

Uso de Líquidos Iónicos en Biorefinerías

**Proyecto ANII / Fondo Sectorial de Energía
(FSE_2009_006)**

Patrick Moyna

Viviana Heguaburu

Jaime Franco

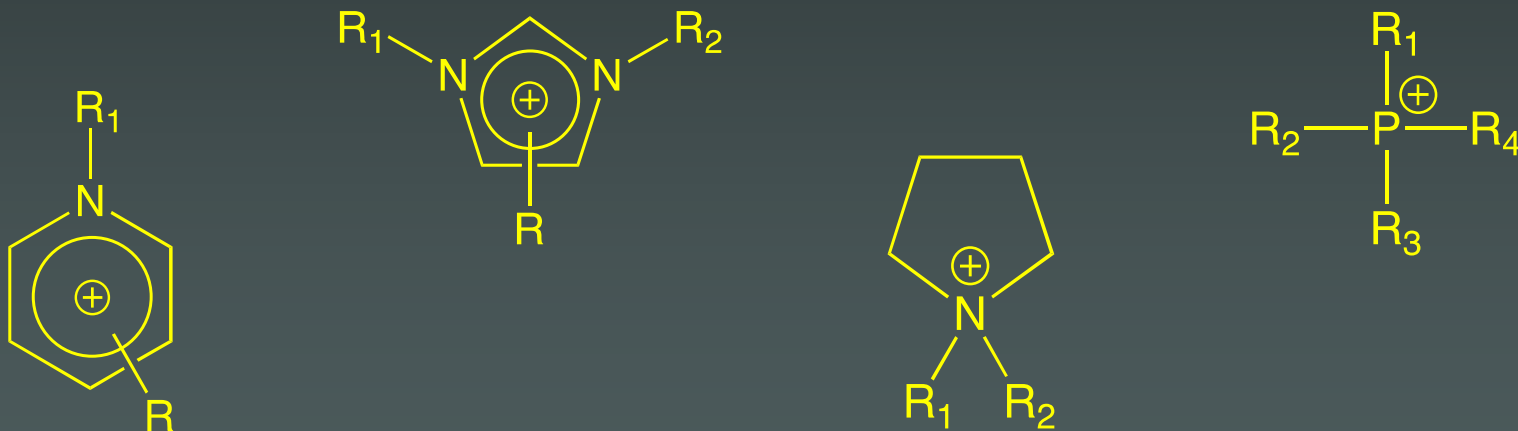
Luis Reina

Carlos Tabarez

Guillermo Moyna

LI, Carbohidratos, y Biomasa

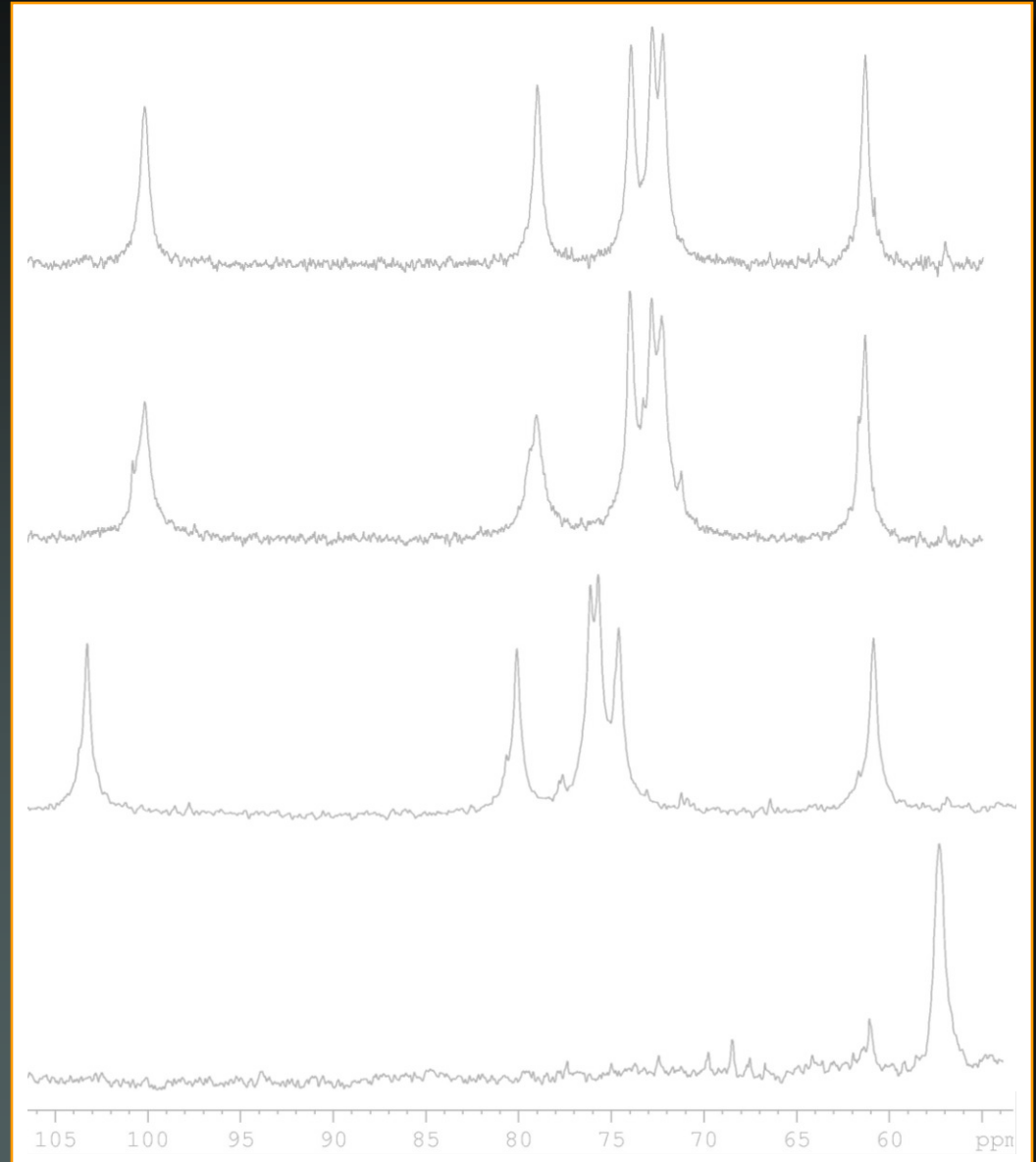
- Definidos como sales que funden a temperaturas menores a los 100 °C.
- La mayoría tienen presión de vapor despreciable, son estables en un rango amplio de temperaturas (~200 °C), y por lo tanto pueden ser utilizados para reemplazar a los solventes orgánicos tradicionales.
- Usados como solventes en reacciones clásicas (sustituciones, hidrogenaciones, oxidaciones, reacciones Heck y Diels-Alder, etc.), extracciones líquido-líquido, celdas electrolíticas, etc. Cationes son generalmente sales de amonio/fosfonio:



- Los aniones pueden ser halógenos, PF_6^- , BF_4^- , Tf^- , $(\text{Tf})_2\text{N}^-$, CN^- , ROSO_3^- , etc. Variaciones de la estructura del catión y anión permiten ajuste fino de propiedades fisicoquímicas (p.e., solubilidad de compuestos hidrofóbicos o hidrofílicos).

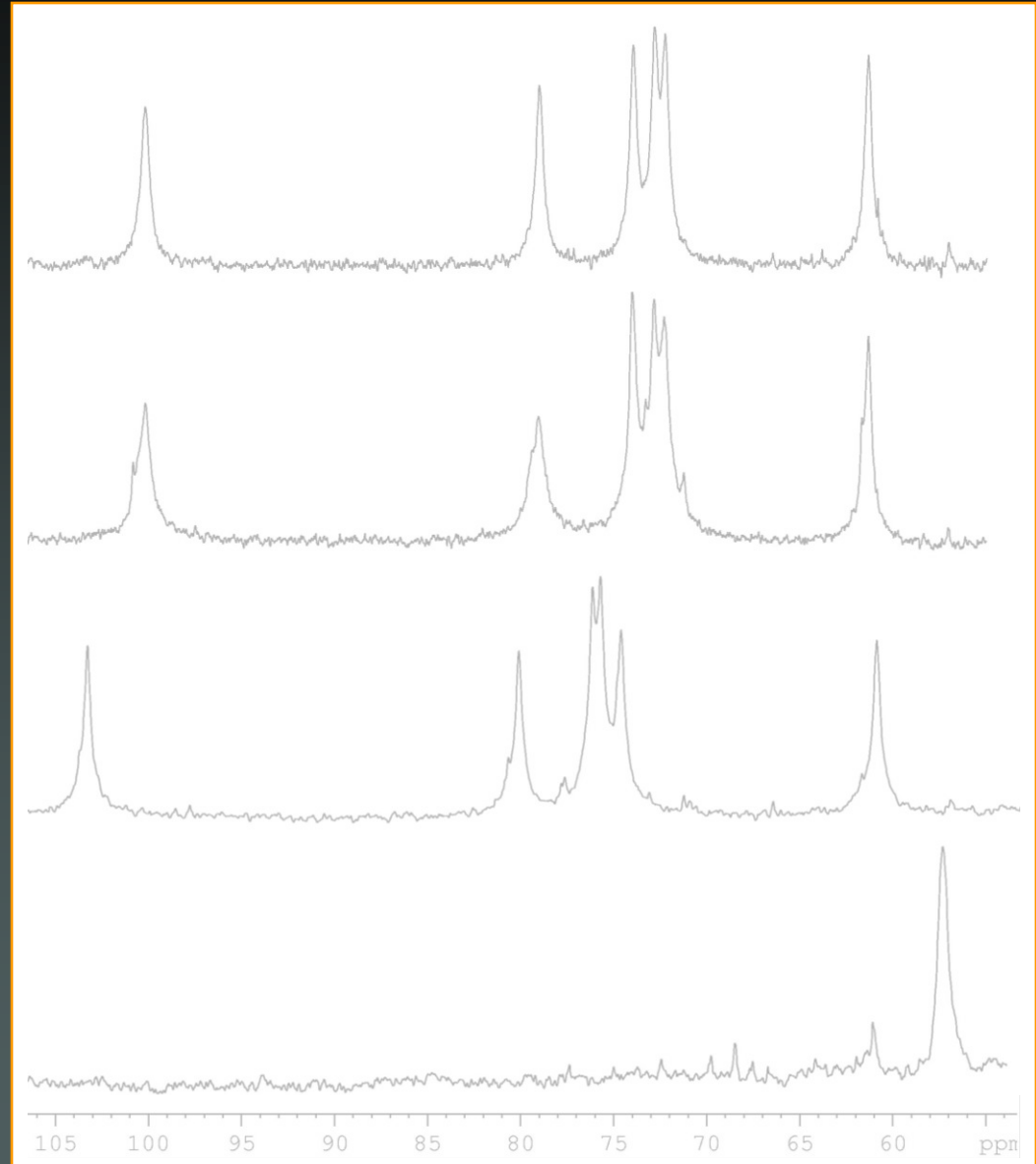
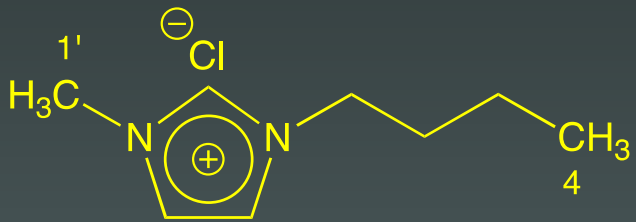
LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Algunos LIs imidazolio disuelven carbohidratos de forma eficiente, incluyendo azúcares simples y polisacáridos complejos.



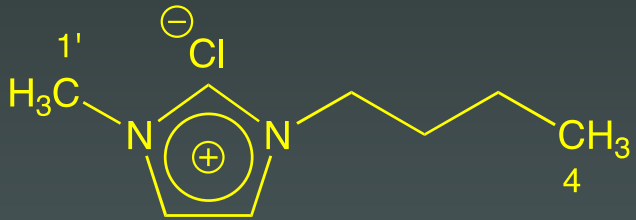
LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Algunos LIs imidazolio disuelven carbohidratos de forma eficiente, incluyendo azúcares simples y polisacáridos complejos.
- El particular, el cloruro de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio ([C₄mim]Cl) disuelve celulosa en concentraciones de ~ 300 g/L.

