

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

Síntesi i caracterització de l'àcid 2,5-furandicarboxílic. Aplicació com a bioplastificant.

MEMÒRIA

Autor: Eduard Marot Frías
Director: Jordi Bou Serra
Convocatòria: Juny 2017



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

L'esgotament del petroli i la destrucció del medi ambient ha generat un gran interès científic i econòmic per disminuir la dependència dels productes obtinguts a partir d'aquesta matèria primera i l'obtenció de nous compostos biodegradables. Els recursos naturals, com són els sucres per l'obtenció d'àcids, s'han convertit en una excel·lent alternativa. Derivats d'aquests àcids poden ser usats àmpliament en el món dels plàstics, ja sigui com a polímers o com additius d'aquests.

Els objectius d'aquest treball han estat la preparació i la caracterització de l'àcid furandicarboxílic a partir de la fructosa per si, més endavant, es pot usar com a matèria primera per a bioplastificants.

En el present projecte s'ha realitzat un estudi bibliogràfic dels diferents mètodes experimentals existents per a la síntesi i la separació de l'àcid 2,5-furandicarboxílic, per tal d'investigar i desenvolupar un mètode eficient, econòmic i senzill per obtenir aquest diàcid. S'ha investigat la modificació de paràmetres de les reaccions implicades en la síntesi del FDCA tals com la quantitat d'oxidant, la temperatura de precipitació i altres.

El procediment experimental s'ha dut a terme mitjançant la deshidratació de fructosa, per obtenir hidroximetilfurfural (HMF), i la posterior oxidació d'aquest últim. A més, també s'ha realitzat un estudi de la cinètica de la reacció de deshidratació de la fructosa, que es conclou que és de primer ordre.

L'obtenció de l'àcid 2,5-furandicarboxílic, sota les condicions de treball seleccionades i les millores aportades, exposa resultats positius. S'ha desenvolupat un mètode experimental per a la síntesi d'aquest diàcid en el qual no es fa ús de catalitzador, es tenen temps de reacció curts i el procediment és senzill. El màxim rendiment obtingut és del 28%, rendiment semblant al que s'obté en altres mètodes més complexos i amb temps de reacció grans. En aquest procediment s'evita un pas de separació amb extracció utilitzant dissolvents i una evaporació. Es pot realitzar la deshidratació i l'oxidació en el mateix medi de reacció.

El cost final del projecte ha estat de 15.250 €.

Sumari

Resum	1
Sumari	2
1. Glossari	6
2. Prefaci	7
2.1. Origen del projecte.....	7
2.2. Motivació.....	7
3. Objectius del projecte	8
4. Abast del projecte	8
5. Introducció	9
5.1. Additius dels plàstics	9
5.1.1. Plastificants	11
5.2. Àcid furandicarboxílic.....	13
5.2.1. Síntesi del FDCA.....	14
5.2.1.1. Deshidratació de derivats de les hexoses	14
5.2.1.2. Oxidació dels furans 2,5-disubstituïts	15
5.2.1.3. Conversions catalítiques de diferents derivats de furans	18
5.3. Hidroximetilfurfural.....	21
5.3.1. Síntesi del HMF.....	22
5.3.2. Conversions químiques del HMF.....	29
5.3.2.1. Reaccions del grup hidroximetil	30
5.3.2.2. Reaccions del grup formil.....	31
5.3.2.3. Reaccions de l'anell furà.....	33
5.3.2.4. Polimerització del HMF	33
5.3.3. Fructosa.....	34
5.4. Bioplastificants derivats del FDCA.....	35
5.5. Caracterització de productes	35
5.5.1. Espectroscòpia Infraroja (IR)	35

5.5.1.1.	Esquema instrumental	38
5.5.1.2.	Preparació de la mostra	40
5.5.1.3.	Usos i aplicacions.....	40
5.5.2.	Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN).....	41
5.5.2.1.	Esquema instrumental	42
5.5.2.2.	Preparació de la mostra	43
5.5.2.3.	Usos i aplicacions.....	45
6.	Material i mètodes	46
6.1.	Selecció del mètode experimental.....	46
6.2.	Síntesi del FDCA.....	46
6.2.1.	Caracterització dels reactius de partida.....	46
6.2.2.	Relacions entre els diferents compostos	46
6.2.3.	Deshidratació de la fructosa.....	47
6.2.3.1.	Material	47
6.2.3.2.	Procediment experimental.....	47
6.2.4.	Separació HMF	48
6.2.4.1.	Material	48
6.2.4.2.	Procediment experimental.....	48
6.2.5.	Oxidació HMF	48
6.2.5.1.	Material	49
6.2.5.2.	Procediment experimental.....	49
6.2.6.	Separació FDCA	52
6.2.6.1.	Material	52
6.2.6.2.	Procediment experimental.....	52
6.3.	Caracterització dels productes.....	53
6.3.1.	Espectroscòpia d'infraroig.....	53
6.3.2.	Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear.....	53
6.3.3.	Prova de solubilitat.....	54

6.3.4.	Determinació del punt de fusió.....	54
6.4.	Determinació del rendiment de FDCA obtingut.....	54
6.5.	Estudi de la cinètica de la reacció de deshidratació.....	55
7.	Resultats i discussió	57
7.1.	Selecció del mètode experimental.....	57
7.2.	Caracterització reactius de partida	57
7.3.	Experiència 1	58
7.4.	Experiència 2	64
7.4.1.	Experiència 2.1	64
7.4.2.	Experiència 2.2	66
7.5.	Experiència 3	66
7.5.1.	Experiència 3.1	67
7.5.2.	Experiència 3.2	68
7.5.3.	Experiència 3.3	68
7.5.4.	Experiència 3.4	69
7.5.5.	Experiència 3.5	69
7.5.6.	Experiència 3.6	70
7.6.	Discussió general dels resultats obtinguts	71
7.7.	Estudi de la cinètica de la reacció de deshidratació.....	72
8.	Impacte mediambiental.....	75
8.1.	Generació de residus.....	75
8.1.1.	Residus de la separació del HMF.....	75
8.1.2.	Residus de l'oxidació	75
8.1.3.	Altres residus.....	76
8.2.	Despesa d'aigua.....	76
8.3.	Emissions equivalents de gasos d'efecte hivernacle.....	77
9.	Estudi econòmic	79
9.1.	Cost dels reactius	79

9.2.	Cost per amortització del material i equipament	79
9.3.	Cost proves externes.....	80
9.4.	Cost del personal.....	80
9.4.1.	Cost d'aigua i d'electricitat.....	81
9.5.	Cost total	81
10.	Planificació	82
11.	Conclusions	83
12.	Agraïments.....	85
13.	Bibliografia	86

1. Glossari

FDCA:	Àcid 2,5-furandicarboxílic
HMFC:	Àcid 5-hidroximetilfurancarboxílic
FFCA:	Àcid 5-formilfurancarboxílic
HMF:	5-hidroximetilfurfural
DMF:	N,N-dimetilformamida
DFF:	2,5-diformilfuran
DMSO:	Dimetilsulfòxid
HTFA:	Àcid trifluoroacètic
BHMF:	2,5-Bis(hidroximetil)furan
PVC:	Policlorur de vinil
DOP:	Di-n-octilftalat
UV:	Radiació ultravioleta
IR:	Espectroscòpia d'Infraroig
FTIR:	Espectroscòpia d'Infraroig de Transformada de Fourier
RTA:	Espectroscòpia de Reflexió Total Atenuada
HPLC:	High-Performance Liquid Chromathography
BS:	Mirall semipermeable
RMN:	Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear
TMS:	Tetrametilsilà
DSS:	Àcid 2,2-dimetil-2-silapenta-5-sulfònic
IUPAC:	Unió Internacional de Química Pura i Aplicada

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte

El present projecte té el seu origen en el Departament d'Enginyeria Química de la ETSEIB (Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona) de la UPC (Universitat Politècnica de Catalunya).

Una de les àrees d'investigació recau en la investigació de biopolímers i el seu desenvolupament per a diferents aplicacions. Per aquest motiu s'han realitzat diferents treballs per estudiar l'obtenció de compostos polimèrics, tant per via química com per via biològica (fermentacions) a partir de productes naturals, com per exemple, els sucres.

L'actual TFG ha estat dissenyat en la línia de preparació i desenvolupament d'un mètode per a l'obtenció de l'àcid 2,5-furandicarboxílic (FDCA), diàcid amb un gran camp d'aplicacions en biopolímers. Els resultats obtinguts podran donar lloc a altres treballs basats en l'estudi de les conversions químiques del FDCA per obtenir derivats d'aquest amb grans propietats per ser usats en el món dels polímers.

2.2. Motivació

Una de les motivacions per executar aquest treball sorgeix de l'interès en aplicar els coneixements adquirits al llarg del grau sobre les àrees d'anàlisi química, polímers i materials, i altres àrees de coneixement. També aquest TFG m'ha permès obtenir nous coneixements i guanyar experiència en l'ús del laboratori químic, mitjançant el desenvolupament del treball experimental.

D'altra banda, el camp de la química orgànica i especialment dels polímers sempre m'han causat un gran interès personal. Qualsevol aportació per petita que sigui és important i ha estat una motivació extra poder haver experimentat en aquest camp.

3. Objectius del projecte

L'objectiu general del present projecte consisteix en l'obtenció i la millora d'un mètode de síntesi per obtenir l'àcid 2,5-furandicarboxílic (FDCA). Aquest objectiu es desglossa en els següents més concrets:

- Seleccionar un mètode experimental per a la síntesi del FDCA.
- Síntesi i separació de FDCA.
- Avaluar i aplicar diferents millores en el procés experimental.
- Caracterització, mitjançant tècniques espectroscòpiques, dels compostos obtinguts.

4. Abast del projecte

El present treball es limita a la síntesi i la caracterització del FDCA, un compost que pot tenir un paper molt important en la química del present i del futur en el camp dels bioplàstics i bioplastificants. L'obtenció d'un mètode eficient i econòmic per a l'obtenció d'aquest producte seria la petita aportació d'aquest treball d'investigació dins del món de la química que està lluitant contra el canvi climàtic i per la preservació del medi ambient.

5. Introducció

Factors com el deteriorament del medi ambient i l'esgotament progressiu de la matèria primera de la indústria petroquímica han provocat, en els últims anys, un augment en l'interès i en els esforços per desenvolupar nous productes partint d'altres matèries primeres i que aquests siguin respectuosos amb el medi ambient. La indústria del plàstic és un clar exemple d'aquest canvi que s'està produint en el món de la química. S'han dut a terme grans esforços en la investigació i la producció de polímers i diferents additius a partir de productes naturals (biobased) i que aquests siguin biodegradables.

El present treball es centra en la síntesi i la separació de l'àcid 2,5-furandicarboxílic (FDCA), compost que presenta un gran camp d'aplicacions en la química "verda" dels plàstics en el futur. A partir del FDCA es poden obtenir polímers o derivats que poden actuar com additius d'aquests. A continuació es fa una breu explicació en general dels diferents additius dels plàstics que existeixen per veure la importància d'aquest sector en el món dels plàstics, i una de més específica i detallada dels plastificants, additius on el FDCA pot tenir un paper molt important de cara al futur.

5.1. Additius dels plàstics

La majoria dels productes de plàstic consisteixen en un material polimèric que ha estat alterat per modificar o millorar determinades propietats.

Els additius són substàncies disperses en la massa del polímer que s'utilitzen àmpliament en tot tipus de polímers. Han de complir certs requisits per poder ser incorporats al material, com no ser volàtils a la temperatura de transformació, ni emergir cap a l'exterior per no produir contaminació en els productes que estiguin en contacte amb aquest. No han de tenir cap efecte nociu ni durant la seva manipulació ni durant el seu ús.

Algunes propietats dels polímers són intrínseques, és a dir, són característiques essencials del polímer específic. La majoria d'aquestes propietats es relacionen i es controlen amb l'estructura molecular. No obstant això, moltes vegades és necessari modificar les propietats mecàniques, químiques i físiques en un grau major que el permès per la simple alteració de l'estructura molecular fonamental.

Per això, substàncies alienes al polímer, anomenades additius, s'introdueixen intencionadament per modificar moltes d'aquestes propietats i per augmentar la utilitat del polímer, per exemple, fent-lo més dur, més flexible o més barat.

Una altra funció dels additius és evitar la degradació del polímer quan s'utilitzi, o durant el seu tractament o en ambdós casos per mitjà d'additius apropiats.

Els additius es classifiquen segons la funció que realitzen en el material, i existeixen els tipus que es mostren a la Taula 1. Una altra classificació és dividir-los en dos tipus: modificadors i protectors.

La major proporció d'additius dels polímers correspon a les càrregues i als plastificants, com mostra la Figura 1.

Funció de l'additiu	Tipus d'additiu
Additius que faciliten el processat	Estabilitzants Lubricants
Additius que modifiquen les propietats mecàniques	Plastificants Càrregues reforçants Modificadors d'impacte
Additius que disminueixen costos de formulacions	Càrregues Diluents i extensors
Modificadors de propietats superficials	Agents antiestàtics Additius antilliscament Additius antidesgast Promotors d'adhesió
Modificadors de propietats òptiques	Pigments i colorants Agents de nucleació
Additius contra l'envelliment	Estabilitzants contra llum UV Fungicides
Altres	Agents escumants Retardants de flama

Taula 1. Classificació dels additius per a plàstics

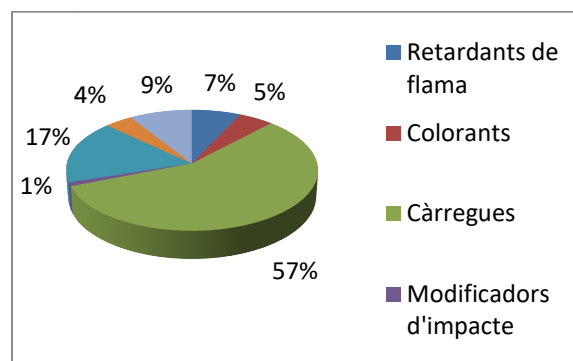


Figura 1. Ús dels diferents tipus d'additius en plàstics

Algunes de les raons per les quals s'inclouen additius als polímers són les següents:

- Millorar la capacitat de tractament.
- Reduir els costos del material.
- Reduir la contracció.
- Permetre temperatures de curat superiors reduint o diluent materials reactius.
- Millorar l'acabat de superfície.
- Modificar les propietats tèrmiques com, per exemple, el coeficient d'expansió, la inflamabilitat i la conductivitat.
- Millorar les propietats elèctriques, incloent la conductivitat o la resistència.
- Prevenir la degradació durant la fabricació i el servei.
- Aconseguir un tint o color determinat.
- Millorar propietats mecàniques com, per exemple, el mòdul, la resistència, la duresa, la resistència a l'abradió i la tenacitat.
- Reduir el coeficient de fregament.

Existeixen multitud de substàncies químiques útils pels materials plàstics que produeixen els canvis en les propietats pretesos. No obstant això, algunes de les substàncies químiques més rendibles són també perilloses i tòxiques i la majoria d'aquestes provenen del petroli. És per aquest motiu el gran interès que hi ha en el desenvolupament d'additius menys perillosos i no tòxics procedents de productes naturals. [1][2]

5.1.1. Plastificants

La plasticitat fa referència a la capacitat d'un material a fluir o fer-se líquid sota la influència d'una força. Un plastificant és un agent químic que s'afegeix al plàstic per augmentar la seva flexibilitat i reduir la temperatura de fusió i la viscositat.

D'acord amb la definició del Consell de la IUPAC "un plastificant es una substància que s'incorpora a un material plàstic o elastòmer per augmentar la seva flexibilitat i facilitar la seva transformació. L'addició d'un plastificant pot fer que disminueixi la viscositat en estat fos, el mòdul d'elasticitat, i la temperatura de transició vítria d'un plàstic". Aquesta definició posa de manifest les múltiples funcions que pot desenvolupar un plastificant en un sistema polímer-plastificant.

L'efecte dels plastificants pot explicar-se mitjançant les teories de la lubricació, de gel i de volum lliure. La primera afirma que els plastificants es comporten com a lubricants interns i que permeten que les cadenes del polímer llisquin entre sí. La teoria de gel,

que s'aplica als polímers amorfs, suposa que un polímer com el PVC té moltes forces d'atracció intermolecular que es debiliten en presència d'un plastificant. Se suposa que l'addició d'un plastificant augmenta el volum lliure d'un polímer i que el volum lliure és el mateix per a tots els polímers a la temperatura T_g .

Els plastificants solen tenir baixa pressió de vapor i baix pes molecular. Les petites molècules dels plastificants ocupen posicions entre les grans cadenes polimèriques, incrementant la distància entre cadenes i disminuint els enllaços secundaris intermoleculars. Generalment s'utilitzen plastificants en l'elaboració de polímers fràgils a temperatura ambient, com poden ser el PVC i algun copolímer de l'acetat.

Els plastificants disminueixen la temperatura de transició vítria i d'aquesta manera els polímers es poden utilitzar a temperatura ambient en aplicacions que requereixen algun grau de flexibilitat i de ductilitat. Aquestes aplicacions inclouen làmines fines o pel·lícules, tubs, impermeables i cortines.

Les propietats varien notablement segons quina sigui la quantitat de plastificant incorporat, passant de ser un material vítri fins a un material gomós. El PVC, per exemple, és un dels materials representatius de la utilització dels plastificants en la seva formulació. Existeix en forma de plàstic rígid (canonades sanitàries, persianes) o plàstic flexible (recobriments de cables de la llum, substitut del cuir, etc.).

S'han formulat més de 500 plastificants diferents per modificar polímers. Els plastificants són ingredients crucials en recobriments, extrusió, modelatge, adhesius i pel·lícules de plàstic. Els plastificants solen ser èsters d'alta temperatura d'ebullició tals com els ftalats de llargues cadenes alifàtiques o èsters alifàtics.

El desenvolupament dels plastificants ha estat ple de problemes de toxicitat. Per exemple, els bifenils policlorats d'alta toxicitat que ja no s'utilitzen com a plastificants. Els èsters de l'àcid ftàlic, com el DOP, es poden extreure de la sang emmagatzemada en bosses i tubs de PVC plastificat. Aquests èsters aromàtics també es poden desprendre de les tapisseries de PVC per automòbils quan fa calor.

La conservació del plastificant segueix sent un problema, especialment durant períodes d'ús llargs. Aquesta dificultat ha estat superada mitjançant el desenvolupament de nous mètodes de tractament superficial i la síntesi de nous plastificants amb millors propietats.

Molts dels plastificants emprats al llarg del temps han resultat ser perjudicials per a la salut i pel medi ambient, per la qual cosa és clau de cara al futur la síntesi de nous

plastificants menys tòxics i biodegradables. Aquí és on pot entrar en joc el diàcid objecte d'estudi d'aquest treball. Èsters derivats del FDCA poden tenir un paper important com a bioplastificants, és a dir, plastificants obtinguts a partir de sucres. [2][3]

5.2. Àcid furandicarboxílic

El FDCA és un sòlid blanc derivat del furà oxidat amb fórmula molecular $C_6H_4O_5$. És un compost molt estable. Les seves propietats físiques, com ara la insolubilitat en la majoria de dissolvents comuns i un punt de fusió elevat, indiquen les elevades forces d'enllaç intermoleculares que presenta aquest àcid. Malgrat la seva estabilitat química, el FDCA experimenta reaccions típiques dels àcids carboxílics, com ara l'halogenació per donar dihalurs carboxílics, la formació de dièsters i la formació d'amides. La versatilitat de FDCA també s'observa en el nombre de derivats disponibles a través de transformacions químiques relativament senzilles. La reducció selectiva pot dur a productes parcialment hidrogenats, com ara 2,5-dihidroximetilfurà, i materials totalment hidrogenats, com ara 2,5-bis (hidroximetil) tetrahidrofurà.

Les seves propietats fisicoquímiques es detallen a continuació:

PROPIETAT FISICOQUÍMICA	VALORS
Massa molar	156.09 g/mol
Temperatura d'ebullició	420°C
Punt de fusió	342°C
Densitat	1.604 g/cm ³

Taula 2. Propietats fisicoquímiques del FDCA

Aquest compost orgànic es va obtenir per primera vegada per Fittig i Heinzelmann l'any 1876. El FDCA es troba en l'orina humana i també en el plasma sanguini. Es va demostrar que la quantitat individual de FDCA produïda augmentava després de la injecció de fructosa, fet important que va permetre determinar que aquest àcid es pot obtenir de diferents sucres. No va ser fins 125 anys més tard que el Departament d'Energia dels Estats Units va identificar el FDCA com un dels 12 productes químics prioritaris per a l'establiment de la indústria de la química "verda" del futur. El FDCA ha estat etiquetat com un important "building block" renovable, ja que pot substituir l'àcid tereftàlic (PTA) en la producció de polièsters i altres polímers provinents de compostos aromàtics.

Les aplicacions més importants del FDCA es troben sobretot en la indústria dels plàstics i en la farmacèutica. El grup més important de conversions d'aquest àcid és, sens dubte, la polimerització. Les aplicacions potencials que té aquest compost com a "building block" en el món dels polímers és un dels temes més investigats i desenvolupats en els darrers anys.

El FDCA es pot obtenir per diferents vies:

- Deshidratació dels derivats d'hexoses.
- L'oxidació de furans 2,5-disubstituits.
- Conversions catalítiques de diferents derivats del furà.
- Per conversió biològica del HMF.

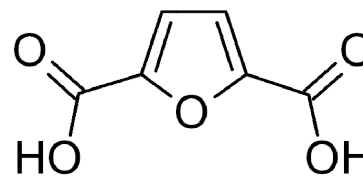


Figura 2. Molècula del FDCA

La barrera tècnica principal en la producció i l'ús de FDCA és el desenvolupament d'un procés de deshidratació eficaç i selectiu a partir de sucres. El control de la deshidratació de sucre pot ser una tecnologia molt potent, ja que porta a una àmplia gama de "building block" addicionals, de baix cost. [4]

5.2.1. Síntesi del FDCA

Els mètodes de síntesi de l'àcid furandicarboxílic per via química es poden dividir en tres grups:

- Mètodes basats en la deshidratació de derivats de les hexoses.
- Mètodes basats en l'oxidació dels furans 2,5-disubstituits.
- Mètodes basats en conversions catalítiques de diferents derivats de furans.

5.2.1.1. Deshidratació de derivats de les hexoses

Aquest grup es basa en la triple deshidratació promoguda per àcid dels àcids aldàrics (Figura 3).

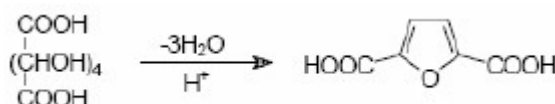


Figura 3. Triple deshidratació d'un àcid aldàric [5]

La primera síntesi del FDCA a partir de la triple deshidratació d'un àcid aldàric va ser portada a terme per Fittig i Heinzelman mitjançant la reacció de l'àcid mícic (galacturònic) amb àcid bromhídric donant una descripció completa de l'àcid mícic deshidratat, nom amb el que també es coneix l'àcid 2,5-furandicarboxílic [5]. Més tard, nombrosos químics van modificar aquest mètode canviant la naturalesa de l'agent deshidratant [6][7][8] i el tipus de substrat [9][10]. Totes aquestes reaccions requereixen condicions dràstiques; temperatures per sobre dels 120°C i temps de reacció superiors a 20h. A més, tots aquests mètodes no són selectius (es detectaven grans nombres de productes secundaris) i eren ineficaços (rendiments molt baixos, de l'ordre del 10%).

A diferència de la resta, un mètode d'aquest grup dona uns rendiments més elevats i va ser utilitzat a gran escala. En aquest procediment es deshidrata el α, α' -dihidroxiuconat (1), en condicions molt àcides, a dietil 2,5-furandicarboxilat (2) amb uns rendiments al voltant del 70%. (Figura 4) [11]



Figura 4. (1) α, α' -dihidroxiuconat, (2) dietil 2,5-furandicarboxilat [11]

Tot i els inconvenients descrits, els mètodes d'aquest grup s'han utilitzat com a mètodes de preparació de laboratori, ja que són mètodes bastant senzills i fàcils de dur a terme.

