

ESTUDIO DE SISTEMAS BIFUNCIONALES PARA LA OBTENCIÓN DE
5-(HIDROXIMETIL)-2-FURALDEHÍDO Y ÁCIDO 5-(HIDROXIMETIL)FURAN-
2-CARBOXÍLICO



Edna Ximena Aguilera Palacios



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA - UPTC
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA
Tunja, 2017

**ESTUDIO DE SISTEMAS BIFUNCIONALES PARA LA OBTENCIÓN DE
5-(HIDROXIMETIL)-2-FURALDEHÍDO Y ÁCIDO 5-(HIDROXIMETIL)FURAN-
2-CARBOXÍLICO**



Trabajo de Investigación como requisito para optar al título de Magíster en Química

Edna Ximena Aguilera Palacios

Dirigido por: *Dr. Hugo Alfonso Rojas Sarmiento*
Codirigido por: *Dr. José Jobanny Martínez Zambrano*

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA - UPTC
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA
Tunja, 2017

NOTA DE ACEPTACIÓN

Según el acta de sustentación No. _____ para EDNA XIMENA AGUILERA PALACIOS, fue aprobada y calificada esta tesis de Maestría como _____, por la Escuela de Posgrados de la Facultad de Ciencias de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

GABRIEL PATARROYO MORENO

Decano Facultad de Ciencias

Dr. SEGUNDO AGUSTÍN MATÍNEZ

Director Escuela de Posgrados

Dra. GLORIA ASTRID PRIETO

Coordinadora académica
Maestría en Química

Dra. JULIE JOSEANE MURCIA

Jurado calificador 1

Dra. LINA MARÍA GONZÁLEZ

Jurado calificador 2

Dr. HUGO ALFONSO ROJAS

Director del Trabajo de Grado

Dr. JOSE JOBANNY MARTÍNEZ

Co-director del Trabajo de Grado

EDNA XIMENA AGUILERA

Autora

A Dios por ser mi fortaleza y guía

A mis padres, en especial a mi mamá por todo su apoyo y esfuerzo

A Adrián por su amor y apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Estos resultados hacen parte del proyecto “Desarrollo de catalizadores multifuncionales para procesos de una sola etapa, en la conversión de glucosa a ácido 2,5 furandicarboxílico (FDCA), materia prima para obtener el 2,5 furandicarboxilato de polietileno (PEF) sustituto del teraftalato de polietileno (PET) código 110965843004” que ha sido financiado por COLCIENCIAS bajo el contrato No. 047 de 2015, suscrito entre COLCIENCIAS y la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Gracias a este convenio, la autora ha recibido financiación por medio de contratos durante los años 2016-2017 como apoyo a su formación de estudiante de maestría.

Al grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

Al Dr. Hugo Rojas por permitirme la oportunidad de hacer parte del grupo de investigación, por su orientación y acompañamiento en este proceso.

Al Dr. José Jobanny Martínez por su constante entrega y dedicación en el trascurso de este trabajo no solamente como maestro sino también por darme muchas lecciones en mi vida profesional y personal.

Al Dr. Fabio Passos, Dra. María H. Brijaldo y al Dr. Gustavo Romanelli por su asesoramiento en el desarrollo de esta investigación.

A mis compañeros de laboratorio por su apoyo y acompañamiento en el día a día.

A los jurados y demás personas involucradas en este proceso por dedicar su tiempo y dar un valioso aporte para la culminación de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
ABREVIATURAS.....	11
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
INTRODUCCIÓN.....	15
1. ESTADO DEL ARTE.....	17
1.1 Producción de HMF a partir de azúcares	17
1.1.1 Generalidades	17
1.1.2 Obtención de HMF a partir de fructosa.....	20
1.1.3 Obtención de HMF a partir de glucosa	22
1.1.4 Empleo de materiales sulfonados para la producción de HMF.....	26
1.2 Oxidación de HMF	28
OBJETIVOS	33
2. EXPERIMENTAL.....	34
2.1 Materiales y reactivos	34
Todos los solventes y reactivos fueron adquiridos de diferentes compañías, y utilizados sin ninguna purificación.....	34
2.1.1 Materiales y reactivos para la síntesis de catalizadores sulfonados	34
2.1.2 Materiales y reactivos para la síntesis de óxidos mixtos	34
2.1.3 Materiales y reactivos para la síntesis de catalizadores de Rh soportados	34
2.1.4 Materiales y reactivos para la Deshidratación de glucosa y fructosa	34
2.1.5 Materiales y reactivos para la reacción de Cannizzaro.....	34
2.2 Síntesis de los catalizadores.....	35
2.2.1 Catalizadores de LaOCl/Nb ₂ O ₅	35
2.2.2 Catalizadores sulfonados.....	35
<i>Cuantificación de grupos OH</i>	35
2.2.3 Catalizadores de Rh soportados.....	36
2.3 Caracterización de los catalizadores.....	37
2.3.1 Análisis por fisisorción de N ₂ a 77 K.....	37