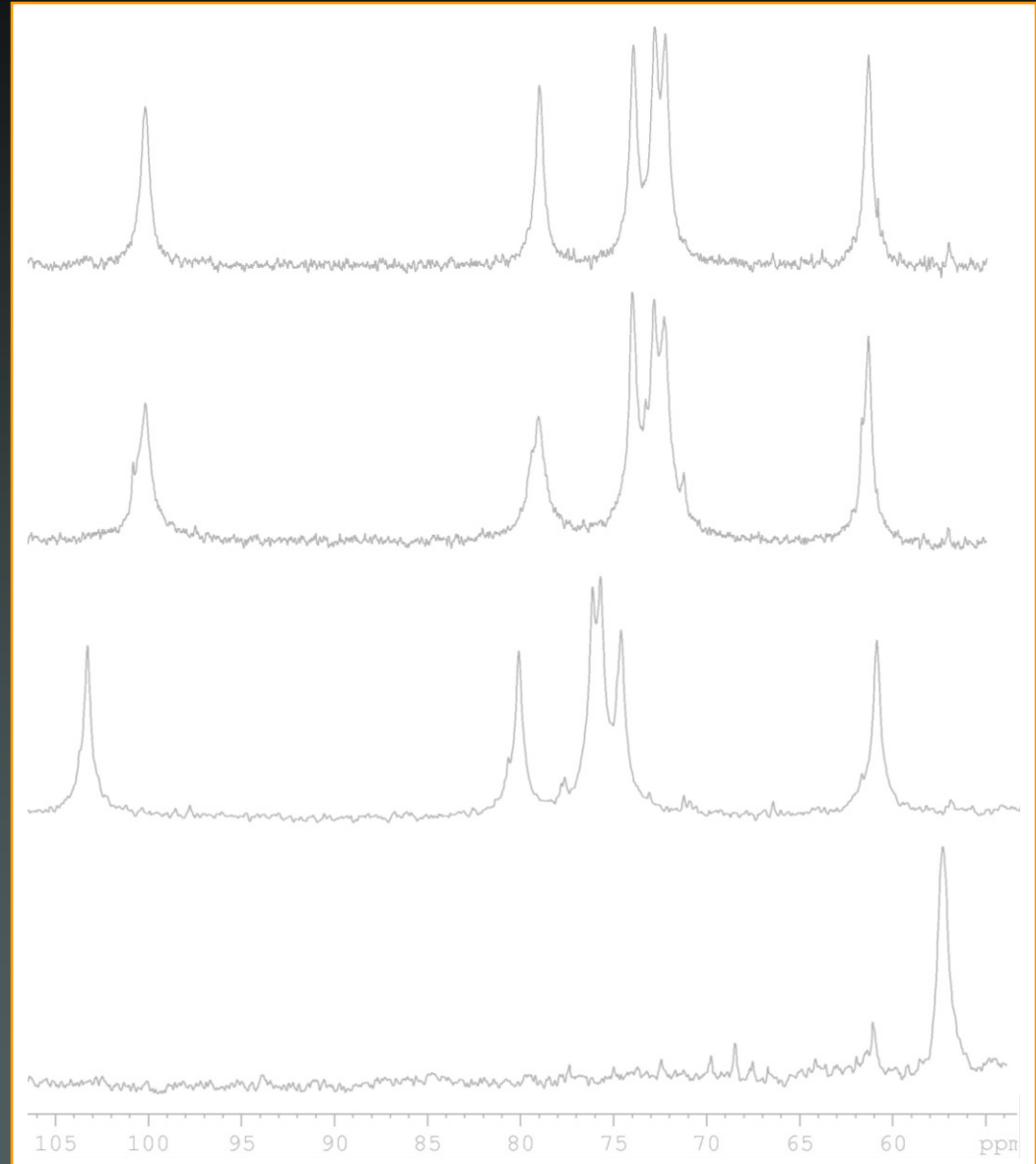


LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Algunos LIs imidazolio disuelven carbohidratos de forma eficiente, incluyendo azúcares simples y polisacáridos complejos.
- El particular, el cloruro de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio ([C₄mim]Cl) disuelve celulosa en concentraciones de ~ 300 g/L.

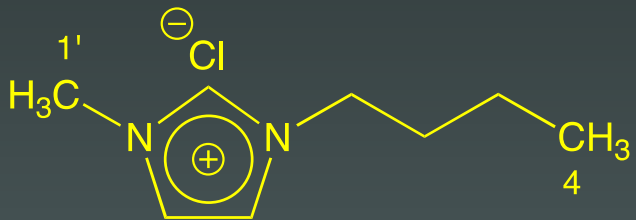


- Esto puede ser útil tanto para el procesado como para el análisis de ciertos tipos de biomasa.

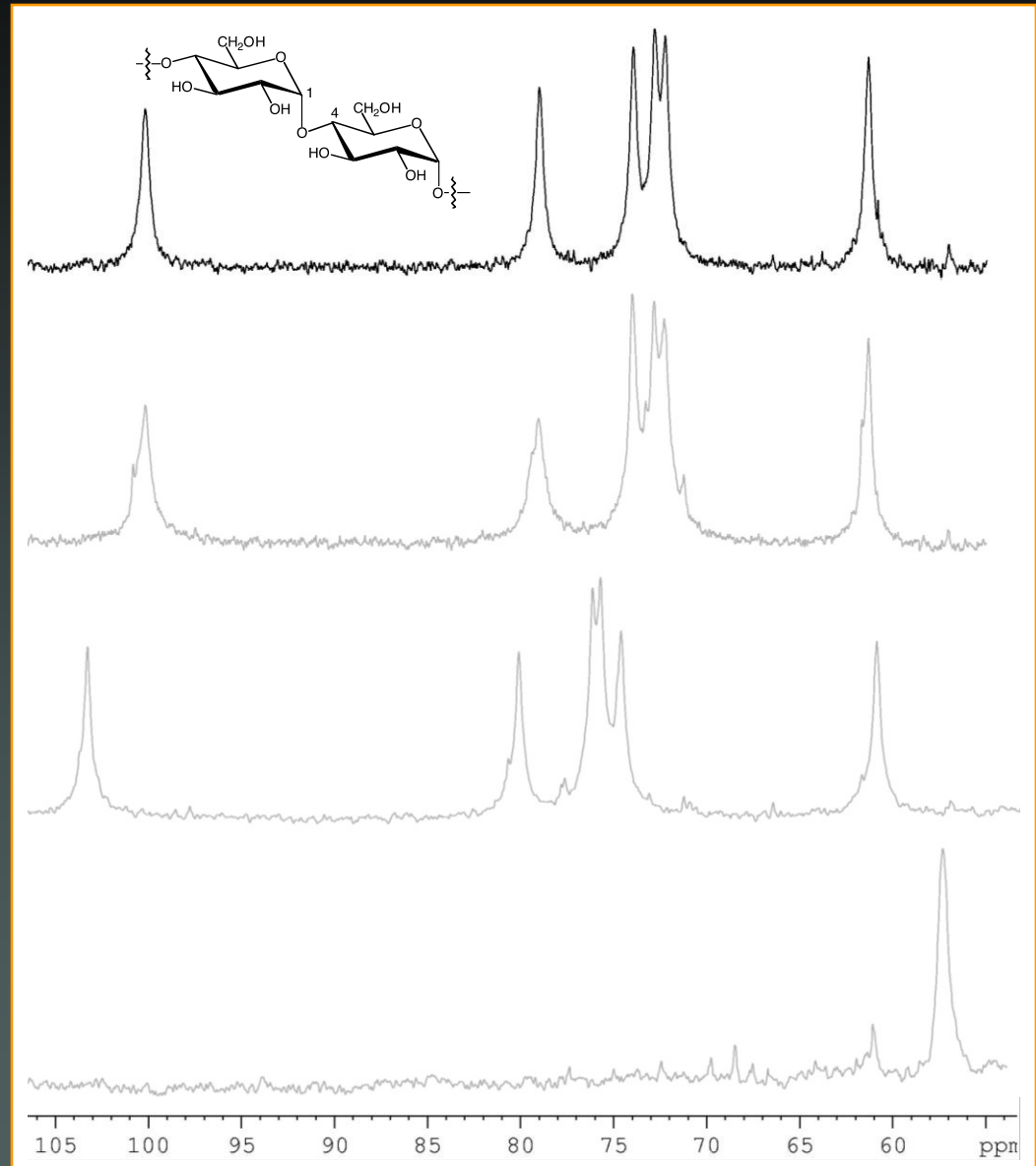


LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Algunos LIs imidazolio disuelven carbohidratos de forma eficiente, incluyendo azúcares simples y polisacáridos complejos.
- El particular, el cloruro de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio ([C₄mim]⁺Cl⁻) disuelve celulosa en concentraciones de ~ 300 g/L.

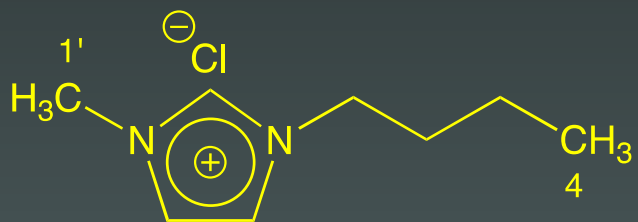


- Esto puede ser útil tanto para el procesado como para el análisis de ciertos tipos de biomasa.
- p.e., análisis RMN de biomasa disuelta en LIs...

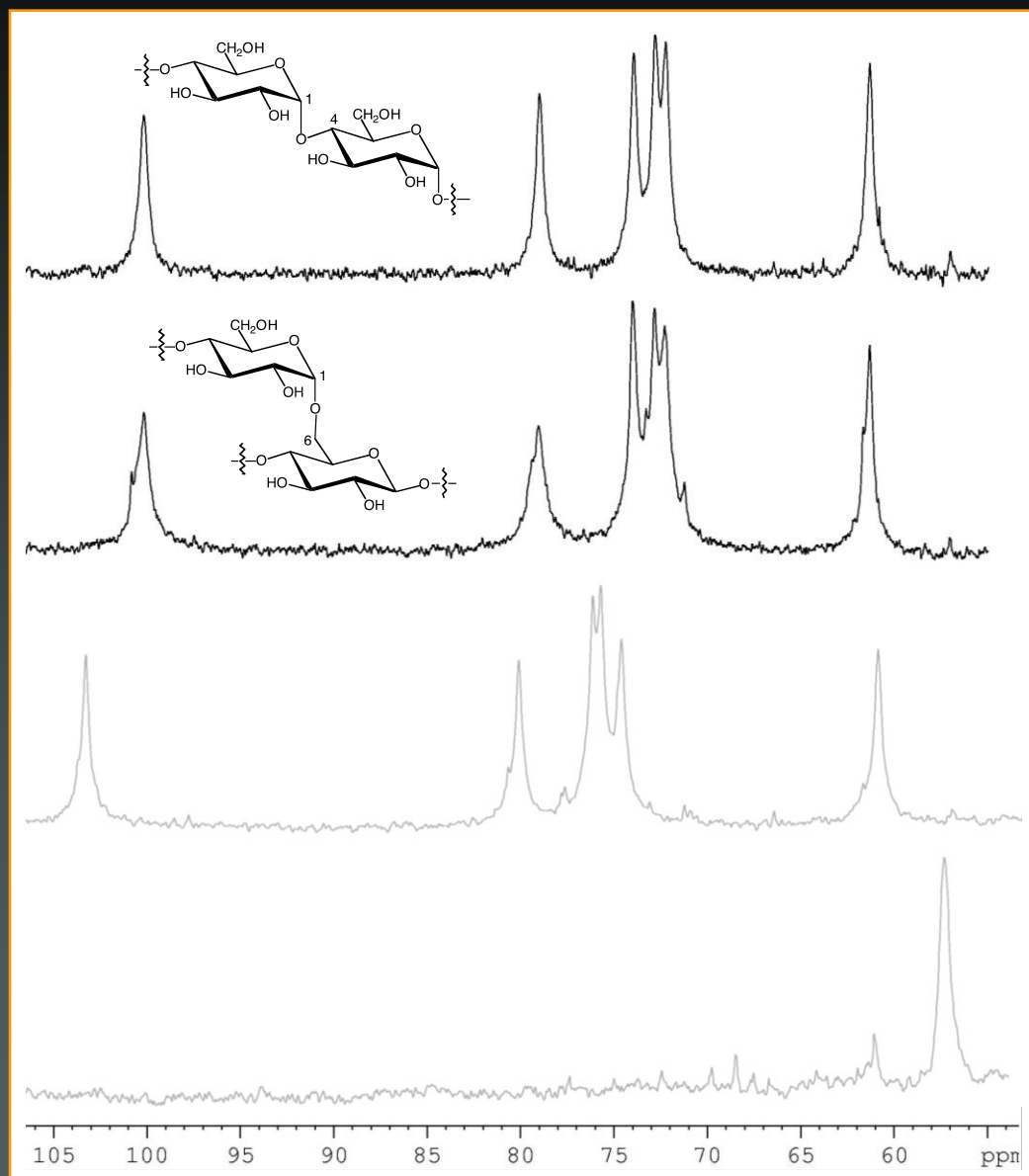


LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Algunos LIs imidazolio disuelven carbohidratos de forma eficiente, incluyendo azúcares simples y polisacáridos complejos.
- El particular, el cloruro de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio ([C₄mim]Cl) disuelve celulosa en concentraciones de ~ 300 g/L.

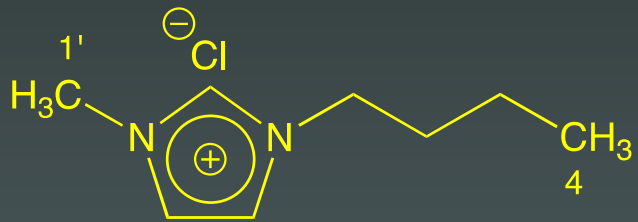


- Esto puede ser útil tanto para el procesado como para el análisis de ciertos tipos de biomasa.
- p.e., análisis RMN de biomasa disuelta en LIs...