5.2.1.2. Oxidació dels furans 2,5-disubstituits

Aquest segon grup inclou reaccions d'oxidació de diferents furans 2,5-disubstituits utilitzant una àmplia varietat d'oxidants inorgànics. Un gran nombre d'articles publicats descriuen la síntesi del FDCA a partir de furfural. El furfural s'oxida a àcid 2-furoic amb àcid nítric i posteriorment es converteix en el seu èster metílic. A continuació, l'èster pateix una reacció de clorometilació a la posició 5 de l'anell per donar el metil 5-clorometilfurat. Seguidament s'oxida amb àcid nítric per obtenir el dimetil 2,5-furandicarboxilat i, finalment, mitjançant una hidròlisi alcalina s'obté el FDCA amb uns rendiments al voltant del 50%. (Figura 5) [12][13][14][15]

Alguns estudis suggereixen que la reacció és més convenient i eficient quan el 5-clorometilfurat és convertit a metil 5-acilmetil-2-furat i que aquest posteriorment sigui

oxidat a 2,5-furandicarboxilat. Però aquest pas allarga el temps de reacció i els rendiments obtinguts són pràcticament del mateix ordre (al voltant del 55%). [15]

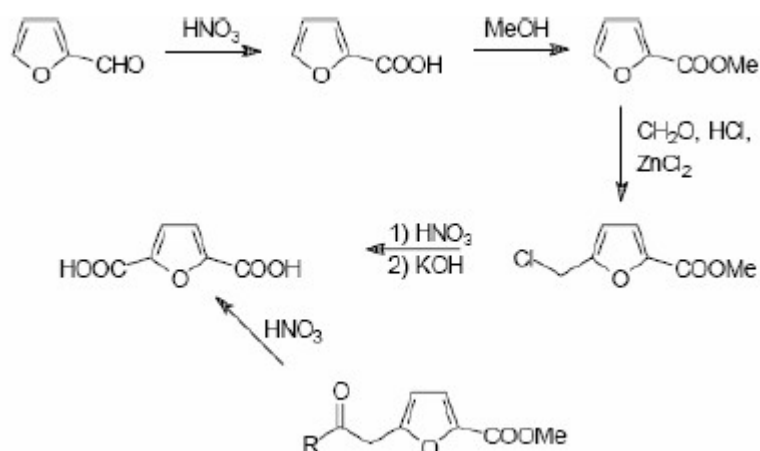


Figura 5. Esquema de reaccions per obtenir FDCA partint de furfural [12][13]

Un estudi descriu la obtenció del diàcid a partir d'un altre àcid, el 5-formil-2-furoic. Aquest s'oxida amb peròxid d'hidrogen en presència d'amines terciàries per donar el FDCA amb rendiments del 90% [16]. El peròxid d'hidrogen també és utilitzat per l'oxidació del 2,5-furandicarbaldehid. La reacció es produeix en una solució aquosa 1 molar d'hidròxid de sodi, però s'obté FDCA amb un rendiment inferior al 60% [17].

El ferrocianur de potassi està present en dos investigacions per realitzar la reacció d'oxidació i obtenir FDCA. Un d'aquests descriu el procés d'oxidació partint de l'àcid 5-[(N-benzoil)aminometil]-2-furoic (1) [18], mentre que l'altre utilitza l'àcid 5-metil-2-furoic (2) com a reactiu de partida [19]. Cap d'aquests dos mètodes són prou eficients per ser considerats com a mètodes potencials per a la seva preparació a escala industrial. (Figura 6)

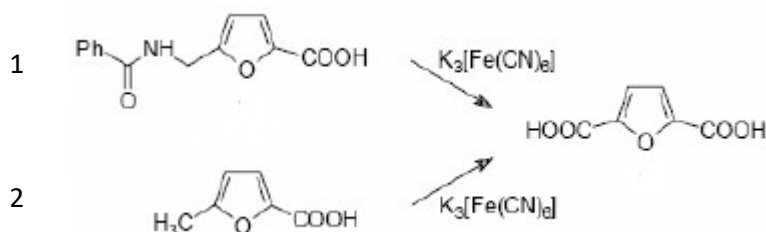


Figura 6. (1) Oxidació de l'àcid 5-[(N-benzoil)aminometil]-2-furoic (2) Oxidació de l'àcid 5-metil-2-furoic [18][19]

Novitski obté el FDCA mitjançant l'oxidació de diferents àcids 5-substituits 2-furoic amb hipobromit de sodi. El mateix oxidant també és utilitzat per oxidar el 2,5-furandicarbaldehid per formar FDCA amb uns rendiments al voltant del 80%. [17]

Es van fer algunes investigacions [20][21] per oxidar el 2,5-furandicarbaldehid amb òxid de plata (I) en un medi aquós alcalí. Tots dos mètodes resulten eficients, especialment el de El-Hajj [20], en que es va obtenir FDCA amb un rendiment del 80%.

Per obtenir el diàcid també s'utilitza permanganat de potassi com a oxidant en una barreja de 5-(1-propenil)-3-furonitril i furfuralidienpropionitril. [22] (Figura 7)

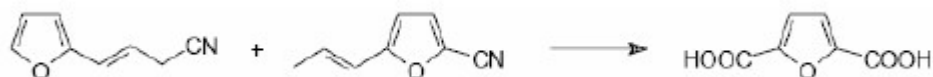


Figura 7. Oxidació 5-(1-propenil)-3-furonitril i furfuralidienpropionitril [22]

Per acabar ja amb aquest segon grup de mètodes es parlarà sobre l'oxidació del 2,5-hidroximetilfurfural (HMF), el compost del qual s'han realitzat un gran nombre d'estudis i és considerat el reactiu amb més potencial per a l'obtenció de FDCA i derivats d'aquest. Els mètodes d'oxidació comentats fins ara han quedat en segon pla i en els darrers anys la gran majoria d'investigacions han estat enfocades en l'estudi d'aquest compost.

Diferents estudis descriuen l'oxidació del HMF amb àcid nítric per obtenir el diàcid. El-Hajj [20] afirma que aquesta reacció és selectiva, és a dir, que el FDCA va ser el producte exclusiu, però investigacions posteriors [23] destaquen la presència d'un altre producte, l'àcid 5-formil-2-furancarboxílic. La proporció en què es troben els dos productes depenen de les condicions de reacció. S'han fet proves en medi aquós, així com dissolvents mixtos (amb dimetilsulfòxid o àcid acètic), l'ús o no de catalitzadors i la influència d'ultrasons. En tots els casos es detecta la formació de tots dos productes. Els autors afirmen que l'àcid 5-formil-2-furancarboxílic no s'oxida en condicions àcides degut a la protonació del grup carboxílic que condueix a la estabilització del grup formil (Figura 8).

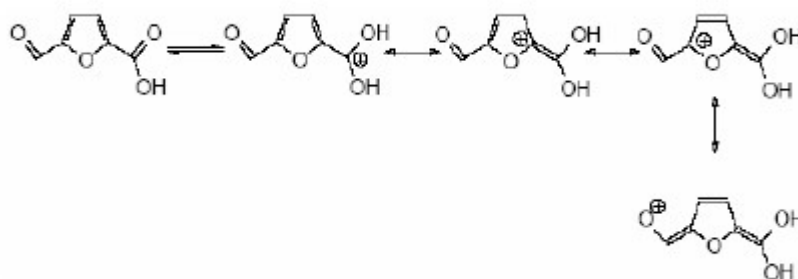


Figura 8. Protonació del grup carboxílic [23]

Una altra opció és sotmetre el HMF a la reacció de Canizzaro on s'obté FDCA i 2,5-bis-(hidroximetil) furan. [24]

Els mètodes d'oxidació del HMF esmentats fins ara no són selectius. No és fins més endavant on diferents estudis i patents descriuen processos d'oxidació del HMF obtenint FDCA com a únic producte. Aquests fan reaccionar el HMF amb diferents oxidants inorgànics (permanganat de potassi i de sodi, principalment) en medi alcalí. L'oxidant preferible és el permanganat de potassi obtenint rendiments del 80%. [25][26][27]

5.2.1.3. Conversions catalítiques de diferents derivats de furans

El tercer grup de mètodes per a la preparació del diàcid es basa en reaccions catalítiques partint de furfural i 5-metil-furfural, així com de derivats del HMF.

Andrisano [28] afirma que el 2-furoat de potassi, quan és escalfat per sobre de 300°C en una atmosfera de nitrogen, es produeix una descarboxilació a furà amb carboxilació simultània en la posició 5 a 2,5-furandicarboxilat dipotàssic. (Figura 9)

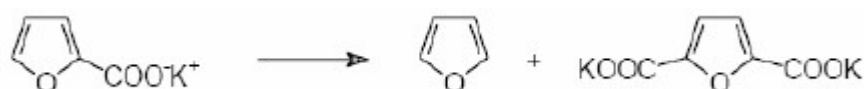


Figura 9. Conversió catalítica del 2-furoat de potassi [28]

La síntesi del 2,5-furandicarboxilat també es pot realitzar en el curs de la piròlisi del 2-furoat de potassi sota una pressió de 50 atm i una temperatura de 320°C. De totes maneres, quan la reacció es realitza en absència de catalitzadors el rendiment obtingut és molt baix. Quan s'utilitza àcids de Lewis com CdF_2 , CdCl_2 , CdI_2 o ZnCl_2 com a catalitzadors, l'eficiència de la reacció augmenta de forma considerable i s'obtenen rendiments al voltant del 80%. [29]

Diferents articles descriuen el procés d'obtenció del FDCA partint del 5-metilfurfural (Figura 10). Aquesta oxidació catalítica requereix la reacció en fase líquida sota pressions entre 10 i 50 atm i temperatures entre 100 i 150°C. A més, aquest mètode requereix catalitzadors com ara Ag_2O , CuO , Al_2O_3 o Cr_2O_3 [30][31][32]. Una barreja de cobalt, manganès i acetats d'amoni han estat proposades en diferents investigacions. [33]

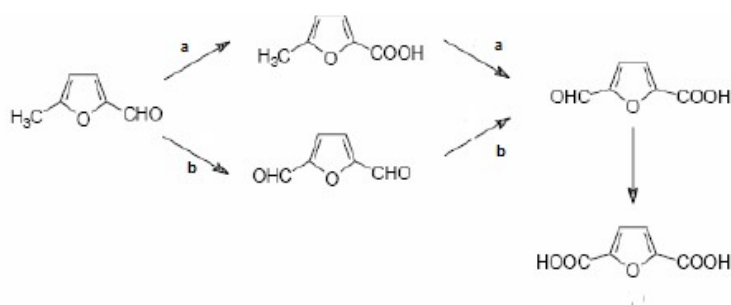


Figura 10. Esquema de reaccions d'obtenció de FDCA partint de 5-metilfurfural [30][32]

Quan s'utilitza una barreja d'òxids de plata i d'alumini (o únicament òxid de plata) com a catalitzadors [30], la reacció que es produeix és la del camí "a" (Figura 10). Però quan s'empra $\text{CuO-Ag}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{CuO-Ag}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [31][32] com a sistemes catalitzadors la reacció segueix el camí "b" (Figura 10). També es duu a terme seguint el camí "b" quan s'utilitzen barreges d'acetats. [31][33]

Finalment, per acabar aquest grup de mètodes, s'ha de parlar sobre l'oxidació catalítica del HMF. En els darrers anys s'han realitzat bastants estudis sobre aquest tema, fins llavors s'havien dut a terme poques investigacions. Els primers articles [34][35] descriuen oxidacions del HMF utilitzant metalls nobles com a catalitzadors (platí, pal·ladi o ruteni) obtenint uns bons rendiments i selectivitat. Lew [36] va patentar diferents mètodes eficients per a la síntesi del FDCA via oxidació catalítica del HMF. S'utilitza carbó actiu absorbit sobre platí com a catalitzador i l'autor afirma que s'obtenen rendiments del 95%. Però quan el catalitzador usat és una barreja de $\text{Pt/C/CuO-Ag}_2\text{O}$ el rendiment obtingut arriba al 99%. El HMF s'oxida a l'àcid 5-hidroxiacetilfuroic amb el parell $\text{CuO-Ag}_2\text{O}$ i posteriorment aquest s'oxida a FDCA amb el catalitzador de carbó actiu absorbit en platí. (Figura 11)

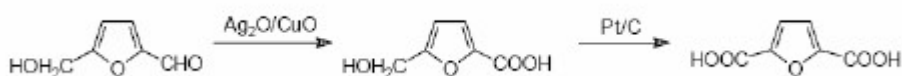


Figura 11. Oxidació catalítica del HMF amb $\text{Pt/C/CuO-Ag}_2\text{O}$ com a catalitzador [36]

El platí també és utilitzat en un estudi en què se sintetitza diferents catalitzadors (tots ells contenen platí) i es proven sota diferents condicions de reacció; diferents temps de reacció, temperatures i la presència d'oxigen a pressió. El màxim rendiment obtingut de FDCA és del 96%. Aquest s'obté utilitzant un catalitzador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sota un augment escalonat de la temperatura de reacció (75 i 140°C, durant 12h cadascuna) i amb la presència d'oxigen a 1bar de pressió. S'observa que a mesura que s'augmenta la pressió d'oxigen (de 1 a 10bar) disminueix la quantitat obtinguda de FDCA. Això és degut a que les reaccions de sobreoxidació del substrat i del producte són possibles al tenir una major pressió parcial d'oxigen. Per a la resta de condicions de reacció (diferents catalitzadors i temperatures) s'observa la presència des àcids 5-hidroxiacetilfurancarboxílic (HMFC) i 5-formilfurancarboxílic (FFCA), intermedis de la reacció. (Figura 12) [37]

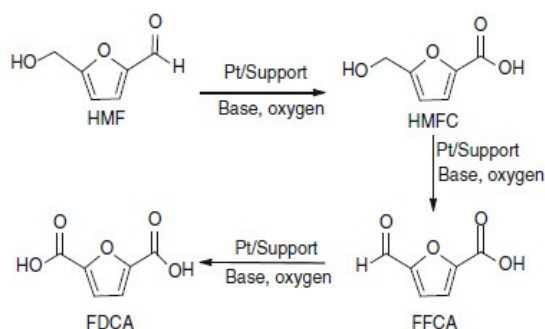


Figura 12. Oxidació del HMF amb Pt/Suport com a catalitzador [37]

A part del platí, altres metalls també han estat presents en estudis per ser utilitzats com a catalitzadors. Alguns d'aquests són el cobalt, el zinc, el titani i l'or, entre d'altres. Basudeb Saha [38] realitza un estudi sobre l'oxidació aeròbica del HMF utilitzant una barreja homogènia de $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{Br}^-$ en forma de nanopartícules en àcid acètic amb i sense àcid trifluoroacètic (HTFA). També realitza proves amb barreges heterogènies de Au-TiO_2 i Au-CeO_2 . La selectivitat dels productes d'oxidació (FDCA i FFCA) millora amb la presència del HTFA. En totes les diferents condicions de reaccions es detecten la presència dels dos productes, per tant, en cap cas la reacció és selectiva. El catalitzador d'oxidació homogeni dona una major selectivitat pel FDCA obtenint uns rendiments del 60% sota 1atm de O_2 a 90°C . En aquest cas els intermedis de reacció són el 2,5-diformilfuran (DFF) i l'àcid 5-formilfurancarboxílic (FFCA). (Figura 13)

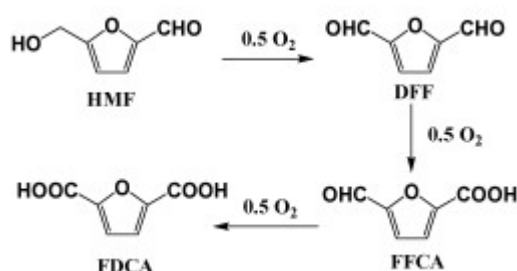


Figura 13. Seqüència de l'oxidació del HMF amb catalitzador $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{Br}^-$ [38]

Estudis més recents també aposten per l'ús de metalls com a catalitzadors. Un d'ells [39] utilitza un catalitzador magnèticament separable, $\text{ZnFe}_{1.65}\text{Ru}_{0.35}\text{O}_4$, mentre que l'altre [40] aposta per l'ús de MnO_2 , el qual pot ser recuperat per una simple filtració i reutilitzat diferents cops. En els dos casos es produeix la mateixa seqüència que en el cas anterior (Figura 13). Zhenzhen Yang i el seu equip [39] realitzen diferents proves utilitzant el catalitzador magnètic canviant el dissolvent de la reacció (H_2O ,

dimetilsulfòxid o barreges amb diferents proporcions d'aquests dos) i el temps d'aquesta. El màxim rendiment de FDCA obtingut és del 91% en la reacció a 130°C durant 16h en una barreja d'aigua i dimetilsulfòxid (1:2). Però el més important d'aquest estudi és la descripció del procés per obtenir FDCA directament de fructosa utilitzant seqüencialment un àcid sòlid magnètic ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO-SO}_3\text{H}$) i $\text{ZnFe}_{1.65}\text{Ru}_{0.35}\text{O}_4$. La deshidratació de la fructosa en presència de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO-SO}_3\text{H}$ dona HMF. Després d'eliminar el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO-SO}_3\text{H}$ de la reacció mitjançant un iman es produeix l'oxidació catalítica del HMF amb $\text{ZnFe}_{1.65}\text{Ru}_{0.35}\text{O}_4$. Aquests dos passos consecutius donen un rendiment de FDCA del 74% en les condicions de reacció òptimes. La síntesi directa de FDCA a partir de fructosa evita la separació tediosa de l'intermedi HMF, el que porta a un estalvi, en temps i cost. Pel que fa a l'ús de MnO_2 com a catalitzador [40], s'obté un rendiment del 91% de FDCA sense presència de productes intermedis utilitzant NaHCO_3 com a base. En els dos casos l'oxidant emprat és oxigen molecular.

També existeix la possibilitat d'obtenir FDCA mitjançant l'oxidació electroquímica del HMF. Grabowski [41][42] oxida el HMF en un elèctrode d'òxid-hidròxid de níquel en una solució aquosa alcalina d'hidròxid de sodi. La reacció es va dur a terme en una cel·la dividida i es va obtenir FDCA amb un rendiment del 70%, com a producte exclusiu. Altres estudis s'han dut a terme fent servir diferents metalls nobles com elèctrodes, però no s'han obtingut bons rendiments [43]. Aquest procediment no ha despertat l'interès per ser utilitzat, ja que es tracta d'un mètode més tediós que els comentats fins ara i els rendiments obtinguts són del mateix ordre.

5.3. Hidroximetilfurfural

El 5-hidroximetilfurfural és un compost orgànic derivat de la deshidratació de certs sucres. És altament soluble en aigua, d'aspecte groc caramel. La molècula està conformada per un anell furà, que conté simultàniament dos grups funcionals, un aldehyd i un alcohol (Figura 14). La seva fórmula condensada és $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$.

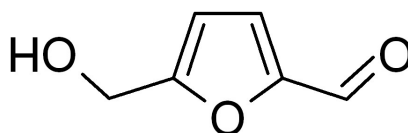


Figura 14. Molècula del 5-hidroximetilfurfural

Les seves propietats fisicoquímiques es detallen a continuació:

PROPIETAT FISICOQUÍMICA	VALORS
Massa molar	126.11 g/mol
Temperatura d'ebullició	114-116°C (1mm Hg)
Punt de fusió	28-34°C (descomposició)
Densitat	1.243 g/cm ³ a 25°C

Taula 3. Propietats fisicoquímiques del 5-hidroximetilfurfural

El 5-hidroximetilfurfural ha estat d'interès des de l'última dècada del segle XIX. L'any 1895 es van publicar els primers treballs on es descriuen els primers mètodes de síntesi i les diferents reaccions del compost que van anomenar "oximetilfurfural". Més endavant, diferents químics britànics van començar la seva conquesta; un gran nombre d'articles van ser publicats sobre els seus estudis del HMF. L'any 1919 es va presentar el primer estudi detallat relatiu a la síntesi, la caracterització física i el comportament químic d'aquest compost. Anys més tard es van dur a terme més investigacions que van aportar un immens progrés de la química del HMF.

Fins ara, més de 1.000 estudis han estat publicats, la qual cosa és una prova evident de la gran importància d'aquest compost. Aquest gran nombre d'articles es poden dividir en dos grans grups, per una banda els que es centren en la síntesi i caracterització del HMF i, per l'altra, els que es dediquen a investigar les diferents aplicacions que pot tenir aquest compost. [44]

5.3.1. Síntesi del HMF

La síntesi de HMF es basa en la triple deshidratació de les hexoses. Poden ser utilitzats diferents substrats: les pròpies hexoses, oligosacàrids i polisacàrids, així com residus industrials convertits [45]. La deshidratació en catàlisi àcida, a part de donar HMF, també s'obtenen diferents productes secundaris. (Figura 15).

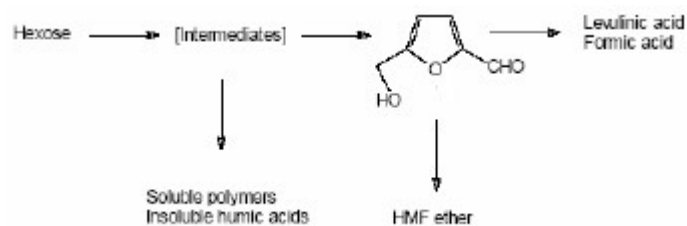


Figura 15. Síntesi del HMF [45]

Mirant l'esquema de la síntesi del HMF (Figura 15) es pot tenir la impressió que la síntesi d'aquest furan derivat és molt senzilla. No obstant això, estudis realitzats per diferents científics han demostrat que la química de formació del HMF és molt complexa. El procés inclou una sèrie de reaccions secundàries amb una gran influència en l'eficiència d'obtenció d'aquest compost. La descomposició a àcid levulínic i la polimerització als àcids húmics són els factors més importants que fan disminuir el rendiment de HMF. L'esquema anterior és general i només mostra els productes més representatius. En un estudi [46] en què s'analitza profundament la reacció de descomposició dels sucres en solució aquosa hi són trobats quatre grups de productes que es formen durant el curs de la reacció: la isomerització, la deshidratació, la fragmentació i la condensació. Altres investigacions [47][48] mostren que en processos amb solucions aquoses i no aquoses es poden detectar fins a 37 productes diferents. Aquestes afirmen que les reaccions fetes en medi aquós provoquen la degradació del HMF i que la polimerització es produeix tant en medi aquós com en medi no aquós.

Diferents estudis s'han dut a terme per estudiar el mecanisme de deshidratació de la fructosa i poder descriure i explicar aquest procés [46][47][49]. Aquests mostren que la deshidratació d'hexoses (especialment fructosa i glucosa) es produeix a través de dos camins possibles. El camí "a" inclou la transformació de sistemes d'anell, mentre que la trajectòria "b" es basa en compostos acíclics (Figura 16). Antal [46] demostra experimentalment que el mecanisme de formació de HMF es produeix a través dels intermedis cíclics. Les evidències més significants que explica són les següents:

- Fàcil formació de HMF a partir de fructosa o una part de la sacarosa en fructosa.
- Fàcil conversió de la 2,5-anhidre-manosa a HMF. Aquest compost és un aldehid pare de l'enol (2).
- Quan la reacció es duu a terme en D_2O a partir de fructosa, el deuteri no és detectat en el HMF format. Si la deshidratació es produís pel camí "b" i es formés el compost (3) caldria esperar un enllaç carboni-deuteri a causa del tautomerisme del grup ceto-enol.

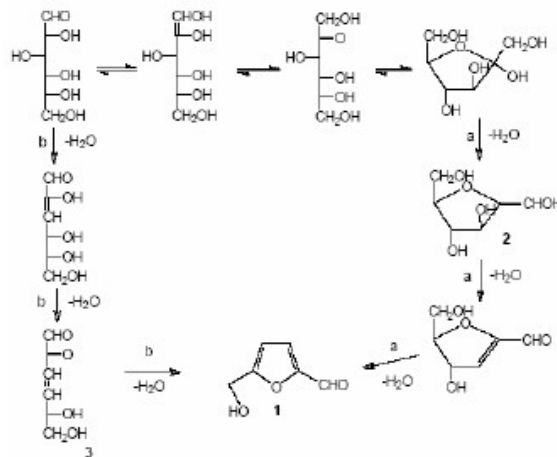


Figura 16. Possibles camins del mecanisme de deshidratació de la fructosa [46][47]

També s'ha proposat el possible mecanisme de deshidratació de la fructosa quan es fa reaccionar en presència de dimetilsulfòxid (DMSO) (Figura 17). L'estudi [50] es duu a terme agafant diferents mostres durant el transcurs de la reacció (fructosa en DMSO a 150°C) i aquestes s'analitzen amb les tècniques de ressonància magnètica protònica i del carboni 13. A partir dels resultats obtinguts determinen quins són els diferents productes intermedis que es formen i descriuen el camí seguit fins a l'obtenció de HMF.

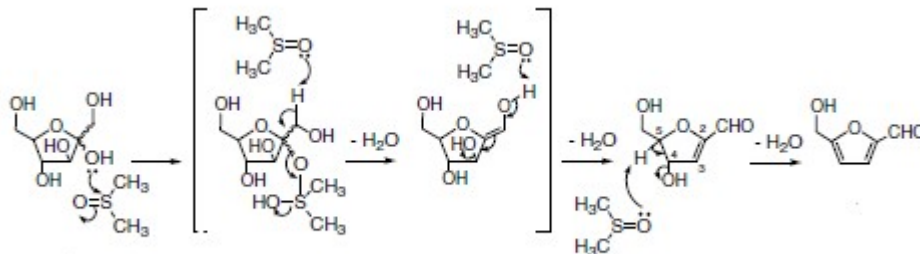


Figura 17. Mecanisme de la deshidratació de fructosa a HMF en DMSO [50]

La majoria dels mètodes descrits per a la síntesi del HMF consisteix en la deshidratació d'hexoses en medi àcid. Aquestes condicions fan que apareguin dificultats en l'aïllament del HMF degut a que es tracta d'un compost molt actiu i inestable. S'han establert factors per a la determinació de la eficiència en què es forma el HMF [49]:

- El tipus de substrat i el grau d'hidròlisi.
- El tipus i la concentració d'un catalitzador.
- El temps i la temperatura de reacció.
- La concentració d'un polímer i la velocitat de polimerització.

- El tipus de dissolvent i l'estabilitat del HMF en les condicions donades.