2.3.2 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX)	39
2.3.3 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS).....	40
2.3.4 Quimisorción de NH ₃ y CO ₂ a temperatura programada.....	42
2.3.5 Termogravimetría.....	43
2.3.6 Espectroscopía Raman.....	44
2.3.7 Quimisorción de H ₂	45
2.3.8 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	47
2.5 Evaluación catalítica.....	48
2.5.1. Descripción del reactor usado.....	48
2.5.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	49
2.5.3 Cromatografía de gases (GC)	50
2.5.4 Ensayos catalíticos	51
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1 Caracterización de los catalizadores.....	53
3.1.1 Caracterización de los catalizadores LaOCl/Nb	53
3.1.2 Cuantificación de grupos hidroxilo en óxidos	55
3.1.3 Caracterización de los catalizadores sulfonados	58
3.1.4 Evaluación de la actividad catalítica de los óxidos sulfonados	65
3.1.5 Caracterización de los catalizadores de Rh soportado.....	65
3.2 Actividad catalítica.....	69
3.2.1 Deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural empleando catalizadores de LaOCl/Nb ₂ O ₅ en condiciones de agua comprimida caliente	69
3.2.2 Transformación de HMF por la reacción de Cannizzaro	75
4. CONCLUSIONES	86
5. RECOMENDACIONES	88
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
ANEXOS.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Plataforma química del HMF.....	19
Figura 2. Oxidación aeróbica de HMF en medio acuoso.	29
Figura 3. Reacción de Cannizzaro del HMF	30
Figura 4. Micromeritics ASAP 2020 para determinación de superficie específica y dispersión metálica o adsorción química H/Me.....	39
Figura 5. Equipo de espectroscopía infrarroja (FT-IR) Thermo scientific Nicolet iS50.....	41
Figura 6. Micromeritics AutoChem II 2920.....	43
Figura 7. Equipo para análisis termogravimétrico Setaram	44
Figura 8. Microscopio confocal Raman (Witec, alpha 300)	45
Figura 9. Microscopio analítico JEM 2010F equipado con detector HAADF	48
Figura 10. Reactor tipo batch.....	49
Figura 11a. Cromatógrafo de líquidos HP 1100	50
Figura 12. Cromatógrafo de gases Varian 3800	51
Figura 13. Espectros de FT-IR de piridina adsorbida a 200 °C para (a) Nb ₂ O ₅ , (b) 1% LaOCl/Nb, (c) 3% LaOCl/Nb, (d) 5% LaOCl/Nb.	54
Figura 14. a. Patrones de desorción de NH ₃ para (a) Nb ₂ O ₅ (b) 1% LaOCl/Nb (c) 3% LaOCl (d) 5% LaOCl (e) La ₂ O ₃ . b. Patrones de desorción de NH ₃ de a-d.....	55
Figura 15. Curvas TG para (a) CeO ₂ comercial (b) La ₂ O ₃ comercial (c) SiO ₂ comercial.....	57
Figura 16. Bandas OH ⁻ en el espectro FT-IR de CeO ₂ comercial a diferentes temperaturas (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 100 °C, (d) 25 °C.	58
Figura 17. Bandas OH ⁻ en el espectro FT-IR de CeO ₂ comercial a diferentes temperaturas (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C, (e) 25 °C.	58
Figura 18. Espectros FT-IR de adsorción de piridina de (a) SiO ₂ -SO ₃ H (b) La ₂ O ₃ -SO ₃ H (c) CeO ₂ -SO ₃ H.....	61
Figura 19. Patrones de desorción de NH ₃ para (a) CeO ₂ -SO ₃ H (b) SiO ₂ -SO ₃ H (c) La ₂ O ₃ -SO ₃ H	62
Figura 20. Curvas TG de (a) SiO ₂ -SO ₃ H (b) CeO ₂ -SO ₃ H (c) La ₂ O ₃ -SO ₃ H	63
Figura 21. Espectros FT-IR después de la adsorción de CO ₂ para (a) CeO ₂ -SO ₃ H (b) La ₂ O ₃ -SO ₃ H.....	64
Figura 22. Perfil de desorción de CO ₂ a temperatura programada para (a) La ₂ O ₃ -SO ₃ H (b) CeO ₂ -SO ₃ H.....	64
Figura 23. Imágenes HRTEM y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores de Rh reducidos (a) Rh/ZrO ₂ ; (b) Rh/Al ₂ O ₃ ; (c) Rh/TiO ₂	67
Figura 24. Espectros FT-IR de piridina absorbida a temperatura ambiente y desorbida a 100 °C para (a) Rh/ZrO ₂ , (b) Rh/CeO ₂ (c) Rh/Al ₂ O ₃ , (d) Rh/TiO ₂	68
Figura 25. Patrones de desorción de NH ₃ para (a) Rh/ZrO ₂ (b) Rh/Al ₂ O ₃ (c) Rh/TiO ₂ (d) Rh/CeO ₂	68