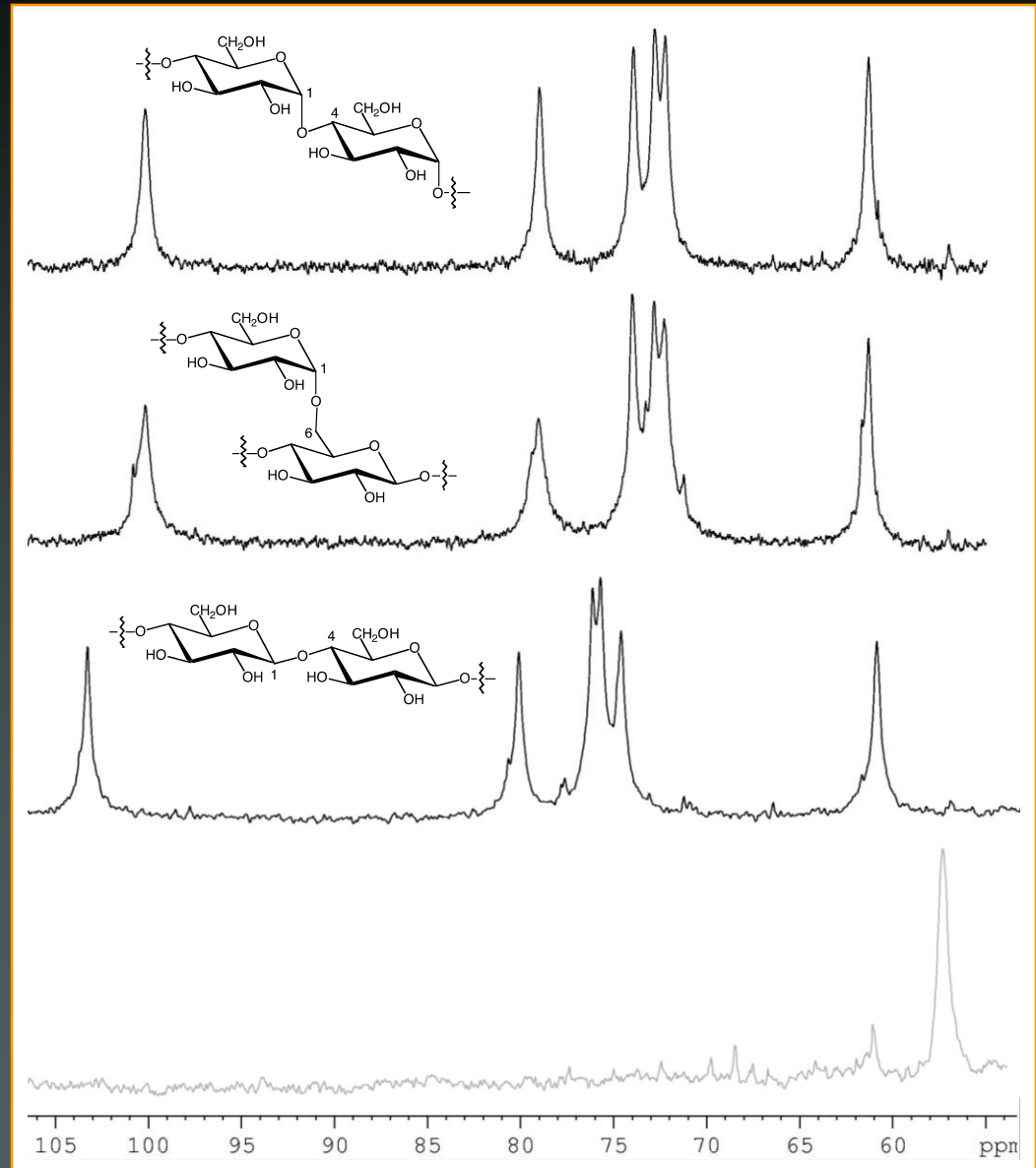


LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Algunos LIs imidazolio disuelven carbohidratos de forma eficiente, incluyendo azúcares simples y polisacáridos complejos.
- El particular, el cloruro de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio ([C₄mim]⁺Cl⁻) disuelve celulosa en concentraciones de ~ 300 g/L.



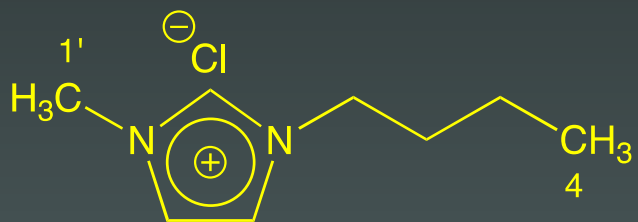
- Esto puede ser útil tanto para el procesado como para el análisis de ciertos tipos de biomasa.
- p.e., análisis RMN de biomasa disuelta en LIs...



LIs, Carbohidratos, y Biomasa

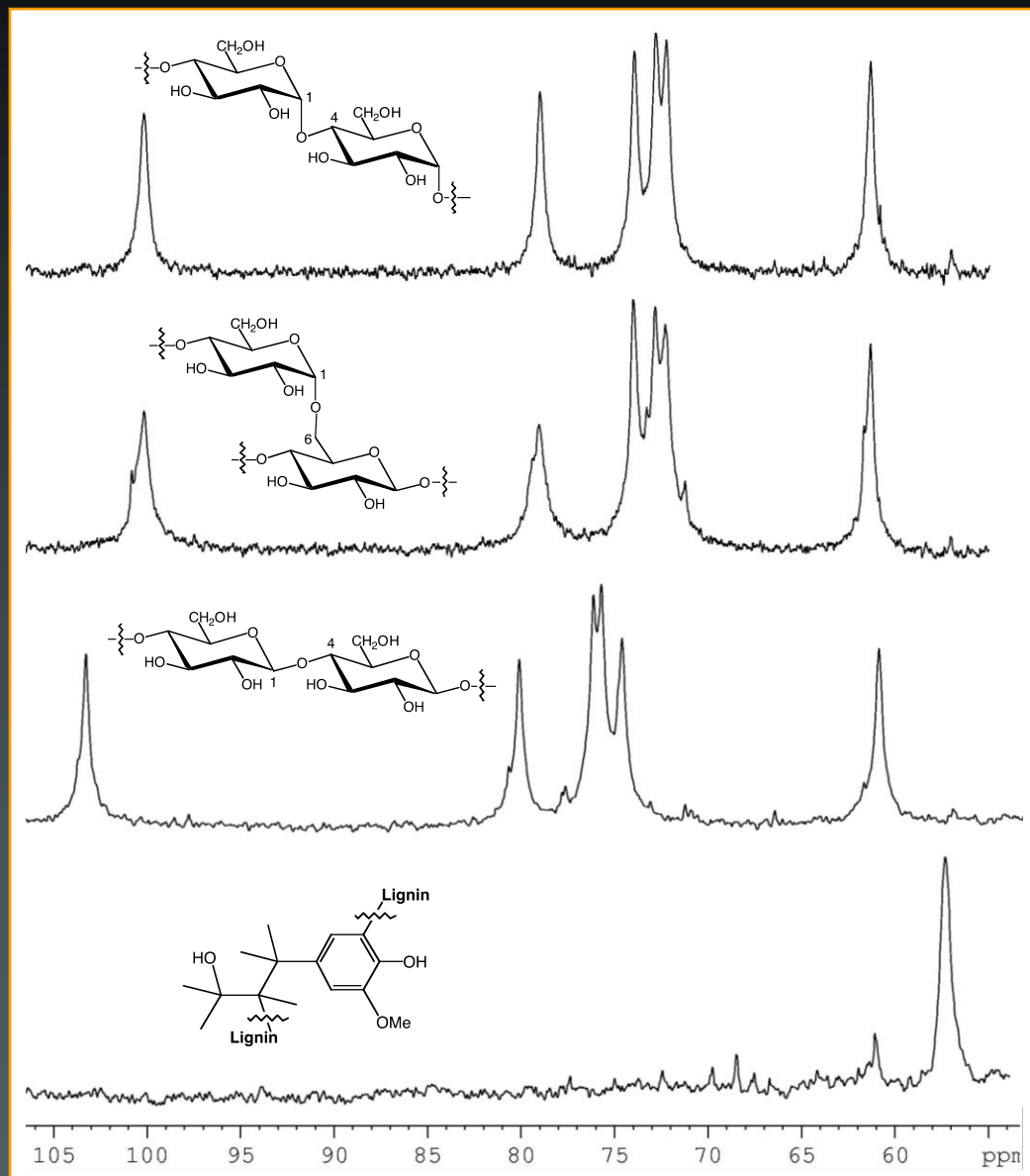
- Algunos LIs imidazolio disuelven carbohidratos de forma eficiente, incluyendo azúcares simples y polisacáridos complejos.

- El particular, el cloruro de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio ([C₄mim]Cl) disuelve celulosa en concentraciones de ~ 300 g/L.



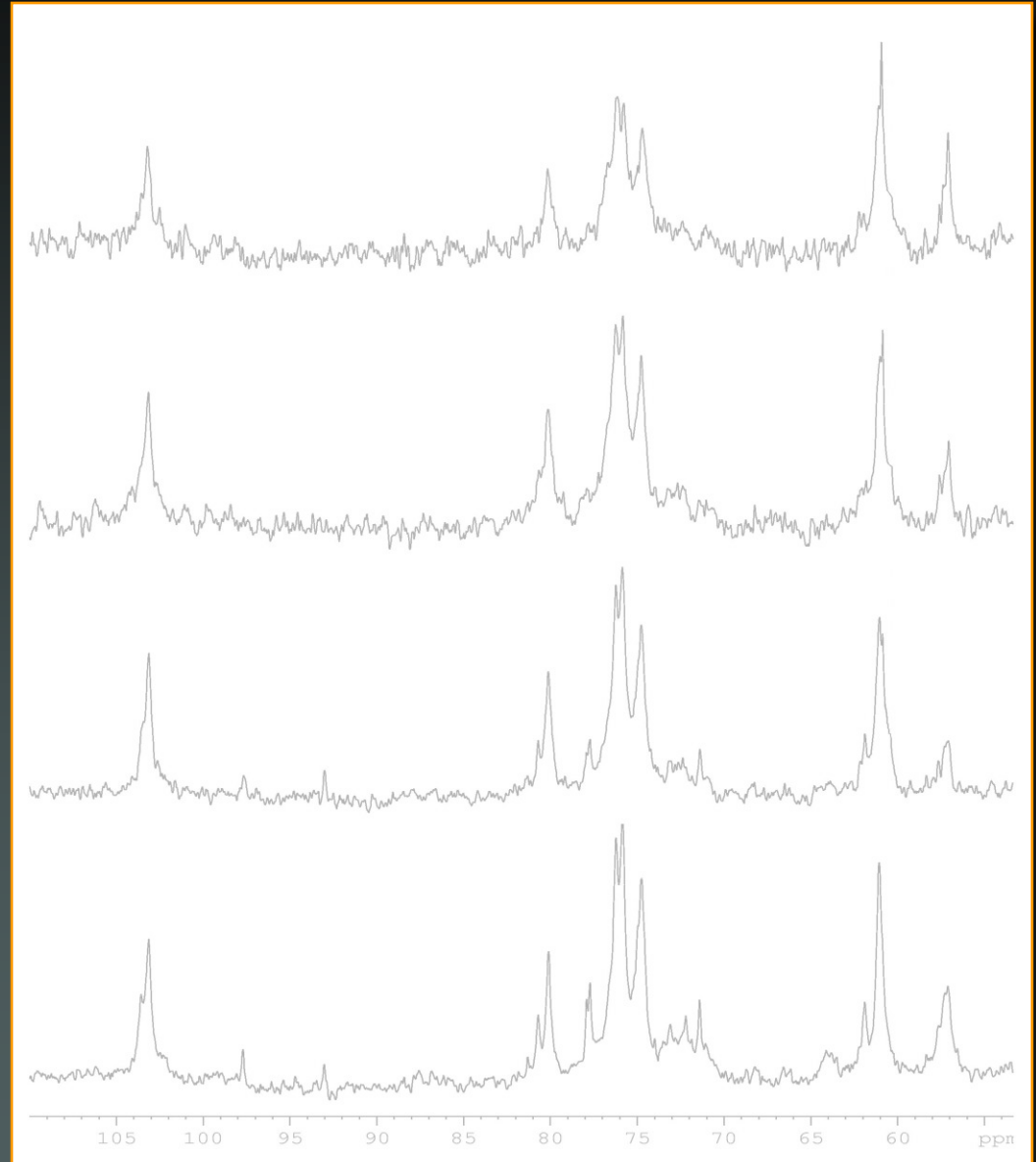
- Esto puede ser útil tanto para el procesado como para el análisis de ciertos tipos de biomasa.

- p.e., análisis RMN de biomasa disuelta en LIs...