La síntesi és més eficient i selectiva quan es parteix de ceto-hexoses que de aldohexoses. Per exemple, la hidròlisi de la sacarosa en un medi aquós és molt més ràpida que la deshidratació i una part de glucosa està sempre present en la barreja de la reacció posterior. Això és degut a una major estabilitat de l'estructura de la glucosa, enolitza a un grau molt baix i l'enolització (tautomerisme del grup ceto-enol) és un factor determinant per a la formació de HMF. A més, la glucosa pot condensar per formar oligosacàrids, que porten grups reductors, i aquests poden reaccionar amb intermedis o amb el propi HMF. Aquest fet donaria lloc a una polimerització. Malgrat tot el comentat fins ara, la glucosa encara s'utilitza en la indústria per a la preparació de HMF degut a que el seu preu és inferior al de la fructosa. [51]

La deshidratació d'hexoses és catalitzada per àcids protònics, així com per àcids de Lewis. Les primeres síntesis de HMF es van catalitzar amb àcid oxàlic i fins avui dia gairebé un centenar de compostos orgànics i inorgànics han estat qualificats com a bons catalitzadors per a aquest procés. Els catalitzadors usats es poden dividir en cinc grups (Taula 4).

L'ús de iode com a catalitzador permet dur a terme la deshidratació fins i tot des d'aldohexoses. Però els rendiments obtinguts són de l'ordre del 20% [52][53]. Partint de fructosa es poden obtenir rendiments del 64% [54].

Àcids orgànics	Àcids inorgànics	Sals	Àcids de Lewis	Altres
Àcid oxàlic	Àcid fosfòric	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$	ZnCl_2	Resines d'intercanvi iònic
Àcid levulínic	Àcid sulfúric	Piridina/ PO_4	AlCl_3	Zeolites
Àcid maleic	Àcid clorhídric	Piridina/ HCl	BF_3	
p-TsOH	Iode o àcid iodhídric generat <i>in situ</i>	Sals d'alumini		
		Ions Th i Zr		
		Fosfat de zirconi		
		Ions: Cr, Al, Ti, Ca		
		ZrOCl_2		
		$\text{Vo}(\text{SO}_4)_2, \text{TiO}_2$		
		V-porfirina		
		Zr, Cr, Ti-porfirina		

Taula 4. Grups de catalitzadors

L'ús de sals orgàniques i inorgàniques en la síntesi de HMF han estat objecte de molts treballs. Diferents fosfats s'han proposat com a catalitzadors [55][56]; fosfats d'amoni (rendiments del 20%), trietilamina fosfat (35%) o piridoxal fosfat. Aquest últim permet obtenir HMF amb un rendiment del 45%. També es va inventar la catàlisi amb fosfat de zirconi i clorur de zirconi [57], un altre estudi [58] sobre aquest mètode ha permès obtenir rendiments del 90%. Altres catalitzadors han estat objecte d'estudi com les sals de piridina: hidroclozur de poli-4-vinilpiridina, trifluoroacetat de piridina, clorhidrat, bromhidrat, perbromat i p-toluensulfonat [59]. A partir de fructosa s'obté un rendiment mitjà de l'ordre del 70%. Diferents estudis [60][61] proposen l'ús de sulfat d'amoni mentre que d'altres [62][63] aposten per utilitzar triclorur de crom o clorur de zinc. El clorur d'amoni també pot ser usat com a catalitzador obtenint un rendiment màxim del 68% quan el dissolvent és isopropanol i la reacció es produeix a 120°C. [64]

S'han dut a terme un gran nombre d'investigacions relatives a l'aplicació de resines d'intercanvi iònic per a la síntesi de HMF. Nakamura [65] descriu la influència d'una resina d'intercanvi iònic fortament àcida on s'obté rendiments del 80%. Gaset i el seu equip [66][67] fan servir Levatit SPC-108 per l'obtenció de HMF amb un rendiment del 70-80%. Altres químics han patentat l'ús de resines d'intercanvi iònic com la Amberlite IR-116 o Diaion PK-228 reticulades amb divinilbenzè [68]. Estudis posteriors d'aquestes resines aposten per la Diaion PK-216 per ser la més eficient [69][70]. En aquestes últimes investigacions s'obtenen rendiments del 90%.

A més dels mètodes descrits fins ara, també val la pena esmentar diferents investigacions en què es realitza la síntesi del HMF basant-se en intercanvi iònic i on s'obtenen rendiments elevats [71][72][73][20].

El tipus de dissolvent i la seva influència en l'eficiència de la deshidratació està estretament relacionada amb les condicions de temperatura. En un estudi es divideixen els mètodes en 5 grups en funció del tipus de dissolvent i la temperatura del procés:

- Processos aquosos que es realitzen a temperatures per sota dels 200°C.
- Processos aquosos que es realitzen a temperatures superiors a 200°C.
- Processos en medis no aquosos.
- Processos que es duen a terme en dissolvents mixtes.
- Processos sense dissolvents i processos de microones.

Els mètodes que pertanyen al primer grup són molt interessants des del punt de vista ecològic, però per desgràcia no són mètodes eficients. Estudis realitzats [45] mostren

que el rendiment màxim en què es pot obtenir HMF és aproximadament de l'ordre del 20%. Cottier [74] afirma que l'ús de resines d'intercanvi iònic en medi aquós permet obtenir HMF amb un rendiment satisfactori. Depenent de la manera d'aïllament, s'obtenen rendiments entre el 20 i el 30%.

El segon grup de mètodes es basa en processos pirolítics. Al realitzar les primeres proves es va observar augments dels rendiments de les reaccions i un escurçament dels temps de reacció. Es van detectar productes polimèrics solubles enlloc dels àcids húmics insolubles. Els dissolvents no aquosos requereixen sistemes d'alta dilució degut al caràcter hidròfil dels reactius. Un gran nombre de dissolvents han estat provats en diferents estudis. Alguns d'aquests [52][53][75] duen a terme la reacció en DMF mentre que un altre [76] aposta per l'acetonitril. La quinoleïna [69] i poliglicol èters [77][78] també han estat objecte d'estudi pel seu ús com a dissolvent. La majoria d'articles descriuen la utilització de DMSO com a dissolvent en la síntesi de HMF. Gran part d'aquests [57][58][65][66][70][72] duen a terme reaccions catalitzades per resines d'intercanvi iònic en DMSO. Mussau [79] aposta per realitzar la reacció sense catalitzador en DMSO obtenint un rendiment màxim del 90%. Despax i el seu equip [80] estudien la deshidratació de la fructosa apostant també per fer-ho sense cap catalitzador. Proven diferents dissolvents i diferents condicions de reacció. Els resultats que mostren els hi permeten afirmar que independentment de les condicions de reacció, la conversió total de la fructosa i els majors rendiments d'obtenció de HMF s'obtenen quan el dissolvent emprat és DMSO. Aquests últims mètodes resulten interessants, ja que suposa una reducció del cost al no utilitzar catalitzador, augmenta la senzillesa de la reacció i els temps de reacció són petits.

El principal problema dels mètodes descrits fins ara és la solubilitat de les hexoses en els dissolvents orgànics. Aquest problema s'ha resolt amb l'aplicació de sistemes de dissolvents mixtes (aigua-orgànic). Els químics han treballat en aquests mètodes durant molt de temps, la primera aposta per l'ús de sistemes homogenis per a la síntesi de HMF va ser l'any 1931 [81]. Avui dia un gran nombre de treballs on descriuen diferents sistemes mixtes ja s'han dut a terme. N-butanol [82], dioxà [55][56][62] i polietilenglicols [63][83] han estat els compostos més utilitzats en la investigació de dissolvents mixtes. L'últim mètode permet una disminució del grau de degradació del HMF a l'àcid levulínic.

Les reaccions que es realitzen sense dissolvents donen lloc a una disminució de la formació dels àcids levulínic i húmics. Fayet i el seu equip [59] treballen amb quantitats equimolars d'hexoses i sals de piridina per obtenir HMF tenint rendiments del 70%. Un

altre estudi [84] prova l'ús de menors quantitats d'altres sals de piridina que les utilitzades per Fayet. Els millors resultats s'obtenen amb oxalat de piridina amb rendiments del 20%. Tot i aquests rendiments baixos, el valor ecològic d'aquest mètode ha permès el seu ús a escala industrial. Cottier [74] explica un mètode net i eficient per obtenir HMF. La radiació de microones en una solució mixta aquosa de fructosa (o sacarosa) amb fosfats inorgànics durant 3 minuts permet obtenir HMF amb un rendiment del 28%.

Els químics continuen estudiant la síntesi del HMF partint de diferents sucres. Poudre i Richards [85] proven el comportament de la D-glucosa en condicions de piròlisi al buit, en presència de sals com el clorur de sodi i l'acetat de calci i de bases com l'hidròxid de sodi o de calci. La reacció dura 30 minuts i s'obtenen diferents anhidre-fructofuranoses i HMF. Altres estudis [86] es centren en l'ús de disacàrids i polisacàrids com ara: β -D-galactopiranosil-D-glucosa, β -D-glucopiranosil-D-glucosa, D-manosa, D-glucosa i D-galactosa amb fenilalanina. Totes les reaccions es duen a terme en aigua, a 98°C i durant 10 hores per obtenir HMF en un rendiment raonable. La 2-amino-D-2-desoxiglucosa es fa reaccionar en diferents dissolvents i tel·luri a 130°C durant 5 hores per donar HMF [87]. Grin i el seu equip [88] estudien la conversió de fructosa sense un dissolvent que condueixi a HMF realitzant proves a diferents temperatures i a diferents moments de la reacció. Els millors resultats s'obtenen quan la reacció porta 70 minuts a 75°C. També s'han realitzat diferents estudis fisicoquímics [89][90] on s'oxida 2,5-bis-(hidroximetil) furà amb dicromat de piridina en diclorometà per obtenir HMF amb rendiments al voltant del 50% després de 24 hores de reacció. La N- β -D-glucopiranosil-3-cloro-4-metilnilina es sotmet a una reacció catalitzada per piro-sulfat de potassi amb irradiació de microones i s'obté HMF amb rendiments satisfactoris [91].

Els últims avenços en mètodes d'obtenció del HMF es troben en diferents treballs on utilitzen nanocatalitzadors. Aquests nous mètodes aporten uns grans rendiments i en temps de reacció curts, però amb un elevat cost degut a la complexitat que suposa sintetitzar els catalitzadors. Mayer i el seu equip [92] tracten la deshidratació de fructosa utilitzant el catalitzador $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ amb estructura de piroclor (cel·la cúbica). Utilitzant DMSO com a dissolvent i a una temperatura de 120°C s'obté un rendiment d'obtenció de HMF del 70% només amb 20min de temps de reacció. Una altra investigació [93] utilitza KIT-6 mesoporosa de sílice utilitzant DMSO també com a dissolvent. Obtenen el 100% de conversió de la fructosa i un 84% de rendiment de HMF a 165°C després de 30min. La reacció és bastant selectiva cap a HMF i el

catalitzador pot ser reutilitzat diverses vegades sense perdre significativament el seu efecte.

A part de la síntesi, la separació del HMF i la seva purificació també és un problema, ja que és un procés complex i difícil de dur a terme. Diferents estudis i patents aporten solucions per aquest tema. Musau [79] aposta per una separació líquid-líquid utilitzant acetat d'etil i clorur de sodi. Fang Liu i el seu equip [94] estudien l'ús de diferents dissolvents individuals i mixtes per extreure el HMF. Els dissolvents mixtes aplicats són de diclorometà (DCM), 2-butanol i tetrahidrofurà (THF) amb diferents relacions de mescla. En els dissolvents també s'afegeix clorur de sodi per millorar els rendiments d'extracció. Els resultats mostren que l'ús d'un 20% en pes de NaCl i dissolvents mixtes funcionen millor que els respectius dissolvents individuals en l'extracció de HMF. La puresa aconseguida amb aquests dissolvents és de l'ordre del 75%. Douglas [95] descriu un mètode per purificar parcialment el HMF d'una barreja aquosa que conté els reactius i productes de la reacció de deshidratació de la fructosa basat en l'ús de resines polimèriques no funcionals. La resina adsorbeix el HMF i d'aquesta manera pot ser separat de la resta de compostos. Un cop separat, es recupera el HMF amb un dissolvent orgànic com pot ser l'acetona. Es pot utilitzar una barreja de diferents tipus de resina per obtenir valors de puresa més elevats. Riisager i els seus col·laboradors [96] van patentar un mètode de purificació mitjançant la cristallització del HMF. Aquest consisteix en refredar la dissolució a una temperatura entre 0 i -40°C. Després de 12h el HMF ha cristallitzat i els cristalls es separen per filtració. És necessari l'ús de dissolvents orgànics amb punt de congelació inferior als -50°C.

El problema amb la preparació eficient de HMF pur encara està present avui dia. Per això, els químics segueixen treballant en aquest tema per descobrir i desenvolupar noves tecnologies per a la seva síntesi, ja que es tracta d'un compost amb una aplicació immensa. Tot i els nombrosos mètodes que s'han mencionat, encara no s'ha trobat un procediment barat i senzill per obtenir aquest compost amb un bon rendiment i puresa elevada.

5.3.2. Conversions químiques del HMF

Entre els més de mil articles i patents publicats relatius al HMF, la majoria descriuen mètodes per a la seva síntesi. Però això no vol dir que s'hagi deixat de banda la investigació sobre el comportament químic d'aquest compost, un nombre significatiu de treballs tracten aquest tema. Els resultats obtinguts confirmen la gran importància del HMF en diverses branques de la química fonamental i aplicada.

Les conversions químiques d'aquest compost es poden agrupar en cinc grans grups:

- Reaccions del grup hidroximetil
- Reaccions del grup formil
- Reaccions de l'anell furà
- Polimerització del HMF

5.3.2.1. Reaccions del grup hidroximetil

El grup hidroximetil en el HMF es comporta d'una manera típica dels alcohols primaris que porten un radical aromàtic. Per tant, es pot comparar amb un alcohol benzílic o furfurílic. La conversió del grup hidroximetil condueix a la formació d'èsters, èters i halurs. A continuació es parlarà una mica dels compostos més interessants que es poden obtenir de cada grup:

- Formació d'èsters:

L'acetilació del HMF amb àcid acètic pot conduir a triacetats o monoacetats (Figura 18). El 5-acetoximetilfurfural (1), compost considerat "building block", s'obté més fàcilment en la reacció de HMF amb anhídrid acètic. El 5-propionoximetilfurfural (2) es pot obtenir utilitzant dos mètodes. El primer consisteix en escalfar HMF amb anhídrid propiònic i el segon fent reaccionar el HMF amb àcid propiònic en presència d'àcid sulfúric. Aquest últim compost és un fungicida molt utilitzat en la indústria tèxtil, alimentària i en adobs. [97][98][99]

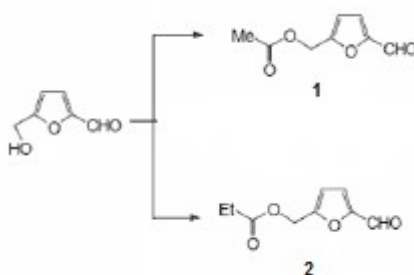


Figura 18. Esterificació HMF: (1) 5-acetoximetilfurfural ; (2) 5-propionoximetilfurfural [97]

- Formació d'èters:

Hi ha dos èters derivats del HMF que interessen degut a les seves fortes propietats complexants (Figura 19). Un d'aquests, el 5-(trifenilmetoxi)metilfurfural (1) s'obté de la reacció de HMF amb clorur de tritil en piridina [100]. Per obtenir l'altre èter (2) els mètodes més eficients són utilitzant DMSO com a dissolvent [101].

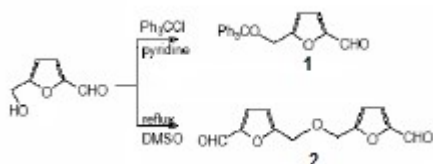


Figura 19. Èters derivats del HMF [100][101]

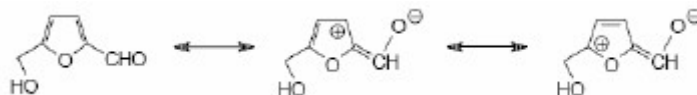
- Formació d'halurs:

L'halogenació del grup hidroxil del HMF és una reacció molt ràpida i senzilla de dur a terme (Figura 20). El 5-clorometilfurfural (1) s'obté fent reaccionar clorur d'hidrogen amb el HMF. De la mateixa manera, el 5-bromometilfurfural (2) se sintetitza amb bromur d'hidrogen.

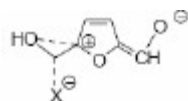


Figura 20. Halogenació del HMF [102]

En general, el grup hidroxil en alcohols primaris no és molt reactiu pel que fa a l'halogenació. Però en el cas del HMF, la reactivitat del grup hidroxil s'atribueix al caràcter acceptor d'electrons de l'anell de furà:



L'estat transitori s'estabilitza mitjançant la superposició simultània del nucleòfil amb l'àtom de carboni central i l'àtom de carboni de la posició 5 de l'anell de furà:



Els 5-halometilfurfurals tenen una gran importància en la química del HMF. Al tenir una reactivitat molt elevada són útils per obtenir un gran nombre de derivats del HMF. [102]

5.3.2.2. Reaccions del grup formil

El grup formil del HMF pot patir reaccions de reducció, de condensació i d'oxidació.

- Reaccions de reducció:

Diferents compostos s'obtenen de la reducció del grup formil del HMF, però només es farà referència del 2,5-Bis-(hidroximetil)furan (BHMF) (Figura 21). Aquest compost té

un gran camp d'aplicacions per a la preparació de resines, polímers i fibres artificials. S'obté per la reducció del grup formil del HMF catalitzada per níquel, cromit de coure, òxid de platí, òxid de cobalt o òxid de molibdè i també per amalgama de sodi. [103]

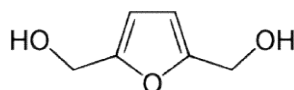


Figura 21. BHM

- Reaccions de condensació:

A diferència del furfural, que es sotmet a l'addició d'amoniac, el HMF es descompon en condicions similars i s'observa la formació de productes polimèrics. No obstant això, el HMF quan es fa reaccionar amb derivats de l'amoniac forma compostos com ara oximes (1), fenilhidrazona (2), p-nitrofenilhidrazona (3), entre d'altres, substàncies utilitzades a la indústria per a la síntesi de productes aromàtics nitrogenats (Figura 22). [104][105]

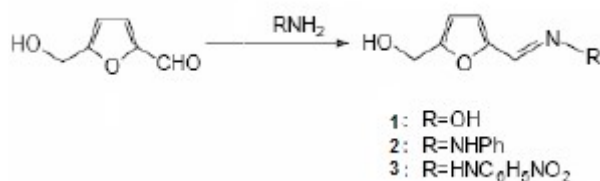


Figura 22. Derivats nitrogenats del HMF per reacció de condensació [104]

El HMF reacciona amb alcohol per donar acetals. La reacció amb 2,2-dimetil-1,3-propandiol dona un acetal cíclic, compost utilitzat en la indústria farmacèutica. Els acetals també s'obtenen mitjançant la reacció amb etilenglicol i metanol. [106]

- Reaccions d'oxidació:

És ben conegut que el grup formil pot ser fàcilment convertit en un grup carboxílic i el grup formil del HMF no és una excepció. L'oxidació del HMF és una de les reaccions més importants i amb més projecció de cara al futur.

L'oxidació del HMF pot donar lloc a tres productes depenent del grau d'oxidació del grup hidroximetil. Si el grup hidroxil queda intacte es forma l'àcid 5-hidroximetil-2-furancarboxílic (1), si s'oxida a aldehyd es forma l'àcid 5-formil-2-furancarboxílic (3) mentre que si s'oxida totalment es forma l'àcid 2,5-furandicarboxílic (2) (Figura 23).

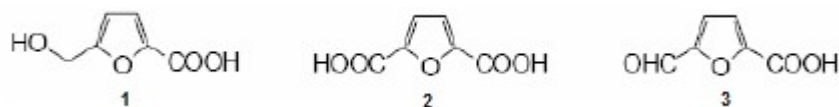


Figura 23. Productes de l'oxidació del HMF

El producte més interessant d'aquest tipus de reacció és el FDCA per la seva aplicació en el món dels biopolímers. Els diferents mètodes ja s'han comentat en el punt 5.2.1 on es parla de la síntesi d'aquest diàcid. L'obtenció d'aquest compost és el motiu pel qual s'estudia el HMF en el present treball.

5.3.2.3. Reaccions de l'anell furà

El trencament de l'anell de furà té lloc en medi àcid per donar l'àcid levulínic, àcid fòrmic i diferents substàncies polimèriques. El mecanisme de degradació del HMF es pot dur a terme per dues rutes possibles (camí "a" i "b"), depenent de la posició en què s'adhereix l'aigua (2, 3 o 4, 5). (Figura 24)

La reacció a través del mecanisme "a" condueix a la formació del 2,5-dioxo-3-hexenal, que pateix la descomposició donant àcid levulínic i fòrmic. La reacció a través del camí "b" dona lloc a la formació de polímers. [107][108]

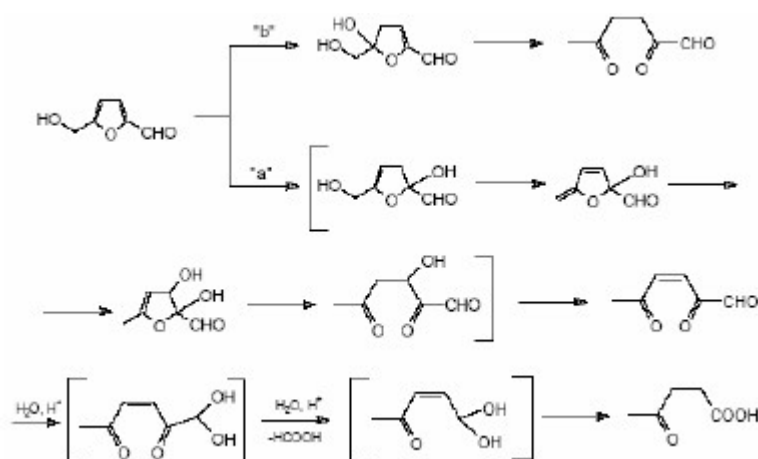


Figura 24. Mecanismes de degradació del HMF [107]

5.3.2.4. Polimerització del HMF

El HMF reacciona amb fenols donant productes de condensació o resines depenent del pH. Aquestes resines reaccionen amb hexametilentetramina per a la formació d'adhesius utilitzats com a plastificants. El HMF forma resines termoresistents en la

reacció amb p-toluensulfonamida o butanona. Quan es fa reaccionar amb poliisocianats dona poliuretans, que s'utilitzen per a la producció de fibres. El HMF també és un precursor d'un monòmer furan bifuncional utilitzat en la preparació de termoplàstics. [109]

5.3.3. Fructosa

La fructosa, o levulosa, és una forma de sucre trobada en fruites i en la mel. És un monosacàrid amb la mateixa fórmula empírica que la glucosa però amb diferent estructura, és a dir, és un isòmer d'aquesta. Es presenta en forma de sòlid cristal·lí blanc, inodor i és un dels sucres més solubles en aigua. És una cetohexosa (6 àtoms de carboni). El seu poder energètic és de 4 quilocalories per cada gram. La seva fórmula química és $C_6H_{12}O_6$. Les principals propietats fisicoquímiques (Taula 5) es detallen a continuació:

PROPIETAT FISICOQUÍMICA	VALORS
Massa molar	180,15 g/mol
Densitat	1,587 g/cm ³
Solubilitat en aigua	3,75 Kg/L a 20°C
Punt de fusió	103°C (descomposició)

Taula 5. Propietats fisicoquímiques de la fructosa

La fructosa serà el compost de partida per a dur a terme la part experimental del treball ja que, com s'ha comentat, és el sucre que dona millors rendiments a l'hora d'obtenir el 5-hidroximetilfurfural. És per aquest motiu que s'ha fet una petita explicació d'aquest sucre. [110]

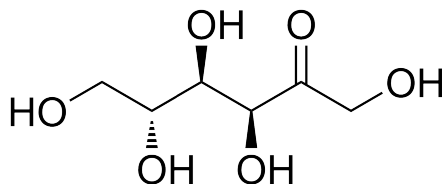


Figura 25. Molècula de fructosa (forma oberta)

5.4. Bioplastificants derivats del FDCA

Durant els últims anys, s'han desenvolupat diversos productes plastificants derivats de materials sostenibles. Entre ells estan els èsters del FDCA. La poca informació que hi ha d'aquests prometedors compostos està descrita en algunes patents.

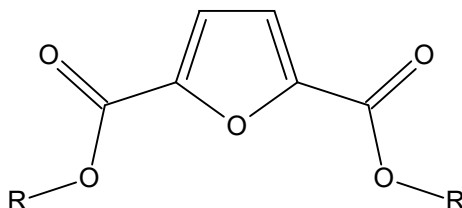


Figura 26. Fórmula general dels èsters de FDCA

Segons la patent WO2012026861, després d'haver realitzat diferents assaigs basats en normatives oficials, es conclou que el dioctilfurandicarboxilat és millor que els plastificants tradicionals derivats de l'àcid ftàlic. [123]

Un estudi en xinès sobre plastificants derivats del FDCA investiga diferents èsters d'aquest àcid, tals com el dihexílic, el diisoamílic i el dibutílic. Es dedueix, després de llegir la traducció automàtica, que tenen bones propietats com a plastificants. [124]

5.5. Caracterització de productes

Avui dia hi ha un gran nombre de tècniques que permeten caracteritzar compostos químics tant qualitativament com quantitativament; espectroscòpia infraroja, ressonància magnètica nuclear protònica i del carboni 13, HPLC, espectroscòpia UV/VIS, etc.