Figura 26. Espectros Raman sometidos a tratamiento hidrotérmico (a) Nb ₂ O ₅ , (b) 1% LaOCl/Nb, (c) 3% LaOCl/Nb, (d) 5% LaOCl/Nb	72
Figura 27. Termograma del catalizador 3% LaOCl/Nb ₂ O ₅	73
Figura 28. Patrones de desorción de amoniaco para (a) Nb ₂ O ₅ (b) 3% LaOCl/Nb calcinado a 500 °C (c) 3% LaOCl/Nb calcinado a 400 °C (d) 3% LaOCl/Nb calcinado a 300 °C.	73
Figura 29. Desorción de CO ₂ para (a) Nb ₂ O ₅ (b) 3% LaOCl/Nb calcinado a 300 °C (c) 3% LaOCl/Nb calcinado a 400 °C (d) 3% LaOCl/Nb calcinado a 500 °C.	74
Figura 30. Reacciones de transformación de HMF en ausencia de base. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O ₂ , 1000 rpm, Leyenda: (Δ) Rh/CeO ₂ (●) Rh/TiO ₂ (□) Rh/ZrO ₂ (▼) Rh/Al ₂ O ₃	77
Figura 31. Transformación de HMF con el uso de soportes en presencia de base. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O ₂ , 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (■) Al ₂ O ₃ (○) ZrO ₂ (Δ) TiO ₂ (▼) CeO ₂	78
Figura 32. Degradación de HMF en ácido fórmico con el uso de los soportes. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O ₂ , 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (■) Al ₂ O ₃ (○) ZrO ₂ (Δ) TiO ₂ (▼) CeO ₂ (% Rendimiento hacia FDCA).....	79
Figura 33. Transformación de HMF con el uso de catalizadores de Rh en presencia de base. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O ₂ , 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (□) Rh/TiO ₂ (Δ) Rh/ZrO ₂ (●) Rh/Al ₂ O ₃ (▼) Rh/CeO ₂	80
Figura 34. Rendimiento a DHMF en presencia de base.....	81
Figura 35. Relación entre el tamaño de partícula y el rendimiento a HMFCA a 2 h de reacción. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O ₂ , 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (■) Rh/TiO ₂ , (●) Rh/CeO ₂ , (▲) Rh/Al ₂ O ₃ , (▼) Rh/ZrO ₂	82
Figura 36. Mecanismo de reacción propuesto para el tratamiento de HMF en solución acuosa alcalina con el empleo de catalizadores de Rh/óxidos reducibles (CeO ₂ o TiO ₂).....	84
Figura 37. Rehidratación de HMF a ácido levulínico y a ácido fórmico.....	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del hidroximetilfurfural	18
Tabla 2. Primeros estudios en la deshidratación de fructosa con el empleo de sistemas homogéneos.....	21
Tabla 3. Empleo de catalizadores basados en Nb ₂ O ₅ en la deshidratación de fructosa en medio acuoso	21
Tabla 4. Empleo de catalizadores basados en Nb ₂ O ₅ en la deshidratación de glucosa en medio acuoso	24
Tabla 5. Deshidratación de glucosa en solventes orgánicos.....	26
Tabla 6. Oxidación de HMF para producir HMFCA	31
Tabla 7. Asignación de las bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos	41
Tabla 8. Contenido de La ₂ O ₃ determinado por EDX y propiedades texturales para los catalizadores estudiados.	53
Tabla 9. Medida experimental de densidad de grupos hidroxilo en superficie de los óxidos ...	56
Tabla 10. Propiedades texturales de los sólidos sulfonados y sus óxidos de partida	59
Tabla 11. Actividad catalítica de los óxidos sulfonados en la transformación de glucosa.....	65
Tabla 12. Carga de Rh, dispersión metálica y tamaño de partícula	66
Tabla 13. Deshidratación de fructosa a HMF en un reactor batch después de 3 h de reacción empleando diferentes catalizadores y temperaturas.....	69
Tabla 14. Resultados catalíticos a 3 h de reacción empleando diferentes catalizadores en la deshidratación de glucosa.	71
Tabla 15. Resultados catalíticos a 3 h de reacción empleando diferentes temperaturas de reacción en la deshidratación de glucosa.	71
Tabla 16. Resultados catalíticos a 3 h de reacción empleando 3% LaOCl/Nb calcinado a diferentes temperaturas.	74
Tabla 17. Reacción blanco en la transformación de HMF en ausencia de base y catalizador...75	
Tabla 18. Reacción blanco en la transformación de HMF en ausencia de catalizador.....76	
Tabla 19. Rendimiento hacia Ácido levulínico en la transformación de HMF con el uso de catalizadores de Rh en presencia de base.	80

ABREVIATURAS

HMF: 5-(hidroximetil)-2-furaldehído
HMFA: Ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico
FDCA: Ácido furan-2,5 – dicarboxílico
FFCA: Ácido 5-formilfurano-2-carboxílico
DMF: 2,5-dimetilfurano
LA: Ácido levulínico
DFC: 2,5-furandicarboxaldehído
DHMF: (furan-2,5-diil) dimetanol
DMSO: Dimetilsulfóxido
N,N-DMF: N,N-dimetilformamida
NbPO: Fosfato de niobio
ZrPO: Fosfato de zirconio
CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
MIBK: Metil isobutil cetona
MPTMS: 3-mercaptopropil trimetoxisilano
TGA: Análisis termogravimétrico
FT-IR: Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier
DRIFTS: espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa de con transformada de Fourier
TEM: Microscopía electrónica de transmisión
HRTEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución
TPD: Desorción de amoníaco a temperatura programada
CNT: Nanotubos de carbón
FID: Detector de ionización de llama
GC: Cromatografía gaseosa
RI: Detector de índice de refracción
IL: Líquido iónico

RESUMEN

En este trabajo se estudió la deshidratación de fructosa y glucosa a 5-(hidroximetil)-2-furaldehído (HMF) sobre un sistema bifuncional basado en catalizadores de LaOCl/ Nb₂O₅ y agua comprimida caliente. Los catalizadores fueron preparados por impregnación de LaCl₃ sobre Nb₂O₅ con diferentes cargas. Los sólidos se caracterizaron por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX), termogravimetría (TGA), fisisorción de N₂, adsorción de piridina y de CO₂ seguida por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier con reflectancia difusa (FT-IR); la fuerza ácida y básica fue determinada por desorción a temperatura programada de NH₃ y CO₂, respectivamente. El uso de sistemas ácido-base para la producción de HMF principalmente a partir de glucosa requiere sitios básicos débiles y condiciones de acidez moderada que se alcanza con LaOCl/Nb₂O₅ como fue confirmado por los análisis de acidez y basicidad. La presencia de Nb₂O₅ en los sólidos aumentó el rendimiento de HMF (>50%) y evitó la formación de productos indeseables en condiciones de agua caliente comprimida.