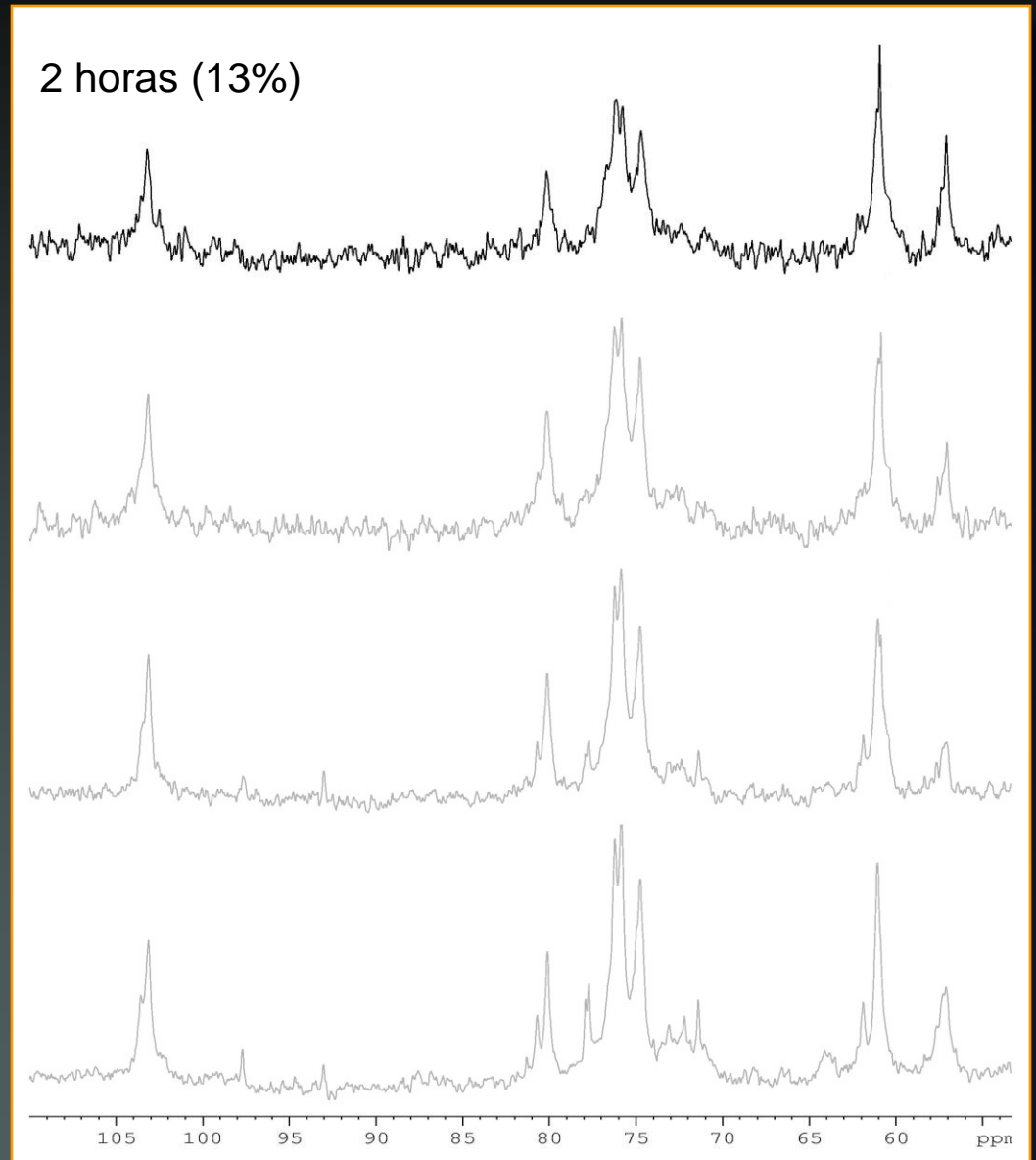
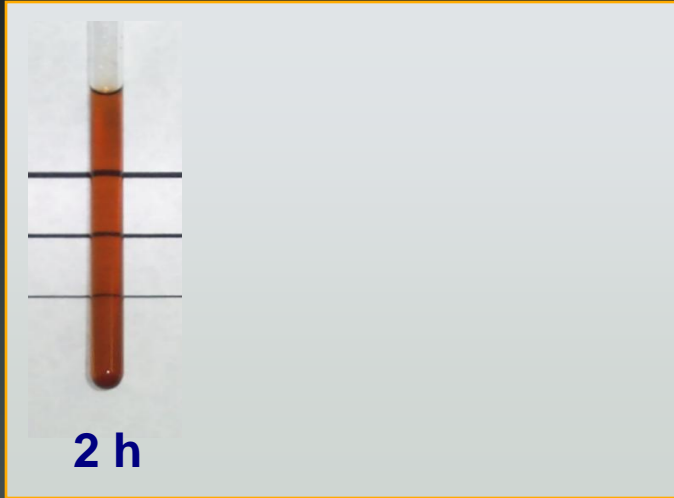
LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Madera y otras lignocelulosas se pueden procesar con solventes basados en LIs.



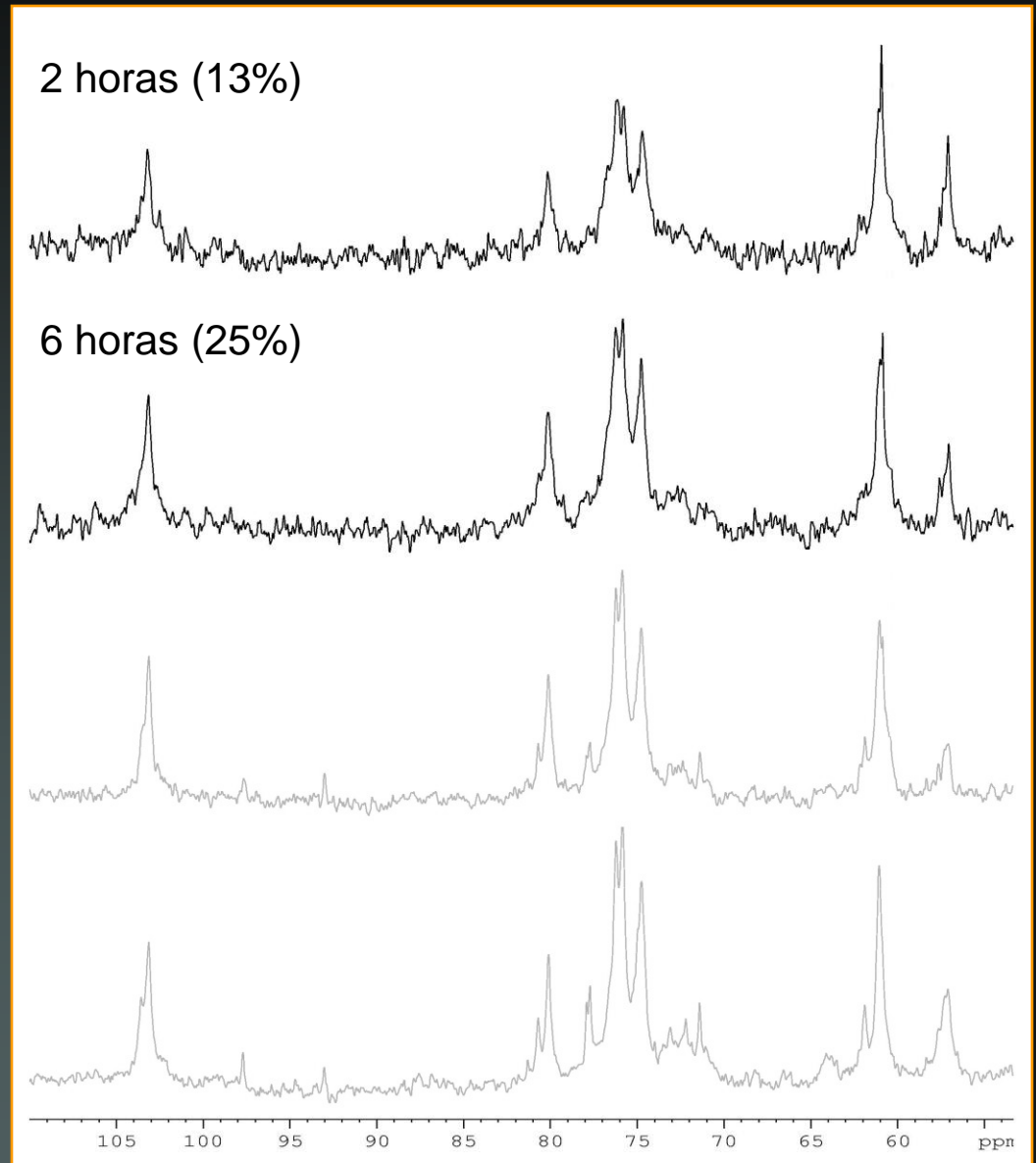
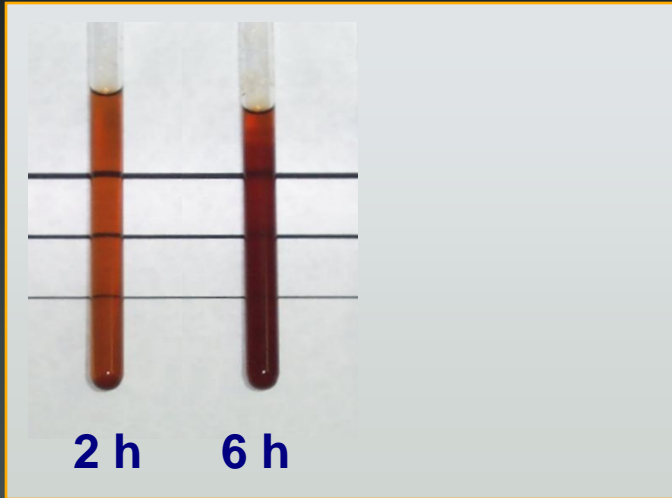
LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Madera y otras lignocelulosas se pueden procesar con solventes basados en LIs.



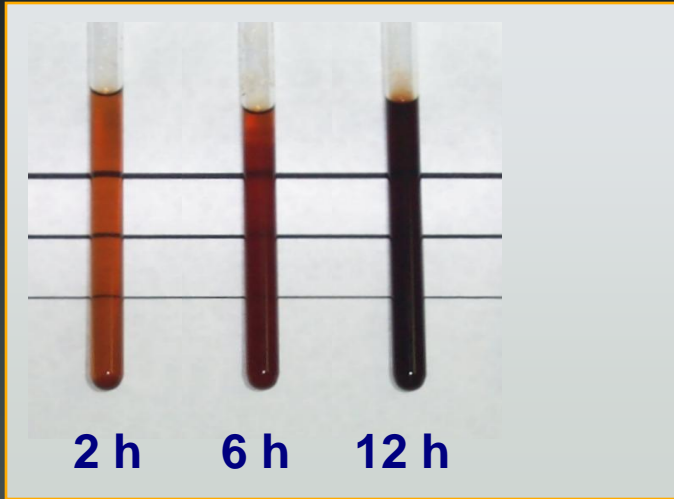
LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Madera y otras lignocelulosas se pueden procesar con solventes basados en LIs.

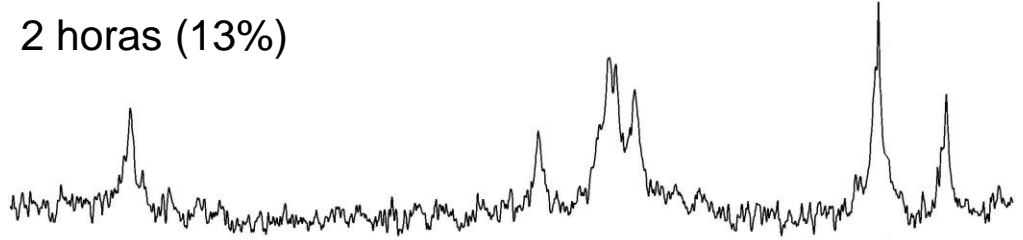


LIs, Carbohidratos, y Biomasa

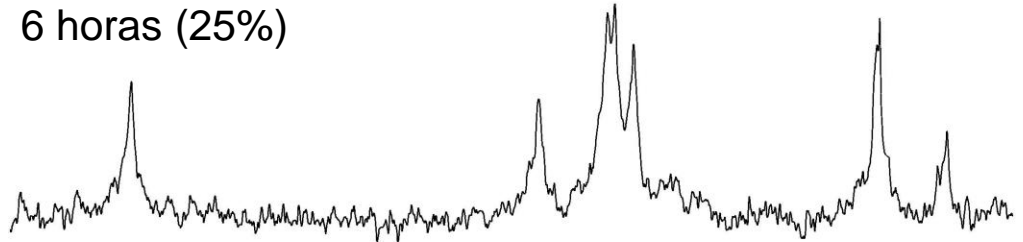
- Madera y otras lignocelulosas se pueden procesar con solventes basados en LIs.



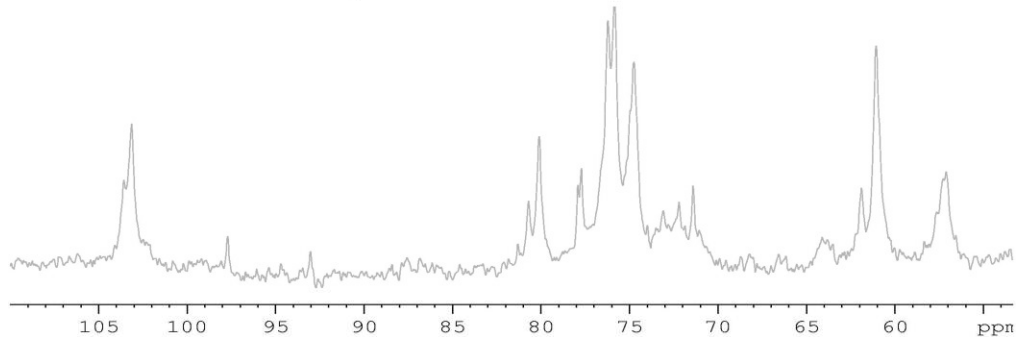
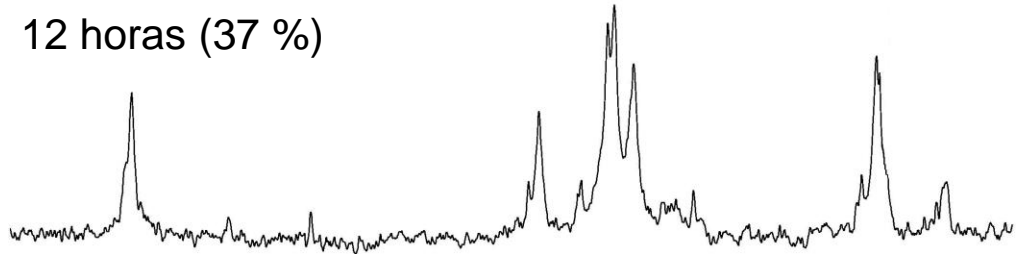
2 horas (13%)



6 horas (25%)

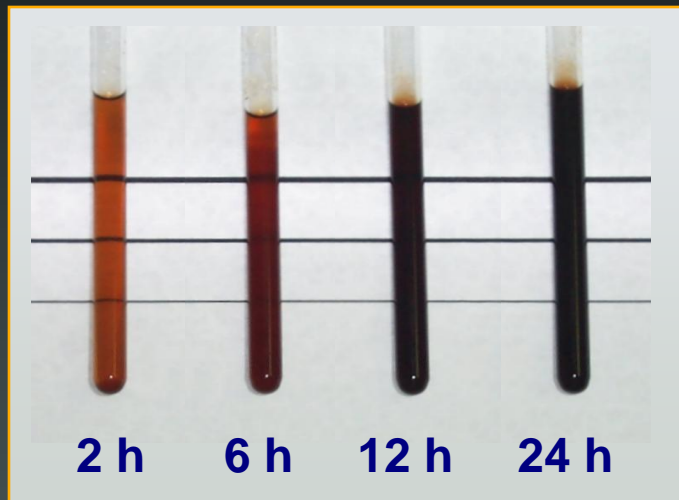


12 horas (37%)