En aquest projecte s'ha utilitzat l'espectroscòpia infraroja (IR) i la ressonància magnètica nuclear per realitzar la caracterització i identificar els diferents productes obtinguts durant la part experimental.

5.5.1. Espectroscòpia Infraroja (IR)

L'espectroscòpia infraroja és una de les tècniques analítiques més importants disponibles per als científics d'avui dia. Un dels grans avantatges del IR és que es poden estudiar mostres en pràcticament qualsevol estat. Líquids, solucions, pastes, pols, pel·lícules, fibres, gasos i superfícies poden ser examinats amb una elecció assenyada de la tècnica de mostreig. Els avenços de la tecnologia han permès el

desenvolupament d'una instrumentació millorada i l'aparició de noves tècniques més sensibles per poder examinar mostres complexes.

Espectròmetres infrarojos han estat disponibles comercialment des del 1940. En aquell moment, els instruments es van basar en prismes per actuar com a elements dispersius, però a mitjans de la dècada de 1950 les xarxes de difracció ja s'havien introduït en les màquines de dispersió. Els avenços més significatius en aquesta tècnica, però, han sorgit com a resultat de la introducció d'espectròmetres de transformada de Fourier. Aquest tipus d'instrument emprava un interferòmetre i explota el procés matemàtic de la transformada de Fourier. L'espectroscòpia infraroja de transformada de Fourier (FTIR) ha millorat espectacularment la qualitat dels espectres d'infraroig i reduït al mínim el temps requerit per obtenir les dades. A més, amb constants millores en els equips, l'espectroscòpia d'infrarojos ha fet més grans passos.

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica basada en les vibracions dels àtoms d'una molècula. Un espectre d'infraroig s'obté mitjançant el pas de radiació infraroja a través d'una mostra i determinant quina fracció de la radiació incident és absorbida en una energia particular. L'energia a la qual un pic apareix en un espectre d'absorció correspon a la freqüència de la vibració d'una part d'una molècula de la mostra.

Per a que una molècula mostri absorcions d'infraroig ha de posseir una característica específica, la molècula ha de tenir un moment dipolar elèctric que canviï durant la vibració. Aquesta és la regla de selecció per a l'espectroscòpia infraroja. Un exemple de molècula "infraroig-actiu" és una molècula diatòmica heteronuclear (Figura 27). El moment dipolar canvia a mesura que l'enllaç s'expandeix o es contrau. En canvi, una molècula "infraroig-inactiu" és una molècula diatòmica homonuclear, perquè el seu moment dipolar segueix sent zero sense importar el temps en que estigui incidint la llum infraroja.

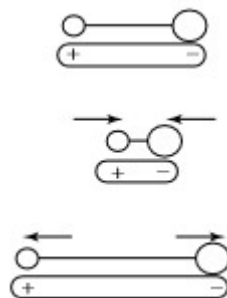


Figura 27. Canvi del moment dipolar d'una molècula diatòmica heteronuclear [111]

Les interaccions de la radiació infraroja amb la matèria poden ser entesos en termes de canvis dels dipols moleculars associats a les vibracions i rotacions. Una molècula només pot absorbir radiació quan la radiació infraroja és de la mateixa freqüència que un dels modes fonamentals de vibració de la molècula. Això vol dir que el moviment de vibració d'una petita part de la molècula s'incrementa mentre que la resta de la molècula no és afectada.

Les vibracions poden implicar un canvi en la longitud d'enllaç (estirament) o en l'angle d'enllaç (flexió) (Figura 28).

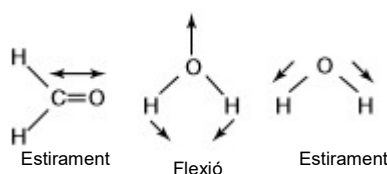


Figura 28. Vibracions d'estirament i flexió [112]

Alguns enllaços es poden estirar en fase (estirament simètric) o fora de fase (estirament asimètric) (Figura 29).

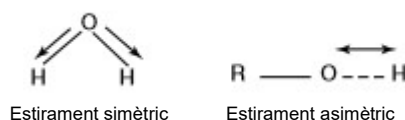


Figura 29. Vibracions d'estirament simètric i asimètric [112]

Les vibracions de flexió també contribueixen als espectres d'infraroig (Figura 30). Hi ha vibracions de deformació, balanceig, bellugant i torçant.

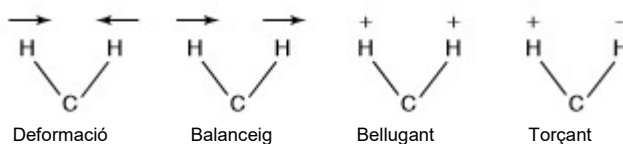


Figura 30. Tipus de vibracions de flexió [112]

Si es considera que la molècula és tallada per un pla a través dels àtoms d'hidrogen i l'àtom de carboni, els hidrògens es poden moure en la mateixa direcció o en direccions oposades en aquest pla. Per a les molècules més complexes, l'anàlisi es fa més simple, ja que els àtoms d'hidrogen poden ser considerats de forma aïllada pel fet d'estar units a parts més rígides de la molècula. Aquest fet dona com a resultat vibracions de flexió en el pla i fora del pla (Figura 31).

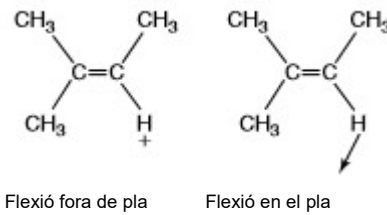


Figura 31. Vibracions fora i dins de pla [112]

El conjunt de vibracions d'una molècula es considera una propietat única i per tant és un fet característic de cada substància. Aquest fet permet la identificació de mostres desconegudes mitjançant la comparació d'espectres coneguts com a referència. [111][112][113]

5.5.1.1. Esquema instrumental

Els components que formen part d'un espectròmetre d'infraroig són pràcticament els mateixos que s'utilitzen en els aparells d'absorció. Principalment està format per un instrument que permet mesurar la transmissió de radiació electromagnètica d'una mostra en funció de la longitud d'ona.

Els diferents tipus d'espectrofotòmetres que existeixen es diferencien en el mètode en què aïllen la radiació de regions espectrals definides. Aquests tipus són: no dispersius, dispersius, transformada de Fourier (FTIR) i de reflexió atenuada (RTA).

La font de radiació és un element essencial en els espectrofotòmetres. Aquesta aporta la intensitat adequada a la regió de la longitud d'ona d'interès. Existeixen diferents tipus però les més utilitzades són les tèrmiques, que consisteixen en l'escalfament d'un sòlid inert elèctricament i proporcionen una radiació contínua.

El sistema òptic és una altra part important d'aquests espectrofotòmetres. Aquest s'encarrega de transmetre la radiació de la font de radiació fins el detector, que la transformarà en senyal elèctric. En els IR no s'utilitza lents de vidre o de quars ja que aquests materials absorbeixen la radiació infraroja. Les lents més utilitzades són de vidre amb un recobriments d'or o d'alumini.

El component més important dels FTIR és l'interferòmetre (Figura 32). La seva funció és dividir el feix de radiació, que prové de la font de radiació, mitjançant el mirall semipermeable (BS). Els dos feixos parcials són reflectits en dos miralls (fix i mòbil) i seguidament tornen al BS per unir-se de nou en una interferència. Movent el mirall mòbil es pot canviar l'amplitud de la interferència ja que es canvia el camí òptic d'un dels feixos. La intensitat de senyal que arriba al detector després de travessar la mostra s'anomena interferograma. [114]

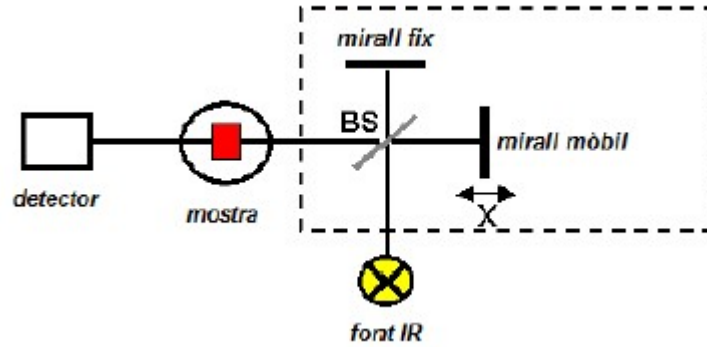


Figura 32. Esquema instrumental de l'interferòmetre [114]

La RTA es basa en la reflexió que experimenta la radiació en la interfície de separació de dos medis de diferent densitat òptica (diferent índex de refracció) quan aquesta ve del medi més dens. Es produeixen dos fenòmens: la refracció i la reflexió. Aquest segon s'observa més com major sigui l'angle d'incidència. Superat cert valor d'aquest angle (angle crític), es produeix la reflexió total de la radiació.

En l'espectroscòpia RTA es col·loca un estret contacte amb la mostra un vidre d'alt índex de refracció i bones propietats de transmissió de la radiació IR (Figura 33). D'aquesta manera, quan es fa passar una radiació IR per aquest vidre amb un angle d'incidència igual o superior al crític, la radiació experimentarà reflexió total en la interfície mostra-vidre. L'espectre RTA de la mostra és la representació gràfica del grau en què s'absorbeix la radiació en funció de la longitud d'ona.

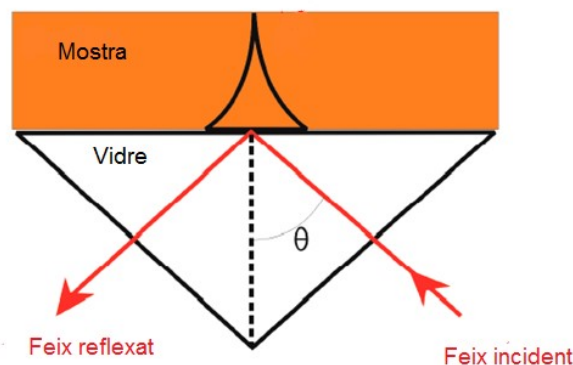


Figura 33. Esquema instrumental RTA [115]

Els vidres de RTA han de tenir un índex de refracció el més elevat possible (perquè sigui major que el de la majoria de mostres) i ser insolubles en el dissolvent que s'utilitzi. Els materials que més s'utilitzen són el diamant, el seleniür de zinc (ZnSe) i el germani. [115]

5.5.1.2. Preparació de la mostra

Com s'ha comentat anteriorment, l'espectroscòpia IR és una tècnica que permet obtenir espectres de mostres en pràcticament qualsevol estat, utilitzant per a cadascun les cel·les o suports adequats.

Les mostres líquides són premsades entre dos plaques d'una sal d'alta puresa, normalment clorur de sodi (NaCl). Aquestes plaques són transparents a la llum infraroja i no introdueix cap línia en l'espectre de la mostra. Les mostres, reactius de neteja i el medi han de ser anhidres ja que les plaques són solubles en aigua.

Quan es treballa amb mostres sòlides, aquestes es preparen barrejant una certa quantitat de mostra amb una sal pura (la més utilitzada és bromur de potassi). Aquesta barreja es tritura i es premsa per formar una pastilla per la qual passarà la llum. El bromur de potassi no absorbeix la radiació infraroja i, per tant, no intervé en l'espectre. [114]

L'espectroscòpia RTA requereix una nul·la o molt poca preparació de la mostra. Només s'ha d'assegurar un bon contacte entre la mostra i l'element de reflexió interna (el vidre). Si la mostra és sòlida és convenient utilitzar una pinça o premsa perquè faci pressió contra el vidre. Les mostres en pols i les pel·lícules flexibles no requereixen preparació, i menys encara els líquids, que és suficient en aplicar-los al vidre. Els sòlids molt cristal·lins s'han de triturar abans. [115]

5.5.1.3. Usos i aplicacions

L'espectroscòpia infraroja és utilitzada tant en la indústria com en el camp de la investigació científica. Gràcies als avenços tecnològics, els instruments actuals són de mida petita i poden ser transportats de manera fàcil. Les millores en filtrat computacional i manipulació dels resultats permeten mesurar amb gran precisió mostres en una solució. Els últims aparells tenen una base amb un gran nombre d'espectres de referència, fet que li permet al propi aparell saber quina és la substància que s'ha analitzat.

Realitzar mesures a una freqüència en concret al llarg del temps també és una aplicació molt utilitzada, ja que permet seguir els canvis en la naturalesa o la quantitat d'enllaços en particular, útil per mesurar graus de polimerització en la indústria del polímer. Les observacions de reaccions químiques són processades amb major rapidesa i d'una manera més precisa i exacta. [114]

5.5.2. Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

L'espectroscòpia RMN és una tècnica que es basa en les propietats magnètiques dels nuclis de certs compostos. Quan una mostra es sotmet a un camp magnètic fort experimenta una absorció de radiació de radiofreqüència, la RMN consisteix en mesurar aquesta absorció. L'espectroscòpia RMN de protons i la del carboni-13 són les més utilitzades en química orgànica, però també existeixen altres com la de ^{19}F i ^{31}P .

Com passa amb un espectre IR, un de RMN també permet obtenir molta informació. L'anàlisi d'un espectre de RMN permet saber el nombre i el tipus d'entitats químiques que hi ha en una molècula.

Quan s'aplica un camp magnètic constant a una mostra, els nuclis actius absorbeixen la radiació a una freqüència característica de cada isòtop. Aquest fet permet estudiar de forma independent cada un d'aquests.

Si cada isòtop absorbeix a una freqüència característica, en una molècula amb nuclis idèntics es podria pensar que tots absorbeixen l'energia a la mateixa freqüència, però no és així. El valor de la freqüència canvia lleugerament depenent de l'entorn en què es trobi el nucli en la molècula. Quan s'aplica un camp magnètic extern es crea un camp local petit que s'oposa al camp aplicat degut a la presència de càrregues elèctriques (núvols electrònics) a l'entorn. Per tant, el camp real que experimenta el nucli serà menor.

Depèn de l'entorn en el qual es troben, els diferents nuclis d'una molècula ressonen a freqüències lleugerament diferents. Aquest desplaçament que experimenten i la pròpia freqüència fonamental del nucli són proporcionals a la força del camp magnètic aplicat. El desplaçament de freqüència es coneix com a desplaçament químic i s'expressa en parts per milió (ppm). El desplaçament químic es reporta com una mesura relativa d'algunes freqüències de ressonància de referència. Per als nuclis ^1H i ^{13}C s'utilitza el tetrametilsilà (TMS).

La comprensió de l'entorn químic permet utilitzar el desplaçament químic per obtenir informació estructural de la molècula en una mostra. Part de la informació per a determinar l'estructura d'un espectre RMN unidimensional prové de l'acoblament escalar o acoblament-J entre els nuclis actius. L'acoblament és fruit de la interacció dels diferents estats energètics a través dels enllaços químics de les molècules i

provoca una divisió de senyals de RMN. Aquests patrons de divisió proporcionen informació sobre com estan connectats els àtoms d'una molècula.

El desplaçament químic juntament amb l'acoblament permet saber l'entorn químic dels nuclis i el nombre de nuclis actius veïns amb la molècula. L'acoblament sovint és l'únic camí per saber distingir entre els diferents nuclis, en espectres complexos, en què hi ha múltiples pics de desplaçament químic similars. [116][117]

5.5.2.1. Esquema instrumental

Cinc parts són les que conformen un espectrofotòmetre de ressonància magnètica nuclear (Figura 34):

- Un iman; capaç de crear un camp magnètic intens, homogeni i estable.
- Una sonda; conté les bobines que exciten i detecten la senyal.
- El transmissor de radiofreqüència; opera amb impulsos de curta durada.
- Un receptor; sensible per amplificar la senyal detectada abans de la digitalització.
- El sistema de control; permet a l'usuari interactuar i enregistra els espectres obtinguts.

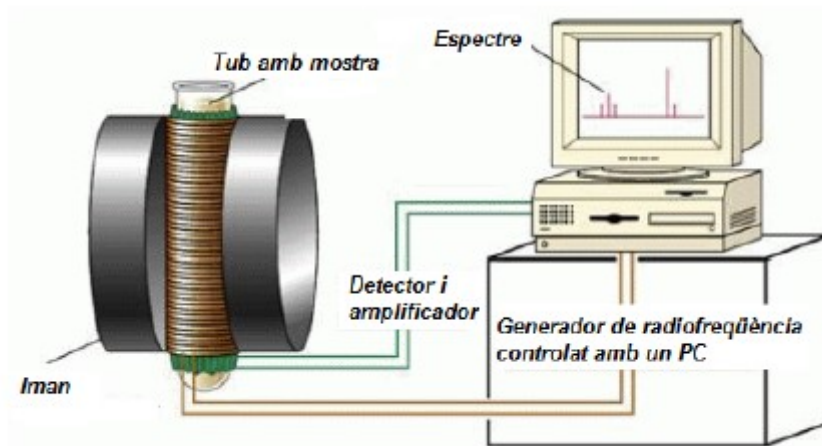


Figura 34. Esquema instrumental RMN [118]

En els RMN que treballen amb transformada de Fourier s'ha de definir prèviament la seqüència de polsos característics per l'experiment que es vol dur a terme. Aquesta informació s'introdueix al sistema de control on aquest s'encarrega de sincronitzar tot el sistema.

Configurat el sistema, comença l'excitació d'aquest. L'amplificador del transmissor fa arribar els polsos de radiofreqüència a la bobina transmissora de la sonda i aquests afecten a la mostra. La senyal és recollida per la bobina receptora i arriba al receptor. En aquest, la senyal s'amplifica i es filtra traslladant-la a una freqüència més baixa. Un cop fet el condicionament, el senyal es digitalitza i arriba al sistema de control on queda emmagatzemat. Quan s'acaba la seqüència de polsos es duu a terme el processat digital i la informació és enviada a l'estació de treball on es presenta en forma d'espectre. [118]

5.5.2.2. Preparació de la mostra

Una bona preparació de la mostra es veurà recompensada amb una reducció del temps d'obtenció de l'espectre i en la qualitat del mateix.

Els tubs que s'empren en RMN han de complir una sèrie de característiques, les més importants són les següents:

- Ja que l'objectiu del tub de RMN és confinar la mostra líquida en un volum perfectament cilíndric, els tubs han de tenir unes dimensions exactes (sense deformacions, vores trencades, etc.).
- Els tubs s'han de mantenir completament nets de partícules de pols, greix, etc.

Els espectrofotòmetres utilitzen la ressonància del deuteri per mantenir l'estabilitat del camp magnètic, per tant, és imprescindible l'ús de dissolvents que continguin aquest isòtop. La majoria de dissolvents orgànics usals es troben de forma deuterada per la seva utilització en RMN. En determinats casos concrets de mostres molt diluïdes pot ser necessària l'utilització de dissolvents amb un major nivell de deuteració que es poden trobar al mercat.

En el cas d'estudis que requereixin una determinació exacta dels valors del desplaçament químic, es necessària l'addició d'una referència interna. Les referències que normalment s'utilitzen són les següents:

- Mostres orgàniques: Tetrametilsilà (TMS)
- Mostres aquoses: Sal sòdica de l'àcid 2,2-dimetil-2-silapenta-5-sulfònic (DSS)

Cal destacar que molts dels dissolvents deuterats que s'utilitzen en RMN absorbeixen ràpidament humitat de l'ambient, fet que posteriorment es veurà reflectit en els espectres amb l'aparició d'una senyal no desitjada d'aigua. És important mantenir ben tancats i aïllats aquests dissolvents mentre no s'estiguin utilitzant.

Per purificar la mostra és recomanable utilitzar dissolvents destil·lats, evitar greixos i, en aquells casos que sigui possible, cristal·litzar la mostra. En el cas de compostos cristal·lins és convenient polvoritzar la mostra i sotmetre-la al buit per eliminar restes de dissolvent atrapats en els cristalls.

Una vegada dissolta la mostra en el dissolvent deuterat és necessari filtrar-la abans de ser introduïda en el tub de RMN per eliminar qualsevol partícula sòlida que pugui quedar en suspensió. La presència de partícules sòlides en suspensió distorsiona considerablement la homogeneïtat del camp ja que la susceptibilitat magnètica de la partícula és diferent a la de la dissolució de la mostra. Per això, l'absència de partícules en suspensió és una condició indispensable per a l'obtenció d'espectres d'alta qualitat.

Un altre aspecte important, i a vegades no tingut en compte, és el volum de mostra que s'introdueix en el tub. L'alçada ideal de mostra en el tub és de unes tres vegades l'espai actiu de la bobina de radiofreqüències de la sonda (Figura 35). Volums més petits de mostra poden donar importants problemes en l'homogeneïtzació del camp, cosa que pot resultar en formes de línies molt distorsionades que originen una disminució important de la relació senyal/soroll, dificultant notablement l'obtenció dels espectres reduint la qualitat dels mateixos. [119]

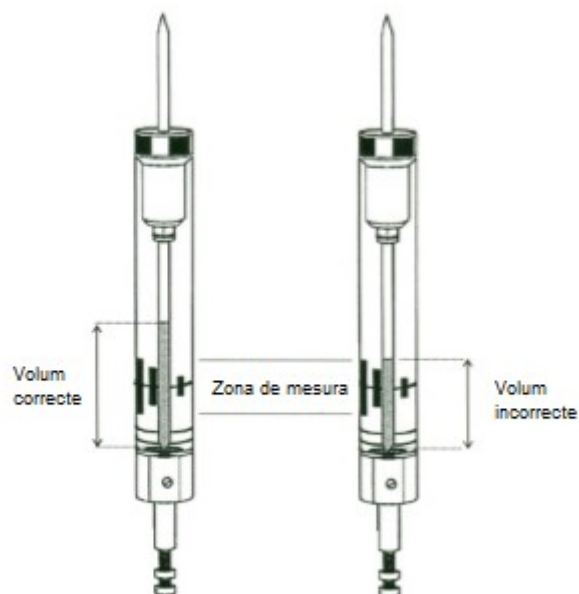


Figura 35. Esquema d'una mostra en el mesurador de l'espectrofotòmetre, mostrant un volum correcte i un altre incorrecte [119]

5.5.2.3. Usos i aplicacions

L'espectroscòpia RMN té un gran ventall d'usos i d'àrees d'aplicació, fet que conclou la importància que té aquesta tècnica analítica avui dia. Alguns dels usos més importants es detallen a continuació:

- Anàlisi estructural i estereoquímic per a la caracterització de compostos químics amb nuclis actius.
- Identificació i quantificació de compostos orgànics, organometàl·lics, etc.
- Control d'impureses.
- Estudis de sistemes dinàmics i paràmetres físics moleculars.
- Control de qualitat en aliments.
- Diagnòstic i pronòstic molecular en clínica. Determinació de perfils metabòlics en biòpsies i/o biofluids.

Degut als molts usos que té, aquesta tècnica s'aplica en un gran nombre d'àrees comercials, industrials i d'investigació; indústria química, farmacèutica, agroalimentària, petroquímica, entre d'altres. [120]

6. Material i mètodes

6.1. Selecció del mètode experimental

Existeixen diferents opcions per poder realitzar la part experimental d'aquest projecte. És a dir, com ja s'ha vist en la part introductòria del treball, hi ha un gran nombre de mètodes diferents per a la síntesi del FDCA. És per això que s'ha realitzat una avaluació de les diferents vies per veure quin és la que s'adapta millor a l'abast i al contingut del projecte. Els criteris que s'han tingut en compte a l'hora de triar entre les diferents opcions són els següents:

- Preu: veure quin és el cost que suposa cada un dels reactius a utilitzar.
- Fàcil obtenció: a part del seu cost veure la disponibilitat dels diferents compostos en el mercat.
- Seguretat en el laboratori: un cop avaluat els dos primers punts veure quin són els compostos que suposen una fàcil manipulació, tant des del punt de vista operacional com de seguretat en el laboratori.
- Material i eines de treball disponibles en el laboratori.

6.2. Síntesi del FDCA

S'ha dut a terme la síntesi del FDCA mitjançant l'oxidació del HMF utilitzant oxidants inorgànics en medi alcalí. El HMF s'ha obtingut de la deshidratació de la fructosa en DMSO. En cap de les dos reaccions es fa servir catalitzador. Per a cada una de les reaccions s'han dut a terme diferents experiències.

6.2.1. Caracterització dels reactius de partida

Abans de començar amb el procés de síntesi de FDCA s'han obtingut els espectres IR dels reactius de partida, la fructosa i el DMSO. S'ha fet la seva caracterització, ja que d'aquesta manera es podrà saber més endavant si aquests compostos es troben en les diferents mostres dels productes obtinguts quan s'estudiïn els seus respectius espectres.

6.2.2. Relacions entre els diferents compostos

Les relacions entre els diferents compostos han permès saber les quantitats a utilitzar de cada compost. Aquestes relacions només han servit de base per començar el

procés experimental del treball i algunes d'aquestes s'han anat modificant segons els resultats obtinguts.

Les relacions de la reacció de deshidratació i de la separació del HMF s'han tret de l'estudi fet per Mussau [79]:

- 1,73 ml DMSO / g fructosa
- 12,8 ml (H₂O+NaCl) / ml DMSO
- 4 x 0,5 ml acetat d'etil / ml (H₂O+NaCl)

Les relacions de l'oxidació del HMF s'han obtingut del mètode patentat per Miura i el seu equip [25]:

- 79,36 ml H₂O / g HMF
- 0,096 g NaOH / ml H₂O
- 2,88 g KMnO₄ / g HMF

6.2.3. Deshidratació de la fructosa

S'han realitzat tres experiències d'aquesta primera reacció del procés experimental. Les tres han estat idèntiques pel que fa a la quantitat de reactius i procediment realitzat. L'únic canvi s'ha produït a la tercera en què s'ha augmentat el temps de reacció.