Con el mismo objetivo de producir HMF, se desarrolló un sistema bifuncional que consistió en el diseño de sólidos con características ácido-básicas capaces de transformar la glucosa en HMF en donde se involucra una etapa de isomerización de la glucosa a la fructosa suplida por el efecto de los sitios básicos de óxidos tales como CeO₂, La₂O₃ y SiO₂ y una etapa de deshidratación en donde se requiere la participación de sitios ácidos derivados de la funcionalización de los óxidos con grupos sulfónicos -SO₃H. Los óxidos fueron funcionalizados con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano en relación a la densidad de grupos hidroxilo unidos químicamente a la superficie, para tal fin se determinó la cantidad de grupos hidroxilo mediante análisis de fisisorción, análisis termogravimétrico y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por fisisorción de N₂, adsorción de piridina y CO₂ por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa de con transformada de Fourier; análisis de desorción a temperatura programada de NH₃ y CO₂. Los resultados mostraron que el proceso de funcionalización con grupos -SO₃H disminuye el volumen de los poros y por lo tanto su área superficial debido a la interacción de los óxidos con organosilanos. Los análisis de la naturaleza de los sitios ácidos de los sólidos por adsorción de piridina demostraron que en todos los sólidos hay ambos tipos de acidez; Lewis y Brönsted, ésta última atribuida a los grupos sulfónicos ácidos anclados a los óxidos. En cuanto a su actividad catalítica se encontró la mayor conversión de glucosa cuando se empleó La₂O₃-SO₃H como catalizador alcanzando un rendimiento hacia HMF del 58%.

Dada la importancia del HMF como molécula plataforma para obtener compuestos de alto valor agregado con aplicaciones farmacéuticas y en la industria de polímeros, se estudió un sistema bifuncional que involucra el empleo de catalizadores de Rh soportado en óxidos reducibles y no reducibles y un medio acuoso alcalino para producir ácido 5-

(hidroximetil)furan-2-carboxílico (HMFCa).. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por EDX, microscopía electrónica de transmisión (TEM), quimisorción y FT-IR de piridina. Los resultados revelan que la ruta de reacción no siguió la ruta de oxidación típica de HMF sino que siguió la ruta de reacción de Cannizzaro por lo que los principales productos fueron el (furan-2,5-diil) dimetanol (DHMF), la sal del HMFCa y algunos productos de degradación como los ácidos levulínico y fórmico como consecuencia de la degradación de HMF por efecto del medio alcalino. El óxido que mejor actividad mostró fue CeO₂, con base en estos resultados se elucidó el posible mecanismo de reacción cuando se empleó Rh/CeO₂ como catalizador en presencia de oxígeno molecular. Además se demostró que a menores tamaños de partícula el rendimiento a HMFCa incrementó.

ABSTRACT

In this work the dehydration of fructose and glucose to 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) was studied on a bifunctional system based on LaOCl/Nb₂O₅ catalysts and hot compressed water. The catalysts were prepared by impregnation of LaCl₃ over Nb₂O₅ with different loads. The solids were characterized by X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX), thermogravimetry (TGA), N₂ physisorption, pyridine and CO₂ adsorption followed by Fourier transform infrared spectroscopy with diffuse reflectance (FT-IR); the acid and basic force was determined by NH₃ and CO₂ desorption at programmed temperature, respectively. The use of acid-base systems for the production of HMF mainly from glucose requires weak basic sites and conditions of moderate acidity which is reached with LaOCl/Nb₂O₅ as was confirmed by the acidity and basicity analyzes. The presence of Nb₂O₅ in the solids increased the yield to HMF (> 50%) and prevented the formation of undesirable products under compressed hot water conditions.

With the same objective to produce HMF, a bifunctional system was developed; this is based on the design of solids with acid-basic characteristics to convert glucose to the HMF in which a step of isomerization of the glucose to the fructose supplied by the effect of the basic sites of oxides such as CeO₂, La₂O₃ and SiO₂ and a dehydration step in which the participation of acid sites derived from the functionalization of oxides with sulfonic groups -SO₃H is required. The oxides were functionalized with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane in relation to the density of hydroxyl groups chemically bound to the surface, for that purpose the amount of hydroxyl groups was determined by analysis of physisorption, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy by Fourier transform. The catalysts obtained were characterized by N₂ physisorption, pyridine and CO₂ adsorption by diffuse reflectance infrared spectroscopy with Fourier transform; desorption analysis at programmed temperature of NH₃ and CO₂. The results showed that the functionalization process with groups -SO₃H decreases the volume of the pores and therefore their surface area due to the interaction of the oxides with organosilanes. Analyzes of the nature of the acidic sites of the solids by adsorption of pyridine showed that in all the solids there are both types of acidity; Lewis and Brønsted, the latter attributed to the acid sulfonic groups anchored to the oxides. As for its catalytic activity, the

highest conversion of glucose was found when $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ was used as the catalyst, achieving an HMF yield of 58%.