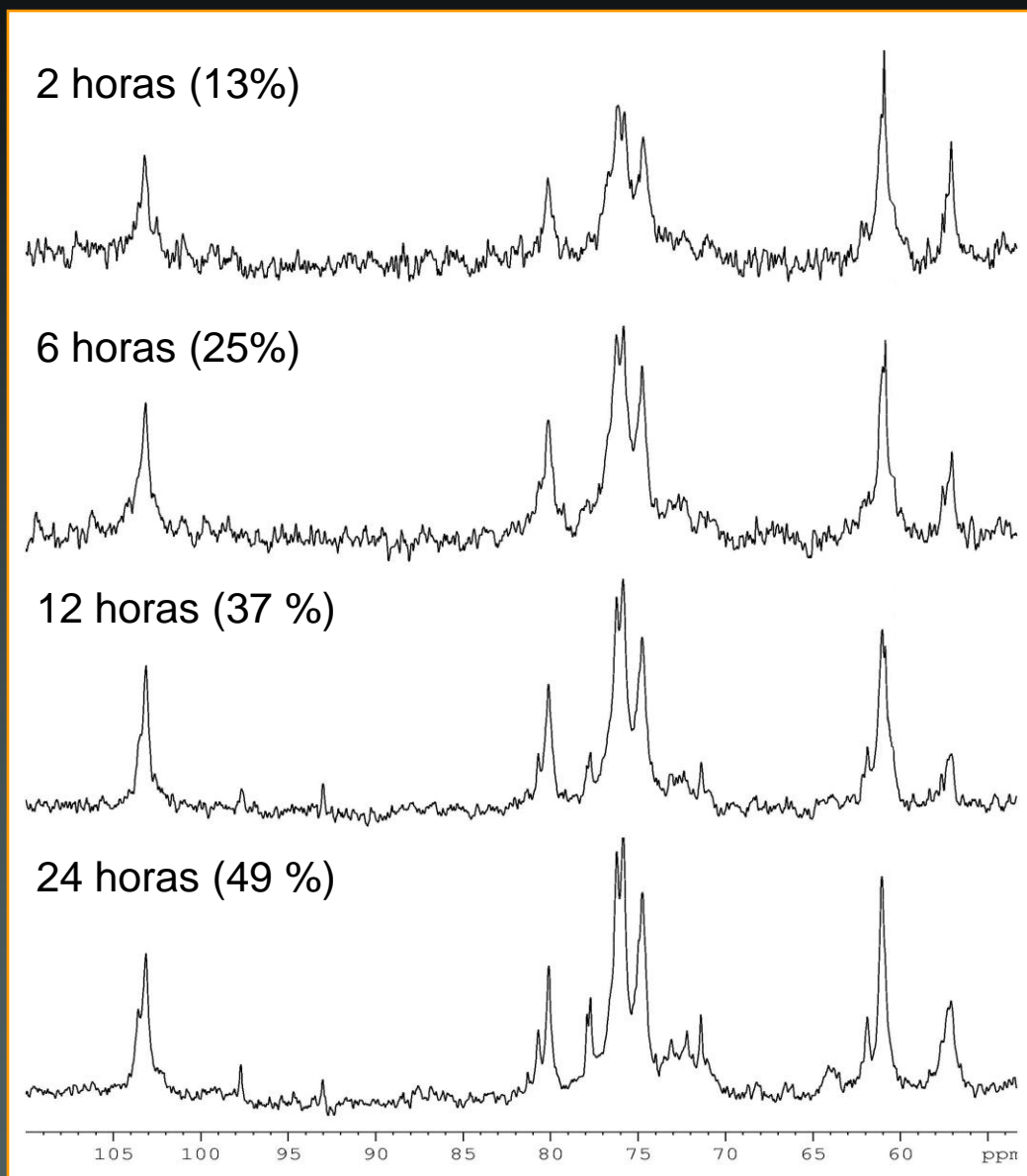


LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Madera y otras lignocelulosas se pueden procesar con solventes basados en LIs.

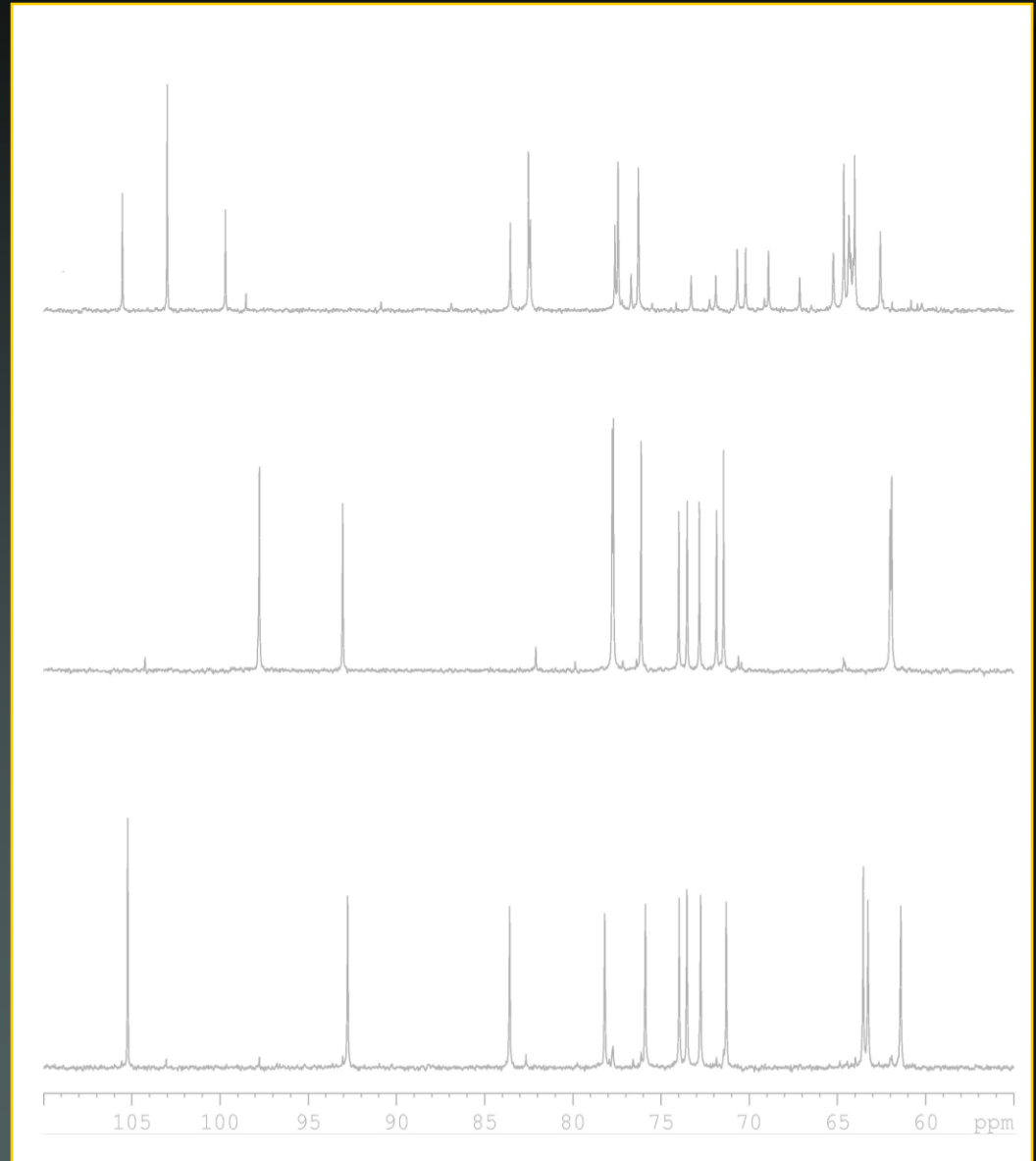


- Se pueden recuperar celulosas de pureza “técnica” de los licores de madera basados en LIs.
- También se observa que los polímeros se degradan y se ven oligómeros y monómeros.



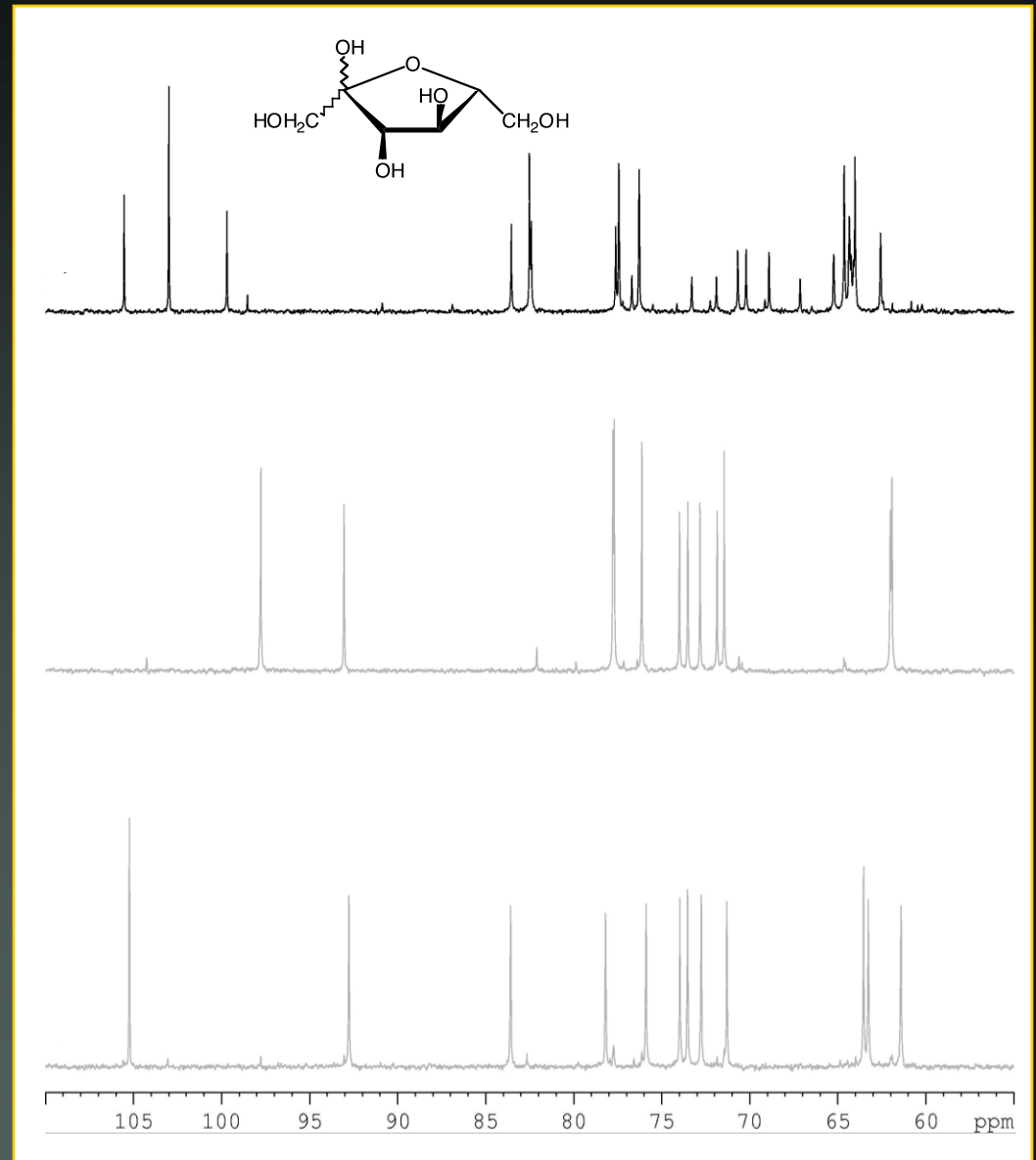
Lis, Carbohidratos, y Biomasa

- De manera similar, se pueden disolver/analizar matrices de granos y frutas.
- Un ejemplo es el estudio de maduración de bananas. La pulpa esta compuesta de agua (70%) y azúcares. Al principio son mayormente polisacaridos (amilosa / amilopectina).



