 m²/g.

3.3. Efecto de la temperatura y presión de hidrogeno en la reacción.

El efecto de la temperatura y la presión se estudio con el catalizador de Ni/γ-Al₂O₃, estos resultados se muestran en las tablas 2 y 3:

	Conversión (%)	Selectividad (%)
100°C 2h	55	100
100°C 4h	81	100
130°C 2h	80	74

Tabla 3. Efecto del tiempo y la temperatura de reacción.

	Conversión %
20 bar	55
30 bar	85

Tabla 4. Efecto de la presión de hidrogeno.

Como se observa en la tabla 3, cuando la temperatura de reacción fue 100°C, el único producto obtenido fue xilitol, logrando una conversión de xilosa del 55% a las 2 h de reacción.

Al duplicar el tiempo de reacción, manteniendo la temperatura constante, la selectividad a xilitol se mantuvo, alcanzando una conversión de 81%.

Cuando se aumentó la temperatura a 130°C, manteniendo el tiempo de reacción constante en 2 h, a pesar de que la conversión se incrementó, la selectividad al producto de interés disminuyó a 74%, debido a la aparición de productos de degradación de la xilosa como resultado del incremento de la temperatura.

Comparando los resultados de conversión cuando la presión se modificó de 20 bar a 30 bar de hidrogeno, presentados en la tabla 4, se observó que la misma se incrementó a 85%, lo que puede deberse a la mayor disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción al aumentar la presión.

Por lo tanto se seleccionaron las siguientes condiciones de reacción: una temperatura de 100°C, 2 h de tiempo de reacción y 30 bar de presión de hidrógeno.

3.4. Actividad de los diferentes catalizadores

La reacción de hidrogenación de xilosa, se llevó a cabo utilizando los catalizadores: Ni-Raney, Ni/γ-Al₂O₃, Ni/SiO₂ y Ni/C. Los resultados se muestran en la tabla 5:

Catalizador	Conversión (%)	g _{XILOSA} convertida/(h. g _{Ni})
Ni- Raney	69	1,38
Ni/γ-Al ₂ O ₃	85	17
Ni/SiO ₂	38	7,6
Ni/C	25	10

Tabla 5. Resultados de conversión obtenidos por hidrogenación de xilosa a 100°C, 30 bar y 2 h.

Como puede verse en la tabla 5, entre los catalizadores soportados utilizados, el mejor resultado se obtuvo con Ni/ γ -Al₂O₃, lo cual puede deberse al menor tamaño promedio de partícula del níquel en este catalizador, favoreciendo la velocidad de la reacción.

Además, con el catalizador Ni-Raney se observó que la cantidad de xilosa convertida por gramo de níquel y por hora fue menor que la obtenida con los otros catalizadores, lo cual, nuevamente indica la existencia de un efecto de tamaño de partícula y la dispersión metálica.

En base a esto, se concluyó que γ -Al₂O₃ resulta el mejor soporte logrando niveles de conversión mayores que con SiO₂ y C.

El efecto de la presencia de otros sacáridos e impurezas sobre la reacción, se estudió con el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃, realizando ensayos de hidrogenación de mezclas comerciales de xilosa y glucosa, xilosa y furfural, y de xilosa y ácido acético. Los resultados se presentan en la tabla 6:

MUESTRA	Xilosa Comercial	Xilosa+Glucosa	Xilosa+Acético	Xilosa+furfural
CONVERSIÓN %	85	82	16	87

Tabla 6. Resultados de conversión obtenidos por hidrogenación con Ni/ γ -Al₂O₃ de mezclas de xilosa con glucosa, ácido acético y furfural a 100°C, 30 bar y 2 h.

Como puede verse en la tabla 6, la presencia de glucosa y de furfural en la mezcla no influyen en la conversión de xilosa a xilitol, dado que la conversión de xilosa en la mezcla con glucosa y con furfural, fue aproximadamente igual que la conversión de la muestra de xilosa comercial.

Por otro lado, se observa que, la presencia de ácido acético provocó una fuerte disminución de la conversión de xilosa, pasando de 83% a 16%, lo cual puede haber sido causada por leaching de níquel debido a la presencia de ácido en el medio de reacción, dado que se observó una coloración celeste en la muestra de los productos de reacción. Por lo que la concentración de ácido acético en la mezcla resulta crítica.

Para analizar el efecto del pH, se realizaron ensayos con el "Licor 1" neutralizando las muestras con NaOH. Los resultados se resumen en la tabla 7:

CATALIZADOR	"Licor 1"			
	Ni/Al ₂ O ₃		Ni-Raney	
CONVERSIÓN %	47	95	73	98
pH	4,5	6	4,5	6

Tabla 7. Resultados de conversión obtenidos por hidrogenación del "Licor 1" a 100°C, 20 bar y 4 h.

Como puede verse con el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ se obtuvo una conversión de 47%, mientras que con el catalizador Ni-Raney, la conversión de xilosa fue de 73%, lo cual evidencia que el efecto del leaching de níquel afecta mucho más al catalizador soportado Ni/ γ -Al₂O₃. Al neutralizar el ácido del "licor 1", ambos catalizadores se comportaron de manera similar en las condiciones ensayadas, lo que indicaría una disminución del leaching a pH igual a 6.

4. Conclusión

En este trabajo se estudió la hidrogenación de xilosa para la obtención de xilitol. Se encontró que la actividad siguió el orden: Ni/ γ -Al₂O₃ > Ni/C > Ni/SiO₂ > Ni-Raney.

Además, se concluyó que el efecto de la presencia de ácidos en el medio de reacción es determinante para la actividad del catalizador, evidenciando una mejora en la misma al neutralizar el licor, alcanzando conversiones cercanas al 100%. La presencia de los otros sacáridos e impurezas en el medio no afectan a la actividad del catalizador.

Estos resultados orientan a continuar los estudios llevando a cabo la reacción utilizando el "Licor 2", cuyo grado de purificación es menor que el del "Licor 1", para conocer el comportamiento del catalizador en un medio menos purificado.

5. Referencias

- [1] María E. Vallejos, María C. Area. "Xylitol as Bioproduct from the Agro and Forest Biorefinery". Food Bioconversion (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811413-1.00012-7>.
- [2] María Evangelina Vallejos, MiriaChade, Elizabeth BedaMereles, Dora Inés Bengoechea, Johanna Gisela Brizuela, Fernando Esteban Felissia, María Cristina Area. "Strategies of detoxification and fermentation for biotechnological production of xylitol from sugarcane bagass". Industrial Crops and Products 91 (2016) 161–169.
- [3] F. Devred, A.H. Gieskea, N. Adkins, U. Dahlborg, C.M. Bao, M. Calvo-Dahlborg, J.W. Bakker, B.E. Nieuwenhuys. "Influence of phase composition and particle size of atomised Ni–Al alloy samples on the catalytic performance of Raney-type nickel catalysts". Applied Catalysis A: General 356 (2009) 154–161.
- [4] María Evangelina Vallejos, Fernando Esteban Felissia, Julia Kruyeniski, María Cristina Area. "Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment". Industrial Crops and Products 67 (2015) 1–6.
- [5] Arcaño, Y.D. "Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route". Catalysis Today (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>.