Given the importance of HMF as a platform molecule to obtain high added value compounds with pharmaceutical and polymer applications, a bifunctional system involving the use of Rh catalysts supported in reducible and non-reducible oxides and an aqueous alkaline medium to produce 5-(hydroxymethyl)furan-2-carboxylic acid (HMFCa). Synthesized catalysts were characterized by EDX, transmission electron microscopy (TEM), chemisorption and FT-IR pyridine. The results revealed that the reaction pathway did not follow the typical HMF oxidation path but followed the Cannizzaro reaction path so the main products were (furan-2,5-diyl) dimethanol (DHMF), salt of the HMFCa and some degradation products such as levulinic and formic acids as a consequence of the degradation of HMF by the effect of the alkaline medium. The oxide with the best activity was CeO_2 , based on these results the possible reaction mechanism was elucidated when Rh/CeO_2 was used as catalyst in the presence of molecular oxygen. In addition it was shown that at lower particle sizes HMFCa yield increased.

INTRODUCCIÓN

La producción de derivados del furano a partir de la biomasa principalmente de tipo lignocelulósica representa una de las vías para la obtención de energía sostenible y de productos químicos. El 5-(hidroximetil)-2-furaldehído (HMF) se deriva principalmente de la deshidratación de fructosa con la utilización de catalizadores homogéneos (ácidos minerales) y es utilizado en un amplio espectro de aplicaciones en distintos campos de la industria. Uno de los problemas en su obtención es la baja disponibilidad de la fructosa lo que implica altos costos a nivel industrial y limita la producción a gran escala [1].

La dificultad de lograr un proceso altamente selectivo y con un alto rendimiento hacia HMF, que se pueda llevar de manera ecológica ha resultado en un costo relativamente alto para el ambiente, restringiendo su potencial como producto químico clave. Para que el HMF ejerza un papel importante como precursor de los biocombustibles y productos químicos a partir de biomasa [2] se debe buscar el uso alternativo de otros azúcares derivados de la celulosa tales como la glucosa, de la cual se puede disponer ampliamente y su costo con respecto a la fructosa es bajo. Sin embargo, la transformación de la glucosa implica dos etapas, una en la que se isomeriza a fructosa y otra de deshidratación para obtener finalmente el HMF. Aunque se ha explorado el uso de glucosa como sustrato de partida con catalizadores convencionales, se ha observado que la etapa de deshidratación presenta una baja tasa de enolización (rearrreglo aldosa-cetosa en el que por un proceso de isomería conocida como tautomería ceto-enólica la glucosa se convierte en fructosa) [3] lo que ocasiona bajos rendimientos a HMF y un alto número de reacciones secundarias indeseables (hidratación, oxidación).

Para suplir todos estos inconvenientes, en este trabajo se ha propuesto como objetivo estudiar sistemas bifuncionales para la obtención de HMF; la síntesis de sólidos ácidos derivados de un proceso de funcionalización con grupos sulfónicos se convierte en una estrategia para sustituir el uso de ácidos homogéneos. Para tal fin, se emplearon óxidos comerciales de lantano, cerio y sílice en cuya superficie se anclaron grupos sulfónicos mediante un proceso de injerto en donde el resultado final fue la obtención de sólidos bifuncionales dado que estos presentaron sitios básicos derivados de los óxidos y sitios ácidos de Brønsted derivados de los grupos sulfónicos capaces de deshidratar la fructosa a HMF.

El uso de óxidos mixtos basados en Nb_2O_5 en esta reacción y sus propiedades tampoco se ha explorado completamente; por lo tanto, existe la necesidad de ampliar el conocimiento sobre la influencia de estos sistemas en la producción de HMF. Está bien establecido que en condiciones de agua caliente comprimida, la bi-funcionalidad ácido-base de los óxidos utilizados como catalizadores promueve un mayor rendimiento hacia HMF [4]. Para esta parte del trabajo se propuso el uso de óxidos mixtos $\text{LaOCl}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ que contienen tanto sitios ácidos como sitios básicos superficiales y que en condiciones de agua comprimida caliente podrían causar una mejora en el rendimiento de HMF considerando que existe un efecto sinérgico entre el agua comprimida caliente y los sitios ácidos de Lewis de los aductos NbO_4^-

H₂O favoreciendo la formación de HMF a partir de la fructosa. Aunque la etapa de deshidratación podría ser estimulada por procesos no catalíticos (condiciones de agua comprimida caliente), los sitios ácidos de Brønsted podrían ser generados tras el tratamiento hidrotérmico de Nb₂O₅.

De otro lado, la oxidación de HMF se ha convertido en una vía importante para la síntesis de derivados con aplicaciones en la industria farmacéutica y polimérica, debido a que el HMF tiene dos grupos funcionales que permiten la producción de una variedad de productos químicos vía oxidación, hidrogenación, condensación, y reducción [5]. Uno de los productos derivados de la plataforma del HMF es el ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico (HMFCa). El HMFCa contiene un grupo hidroxilo y un ácido carboxílico en la misma molécula, que sirve no sólo como un novedoso componente en diversos poliésteres [5–7] sino que también muestra actividad antitumoral y es una plataforma prometedora de un inhibidor de la interleucina [7,8]; también es precursor del ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con aplicaciones de alto potencial en el campo de los polímeros. El FDCA puede sustituir a los ácidos tereftálico, isoftálico y adípico que se han utilizado hasta la fecha en la manufactura de poliamidas, poliésteres y poliuretanos [6].