6.2.3.1. Material

Els reactius de la reacció són fructosa i DMSO. El sistema de reacció inclou un erlenmeyer de 250ml, una placa calefactora, un agitador magnètic i un termòmetre per controlar la temperatura.

6.2.3.2. Procediment experimental

Es pesen 72,5 g de fructosa en un erlenmeyer de 250 ml i s'afegeixen 125 ml de DMSO. S'activa l'agitació i s'espera a que es dissolgui la fructosa. Un cop dissolta s'escalfa la barreja amb la placa calefactora a 150°C. S'obté un líquid viscos fosc.

En les dos primeres experiències el temps de reacció és de 2h mentre que en l'última és de 5h. A continuació es mostra una taula resum d'aquest primer procediment en les diferents experiències:

	Experiència 1	Experiència 2	Experiència 3
Massa fructosa (g)	72,47	72,51	72,49
Volum DMSO (ml)	125	125	125
Temperatura màxima assolida (°C)	152,3	151,1	154,2
Temperatura mínima assolida (°C)	146	147,3	146,8
Temps de reacció (h)	2	2	5
Observacions			Canvi de placa calefactora

Taula 6. Taula resum de les diferents experiències en la reacció de deshidratació de la fructosa

6.2.4. Separació HMF

La separació del HMF només s'ha realitzat en la primera experiència. A les dos darreres s'ha decidit fer la reacció d'oxidació sense separació. S'ha pres aquesta decisió ja que es tracta d'un pas que implica bastant temps realitzar-lo. Suposaria un gran avenç obtenir bons resultats sense realitzar aquest pas i per tant l'estudi i els canvis en les condicions s'han fet a partir de l'oxidació directe.

6.2.4.1. Material

Per a la separació del HMF obtingut s'ha utilitzat H₂O, NaCl, acetat d'etil i MgSO₄. S'ha fet servir un vas de precipitats de 2 L, un embut de decantació, un rotavapor, una trompa de buit i un baló de 250 ml.

6.2.4.2. Procediment experimental

Es prepara una dissolució saturada de NaCl (2 L aigua destil·lada + 600 g de NaCl) i s'hi aboca el producte obtingut de la deshidratació, el líquid viscos fosc. La solució resultant s'extreu amb acetat d'etil (4 x 1 L) mitjançant un embut de decantació. Feta la separació s'ha d'afegir MgSO₄ en abundància a la barreja d'acetat d'etil i HMF obtinguda per extreure tota la possible aigua que hagi quedat. Finalment es passa la dissolució pel rotavapor per recuperar l'acetat d'etil i aïllar el HMF produït.

6.2.5. Oxidació HMF

Sens dubte, el pas del procés experimental en el qual se li ha dedicat més temps per poder trobar millores en la reacció i obtenir FDCA amb major rendiment. En total s'han realitzat 9 experiències. A continuació s'explica el material utilitzat i el procediment experimental seguit en cada una de les experiències.

6.2.5.1. Material

Per dur a terme la reacció s'ha fet servir KMnO_4 com oxidant i NaOH per treballar en medi alcalí. El sistema de reacció inclou un vas de precipitats i una vareta de vidre per agitar. Un embut de vidre i paper de filtre s'han utilitzat per realitzar la filtració. Finalment HCl s'ha fet servir per disminuir el pH.

6.2.5.2. Procediment experimental

Es prepara una dissolució dissolent hidròxid de sodi en aigua. A continuació, s'afegeix HMF i cristalls de permanganat de potassi amb agitació. Es continua agitant la mescla durant 10 min a temperatura ambient. Un cop precipita l'òxid de manganès es separa per filtració (Figura 36). Finalment s'aboca HCl concentrat al filtrar per portar el pH a 1 o menys i precipiti d'aquesta manera el FDCA.



Figura 36. Filtració de l'òxid de manganès

Aquest és el procediment que s'ha seguit de forma general en les experiències. A continuació s'especifiquen les quantitats i els canvis duts a terme en cada una d'elles.

Les experiències s'han enumerat tenint en compte la procedència del HMF usat en cada cas. Per exemple, l'experiència 2.1 correspon a l'experiment 1 d'oxidació utilitzant HMF obtingut en l'experiència 2 de la deshidratació de fructosa.

- Experiència 1

En aquest experiment el HMF emprat ha estat el que s'ha obtingut del procés de separació, per tant, es té HMF aïllat.

Per preparar la dissolució en medi bàsic s'han dissolt 196 g de NaOH en 2 L d'aigua. A continuació s'han afegit 20 ml de HMF obtinguts del rotavapor i 74,4 g de KMnO_4 .

- Experiència 2.1

A partir d'aquesta experiència l'oxidació es realitza directament sense fer la separació del HMF. La reacció es fa a una petita mostra de 6,3 ml del líquid viscos fosc, això serien aproximadament 2 g de HMF suposant que tota la fructosa s'ha convertit.

En aquest cas s'han dissolt 15,3 g de NaOH en 160 ml d'aigua. S'hi ha abocat els 3,5 ml comentats i 5,8 g de KMnO_4 .

- Experiència 2.2

Feta la prova amb la mostra petita s'ha decidit realitzar l'oxidació de la resta de dissolució obtinguda de la deshidratació de l'experiència 2. Suposant una conversió del 100% de la fructosa es tenen 50,75 g de HMF.

S'han dissolt 386 g de NaOH en 4 L d'aigua. S'ha abocat la resta de dissolució de HMF i 146 g de KMnO_4 .

- Experiència 3.1

L'experiència s'ha realitzat oxidant una mostra de 6,3 ml de la solució de HMF (2 g HMF). En aquest cas s'ha augmentat la quantitat d'oxidant utilitzat, s'ha passat de la relació de 2,88 g de KMnO_4 /g HMF a 3,5.

S'han dissolt 15,3 g de NaOH en 160 ml d'aigua. 6,3 ml de dissolució de HMF i 7,44 g de KMnO_4 s'han abocat a la solució bàsica.

En aquest experiment s'ha fet un estudi del canvi de temperatura a l'hora de tirar HCl al filtrat perquè precipiti el FDCA. L'objectiu d'aquest estudi és determinar si es produeix algun canvi bruscat en la temperatura, fet que faria pensar que s'està produint una reacció no desitjada amb la possibilitat de perdre FDCA o que aquest es faci malbé. La formació de bombolles al tirar el HCl en les experiències anteriors han fet pensar en aquesta possible hipòtesi. Aquestes bombolles poden ser CO_2 provinent de la següent reacció:

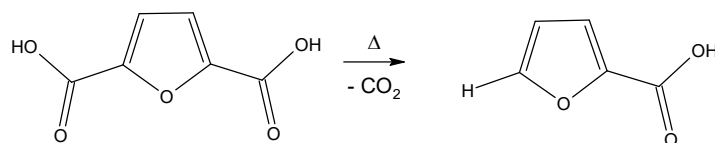


Figura 37. Reacció del FDCA amb pèrdua de CO₂

Aquesta és una reacció típica dels àcids carboxílics quan són sotmesos a augments de temperatura.

- Experiència 3.2

Aquest experiment s'ha dut a terme amb les mateixes quantitats i relacions de l'experiència anterior.

A l'hora d'afegir HCl al filtrat s'ha realitzat en un bany de gel. Si s'obtenen bons resultats es podria determinar que un dels factors que influeixen en l'obtenció de FDCA és la dissipació de la calor en aquest procés.

- Experiència 3.3

Mateixes quantitats que les dos experiències anteriors.

En aquest experiment s'ha dut a terme una prova per determinar si part del FDCA produït es queda amb l'òxid de manganès en el procés de filtrat. Aquesta ha consistit en agafar l'òxid del filtre i posar-lo en aigua agitant durant 3 dies. Posteriorment s'ha tornat a filtrar i s'ha afegit HCl en el filtrat per veure si precipita el diàcid.

- Experiència 3.4

En aquest cas s'ha augmentat altre cop la quantitat d'oxidant. S'ha incrementat la relació a 5 g KMnO₄ / g HMF, per tant, s'han utilitzat 10 g de KMnO₄. La resta de quantitats són les mateixes de les 3 darreres experiències.

- Experiència 3.5

En aquesta experiència s'ha decidit utilitzar les mateixes relacions que l'experiència anterior incrementant la quantitat de HMF al doble, és a dir, 4 g.

S'han dissolt 30,5 g de NaOH en 320 ml d'aigua. 12,6 ml de dissolució de HMF i 20 g de KMnO₄ s'han abocat a la solució bàsica.

- Experiència 3.6

Finalment, la darrera experiència s'ha fet amb el volum restant de dissolució de HMF, 120 ml. Això equival aproximadament a 40 g HMF (suposant 100 % conversió de fructosa).

S'ha preparat la solució bàsica amb 3 L d'aigua i 300 g de NaOH. S'hi ha abocat els 120 ml de dissolució de HMF i 200 g de KMnO_4 .

A continuació es mostra una taula resum amb les quantitats utilitzades en les diferents experiències.

	Exp. 1	Exp. 2.1	Exp. 2.2	Exp. 3.1	Exp. 3.2	Exp. 3.3	Exp. 3.4	Exp. 3.5	Exp. 3.6
Massa HMF* (g)	25,8	2	50,75	2	2	2	2	4	40
Volum H₂O (ml)	2000	160	4000	160	160	160	160	320	3000
Massa NaOH (g)	196	15,3	386	15,3	15,3	15,3	15,3	30,5	300
Massa KMnO_4 (g)	74,4	5,8	146	7,44	7,44	7,44	10	20	200

*Massa aproximada calculada a partir del volum de mostra utilitzat

Taula 7. Taula resum amb les diferents quantitats de cada experiència realitzada

6.2.6. Separació FDCA

La separació del FDCA s'ha dut a terme de la mateixa manera en totes les experiències realitzades ja que és un procés que es considera que no influeix en els resultats obtinguts i, per tant, no s'ha aplicat cap canvi en aquest pas.

6.2.6.1. Material

En la separació s'utilitza un embut de vidre, paper de filtre i una estufa. Per rentar el producte obtingut es fa servir àcid acètic i aigua destil·lada.

6.2.6.2. Procediment experimental

La solució on ha precipitat el FDCA es filtra per gravetat. Un cop filtrat es recupera l'àcid del fons del vas de precipitats i el poc que hagi caigut en el paper de filtre. El producte es renta varies vegades amb àcid acètic i després amb aigua. Un cop rentat l'àcid s'asseca en una estufa a 110°C durant 1 dia.

6.3. Caracterització dels productes

La caracterització s'ha realitzat amb la finalitat tant de verificar que els productes finals obtinguts són els desitjats com per a la identificació de productes desconeguts que s'han format al llarg del procés experimental.

A la part experimental del treball s'han fet les següents tècniques de caracterització dels productes: IR, RMN, prova de solubilitat i punt de fusió.

Per IR i RMN s'han obtingut espectres teòrics dels compostos per tenir-los com a referència i determinar d'una forma ràpida si el compost que s'està analitzant és el desitjat o no.

6.3.1. Espectroscòpia d'infraroig

L'espectroscòpia d'infraroig s'ha dut a terme amb un equip UATR de diamant de la marca Perkin Elmer controlat mitjançant un ordinador amb el paquet informàtic de control, Spectra Manager Perkin Elmer.

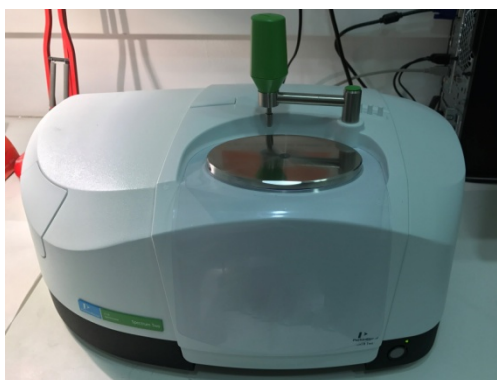


Figura 38. Espectrofotòmetre UATR de diamant Perkin Elmer

6.3.2. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear

La ressonància magnètica nuclear s'ha realitzat amb un RMN de marca Bruker AMX-300 que treballa amb el software WinNMR Bruker.

En aquest cas la prova ha estat realitzada per un tècnic de laboratori i els resultats han estat enviats per ell mateix.

6.3.3. Prova de solubilitat

La prova de solubilitat consisteix en veure si la mostra analitzada es dissol en diferents dissolvents; aigua, cloroform, acetat d'etil i etanol. S'introdueix una mica de mostra en quatre tubs eppendorf i en cadascun d'aquests s'han afegit els dissolvents.

El HMF, que és el compost que ens interessa en aquest cas, és fàcilment soluble en acetat d'etil i etanol i parcialment soluble en aigua i cloroform [121]. Per tant, observant el comportament de la mostra en els diferents dissolvents es pot determinar si es tracta de HMF o no.

6.3.4. Determinació del punt de fusió

La prova s'ha realitzat en un aparell com el de la Figura 36 amb una petita mostra de sòlid per analitzar. Més que determinar el punt de fusió, el que interessa és saber si es tracta de HMF. Sabent que el punt de fusió d'aquest compost està entre els 28 i 34°C (Taula 3), si la mostra no experimenta cap canvi quan arriba a aquestes temperatures ja no caldrà seguir amb la prova.



Figura 39. Aparell de mesura del punt de fusió

6.4. Determinació del rendiment de FDCA obtingut

El rendiment del FDCA obtingut s'ha calculat referint-se sempre a la massa de la matèria primera, en aquest cas la fructosa, i no pas amb la massa del compost intermedi (HMF). S'ha realitzat d'aquesta manera, ja que així es té el rendiment global de tot el procés experimental independentment dels passos entremitjos que s'hagin fet. El rendiment s'obté de la següent equació:

$$\eta = \frac{\text{mols FDCA}}{\text{mols fructosa}} = \frac{\text{massa FDCA} / PM_{\text{FDCA}}}{\text{massa inicial fructosa} / PM_{\text{fructosa}}} = \frac{m_{\text{FDCA}} / 156 \text{ g/mol}}{m_{\text{fructosa}} / 180,16 \text{ g/mol}} \quad (\text{eq.1})$$

6.5. Estudi de la cinètica de la reacció de deshidratació

A part de realitzar l'estudi per aconseguir un mètode de síntesi del FDCA senzill i eficient s'ha volgut estudiar la cinètica de la reacció de fructosa a HMF. Aquest estudi s'ha fet mitjançant l'estudi d'espectres IR. Cada 15 min s'han agafat mostres en tubs eppendorf de la reacció formada per la mescla de fructosa i DMSO. El procés s'ha dut a terme en les mateixes condicions que les dues primeres experiències, 150°C durant 2h.

En total s'han obtingut 11 mostres, des de temps zero, és a dir, fructosa dissolta en DMSO sense reaccionar, fins passades 2 h de reacció. (Figura 40)

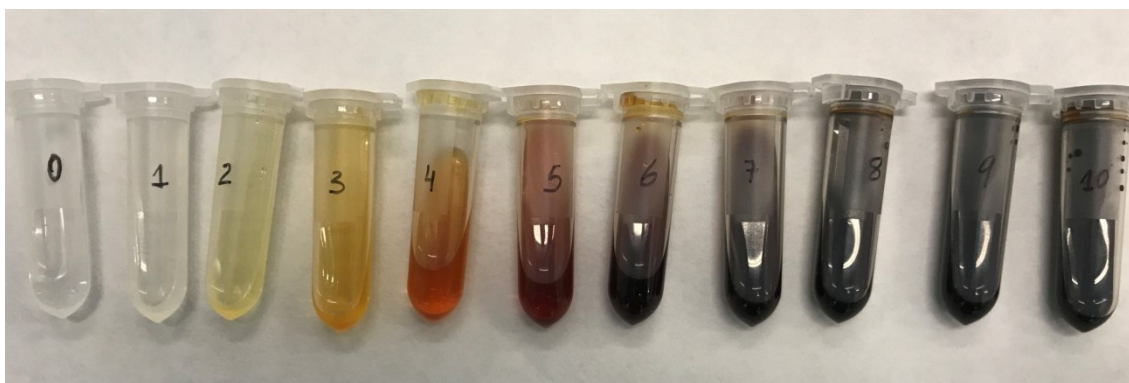


Figura 40. Mostres per realitzar l'estudi de la cinètica de la reacció de deshidratació

S'ha fet un espectre IR de cada una d'aquestes mostres i s'ha observat el canvi produït en un dels pics característics del HMF. S'han representat tres gràfiques, corresponents als tres possibles ordres, utilitzant els valors d'absorbància d'aquest pic front el temps:

- Ordre 0

Per ordre 0 l'equació de la cinètica de reacció és la següent:

$$abs = -k \cdot t + abs_0 \quad (eq.2)$$

Per tant, el gràfic corresponent es representa amb els valors de l'absorbància front el temps.

- Ordre 1

L'equació corresponent a ordre 1 és la següent:

$$\ln(abs) = -k \cdot t + \ln(abs_0) \quad (\text{eq. 3})$$

En aquest cas el gràfic corresponent és el logaritme neperià de l'absorbància front el temps.

- Ordre 2

L'equació cinètica en aquest cas és la següent:

$$1/abs = k \cdot t + 1/abs_0 \quad (\text{eq.4})$$

El gràfic corresponent és la inversa de l'absorbància front el temps.

Un cop s'obtenen els gràfics i es realitzen les corresponents regressions lineals es determina l'ordre veient en quin cas s'obté un coeficient de regressió major, és a dir, en quin cas els punts s'ajusten més a una recta.

La majoria de reaccions d'eliminació d'aigua, deshidratació, són d'ordre 1. Per tant, s'espera que aquesta també ho sigui.

7. Resultats i discussió

7.1. Selecció del mètode experimental

Estudiats els diferents mètodes possibles per a la síntesi del FDCA seguint els criteris ja mencionats s'ha decidit partir dels mètodes de Mussau [79], per obtenir HMF, i Miura [25], per obtenir FDCA.

L'objectiu principal d'aquest projecte, com ja s'ha comentat, és la síntesi del FDCA mitjançant un mètode el més senzill i econòmic possible. Per aquest motiu s'han seleccionat els procediments esmentats. Són mètodes que no fan ús de catalitzador, cosa que fa augmentar la complexitat i el cost, i els reactius que es fan servir són de fàcil accés al mercat i poc perillosos per a la seva manipulació.

7.2. Caracterització reactius de partida

Espectre IR de la fructosa:

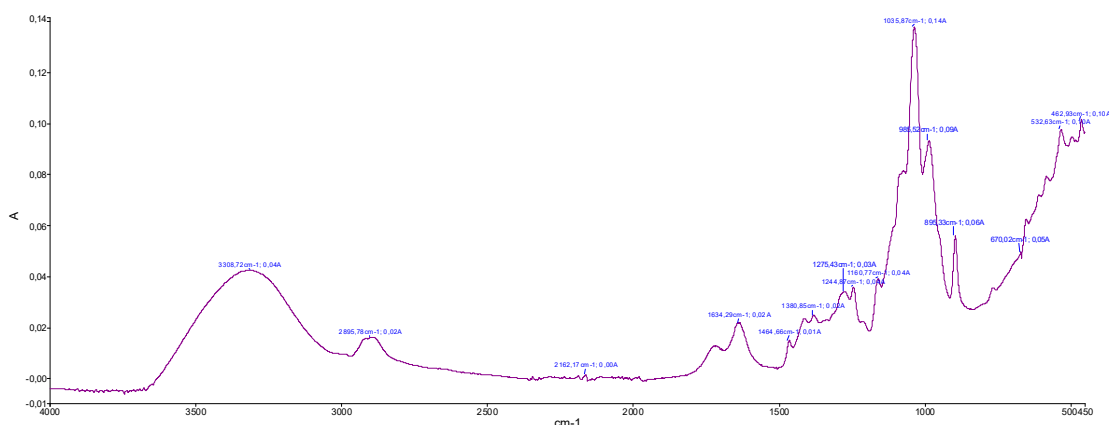


Figura 41. Espectre IR de la fructosa

Les bandes de IR més característiques de la fructosa i el número d'ona al que apareixen cada una d'aquestes són les que s'indiquen a la següent taula:

cm ⁻¹	Enllaç
920	C-H
1053	C-O-C
1069	C-O
1130	C-O
1430	CH ₂
1634	O-C-O
3500	OH lliures

Taula 8. Caracterització de la fructosa

Espectre IR del DMSO:

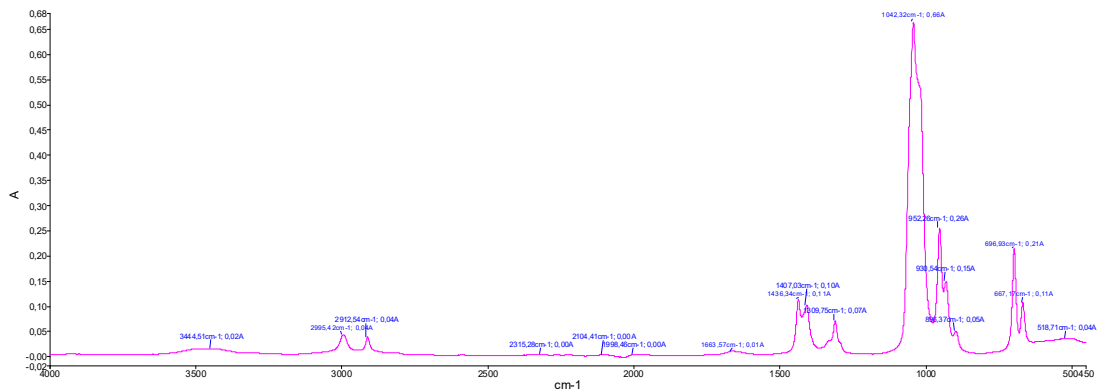


Figura 42. Espectre IR del DMSO

Les bandes de IR més característiques d'aquest compost i el número d'ona al que apareixen cada una d'aquestes són les que s'indiquen a la següent taula:

cm^{-1}	Enllaç
667	C-S
696	C-S
952	H-C-H
1042	S=O
1309	H-C-H
1407	CH_3
1436	H-C-H
2913	C-H
2994	C-H

Taula 9. Caracterització del DMSO

7.3. Experiència 1

A continuació es mostra una seqüència d'imatges corresponent a la reacció de deshidratació de la fructosa en DMSO.



Figura 43. Deshidratació de la fructosa

Realitzat el procés de separació del HMF s'han obtingut 20 ml.

L'espectre IR es mostra a continuació:

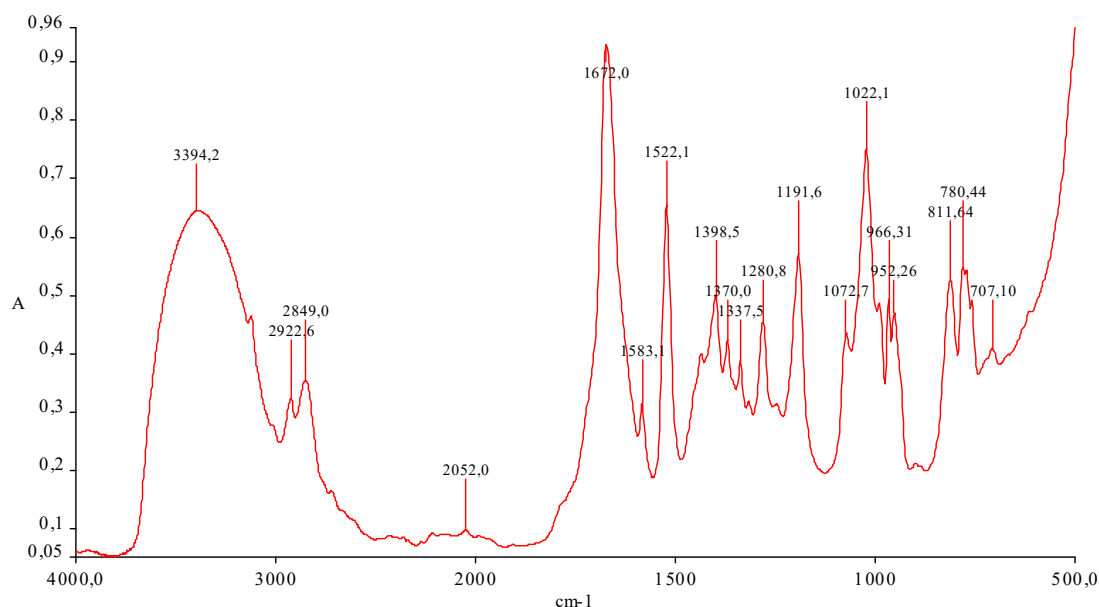


Figura 44. Espectre IR del HMF, experiència 1

Comparant l'espectre obtingut amb el teòric, que es troba en l'annex del treball, es veu de forma clara que el producte obtingut és el desitjat.

A part de comparar amb l'espectre teòric s'han determinat els pics més característics amb els enllaços als quals corresponen:

cm^{-1}	Enllaç
1022	C-O
1390	CH_2
1522	C=C
1672	C=O
2849	C-H
2922	C-H
3394	O-H

Taula 10. Caracterització del HMF

Per a la resta d'espectres IR realitzats durant la part experimental s'ha limitat a comparar-los amb el teòric per corroborar que el producte obtingut es tracta del desitjat.