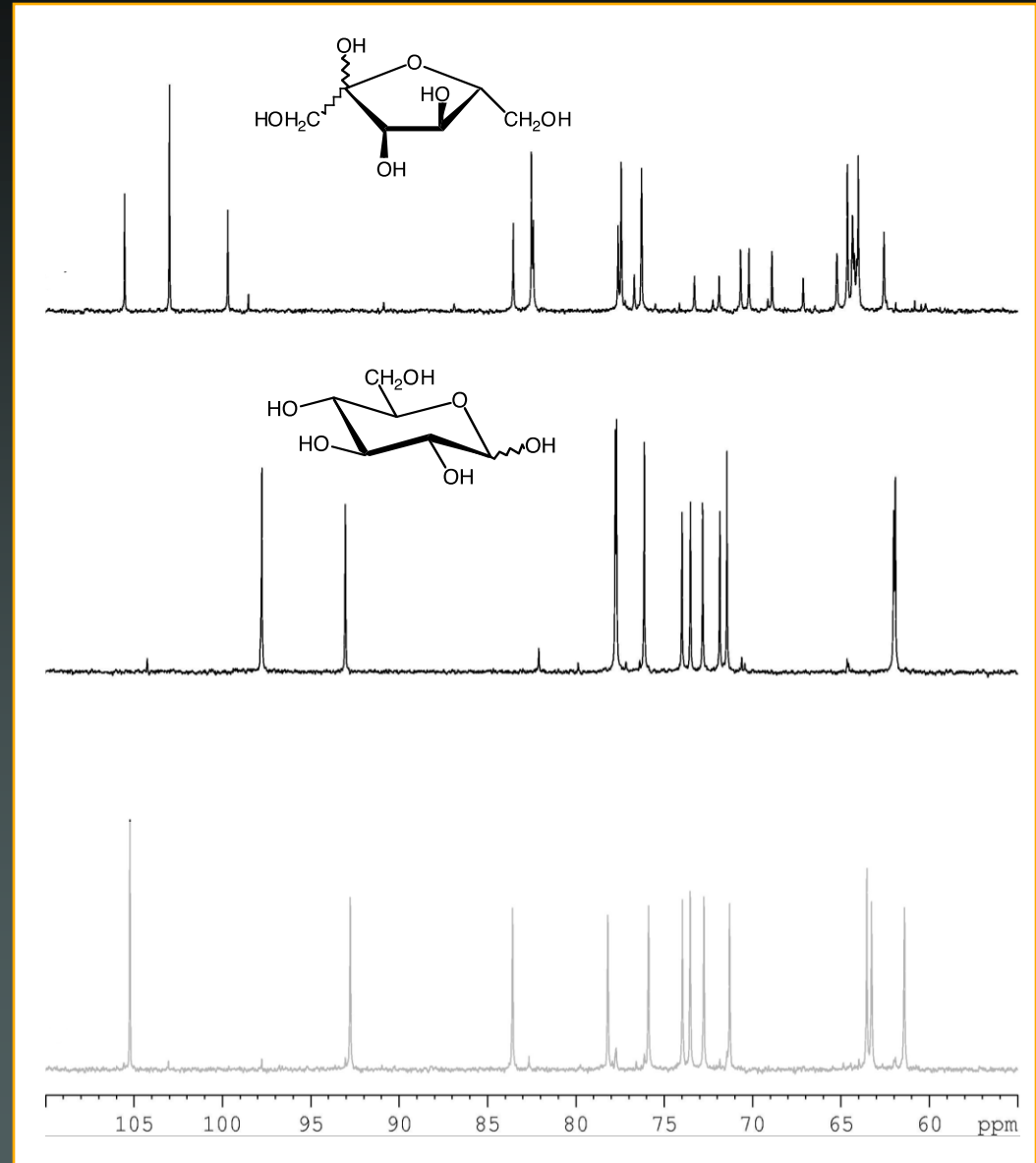
Lis, Carbohidratos, y Biomasa

- De manera similar, se pueden disolver/analizar matrices de granos y frutas.
- Un ejemplo es el estudio de maduración de bananas. La pulpa esta compuesta de agua (70%) y azúcares. Al principio son mayormente polisacaridos (amilosa / amilopectina).
- Estos se convierten en azúcares simples (sacarosa, glucosa, fructosa).



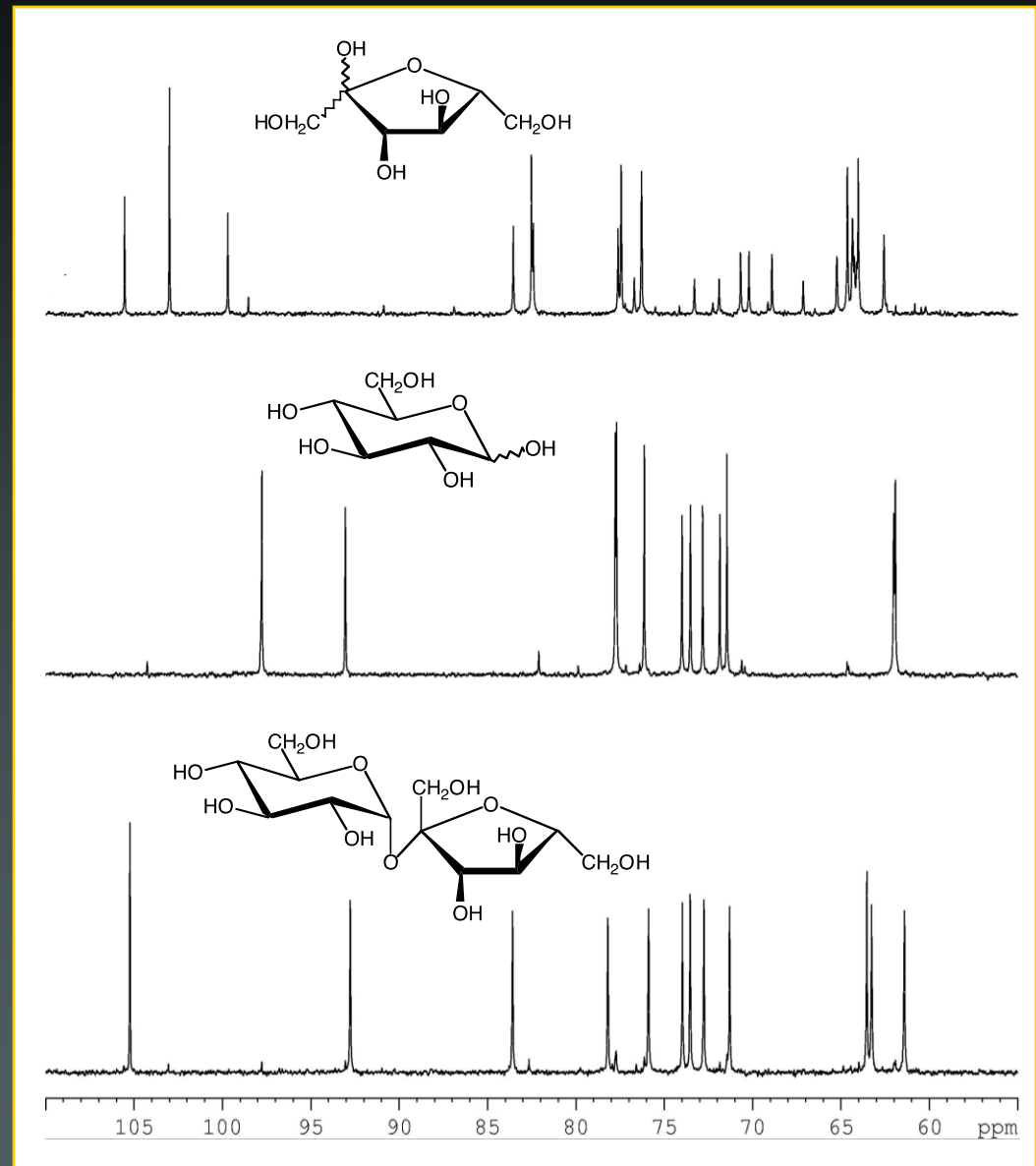
Lis, Carbohidratos, y Biomasa

- De manera similar, se pueden disolver/analizar matrices de granos y frutas.
- Un ejemplo es el estudio de maduración de bananas. La pulpa esta compuesta de agua (70%) y azúcares. Al principio son mayormente polisacaridos (amilosa / amilopectina).
- Estos se convierten en azúcares simples (sacarosa, glucosa, fructosa).



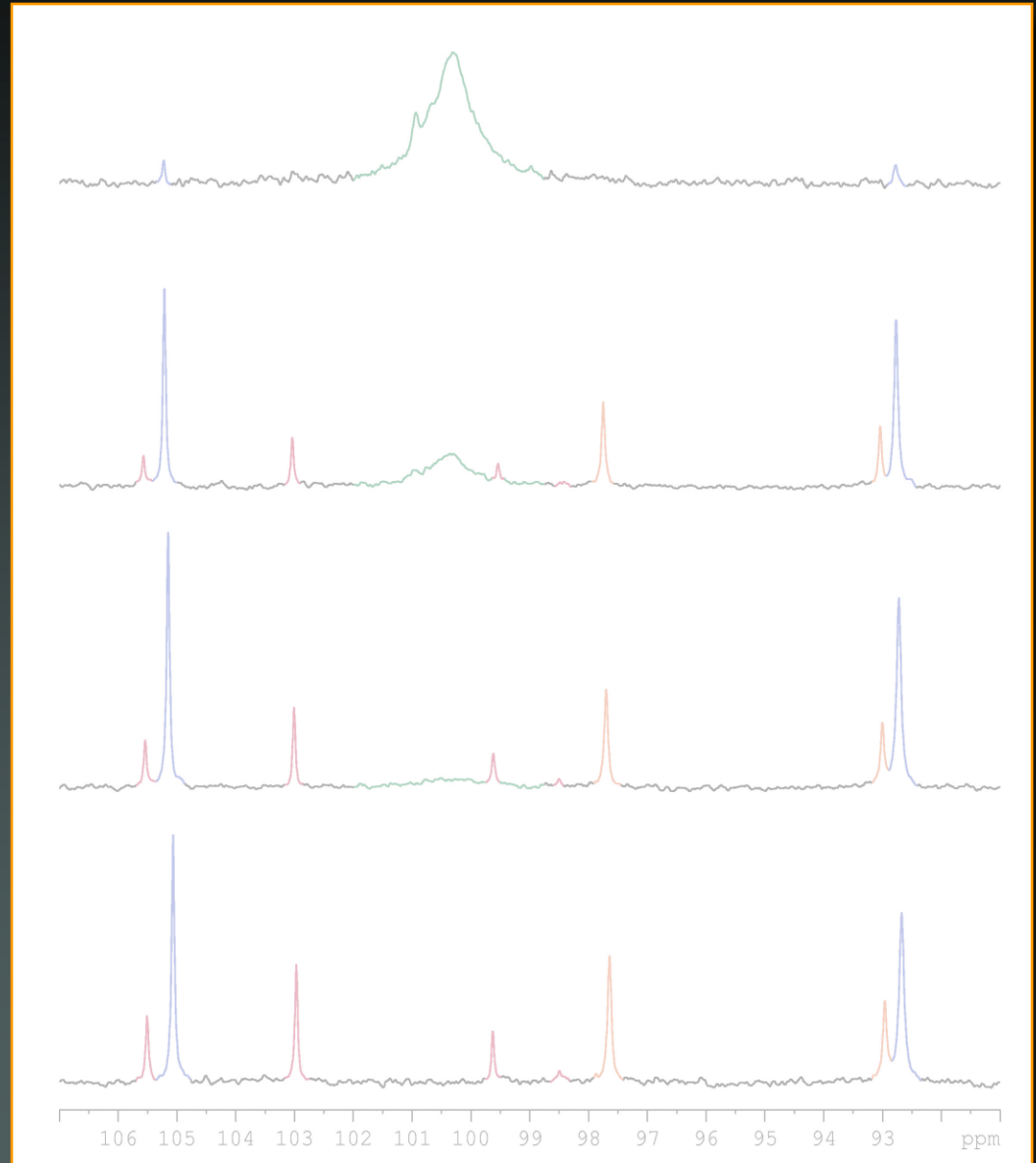
Lis, Carbohidratos, y Biomasa

- De manera similar, se pueden disolver/analizar matrices de granos y frutas.
- Un ejemplo es el estudio de maduración de bananas. La pulpa esta compuesta de agua (70%) y azúcares. Al principio son mayormente polisacaridos (amilosa / amilopectina).
- Estos se convierten en azúcares simples (sacarosa, glucosa, fructosa).



LIs, Carbohidratos, y Biomasa

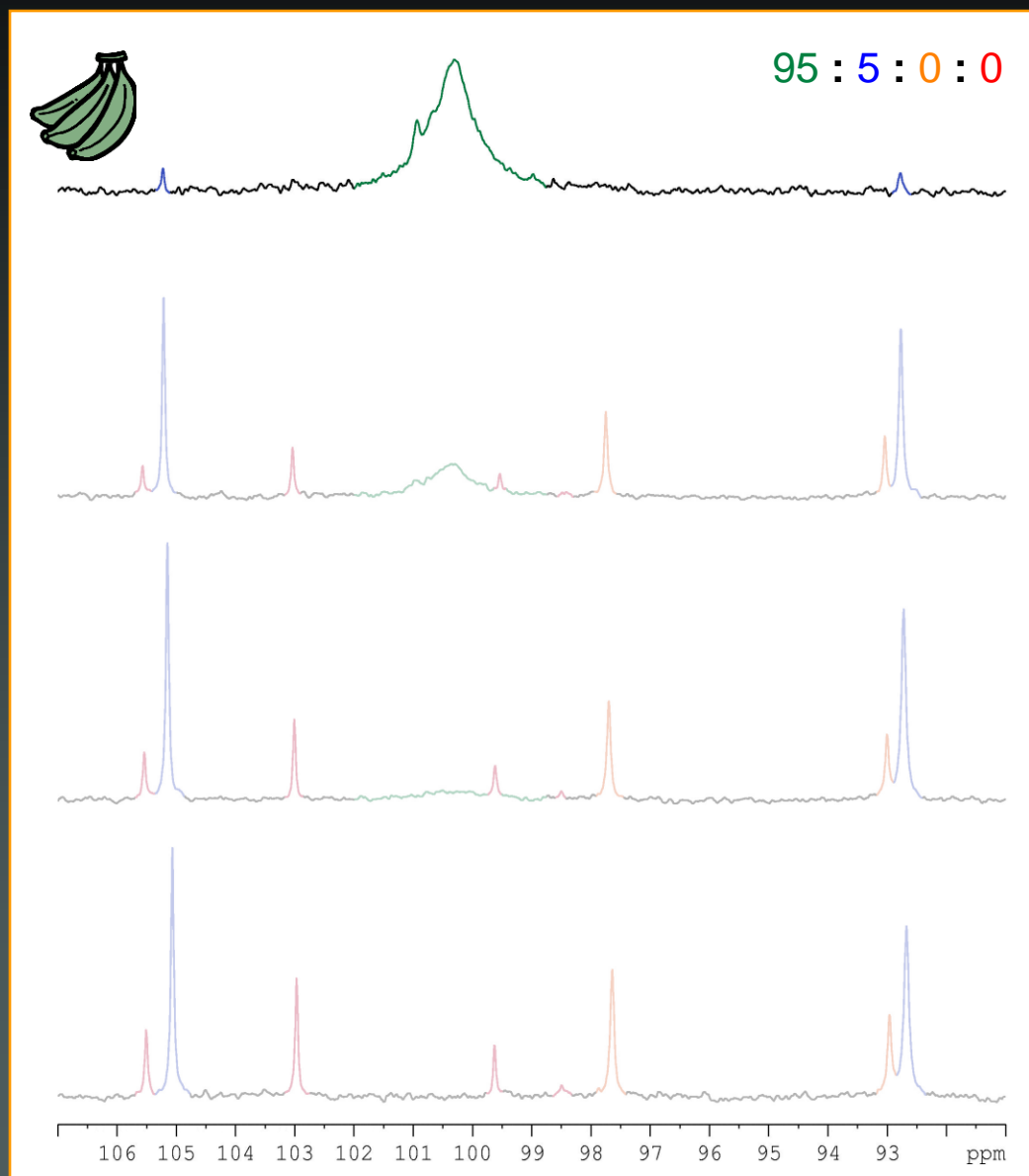
- Se analizaron muestras de pulpa de banana por un periodo de un mes. Una muestra de pulpa por semana liofilizada.
- La harina de banana resultante se disuelve directamente en LI (se usó $[C_4mim]Cl$). Solventes como DMSO o DMF no disuelven la muestra por completo.



LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Se analizaron muestras de pulpa de banana por un periodo de un mes. Una muestra de pulpa por semana liofilizada.
- La harina de banana resultante se disuelve directamente en LI (se usó $[C_4mim]Cl$). Solventes como DMSO o DMF no disuelven la muestra por completo.
- Las soluciones resultantes se analizan directamente por RMN ^{13}C . Se ven fácilmente los cambios en composición.

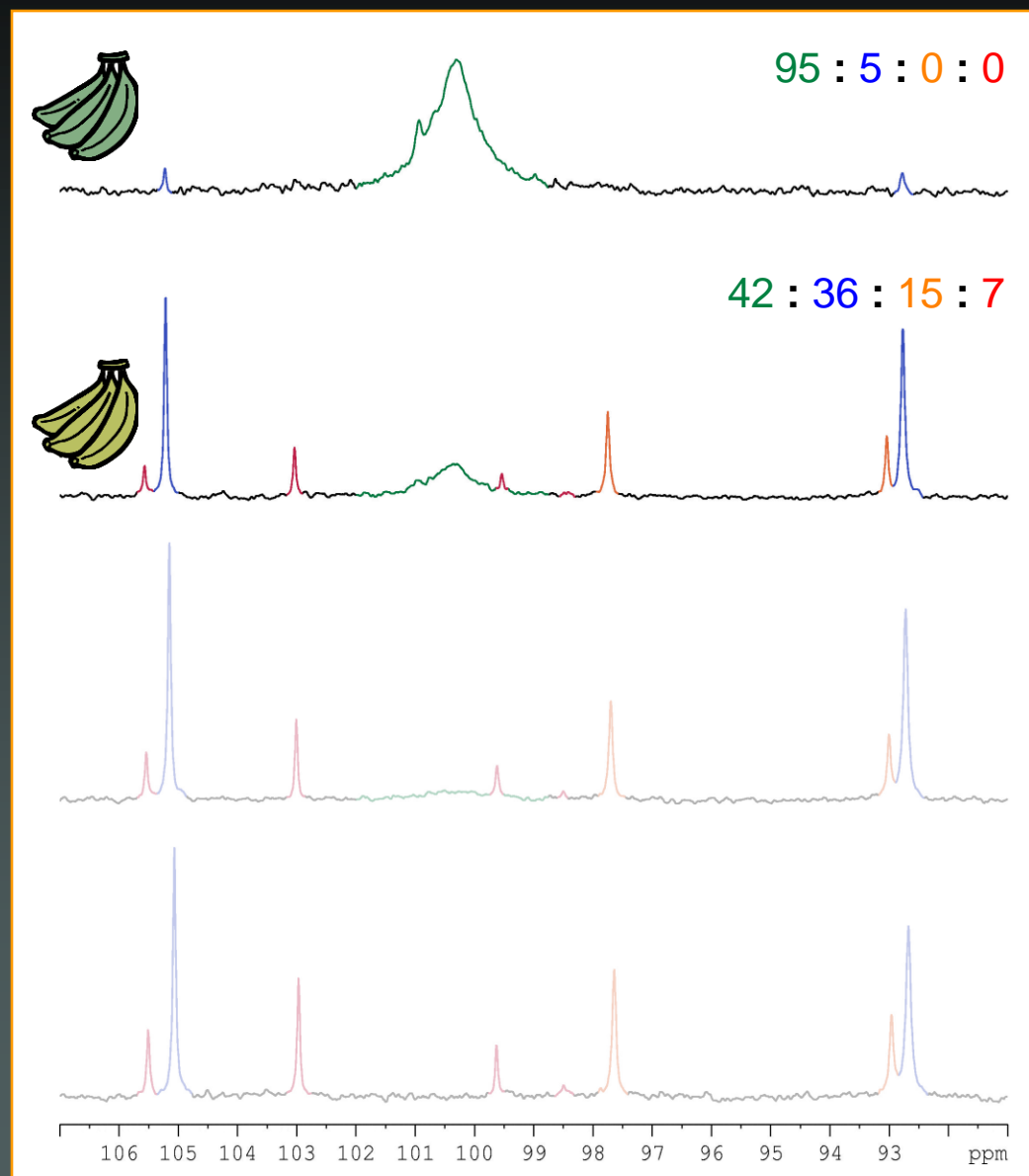
	Almidón		Glucosa
	Sacarosa		Fructosa



LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Se analizaron muestras de pulpa de banana por un periodo de un mes. Una muestra de pulpa por semana liofilizada.
- La harina de banana resultante se disuelve directamente en LI (se usó $[C_4mim]Cl$). Solventes como DMSO o DMF no disuelven la muestra por completo.
- Las soluciones resultantes se analizan directamente por RMN ^{13}C . Se ven fácilmente los cambios en composición.

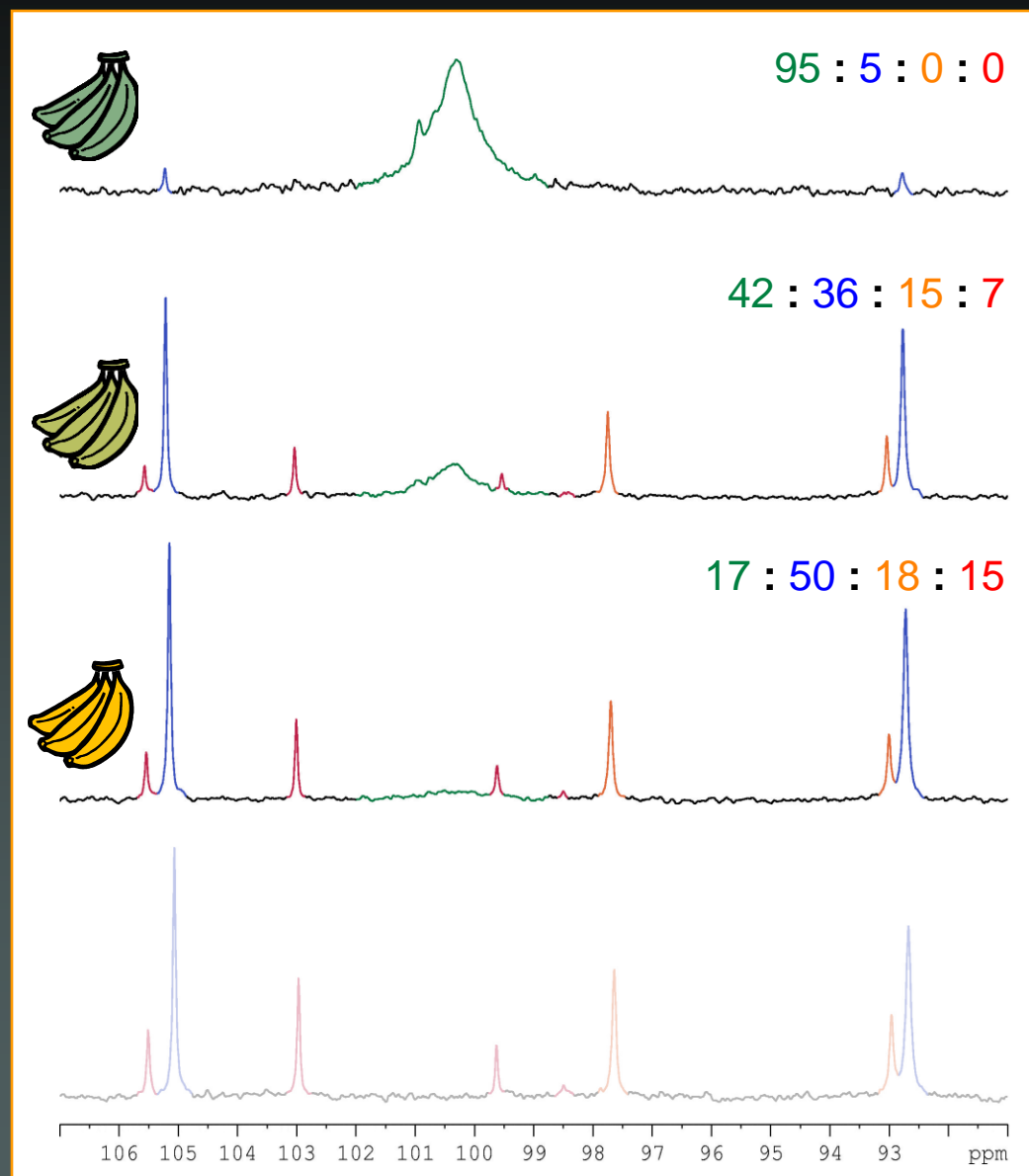
■ Almidón	■ Glucosa
■ Sacarosa	■ Fructosa



LIs, Carbohidratos, y Biomasa

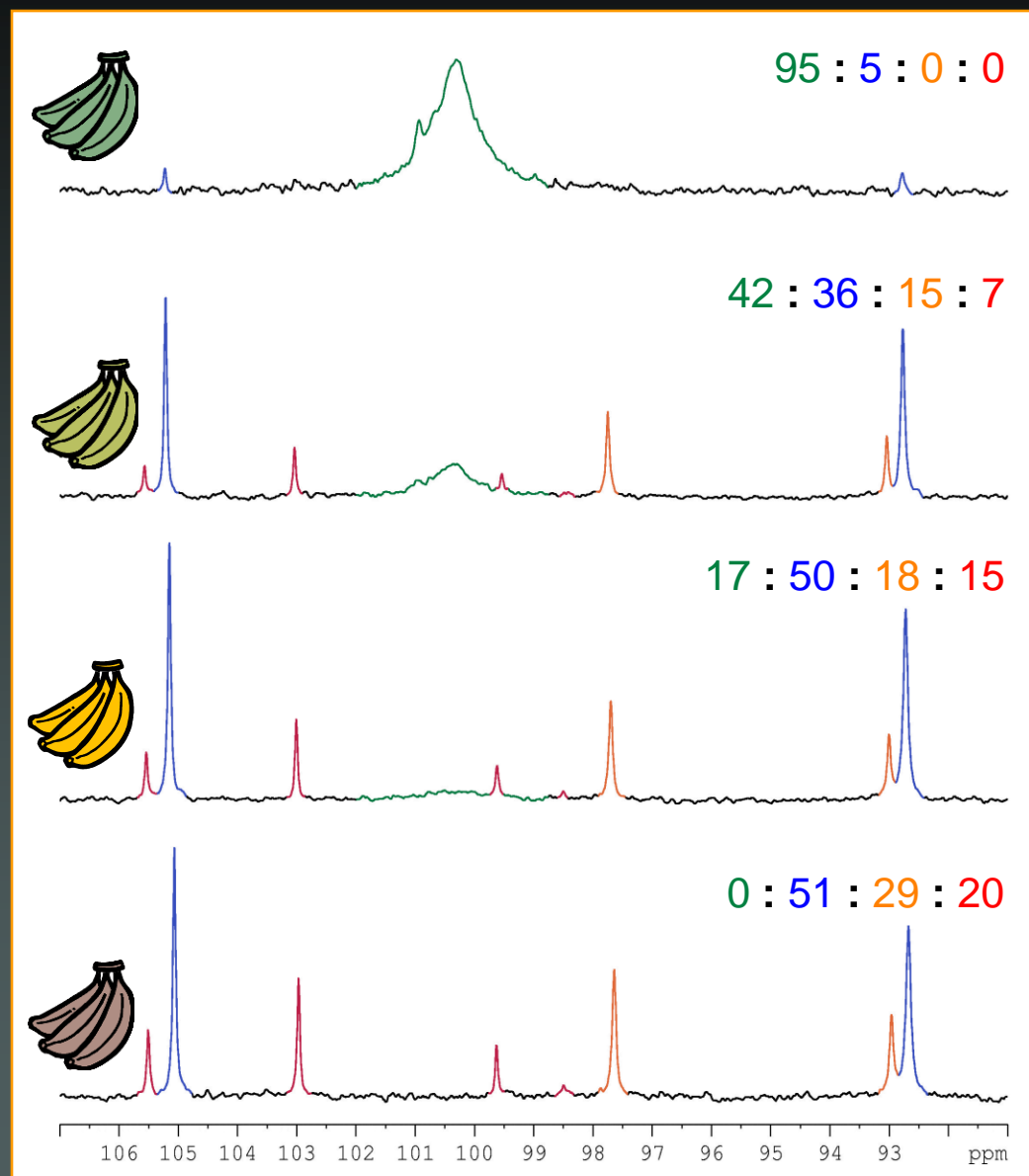
- Se analizaron muestras de pulpa de banana por un periodo de un mes. Una muestra de pulpa por semana liofilizada.
- La harina de banana resultante se disuelve directamente en LI (se usó $[C_4mim]Cl$). Solventes como DMSO o DMF no disuelven la muestra por completo.
- Las soluciones resultantes se analizan directamente por RMN ^{13}C . Se ven fácilmente los cambios en composición.