Los metales empleados en la oxidación de HMF generalmente son Pt, Au, Pd, con menos frecuencia Ru, Co y Cu [7,9–11]. Otros metales como Rh son escasamente empleados [10,12] debido a que el HMF se convierte en una gran cantidad de intermediarios oxidativos (HMFCa y ácido 5-formilfuran-2-carboxílico (FFCA)) que a FDCA. Al parecer el soporte de los catalizadores de Rh también afecta la distribución de los productos formados debido a que se obtienen diferentes rendimientos de acuerdo al óxido empleado [13]. Los óxidos reducibles tales como CeO₂ y TiO₂ crean vacantes de oxígeno en la superficie lo que genera defectos cristalinos que funcionan como centros de anclaje para las partículas Rh, este fenómeno permitiría obtener mayores rendimientos hacia HMFCa [14,15].

En este estudio, la oxidación de HMF se realizó utilizando catalizadores de Rh soportados sobre distintos óxidos para comparar el efecto de los soportes reducibles (CeO₂, TiO₂) y óxidos no reducibles (Al₂O₃ y ZrO₂) empleando oxígeno molecular como agente oxidante para producir HMFCa a través de un método selectivo en una solución acuosa alcalina.

El objetivo para esta parte del trabajo fue estudiar un sistema bifuncional basado en el empleo de catalizadores de Rh soportados en diferentes óxidos junto con un medio básico para la obtención del ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico, producto derivado principalmente de la oxidación del HMF y de la reacción de Cannizzaro.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 Producción de HMF a partir de azúcares

La producción de HMF se lleva a cabo por la transformación de diferentes sustratos tales como la fructosa, glucosa, sacarosa, celulosa, almidón e inulina. Sin embargo, convencionalmente se obtiene HMF a partir de fructosa, no obstante esto limita la producción a gran escala por el alto costo de la materia prima [16].

La transformación de las diferentes fuentes a HMF normalmente se hace utilizando ácidos homogéneos, cloruros metálicos y ácidos minerales acuosos (HCl o H₂SO₄) como catalizadores, exhibiendo actividades catalíticas altas en la formación de HMF. No obstante, estos sistemas homogéneos son difíciles de separar del sistema de reacción aumentando el costo del proceso y presentan serias restricciones ambientales [17]. En consecuencia, los procesos de investigación se están direccionando al uso de la catálisis heterogénea puede potencialmente proporcionar procesos más simples y ambientalmente más amigables, debido a la fácil separación y recuperación permitiendo reemplazar los ácidos homogéneos [18,19]. Por otro lado, la obtención y purificación eficiente del HMF a escalas mayores que las de laboratorio sigue siendo un reto desde varios puntos de vista, por ejemplo los solventes utilizados, las materias primas y las metodologías en las que intervienen varias etapas influyen directamente en los costos de producción. En este capítulo se presentan los aspectos más relevantes relacionados con la producción de HMF a partir de la fructosa y glucosa, los sistemas catalíticos empleados y las condiciones de reacción.

1.1.1 Generalidades

El HMF, también conocido como 5-(hidroximetil)-2-furancarboxaldehído y 5-hidroximetilfurfural, se ha identificado en una gran variedad de procesos térmicos de calentamiento de alimentos tales como leche, jugos de frutas, bebidas y miel. La molécula de HMF tiene varias funcionalidades que surgen de la presencia de los grupos hidroxilo y aldehído, así como de un anillo de furano.

Dentro de las potenciales aplicaciones se incluye la producción de alcanos lineales de peso molecular deseado para su procesamiento en el combustible diesel y el combustible líquido [20]. El HMF es también un precursor para la producción de productos químicos de alto valor, tales como el 2,5-dimetilfurano (DMF), que tiene características hidrófobas, por lo que se puede utilizar como aditivo en combustibles. Otras sustancias interesantes que se pueden obtener a partir del HMF son el ácido 4-oxopentanoico conocido vulgarmente como ácido levulínico (LA), el FDCA [21], el 2,5-furandicarboxaldehído o más conocido como 2,5-diformilfurano (DFF), (furan-2,5-diil) dimetanol (DHMF) y el ácido 2 (E)-5-hidroxi-4-oxo-2-pentenoico que son utilizado para la síntesis de diversos plásticos. En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades del HMF.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del hidroximetilfurfural

Propiedad	Valor
Nombres químicos resumidos	5-(hidroximetil)-2-furancarboxaldehído
Sinónimos	5-(hidroximetil)-2-furaldehído, HMF, 5-(hidroximetil)-2-furancarboxal, 5-(hidroximetil)-2-furfural, 5-hidroximetil-2-formilfuran, 5-oximetilfurfural, hidroximetil furfuraldehído
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O ₃
Peso molecular	126,11 g/mol
Apariencia física	Polvo amarillo, olor a flores de manzanilla
Punto de ebullición	110 °C a 0.02 mm Hg, 114–116 °C a 1 hPa
Punto de fusión	31,5 °C, 28–34 °C
Solubilidad	soluble en agua, metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, dimetilformamida; soluble en éter, benceno, cloroformo menos soluble en tetracloruro de carbono; escasamente soluble en éter de petróleo
Densidad	1,243 a 25 °C
Índice de refracción	1,5627 a 18 °C
Punto de inflamabilidad	79 °C
Máxima absorción UV	283 nm

En la actualidad, múltiples compuestos plataforma han sido descubiertos, sin embargo los derivados de los furanos tienen especial interés por su utilización como intermediarios químicos en la fabricación de pigmentos, polímeros, productos cosméticos, productos farmacéuticos y biocombustibles, dando lugar a un creciente interés en la generación a nivel industrial y comercial de estas moléculas. Entre los muchos derivados del furano, la obtención de 5-Hidroximetilfurfural (HMF) es atractiva debido a su amplia plataforma de reacción (Figura 1) [20,21].