A continuació es mostra l'espectre RMN del HMF produït:

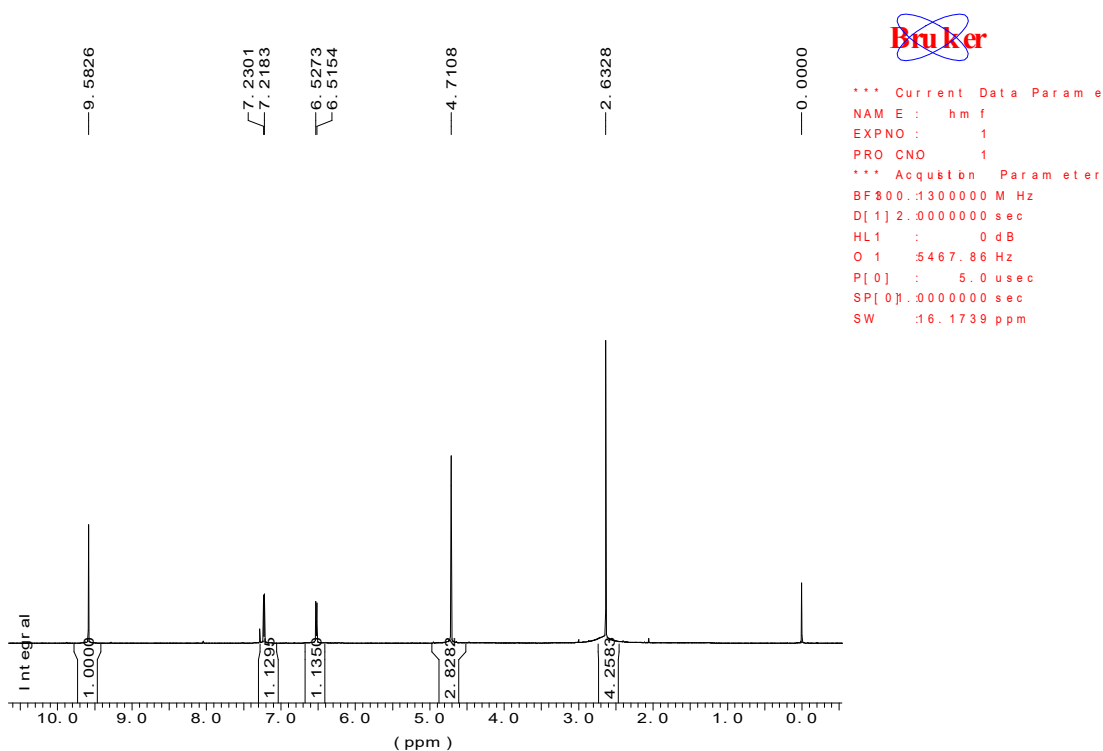


Figura 45. Espectre RMN del HMF

S'ha obtingut un espectre igual que el teòric, que es troba en l'annex del treball. Per tant, es confirma que el producte obtingut és HMF. L'única diferència que es troba respecte el teòric és el pic a 2.83 ppm, aquest correspon a una petita quantitat de DMSO que ha quedat a la mostra.

A part de comparar amb el teòric s'ha determinat els hidrogen de la molècula de HMF del qual corresponen cadascun dels pics obtinguts en l'espectre.

δ (ppm)	nH	Multiplicitat	Identificació
9,58	1	Singulet	Hidrogen del grup aldehyd
7,23	1	Doblet	Hidrogen de la posició 3 de l'anell
6,53	1	Doblet	Hidrogen de la posició 4 de l'anell
4,71	2	Singulet	Els 2 hidrògens del carboni unit a la posició 5 de l'anell i al grup hidroxil

Taula 11. Caracterització del HMF

Per últim, comentar que l'hidrogen del grup hidroxil no es veu degut a l'intercanvi àcid-base amb el medi.

Durant el procés de separació, a l'hora d'afegir l'acetat d'etil, ha precipitat un sòlid groguenc en el qual se li han realitzat diferents proves de caracterització per veure si es tracta de HMF:

- Espectre IR:

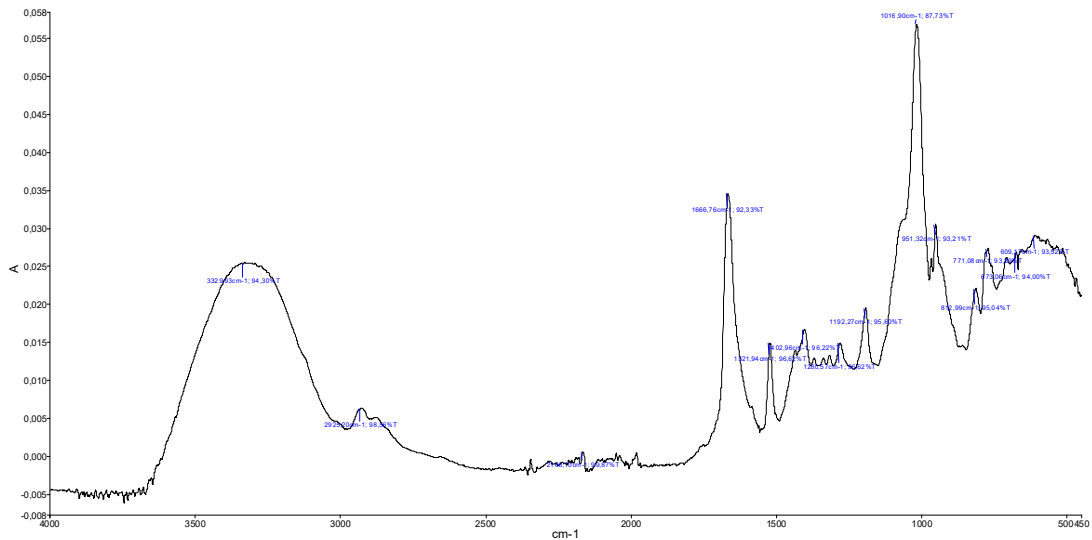


Figura 46. Espectre IR d'una mostra del sòlid groguenc

Observant l'espectre i comparant-lo amb l'espectre teòric del HMF es pot afirmar que la mostra sòlida analitzada conté HMF degut a la coincidència entre els dos espectres.

- Prova de solubilitat:

Dissolvent	Comportament sòlid
Aigua	Molt soluble
Cloroform	Poc soluble, grànuls grans
Acetat d'etil	Insoluble
Etanol	Soluble, grànuls petits

Taula 12. Resultats de la prova de solubilitat

La rapidesa en què es dissol el sòlid en aigua i la insolubilitat amb acetat d'etil fa pensar que el sòlid analitzat no és HMF.

- Determinació del punt de fusió:

La mostra de sòlid no ha experimentat cap canvi en la franja entre 28 i 34°C. Si es tractés de HMF s'observaria com la mostra es fondria.

Amb les tres proves realitzades de caracterització del sòlid groguenc es pot afirmar que no es tracta de HMF. Finalment es dedueix que és clorur de sodi que ha precipitat a l'afegir l'acetat d'etil degut al canvi de polaritat que experimenta la dissolució. A l'estar en dissolució juntament amb el HMF la mostra de sòlid conté petites quantitats d'aquest compost, tal i com mostra l'espectre IR.

Finalment realitzada l'oxidació i la separació del FDCA s'han obtingut 18,63 g de producte. Això correspon a un rendiment del 29,66%.



Figura 47. FDCA obtingut

L'espectre IR del FDCA obtingut es mostra a continuació:

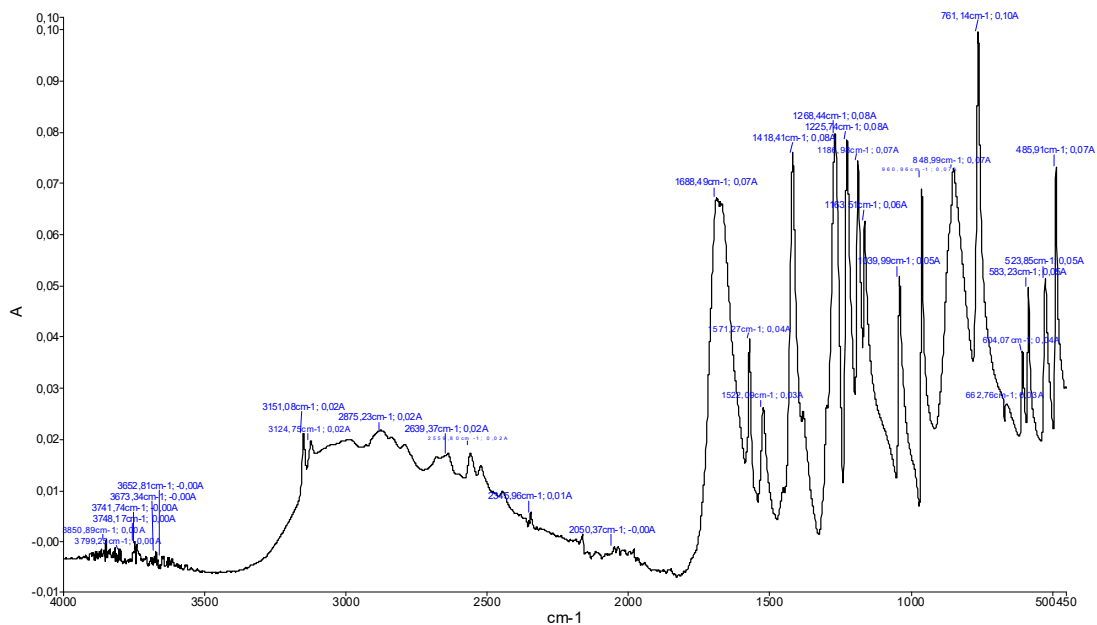


Figura 48. Espectre IR del FDCA obtingut en l'experiència 1

L'espectre obtingut confirma que el producte obtingut és FDCA. Es té un espectre idèntic al teòric. Els pics característics amb els enllaços corresponents es mostren a continuació:

cm^{-1}	Enllaç
761	=C-H
1163	C-O
1186	C-O
1225	C-O
1268	C-O
1522	C=C
1571	C=C
1688	C=O
3125	=C-H
3151	=C-H

Banda 2200-3300 -OH (àcid carboxílic)

Taula 13. Caracterització del FDCA

L'espectre RMN del FDCA es mostra a continuació:

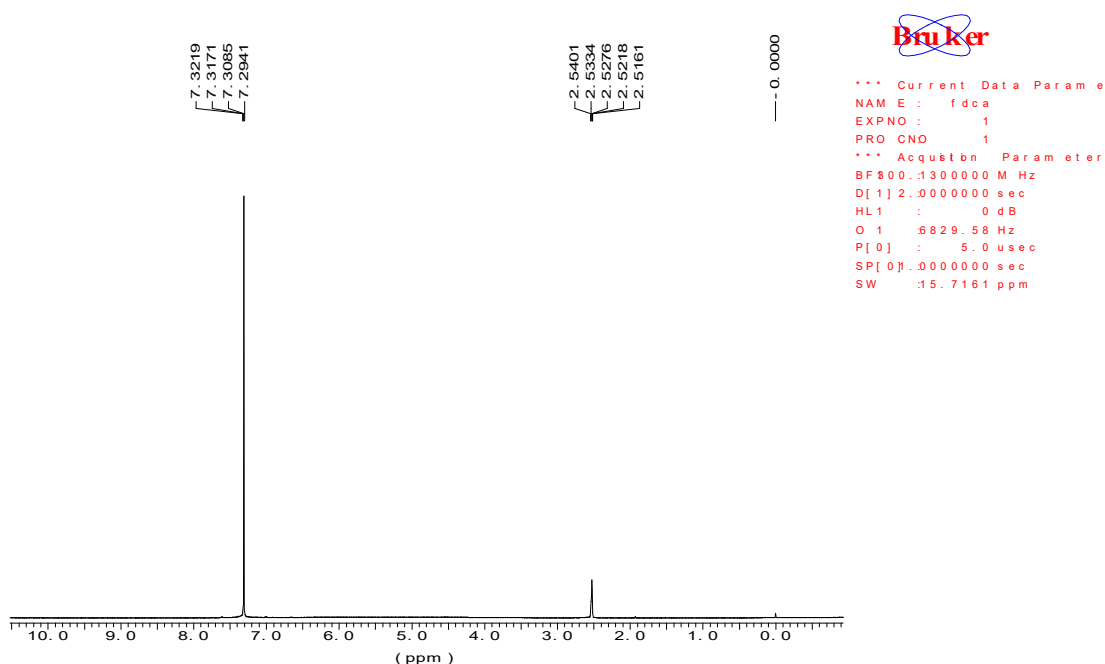


Figura 49. Espectre RMN del FDCA obtingut

Com es pot observar es tracta d'un espectre simple. El singlet a 7,32 ppm correspon als dos hidrògens iguals que es troben units als carbonis de les posicions 3 i 4 de l'anell. Els hidrògens dels grups carboxils no apareixen en les proves RMN degut a l'intercanvi àcid-base que experimenten. El pic a 2,5 ppm no pertany al diàcid, es tracta d'alguna impuresa que conté la mostra.

7.4. Experiència 2

A continuació es mostra l'espectre obtingut de la dissolució de HMF sense realitzar la separació:

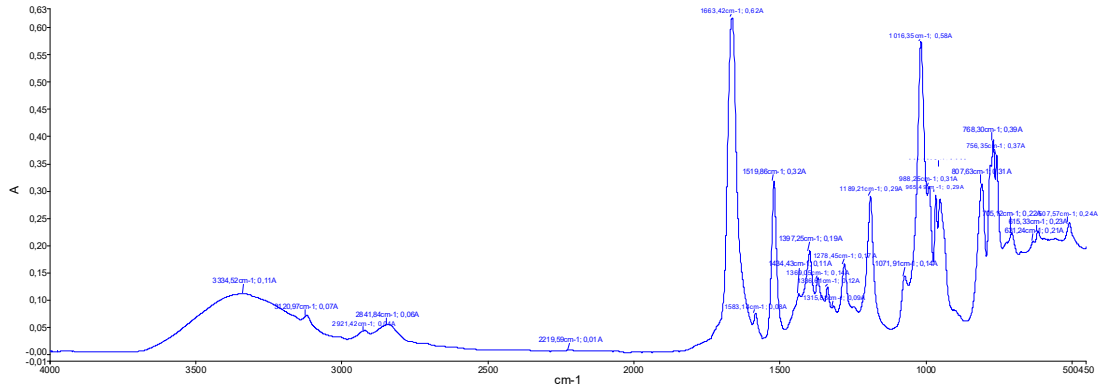


Figura 50. Espectre dissolució de HMF de l'experiència 2

L'espectre presenta un aspecte semblant comparat amb el de l'experiència 1 (Figura 44). S'han obtingut pics més dèbils degut a la presència dels altres compostos en la solució, DMSO i part de fructosa que no hagi reaccionat. La presència del pic a 1662 cm^{-1} , que correspon a l'enllaç C=O del grup aldehyd, permet afirmar que la dissolució conté HMF.

7.4.1. Experiència 2.1

Al realitzar el procés de separació del FDCA mitjançant la filtració de la dissolució s'ha observat que ha precipitat un altre sòlid a part del diàcid (Figura 51). Es tracta d'un sòlid de grànuls molt fins i la dissolució presenta un aspecte més tèrbol degut a la presència d'aquest.



Figura 51. Sòlid de grànuls fins dipositat en el filtre

S'ha realitzat un IR d'aquest sòlid per poder determinar quina substància es tracta. L'espectre obtingut es mostra a continuació:

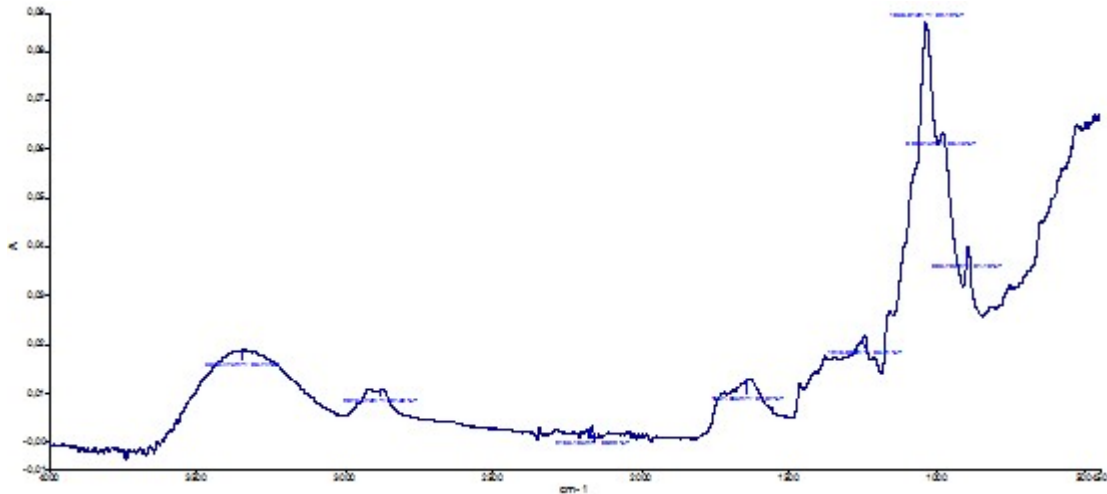


Figura 52. Espectre IR del sòlid

Observant l'espectre es pot afirmar que es tracta de fructosa. Fructosa que no ha reaccionat en la deshidratació i al no realitzar el procés de separació del HMF ha precipitat juntament amb el FDCA.

Finalment, després d'haver determinat que l'altre sòlid obtingut és fructosa, s'han obtingut 0,07 g de FDCA, un 2,83% de rendiment.



Figura 53. FDCA obtingut

L'espectre del FDCA obtingut es mostra a continuació:

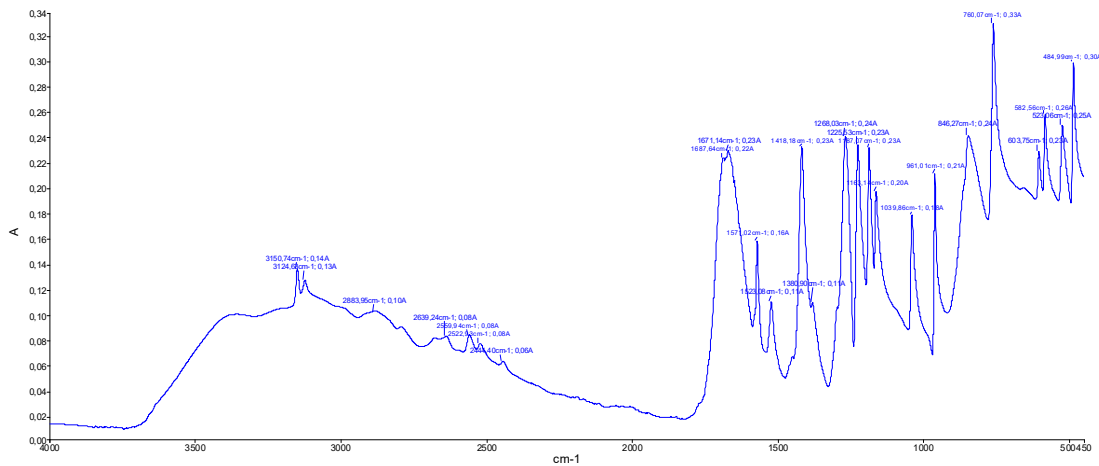


Figura 54. Espectre IR del FDCA obtingut en l'experiència 2.1

Comparant-lo amb l'espectre teòric es confirma que el producte obtingut és FDCA.

7.4.2. Experiència 2.2

En aquesta experiència no s'ha obtingut FDCA. Aquest fet pot ser degut a un canvi en el procediment experimental durant el procés d'oxidació. Un cop filtrat l'òxid de manganès s'ha deixat la dissolució 2 dies abans de tirar el HCl per portar el pH a 1. Tenir el diàcid en forma de sal en condicions alcalines durant més temps el pot haver fet malbé.

7.5. Experiència 3

A continuació es mostra l'espectre de la dissolució de HMF:

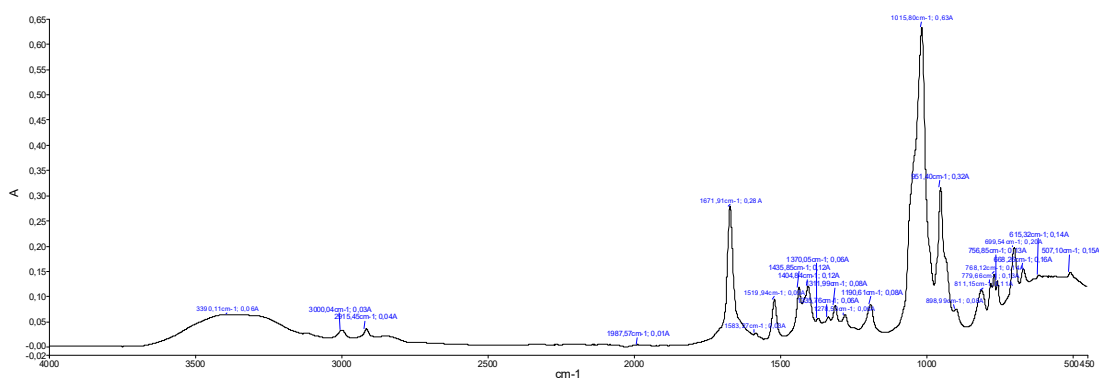


Figura 55. Espectre IR de la dissolució de HMF de l'experiència 3

En aquest cas també s'observen els pics característics del HMF però són més dèbils. Aquest fet fa pensar que hi ha menys quantitat que en el cas anterior, és a dir, la conversió de fructosa a HMF és més petita. El pic fort que s'observa a 1015 cm⁻¹, que

també es veu en el cas anterior, correspon tant a l'enllaç C-O del HMF com al S=O del DMSO.

7.5.1. Experiència 3.1

A continuació es mostren els resultats obtinguts de l'estudi de la variació de temperatura de la dissolució a l'hora d'afegir HCl:

V HCl (ml)	T (°C)
0	19,6
2	21
4	23,1
6	25,1
8	26,8
10	28,6
12	29,8
14	31
16	31,8
18	32,9
20	33,9
22	34,8
24	35,6
26	36,9

Taula 14. Valors de l'estudi de variació de temperatura a l'afegir HCl

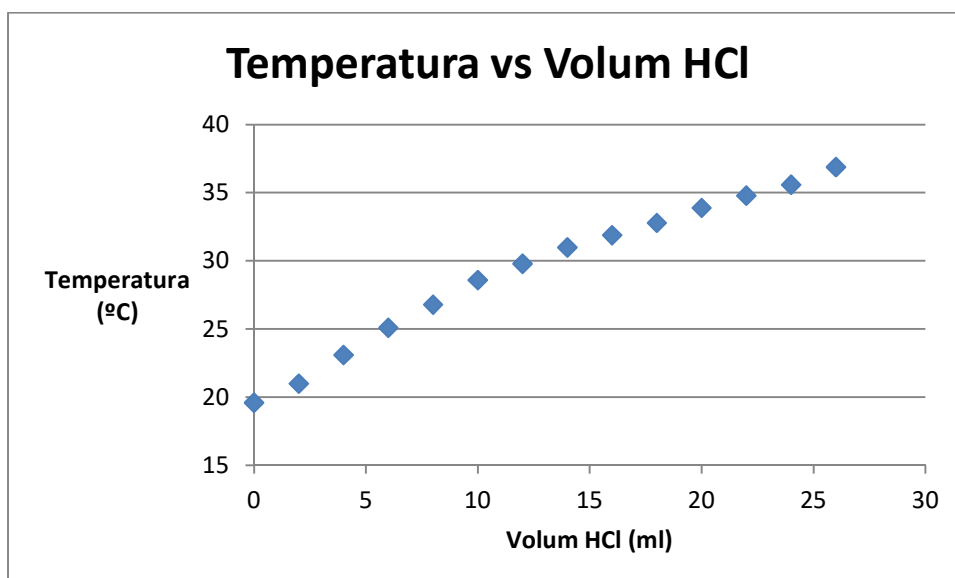


Figura 56. Gràfic de la variació de temperatura front el volum de HCl afegit

Com es pot observar la dissolució no experimenta cap canvi bruscat de temperatura sinó un augment progressiu a mesura que es va afegint HCl. No hi ha indicis que es produeixi cap reacció i per tant el pas d'afegir HCl no afecta en els resultats d'obtenció de FDCA.

En aquesta experiència s'ha obtingut 0,28 g de FDCA, un 11,33% de rendiment.