	Almidón		Glucosa
	Sacarosa		Fructosa



LIs, Carbohidratos, y Biomasa

- Se analizaron muestras de pulpa de banana por un periodo de un mes. Una muestra de pulpa por semana liofilizada.
- La harina de banana resultante se disuelve directamente en LI (se usó $[C_4mim]Cl$). Solventes como DMSO o DMF no disuelven la muestra por completo.
- Las soluciones resultantes se analizan directamente por RMN ^{13}C . Se ven fácilmente los cambios en composición.

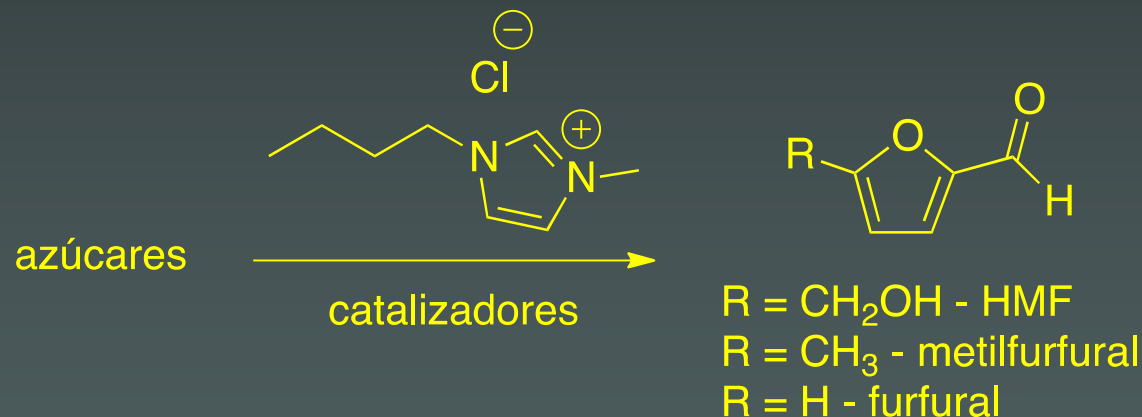


LIs en Biorefinerías

- La habilidad de disolver de manera eficiente mono, oligo, y polisacáridos también hace a los LIs un medio ideal para la transformación de biomasa rica en estos.
- Se investigó entonces la conversión de azúcares en materias primas de alto valor agregado que normalmente se obtienen a partir de derivados del petróleo.
- Como ejemplo se consideró la conversión de azúcares en 2-furaldehidos por catálisis acida usando LIs como solventes.

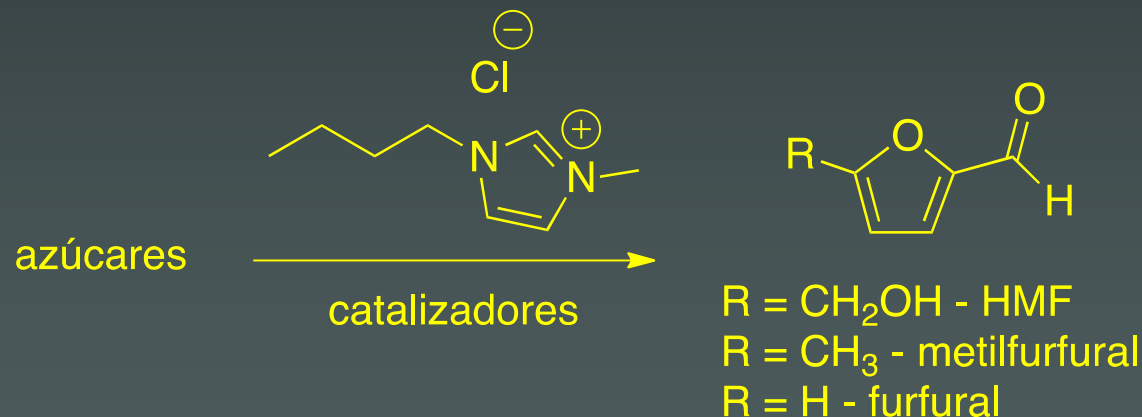
LIs en Biorefinerías

- La habilidad de disolver de manera eficiente mono, oligo, y polisacáridos también hace a los LIs un medio ideal para la transformación de biomasa rica en estos.
- Se investigó entonces la conversión de azúcares en materias primas de alto valor agregado que normalmente se obtienen a partir de derivados del petróleo.
- Como ejemplo se consideró la conversión de azúcares en 2-furaldehidos por catálisis acida usando LIs como solventes.



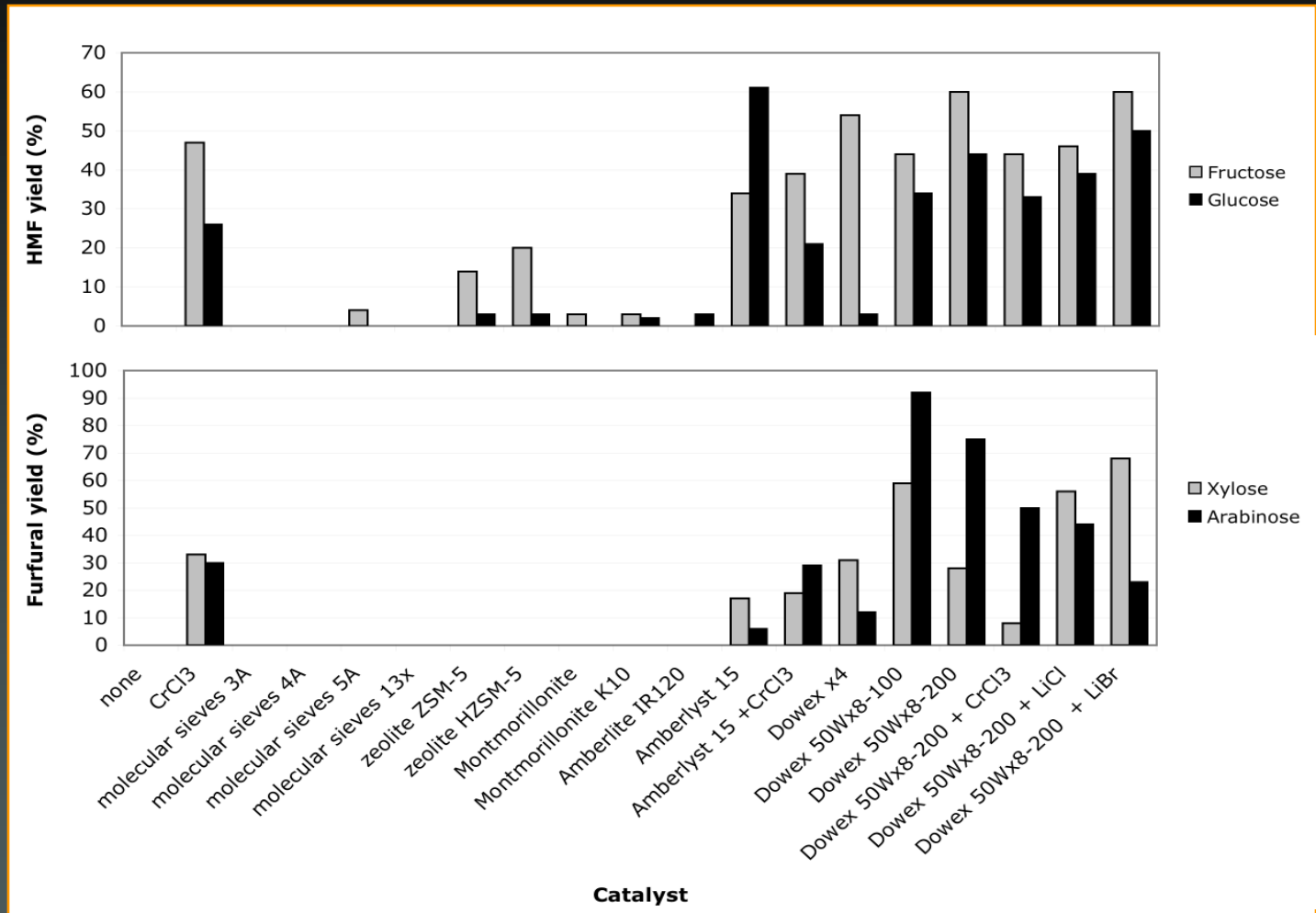
LIs en Biorefinerías

- La habilidad de disolver de manera eficiente mono, oligo, y polisacáridos también hace a los LIs un medio ideal para la transformación de biomasa rica en estos.
- Se investigó entonces la conversión de azúcares en materias primas de alto valor agregado que normalmente se obtienen a partir de derivados del petróleo.
- Como ejemplo se consideró la conversión de azúcares en 2-furaldehidos por catálisis ácida usando LIs como solventes.



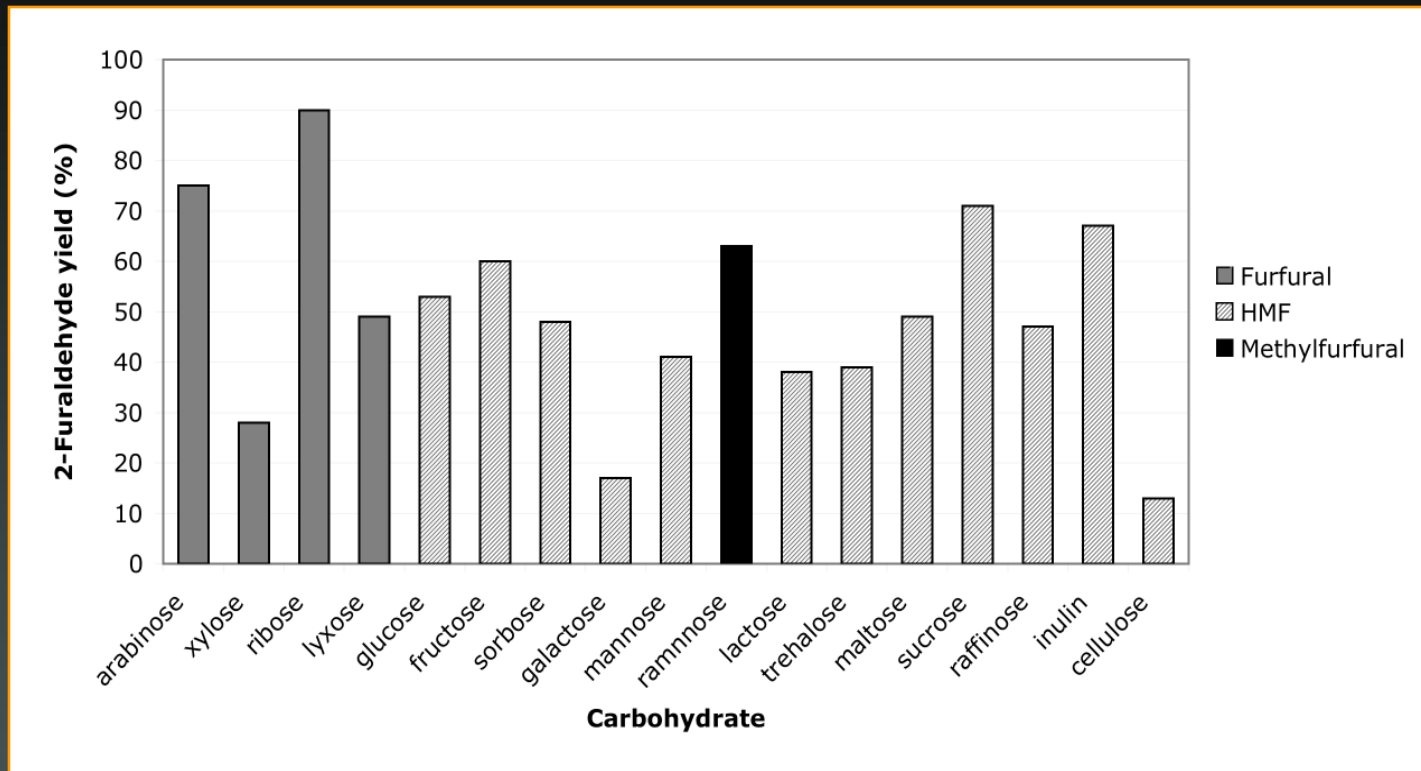
- Se estudio el efecto de la estructura de los azúcares (hexosas y pentosas, oligómeros, y polímeros), temperatura, tiempo de reacción, y el tipo de catalizador.

LIs en Biorefinerías



- Los mejores resultados se obtienen utilizando resinas ácidas. La resina Dowex® 50 da mejores resultados que el CrCl₃ (catalizador utilizado en el proceso industrial).

LIs en Biorefinerías



- Buenos rendimientos para monómeros, oligómeros, y polímeros (excepto celulosa).
- Alternativa mas “verde” al los actuales (altas temperaturas, ácidos inorgánicos etc.).
- Actualmente investigando la aplicación de estrategias similares a ligninas.

Laboratorios del DQL en Paysandú



- Equipos de RMN de 400 y 500 MHz (en línea para fin del 2014). LC/MS/MS.
- 40 m² de laboratorios equipados con 15 m de campanas.
- 20 investigadores (1 x G4 a 8 x G1) trabajando en 6 proyectos de I+D.