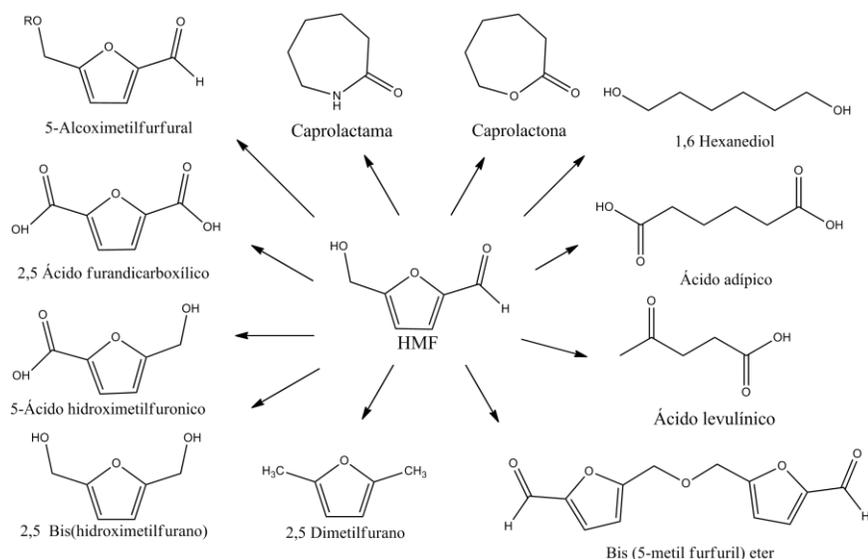


Figura 1. Plataforma química del HMF

Otro punto a tener en cuenta en la síntesis de HMF a partir de azúcares es la temperatura y el solvente, Teong [22] clasificó la obtención de HMF en cinco métodos, dependiendo del tipo de disolvente y la temperatura de procesamiento: (1) procesos acuosos por debajo de 200 °C, (2) procesos acuosos por encima de 200 °C, (3) procesos en medios no acuosos, (4) procesos de mezcla de disolvente y (5) proceso sin disolvente, a través de microondas .

Los procesos acuosos son muy favorables desde el punto de vista ecológico, el agua como disolvente disuelve la mayor parte de los azúcares en altas concentraciones, pero desafortunadamente, no es totalmente eficiente. En estas condiciones, la rehidratación de HMF a ácido levulínico y fórmico se produce más fácilmente que en sistemas no acuosos, y los rendimientos de HMF son bajos [23].

La deshidratación de hexosas en medios no acuosos es más eficiente en términos de rendimiento de HMF, que en medios acuosos. Los rendimientos más altos en disolventes no acuosos se han asignado en su totalidad o en parte, a la inhibición de la degradación de HMF en ácido levulínico y compuestos húmicos [24]. Disolventes no acuosos tales como el dimetilsulfóxido (DMSO), *n*-butanol, acetona, ácido acético, acetonitrilo, dioxano, éter de poliglicol y dimetilformamida (DMF), se han utilizado como medio de reacción en la deshidratación de hexosas [19]. Entre ellos, el DMSO es el solvente más discutido en la literatura, ya que con este disolvente se reportan los más altos rendimientos hacia HMF (80%) [23,24]. La ventaja de la utilización de DMSO es que impide la formación de ácido levulínico y húmico. Aunque, este disolvente presenta desventajas en la separación del producto final y problemas medioambientales causados por subproductos azufrados derivados de su destilación [25,26].

En la actualidad hay una gran cantidad de trabajos que se están realizando tanto a nivel académico como industrial para desarrollar sistemas que permitan la obtención de HMF en

base en fuentes renovables como los carbohidratos. Como se ha mencionado anteriormente, dentro de estos, los azúcares más empleados han sido los monosacáridos fructosa y glucosa principalmente, no obstante también hay investigaciones donde se utilizan sacarosa y polisacáridos como la celulosa, almidón e inulina.

Por esta razón, se ha buscado la utilización de un azúcar de fácil disponibilidad y bajo costo, como la glucosa para la producción de HMF [20]. Lo cual implica una previa reacción de isomerización de glucosa a fructosa, y posterior deshidratación a HMF. Este proceso se ha estudiado con el uso de varios catalizadores homogéneos y heterogéneos, pero la reacción de isomerización de glucosa y la selectividad hacia HMF son bajas, a causa de la formación de productos indeseables (huminas) [2,22]. Además la etapa de deshidratación de la glucosa a fructosa es la más difícil debido a la baja velocidad de enolización [27], lo que dificulta la formación de HMF.

1.1.2 Obtención de HMF a partir de fructosa

El HMF puede ser obtenido desde fructosa en sistemas orgánicos o acuosos, y con una gran variedad de catalizadores homogéneos y heterogéneos [25,28,29] pero la utilización de la fructosa como material de partida es costoso, debido a su baja abundancia en la tierra y a los complejos procesos industriales que requieren para su obtención como son una etapa enzimática y una cromatográfica, incrementando el costo de su producción [30], la glucosa es una alternativa para la producción de HMF dado su bajo costo y abundancia [31]. Sin embargo, si se parte desde fructosa, el proceso de deshidratación es más eficiente y selectivo para HMF motivo por el cual la producción de HMF desde fructosa aún se siga estudiando.