L'espectre del diàcid es mostra a continuació:

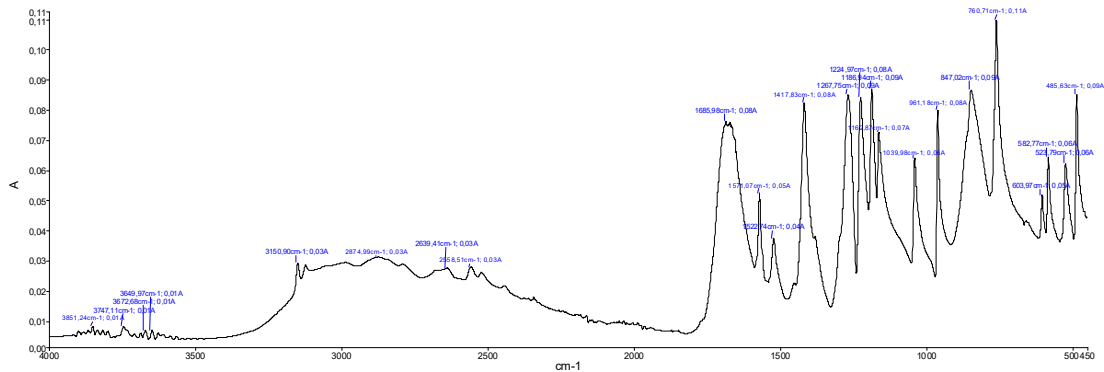


Figura 57. Espectre del FDCA obtingut a l'experiència 3.1

Comparat amb el teòric i els obtinguts anteriorment es confirma que es tracta de FDCA.

7.5.2. Experiència 3.2

La prova de realitzar el pas d'afegir HCl amb la dissolució en un bany de gel no ha donat bons resultats. En aquesta experiència no s'ha obtingut FDCA, per tant, la dissipació de calor al portar la dissolució a un pH 1 no és un problema que afecti a l'obtenció de FDCA. És més, veient els resultats de la prova fa pensar que una major dissipació de calor pot intervenir en la precipitació de FDCA de forma negativa.

7.5.3. Experiència 3.3

No s'ha obtingut FDCA de la dissolució obtinguda de la filtració de mescla d'òxid de manganès i aigua. Per tant, el procés de filtrat de l'òxid no intervé en l'obtenció de FDCA, la hipòtesi de que part del diàcid es queda en el filtre no és certa.

En aquesta experiència s'han obtingut 0,15 g de FDCA. Rendiment del 6%.

L'espectre del producte obtingut es mostra a continuació:

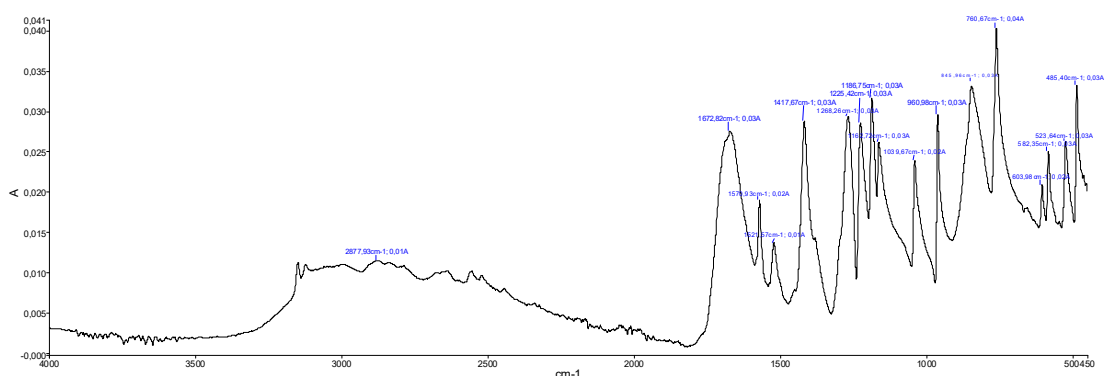


Figura 58. Espectre IR del FDCA obtingut a l'experiència 3.3

Mateix aspecte que el teòric i que en els casos anteriors, el producte és FDCA.

7.5.4. Experiència 3.4

En aquesta experiència s'ha obtingut 0,64 g de FDCA, rendiment del 26%. Augmentar la quantitat d'oxidant ha comportat una millora en els resultats, fet que fa pensar que el principal problema és la manca de permanganat, provocant una conversió petita de HMF en la reacció d'oxidació.

L'espectre del FDCA es mostra a continuació:

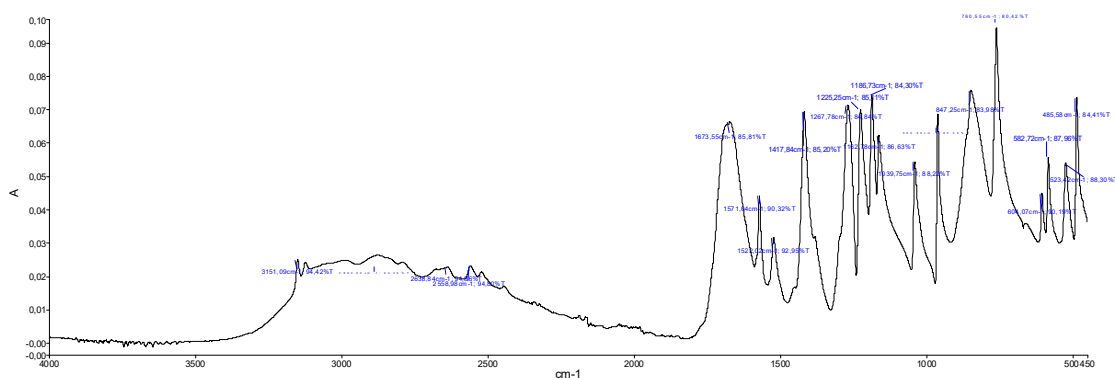


Figura 59. Espectre IR del FDCA obtingut a l'experiència 3.4

Observant l'espectre es pot afirmar que el producte obtingut és el desitjat, FDCA.

7.5.5. Experiència 3.5

En aquesta experiència s'ha obtingut 1,22 g de FDCA amb un rendiment del 24,7%. Rendiment semblant a l'anterior. Aquest experiment permet reafirmar que l'ús d'una major quantitat de permanganat permet obtenir millors resultats.

L'espectre del diàcid es mostra a continuació:

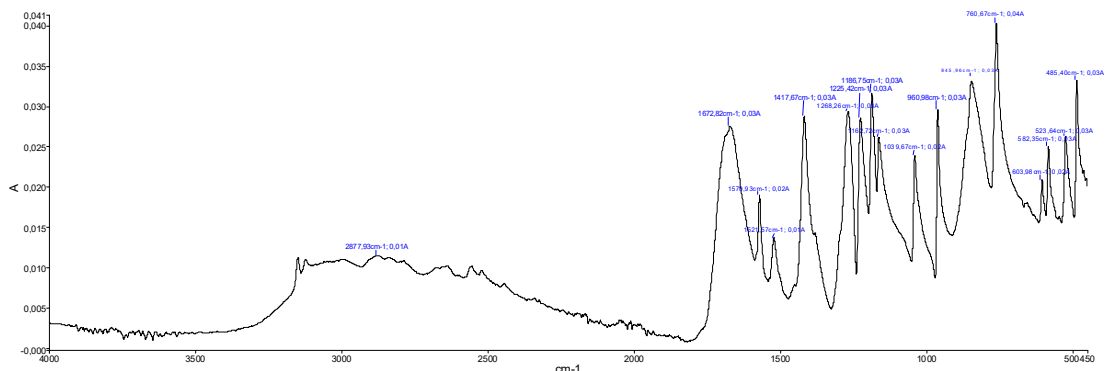


Figura 60. Espectre IR del FDCA obtingut a l'experiència 3.5

Mateix aspecte que els anteriors i el teòric, el producte obtingut és FDCA.

7.5.6. Experiència 3.6

En aquesta última experiència s'ha obtingut 12,94 g de FDCA, un rendiment del 27,46%. Ha estat un procediment realitzat a més gran escala obtenint un rendiment semblant als anteriors. Aquests resultats permeten determinar que la hipòtesi d'utilitzar més oxidant per obtenir més quantitat de FDCA també pot ser vàlida quan es treballa amb quantitats més grans de reactius.

L'espectre de la mostra de FDCA obtingut en aquesta experiència es mostra a continuació:

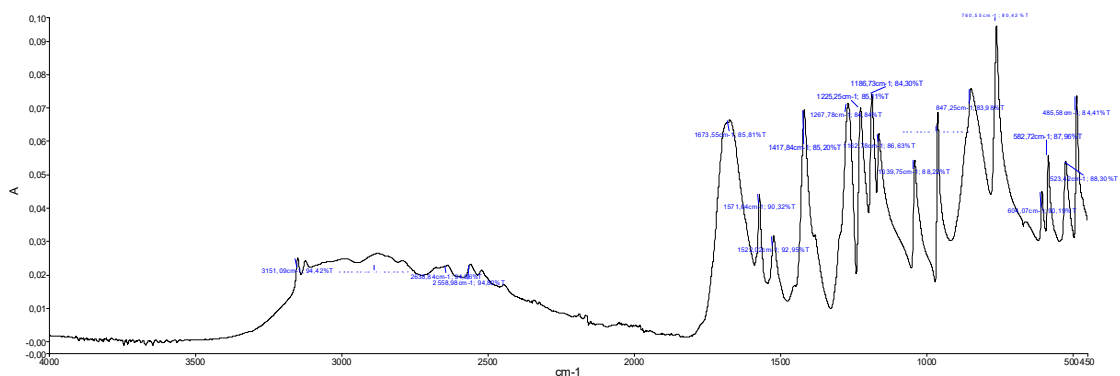


Figura 61. Espectre IR del FDCA obtingut a l'experiència 3.6

S'observa un espectre idèntic als anteriors i coincideix amb el teòric, el producte obtingut és FDCA.

7.6. Discussió general dels resultats obtinguts

A continuació es mostra una taula resum de les diferents experiències amb els rendiments globals en què s'ha obtingut el FDCA:

	Exp.1	Exp. 2.1	Exp. 2.2	Exp. 3.1	Exp. 3.2	Exp. 3.3	Exp. 3.4	Exp. 3.5	Exp. 3.6
Massa fructosa* (g)	72,5	2,86	69,64	2,86	2,86	2,86	2,86	5,72	57,14
Massa FDCA (g)	18,63	0,07	-	0,28	-	0,15	0,64	1,22	12,94
Rendiment (%)	29,66	2,83	-	11,33	-	6	26	24,7	27,46

*Massa aproximada calculada a partir del volum de mostra utilitzat

Taula 15. Taula resum dels resultats obtinguts

Fetes les diferents experiències i mirant els resultats obtinguts s'observa que hi ha una millora de resultats quan s'augmenta la quantitat d'oxidant per realitzar l'oxidació del HMF. També s'ha determinat que els passos de filtració de l'òxid de manganès i el d'acidificar la dissolució mitjançant àcid clorhídric no afecten en l'obtenció del diàcid. Per una banda s'ha comprovat que el FDCA no es queda al filtre juntament amb l'òxid i, per l'altra, a l'afegir HCl no es produeix cap canvi bruscat de la temperatura.

S'ha estudiat el fet de que la dissolució necessiti més oxidant per obtenir més quantitat de FDCA quan no es realitza el procés de separació del HMF. La principal hipòtesi plantejada és que algun altre compost de la dissolució, a part del HMF, també s'oxida i part del permanganat és utilitzat en l'oxidació d'aquest segon compost i no pas en la del HMF, que és la que interessa.

Feta una recerca bibliogràfica s'han trobat investigacions que afirmen que l'oxidació del DMSO és possible quan es troba en condicions alcalines [122]. L'estequiometria de la reacció que es produeix en medi alcalí és la següent:

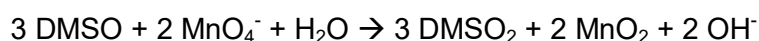


Figura 62. Reacció d'oxidació del DMSO

El producte que s'obté és la dimetilsulfona.

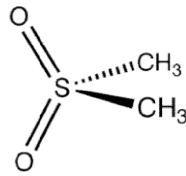


Figura 63. Molècula de dimetilsulfona

Per tant, si es vol obtenir FDCA a partir de l'oxidació del HMF sense realitzar el pas de separació i purificació d'aquest últim s'ha de tenir present que també es produirà una reacció d'oxidació del DMSO. Si es vol dur a terme el procediment sense separació i obtenir bons rendiments serà necessari utilitzar més quantitat d'oxidant, permanganat de potassi en aquest cas.

7.7. Estudi de la cinètica de la reacció de deshidratació

Els diferents espectres IR obtinguts de les 11 mostres analitzades es troben en l'annex del treball.

A continuació es mostra l'evolució del pic característic del HMF corresponent al grup aldehid:

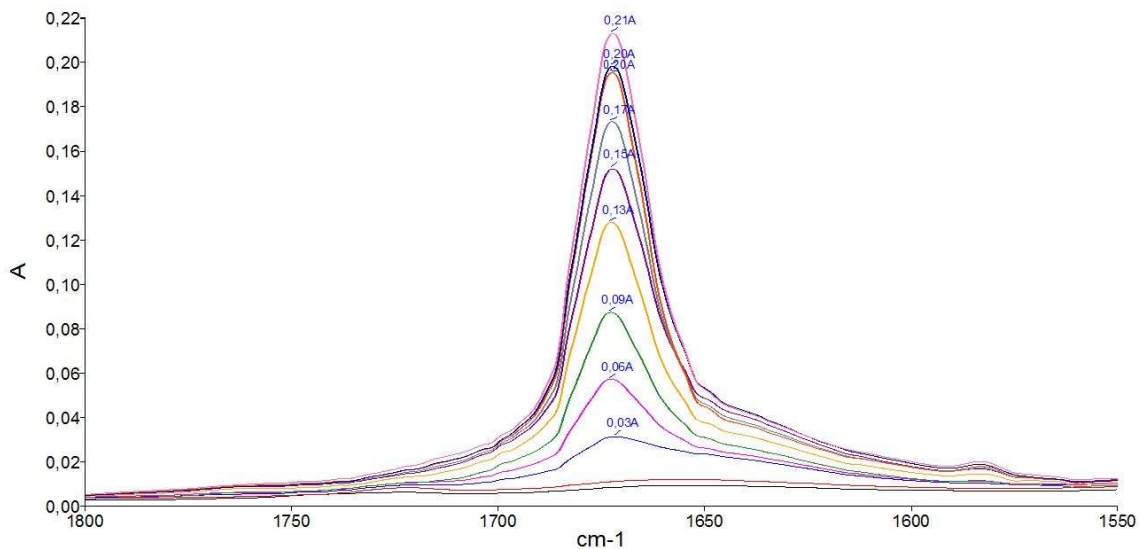


Figura 64. Evolució del pic estudiat corresponent al grup aldehid del HMF

Els valors d'absorbància s'han obtingut d'aquest pic que es troba a 1672 cm^{-1} . A continuació es mostra una taula amb els valors tractats per realitzar els tres gràfics.

abs	ln(abs)	1/abs	Temps (min)
0,01	0	100	0
0,01	0	100	15
0,03	-0,09	33,33	30
0,06	-0,25	16,67	45
0,09	-0,43	11,11	60
0,13	-0,74	7,69	75
0,15	-0,94	6,67	90
0,17	-1,19	5,88	105
0,19	-1,53	5,26	120
0,2	-1,75	5	135
0,21	-2,04	4,76	150

Taula 16. Valors d'absorbància i temps obtinguts

Els gràfics amb l'equació i coeficient de regressió obtinguts de cadascun d'ells es troben a continuació:

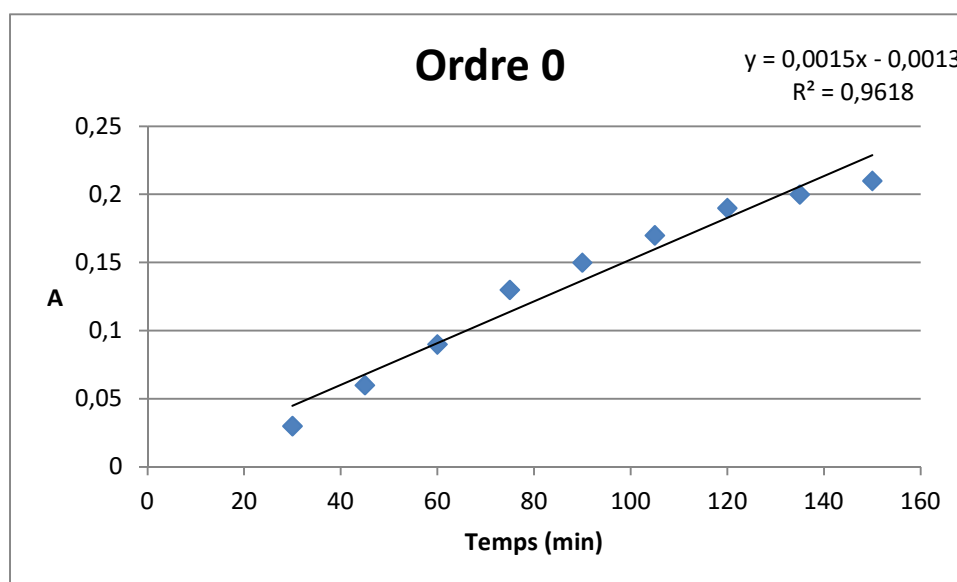


Figura 65. Gràfic i regressió lineal corresponent a ordre 0

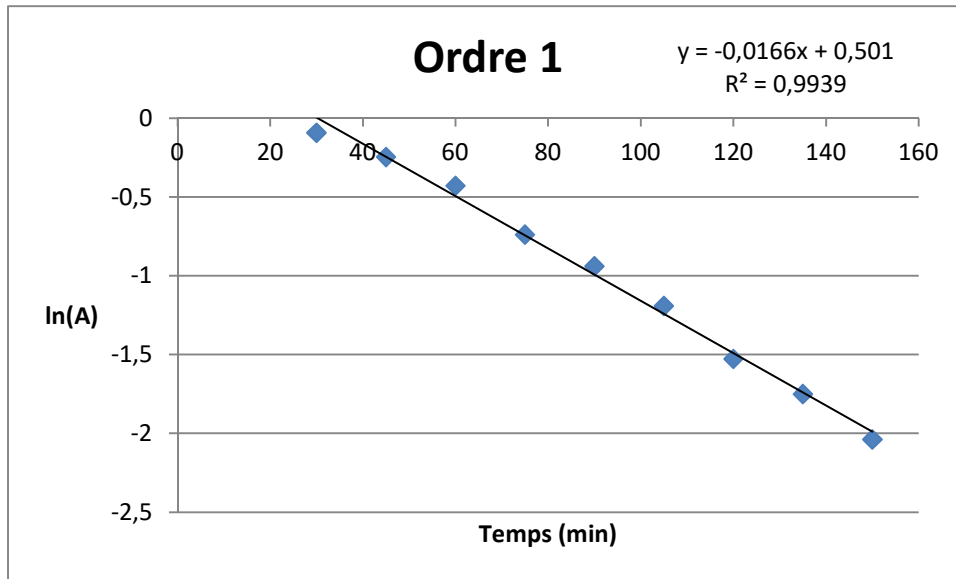


Figura 66. Gràfic i regressió lineal corresponent a ordre 1

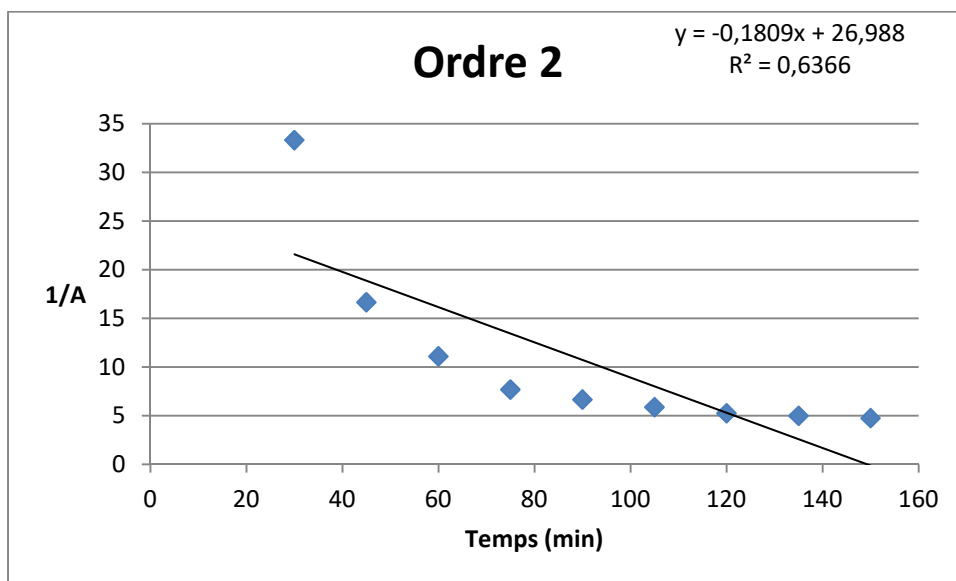


Figura 67. Gràfic i regressió lineal corresponent a ordre 2

Tal i com s'esperava, s'ha determinat que la reacció de deshidratació de la fructosa per donar HMF és d'ordre 1. Es veu de forma clara com els valors del gràfic corresponent a ordre 1 s'ajusten més a una recta, obtenint un coeficient de regressió de 0,9939. Comparant l'equació 3 amb la que s'ha obtingut al fer la regressió s'ha determinat el valor de la constant cinètica, que és de $0,0166 \text{ min}^{-1}$.

8. Impacte mediambiental

L'estudi ambiental del treball inclou l'avaluació dels residus i emissions generades en el desenvolupament de l'estudi i també la despesa energètica i d'aigua. Les dades de despesa d'electricitat permetran trobar les emissions de gasos d'efecte hivernacle degudes a les experimentacions realitzades.

8.1. Generació de residus

Durant el procés experimental del treball s'han generat residus en la separació del HMF i en el procediment de l'oxidació d'aquest mateix compost.

8.1.1. Residus de la separació del HMF

- Acetat d'etil:

A la primera experiència es van usar 4 L d'acetat d'etil per extraure el HMF, la major part d'aquest és recuperat en un rotavapor, però una part es perd en forma de vapor o absorbit a l'aigua de l'extracció. Es considera que es recupera un 75% d'aquest dissolvent, per tant, es perd sense possibilitat de recollida selectiva, un 25 % d'aquest líquid: 1 L. És una quantitat prou gran, i aquesta ha estat una de les raons per investigar un procediment sense l'ús d'aquest producte.

A les següents experiències ja no es va fer servir acetat d'etil.

- Sulfat de Magnesi:

Usat a la primera experiència per assecar la fase orgànica de l'extracció. S'ha gestionat com a residu sòlid no perillós.

- Aigua amb 300 g/L de NaCl:

Utilitzat també a la primera experiència per realitzar la separació del HMF. Un total de 2 L d'aquesta aigua va ser abocada a la pica.

8.1.2. Residus de l'oxidació

- Diòxid de manganès:

Es genera una gran quantitat de diòxid de manganès en totes les experiències realitzades. En total, tenint en compte les restes d'hidròxid de sodi i aigua, s'ha estimat

que s'han generat 1,2 kg d'aquest residu. S'ha emmagatzemat en un contenidor normalitzat i serà retirat per una empresa certificada.

- Dissolució àcida de precipitació del FDCA:

S'han generat en total 15 L d'aquesta dissolució. Després de filtrar el FDCA es neutralitza amb Na_2CO_3 i s'aboca a la pica.

8.1.3. Altres residus

El material de vidre o plàstic d'un sol ús (pipetes Pasteur, tubs Eppendorf,...) s'ha recollit en un contenidor normalitzat i serà retirat per una companyia certificada.

Paper de laboratori i altre material similar s'ha tractat com a equipament contaminat (juntament amb el vidre o plàstic) o com a residu domèstic segons la seva utilització.

8.2. Despesa d'aigua

La quantitat d'aigua gastada prové principalment de dos activitats, la neteja del material de laboratori i com a refrigerant i funcionament del rotavapor.

- Aigua de la neteja de material:

Considerant que s'ha treballat al laboratori unes 8 setmanes i considerant que es gasten uns 20 L per dia per netejar el material usat, es pot considerar que s'han gastat 800 L.

- Aigua pel rotavapor:

La trompa de buit i el refrigerant suposen un consum de 4 L per minut. L'ús del rotavapor ha estat d'unes 6 hores. Per tant, la despesa d'aigua pel rotavapor ha estat de 1440 L

- Altres consums:

Per altres activitats es considera un 10 % més de la suma anterior, que són uns 224 L.

En total s'han consumit $2,5 \text{ m}^3$ d'aigua durant el procés experimental del treball.

8.3. Emissions equivalents de gasos d'efecte hivernacle

Les emissions de CO₂, que es pren com a mesura de l'efecte hivernacle, s'avaluen a partir de la despesa elèctrica. A continuació s'enumeren els diferents aparells utilitzats amb la corresponent despesa que han generat cadascun d'ells:

- Calefacció per obtenir el HMF:

La placa calefactora agitadora té una potència elèctrica de 1020 W. En total s'ha utilitzat 11 hores, per tant: $1,02 \text{ kW} \times 11 \text{ h} = 11,22 \text{ kW}\cdot\text{h}$

- Rotavapor:

El rotavapor té una despesa elèctrica de 1425 W. Després de 6 hores d'ús ha consumit $6 \text{ h} \times 1,425 \text{ kW} = 8,55 \text{ kW}\cdot\text{h}$

- Estufa:

S'ha usat 12 vegades durant 12 h. La potència és de 1500 W. L'estufa ha consumit en total: $144 \text{ h} \times 1,5 \text{ kW} = 216 \text{ kW}\cdot\text{h}$

- Nevera:

S'ha utilitzat 12 vegades durant 12 h. La potència del frigorífic és de 200 W. El consum de la nevera ha estat: $144 \text{ h} \times 0,2 \text{ kW} = 28,8 \text{ kW}\cdot\text{h}$

- Campana extractora:

Sempre que s'estava al laboratori es mantenia engegada per precaució. S'ha treballat al laboratori durant 8 setmanes, 5 dies per setmana i 5 hores cada dia. La campana extractora té una despesa de 3,5 kW. Total despesa: $200 \text{ h} \times 3,5 \text{ kW} = 700 \text{ kW}\cdot\text{h}$

- Altres depeses:

Llum, balances, anàlisis, ordinador, etc. Es considera un 10 % de la suma anterior: $96 \text{ kW}\cdot\text{h}$

El total de despesa elèctrica ha estat de $1060,57 \text{ kW}\cdot\text{h}$

Usant el factor d'equivalència de la Generalitat de Catalunya de generació de CO₂ equivalent contra kW·h, deduït del mix energètic, que és de $0,308 \text{ kg/kW}\cdot\text{h}$, es troba que l'execució del treball ha emès: [122]

$$1060,57 \text{ kW} \cdot \text{h} \times 0,308 \text{ kg/kW} \cdot \text{h} = 326,65 \text{ kg de CO}_2$$

Un vehicle corrent de combustió interna emet directament a l'atmosfera 22 kg de CO₂ per hora. Per tant, les emissions atmosfèriques serien equivalents a usar un cotxe durant 15 h.

9. Estudi econòmic

En aquest punt del treball s'estima el cost econòmic del projecte tenint en compte el cost de reactius, despeses de material i equips utilitzats, consum elèctric i d'aigua i personal implicat.

9.1. Cost dels reactius

A continuació es mostra una taula amb els diferents reactius usats i el cost que ha suposat cadascun d'ells:

Nom producte	Preu unitari	Quantitat utilitzada	Preu total (€)
Fructosa	47 €/kg	290 g	13,63
DMSO	50 €/L	500 ml	25
Acetat d'etil	19,4 €/L	1 L	19,4
Sulfat de magnesi	32,25 €/kg	200 g	6,45
Clorur de sodi	7,66 €/kg	600 g	4,6
Aigua destil·lada	0,15 €/L	12,5 L	1,875
Hidròxid de sodi	13,46 €/kg	989 g	13,31
Permanganat de potassi	88,88 €/kg	478,5 g	42,53
Àcid clorhídric	8,55 €/L	1,2 L	10,26
Àcid acètic	14,77 €/L	1 L	14,77
Total			151,82 €

Taula 17. Diferents reactius usats amb el seu cost associat

La quantitat d'acetat d'etil utilitzada ha estat la que s'ha considerat que s'ha perdut, la part recuperada no s'ha tingut en compte en el càlcul del cost econòmic. Altres dissolvents utilitzats com el cloroform i l'etanol no s'han considerat, ja que les quantitats utilitzades han estat molt petites.

9.2. Cost per amortització del material i equipament

A continuació es presenta el cost per amortització dels aparells i materials utilitzats durant el projecte. El valor amortitzable del material divers és una aproximació general de la suma de costos de tot el material emprat en les diferents experiències.

Equip	Valor amortitzable (€)	Vida útil (anys)	Temps d'utilització (h)	Amortització (€)
Balança analítica	1300	10	2	0,03
Placa calefactora	1200	10	11	0,15
Rotavapor	3000	10	6	0,20
Material divers laboratori	500	5	200	2,28
Estufa	1500	10	144	2,47
Total				5,13 €

Taula 18. Diferents equips usats amb el seu cost associat

9.3. Cost proves externes

El cost de les tècniques analítiques utilitzades, espectroscòpia IR i RMN, es resumeix a continuació:

Assaig	Cost (€/prova)	Núm. de proves	Preu total (€)
IR	25	25	625
RMN	80	2	160
Total			785 €

Taula 19. Proves externes realitzades amb el seu cost associat

9.4. Cost del personal

El cost de personal és el cost de dedicació que els hi suposa a les persones implicades en el projecte. En aquest cas el projectista i el doctor en enginyeria química que supervisa, dirigeix i tutoritza el treball. A continuació es detallen les hores invertides en el projecte i el salari brut.

	Núm. hores per persona	Sou (€/persona·h)	Sou total (€)
Projectista	600	15	9000
Tutor	100	25	2500
Total			11500 €

Taula 20. Personal implicat amb el seu cost associat

9.4.1. Cost d'aigua i d'electricitat

La realització del projecte en el laboratori també ha produït una despesa d'aigua i d'electricitat. A continuació es detalla el cost de l'electricitat i l'aigua consumida durant els dies d'experimentació.

	Consum	Preu	Cost (€)
Electricitat	1060,57 kW·h	0,146 €/kW·h	155
Aigua	2,5 m ³	2,53 €/m ³	6,32
		Total	161,32 €

Taula 21. Consum d'aigua i d'electricitat amb el seu cost associat

9.5. Cost total

El cost total s'ha calculat com la suma de tots els costos associats; costos de reactius, amortització de material i equips, proves externes, personal i electricitat i aigua.

Tipus de despesa	Cost (€)
Cost reactius	151,82
Cost amortitzacions	5,13
Cost proves externes	785
Cost personal	11500
Cost aigua i electricitat	161,32
Total	12.603,27 €

Taula 22. Càlcul del cost total

Tenint en compte l'impost de valor afegit (IVA), que és del 21%, el cost total del projecte ha estat de **15.250 €**.

10. Planificació

Activitat/setmana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Recerca bibliogràfica	■	■	■	■	■	■					■	■			■			
Estudi de material i equipament necessari						■	■	■										
Demanda de productes i material								■	■	■								
Procediment experimental										■	■	■		■	■			
Caracterització											■	■			■	■		
Anàlisi dels resultats obtinguts												■	■		■	■		
Redacció de la memòria										■	■	■				■	■	■
Revisió de la memòria													■				■	■

Figura 68. Diagrama de Gant del temps dedicat en la realització del projecte

11. Conclusions

L'objectiu principal del projecte era el desenvolupament d'un mètode per a la síntesi del FDCA, per tal de ser aplicat com a bioplastificant. Un cop finalitzat el projecte, es pot afirmar que s'han complert els objectius establerts.

Dels diferents mètodes estudiats per a la síntesi del diàcid s'ha utilitzat aquell que complia amb els criteris de selecció imposats. La recerca bibliogràfica dels procediments existents ha permès obtenir coneixements d'una petita part de la química "verda", la qual tindrà un paper molt important en la química del futur.

Les diferents tècniques espectroscòpiques i proves realitzades durant la part experimental del treball han estat clau per a la determinació de possibles canvis i alternatives que han permès obtenir millores importants en els resultats. El plantejament de gran part de les hipòtesis d'aquesta investigació ha estat gràcies a la realització d'aquestes proves.

Els resultats obtinguts reafirmen que el DMSO és un dissolvent molt adient per a dur a terme la reacció de deshidratació de la fructosa, ja que permet realitzar la reacció sense fer ús de catalitzador i amb un temps de reacció de 2 hores. Gràcies a l'estudi de la cinètica d'aquesta reacció s'ha determinat que és d'ordre 1, com la majoria de processos de deshidratació.

Pel que fa a l'oxidació del HMF, es considera que el mètode utilitzat té un gran potencial. L'ús de permanganat de potassi com a oxidant en medi alcalí ha permès obtenir resultats satisfactoris, fins i tot sense realitzar la separació del HMF. Un cop sabuda la reacció que es produeix d'oxidació del DMSO, el fet d'augmentar la quantitat d'oxidant ha permès obtenir rendiments del mateix ordre que el que s'ha obtingut a l'experiència 1, on s'ha fet la separació del HMF.

Cal remarcar que aquest nou procediment estalvia l'ús d'un dissolvent, d'un equip d'evaporació i tota l'aigua i energia implicada. A part de l'estalvi de temps i l'econòmic també suposa una disminució de l'impacte ambiental.

Davant el gran nombre de mètodes existents, el fet d'haver desenvolupat un procediment senzill i ràpid per a l'obtenció del FDCA obtenint rendiments acceptables permet estar satisfet amb el treball realitzat. El rendiment màxim que s'ha obtingut és del 28%, un rendiment semblant que el d'altres mètodes més costosos i complexos de dur a terme.

El cost final del projecte ha estat de 15.250 €.

Finalment, afegir que hagués estat interessant informar i fins i tot mostrar bioplastificants sintetitzats a partir del FDCA obtingut. A dia d'avui, i a causa del temps que actualment es dedica a un projecte de grau, no ha estat possible realitzar aquesta part.

12. Agraïments

En primer lloc, agrair al meu tutor Dr. Jordi Bou Serra la implicació, la dedicació, la paciència i pels diferents coneixements transmesos per la realització d'aquest projecte.

També donar les gràcies als companys de TFG, TFM i doctorat, amb qui he compartit laboratori, pel suport donat en tot moment i els diferents coneixements que m'han aportat.

Per últim, i no per això menys important, donar les gràcies a la meva família i als meus amics pel seu suport incondicional, pels grans consells, per la comprensió i ànims que m'han donat durant tots aquests anys. Sense ells aquest projecte no hagués estat possible.

13. Bibliografía

- [1] Seymour, R.B.; Carraher, C.E.; *Introducción a la Química de los Polímeros*; Editorial Reverté, 1995
- [2] Beltrán, M.; Marcilla, A.; *Tema2. Tipos de plásticos, aditivación y mezclado*; Tecnología de Polímeros
- [3] Sears, J.K.; Darby, J.R.; Wiley, J.; *The Technology of Plasticizers*; 1982
- [4] Huang, Y.; Wong, J.; *2,5-Furandicarboxylic Acid Synthesis and Use*; 2016
- [5] Fittig, R.; Heinzelmann, H. *Chem. Ber.* 1876, 9, 1198
- [6] Klinkhardt, A. *J. prakt. Chem.* 1882, 25, 41
- [7] Tollens, B.; Yoder, P. A. *Chem. Ber.* 1901, 34, 3446
- [8] Ackman, R. G.; Brown, W. H.; Wright, G. F. *J. Org. Chem.* 1955, 20, 1147
- [9] Fischer, E. *Chem. Ber.* 1891, 24, 2140
- [10] Phelps, I. K.; Hale, W. J. *Am. Chem. J.* 1901, 25, 445
- [11] Kuhn, R.; Dury, K. *Liebigs Ann. Chem.* 1951, 571, 44
- [12] Andrissano, R. *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* 1949, 7, 58; *Chem. Abstr.* 1950, 44, 9404d.7
- [13] Hachihama, Y.; Shono, T.; Hyono, T. *Technol. Repts. Osaka Univ.* 1958, 8, 475
- [14] Mndzhoyan, A. L.; Aroyan, A. A. *Dokl. Akad. Nauchn. Amayan. SSR* 1957, 25, 267; *Chem. Abstr.* 1958, 52, p12834g
- [15] Gonis, G.; Amstutz, E. D. *J. Org. Chem.* 1962, 27, 2946
- [16] Krapivin, G. D.; Kaklyugina, T. Ya.; Badovskaya, L. A.; Kul'nevich, V. G. *Tr. Kuban. Unt* 1976, 225, 20; *Chem. Abstr.* 1978, 88, p37046n
- [17] Novitski, K. Y.; Volkov, V. P.; Yurev, Y. K. *Zhur. Obshch. Khim.* 1962, 32, 399
- [18] Cinneide, R. O. *Proc. Roy. Irish Acad.* 1943, 49B, 143; *Chem. Abstr.* 1944, 38, 1230
- [19] Brown, E. V. *Iowa State Coll., J. Sci.* 1937, 11, 227; *Chem. Abstr.* 1937, 31, p8528.
- [20] El-Hajj, T.; Masroua, A.; Martin, J. C.; Descotes, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1987, 855
- [21] Cooper, W. F.; Nuttall, W. H. *J. Chem. Soc.* 1912, 101, 1074
- [22] Valanta, M.; Janda, M.; Novitski, K. Y. *Z. Chem.* 1969, 9, 449
- [23] Cottier, L.; Descotes, G.; Lewkowski J.; Skowroński, R. *Polish J. Chem.* 1994, 68, 693
- [24] Blanksma, J. J. *Rec. trav. chim.* 1910, 29, 403
- [25] Miura, T.; Kakinuma, H.; US Patent 7,411,078 B2, 2008

- [26] Eastman Chemical Company, US Patent 8,772,513 B2, 2014
- [27] Eastman Chemical Company, US Patent 8,916,719 B2, 2014
- [28] Andrisano, R.; Angeloni, A. S. *Ann. Chim. (Rome)* 1963, 53, 1658; *Chem. Abstr.* 1964, 60, p13208h
- [29] Raecke, B. *Angew. Chem.* 1958, 70, 1
- [30] Slavinskaya, V. A.; Kreile, D. R.; Dziluma, E.; Eglite, D.; Milmanis, I.; Korchogova, E. Kh.; Avots, A.; Pinka, U. *Tezisy Dokl. Resp. Konf. Okislitel'nomu Geterogennomu Katal. 3rd*, 1976, 199; *Chem. Abstr.* 1978, 89, 146670c
- [31] Slavinskaya, V. A.; Kreile, D. R.; Eglite, D. Ya.; Kruminya, L. Ya. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979, 11, 215
- [32] Kreile, D. R.; Novikov, Yu. D.; Sile, D.; Eglite, D. Ya.; Slavinskaya, V. A. *Latv. PSR. Zinat. Akad. Vestis. Khim. Ser.* 1978, 4, 483; *Chem. Abstr.* 1978, 89, p197240v
- [33] Kreile, D.; Sile, D.; Krumina, L.; Strautina, A.; Slavinskaya, V. A. *Zh. Vses. Khim, O-va* 1977, 22, 98; *Chem. Abstr.* 1977, 86, p139722f
- [34] Van Bekkum, H. *Studies on Selective Carbohydrate Oxidation*, In *Carbohydrates as Organic Raw Materials*; Ed. Lichtenthaler, F.W., VCH: Weinham, 1991
- [35] Vinke, P. *Ph.D. Thesis*, Technical University in Delft; Delft, 1991
- [36] Lew, B. W. (Atlas Chem.Ind.), US Patent, 3326944, 1967; *Chem. Abstr.* 1968, 68, P49434n
- [37] Sahu, R.; Dhepe, P.L.; *Synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid by the aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported metal catalysts*; *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2014, 112;173-187
- [38] Saha, B.; Dutta, S.; *Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with homogeneous and nanoparticle catalyst*; *Catal. Sci. Technol.* 2012, 2, 79-81
- [39] Yang, Z.; Qi, W.; Su, R.; *Selective synthesis of 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural and fructose catalyzed by magnetically separable catalysts*; *Energy fuels* 2017, 31, 533-541
- [40] Hayashi, E.; Komanoya, T.; *Heterogeneously-Catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid with MnO₂*; *Chem. Sus. Chem.* 2017, 10, 1-6
- [41] Grabowski, G.; Lewkowski, J.; Skowroński, R. *Electrochimica Acta* 1991, 36, 1995
- [42] Grabowski, G.; Lewkowski, J.; Skowroński, R. Polish Pat., PL 161831, 1993; *Chem. Abstr.* 1995, 123, P299957x

- [43] Zhang, Z.; Deng, K.; *Recent Advances in the Catalytic Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid and Its Derivates*; ACS Catal. 2015, 6529-6544]
- [44] Mejía, William; Serrano, José. "Obtención del 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa", *Universidad de Cuenca*, 2011
- [45] Rapp, M. K. Ger. Patent, 3601281, 1987; *Chem. Abstr.* 1987, 107, 154231r
- [46] Antal, M. J.; Mok, W. S. L.; Richards, G. N. *Carbohydr. Res.* 1990, 199, 91
- [47] Van Dam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; Van Bekkum, H. *Starch/Stärke* 1986, 38, 95
- [48] Cottier, L.; Descotes, G.; Neyret, C.; Nigay, H. *Industries Aliment. Agricol.* 1989, 567
- [49] Kuster, B. M. F. *Starch/Stärke* 1990, 42, 314
- [50] Amarasekara, A.; Williams, L.D.; *Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150°C: an NMR study*; Carbohydrate Research, 2008, 343, 3021-3024
- [51] Cottier, L.; Descotes, G. *Trend. Heterocycl. Chem.* 1991, 2, 233
- [52] Bonner, W. A.; Roth, M. J. *Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 5454
- [53] Bonner, W. A. *J. Chem. Soc.* 1960, 787
- [54] Morikawa, S. *Noguchi Kenkyusho Jiho* 1978, 21, 25; *Chem. Abstr.* 1979, 90, 103740d
- [55] Mednick, M. L. *Chem. Eng. News* 1961(11), 75
- [56] Mednick, M. L. *J. Org. Chem.* 1962, 27, 398
- [57] Nakamura, Y. Japan.Patent, 8013243, 1980; *Chem. Abstr.* 1980, 93, 26260e
- [58] Nakamura, Y. *Noguchi Kenkyusho Jiho* 1980, 23, 25; *Chem. Abstr.* 1981, 94, 156646s
- [59] Fayet, C.; Gelas, J. *Carbohydr. Res.* 1983, 122, 59
- [60] Smith, N. H. US Patent 3118912, 1964; *Chem. Abstr.* 1964, 60, P11986a
- [61] Garber, J. D.; Jones, R. E. US Patent 2929823, 1960; *Chem. Abstr.* 1960, 54, 17416i
- [62] Hales, R. A.; Le Maistre, J. W.; Orth, G. O. US Patent 3 071 599 (1963); *Chem. Abstr.* 1963, 59, P576a
- [63] Atlas Powder Co., Brit. Patent, 876463, 1960; *Chem. Abstr.* 1962, 56, P4732d
- [64] Liu, J.; Tang, Y.; *Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural promoted by inorganic salt in alcohol*; Carb. Res., 2012, 350, 20-24
- [65] Nakamura, Y. *Noguchi Kenkyusho Jiho* 1981, 24, 42; *Chem. Abstr.* 1981, 94, 156646s
- [66] Fleche, G.; Gaset, A.; Gorrichon, J. P.; Truchot, E.; Sicard, P. Fr. Patent Appl., 2464260, 1981; *Chem. Abstr.* 1982, 96, P6552k

- [67] Rigal, L.; Gorrichon, J. P.; Gaset, A.; Heughebaert, J. C. *Biomass* 1985, 7, 27
- [68] Noguchi Institut, Japan.Patent, 81139473 (1981); *Chem. Abstr.* 1982, 96, P68801z
- [69] Morikawa, S.; Nakamura, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 53, 3705
- [70] Noguchi Institut, Japan.Patent, 81138177, 1981; *Chem. Abstr.* 1982, 96, P85408u
- [71] Mercadier, D. L.; Rigal, L.; Gaset, A.; Gorrichon, J. P. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 31, 489 (1981)
- [72] Rigal, L.; Gaset, A.; Gorrichon, J. P. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1981, 20, 719
- [73] de Melo, F.; de Souza, R.; *Synthesis of HMF from dehydration of fructose and glucose using ionic liquids*; *Chem. Soc.*, 2014, 12, 2378-2384
- [74] Cottier, L.; Descotes, G.; Neyret, C.; Nigay, H. (Beghin-Say Co.), Fr. Patent, 9 008 065, 1990 and 9011479, 1990; *Chem. Abstr.* 1992, 117, 48323u and *Chem. Abstr.* 1992, 117, 90121b
- [75] Shur, A. M.; Roitburd, C. V.; Yazlovetskii, I. G. *Tr. Kishinev. Politekh. Inst.* 1966, N.5, 67 *Chem. Abstr.* 1967, 67, 99923w
- [76] Brown, D. W.; Floyd, A.J.; Kinsmann, R. G.; Roshan-Ali, Y. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1982, 32, 920
- [77] Smythe, B. M.; Moye, C. J. US Patent, 3219484, 1961; *Chem. Abstr.* 1966, 64, P8468g
- [78] Smythe, B. M.; Moye, C. J. US Patent, 3290263, 1965; *Chem. Abstr.* 1967, 66, 65810w
- [79] Musau, R. M.; Munavu, R. M. *Biomass* 1987, 13, 67
- [80] Despax, S.; Maurer, C.; Estrine, B.; *Fast and efficient DMSO-mediated dehydration of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural*; *Cat. Com.*; 2014, 51, 5-9
- [81] Teunissen, H. P. *Rec. trav. chim.* 1931, 50, 1
- [82] Peniston, Q. P. 2750394, 1956; *Chem. Abstr.* 1957, 51, 1284b
- [83] Kuster, B. M. F. *Carbohydr. Res.* 1977, 54, 177
- [84] Neyret, C. Ph.D. Thesis, Université Lyon 1, Lyon 1990
- [85] Ponder, G. R.; Richards, G. N. *Carbohydr. Res.* 1993, 244, 341
- [86] Nakama, A.; Kim, E. H.; Shinohara, K.; Omura, H. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1993, 57, 1757
- [87] Sumoto, K.; Irie, M.; Mibu, N.; Miyano, S.; Nakashima, Y. *Chem. Pharm. Bull.* 1991, 39, 792

- [88] Grin', S. A.; Tsimbalev, S. R.; Gel'fand, S. Yu. *Russ. J. Appl. Chem.* 1994, 67, 1330
- [89] Isaacs, N. S.; Coulson, M. *J. Phys. Org. Chem.* 1996, 9, 639
- [90] Chmielewski, P. J.; Latos-Grażyński, L.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Chem. Europ. J.* 1997, 3, 268
- [91] Tawara, J. N.; Johnson, J. J.; Goodall, M. J. *J. Agric. Food. Chem.* 1996, 44, 3983
- [92] Mayer, S.; Falcón, H.; *Deshidratación de fructosa a HMF sobre picloros (H₃O)SbTeO₆*; ClCat, 2016
- [93] Hafizi, H.; Chermahini, A. N.; *The Catalytic Conversion of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural Over Acid-Functionalized KIT-6, an Ordered Mesoporous Silica*; Chemical Engineering Journal, 2016
- [94] Fang Liu; Siva Sivoththaman; Zhongchao Tan. *Solvent extraction of simulated hydrothermal conversion product*; Sustain. Environ. Res. 2014, 149-157
- [95] Douglas, F.; *Method for purifying hydroxymethylfurfural using non-functional polymeric resins*; US Patent 7,897,794 B2, 2011
- [96] Riisagers, A.; Jensen, J.; *Purification of 5-hydroxymethylfurfural by crystallization*; International Patent, C07D 307/46, 2013
- [97] Fenton, H. J. H.; Gostling, M. *J. Chem. Soc.* 1901, 79, 807
- [98] Middendorp, J. A. *Rec. trav. chim.* 1919, 38, 1
- [99] Blanksma, J. J. *Chem. Weekblad.* 1909, 6, 717
- [100] Bredereck, A. *Chem. Ber.* 1932, 65, 1110
- [101] Chundury, D.; Szmant, H. H. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1981, 20, 158
- [102] Newth, F.H.; Wiggins, L. F. *J. Chem. Soc.* 1947, 396
- [103] Durant-Pinchard, M. Fr. Patent Appl., 2556344, 1985; *Chem. Abstr.* 1986, 104, 131944z
- [104] Strain, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52, 1216
- [105] Mütter, G.; Tollens, B. *Chem. Ber.* 1904, 37, 303
- [106] Wierenga, W.; Evans, B. R.; Walterson, J. A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1334
- [107] Choudury, P. K. *J. Sci. Ind. Res.* 1957, 16B, 289
- [108] Horvat, J.; Klaič, B.; Metelko, B.; Sunjic, V. *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 2111
- [109] Snyder, F. H. (Dendrol Inc.), US Patent, 2776948, 1957 and US Patent 2804445, 1957; *Chem. Abstr.* 1958, 51, 5464e and *Chem. Abstr.* 1958, 52, 3407g.
- [110] Mejía, William; Serrano, José. "Obtención del 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa", *Universidad de Cuenca*, 2011

- [111] Günzler, H. and Gremlich, H.-U., *IR Spectroscopy: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002
- [112] Hollas, J. M., *Basic Atomic and Molecular Spectroscopy*, Wiley, Chichester, UK, 2002.
- [113] Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, 2004
- [114] A. Vidal Minobis, L. Montoro Moreno, and J. Camps Soler, "Estudi de tècniques espectroscòpiques d'anàlisi química.," *Esc. politècnica Super. UdG*, 2013
- [115] Zahra Monsef Khoshhesab: *Reflectance IR Spectroscopy*, en *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, 2012
- [116] Fonaments de Química Analítica, *Esc. Politècnica Super. UdG*, 2006
- [117] Espectromètria de resonància magnètica nuclear. [Online]. Available: http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_resonancia_magntica_nucle nu. [Accessed: 3-May-2017]
- [118] Tema 10. espectroscopia de resonància magnètica nuclear., *Fundamentos química orgànica*
- [119] Mendoza Olivares, Diana: *Buenas Prácticas en la Preparación de muestras para RMN*, MCF
- [120] *Resonancia Magnética Nuclear*, Universidad de Sevilla
- [121] *5-Hydroxymethylfurfural*, Pub. Chem., Chemistry Database. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5-hydroxymethylfurfural#section=Top> [Accessed: 15-Jun-2017]
- [122] Generalitat de Catalunya. [Online]. Available: http://canviclimatic.gencat.cat/es/reduex_emissions/factors_demissio_associat_a_a_lenergia/ [Accessed: 21-Jun-2017]
- [123] WO2012026861 *Non-Phtalic Plasticizers*. 2012.
- [124] ZUOLONG, Y. *Evaluating Effects of Biobased 2,5-Furandicarboxylate Esters as Plasticizers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride)*. Nanjing University of Technology, China. 2013.