La deshidratación de la fructosa en HMF es conocida por ser catalizada por ácidos de Brønsted, así como ácidos de Lewis [32], la deshidratación de fructosa en HMF en sistema acuoso se ha desarrollado de forma continua mediante selección de diversos catalizadores homogéneos y heterogéneos. Sin embargo, muchos científicos han empezado a estudiar la deshidratación de azúcar en disolventes orgánicos, mostrando que la selectividad para HMF se mejora cuando la reacción se lleva a cabo en medios no acuosos [32], en particular en dimetilsulfóxido (DMSO), ya que tiene la más alta solubilidad para los azúcares y alta estabilidad de HMF [22,25,27].

1.1.2.1 Síntesis de HMF a partir de fructosa en agua

En la Tabla 2 se muestran los resultados derivados de las primeras investigaciones en la deshidratación de fructosa para obtener HMF empleando como catalizadores ácidos homogéneos. Es evidente que la utilización de estos sistemas catalíticos conduce a la formación de HMF, sin embargo el rendimiento es afectado por algunas variables como la concentración del sustrato, el pH, la temperatura y la presión; en consecuencia si no se utilizan las condiciones óptimas de reacción se da lugar a la generación de subproductos no deseados tales como las huminas y otros ácidos derivados de la degradación del HMF.

Tabla 2. Primeros estudios en la deshidratación de fructosa con el empleo de sistemas homogéneos

Ref	Catalizador	Condiciones de reacción	Rendimiento a HMF
[33]	HCl	95 °C	30%
[34]	Ácido fórmico	175 °C/50 bar/1 h	50-60%
[35]	ácido p-toluensulfónico	88 °C/4-5 h	25%
[36]	ácido p-toluensulfónico + PEG-4000	88 °C/4-5 h	50%
[37]	H ₂ SO ₄	250 °C /340 bar	50%

En la última década, se han desarrollado nuevos sistemas catalíticos y procesos para la síntesis de productos de alto valor agregado (incluyendo HMF), basados principalmente en el uso de catalizadores heterogéneos, por ejemplo, zeolitas ácidas, óxidos metálicos, haluros metálicos y fosfatos entre otros, estos sólidos han sido utilizados como catalizadores heterogéneos con resultados altamente selectivos y activos en la síntesis de productos químicos a granel y de la química fina [17, 27, 38–40].

En la Tabla 3 se resumen los principales resultados derivados de investigaciones donde la deshidratación de fructosa es catalizada por el uso de catalizadores a base de niobio. De acuerdo a estos resultados, cabe resaltar que la deshidratación se lleva a cabo de forma exitosa a temperaturas superiores a 100 °C; dependiendo del catalizador, la temperatura y el tiempo la conversión de fructosa mejora pero la selectividad no se ve afectada significativamente. Los resultados mejoran cuando se emplean catalizadores con características ácidas del tipo Lewis y Brønsted. El empleo de microondas también mejora la conversión, además, los tiempos de reacción empleados son más cortos en relación con el uso de sólo catalizadores lo que hace que el proceso sea más eficiente.

Los resultados de Stosić *et al.*, [41] mostraron que la densidad de sitios ácidos fuertes, favorece la selectividad para HMF en la reacción de deshidratación fructosa. Se observó que la actividad en la reacción de deshidratación de fructosa se ve favorecida con el aumento en el porcentaje de carga del Nb₂O₅ dentro del catalizador, debido a que el número de sitios ácidos fuertes por área de superficie de las muestras aumenta con el aumento de la cantidad de Nb₂O₅ en las muestras, lo que llevó a la conclusión de que óxido de niobio es el principal componente activo en la deshidratación de la fructosa en las muestras de óxidos mixtos. Estos resultados están de acuerdo con la literatura, donde se encontró que un mayor número de sitios ácidos superficiales conlleva a un mejor comportamiento catalítico en esta reacción, es decir, el rendimiento hacia HMF se ve favorecido.

Tabla 3. Empleo de catalizadores basados en Nb₂O₅ en la deshidratación de fructosa en medio acuoso

Ref	Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión (%)	Selectividad (%)
[42]	(Nb ₂ O ₅)nH ₂ O ₂	100 °C	40	30
	NbOPO ₄	100-110 °C	70-80	30
[31]	NbPO-pH 2	130 °C/60 min	58	78
	NbPO-pH 7	130 °C/60 min	68	50
	50%CeO ₂ /50%Nb ₂ O ₅	130 °C/6 h	49	35
	25%CeO ₂ /75% Nb ₂ O ₅	130 °C/6 h	46	42
[41]	25% Nb ₂ O ₅ /75% CeO ₂	130 °C/6 h	68	33
	Nb ₂ O ₅	130 °C/6 h	82	47
	CeO ₂	130 °C/6 h	40	27
	Nb ₂ O ₅	130 °C/10 h	87	36
[43]	Nb ₂ O ₅ - CeO ₂ .	130 °C/10 h	71	
	Nb ₂ O ₅ - TiO ₂ .	130 °C/10 h	78	39
	Nb ₂ O ₅ - ZrO ₂ .	130 °C/10 h	82	32
	NbPO asistido por microondas	190 °C/8 min	96	41
[44]	ZrPO asistido por microondas	190 °C/8 min	98	33

En resumen, la selectividad hacia HMF es favorecida por las propiedades ácidas del Nb según el sistema catalítico dentro del cual se esté usando y las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la reacción. Cuando los catalizadores se emplean en sinergia con el uso de microondas se disminuyen los tiempos de reacción además de que mejora notoriamente la conversión. El medio acuoso favorece la disolución del azúcar de partida, sin embargo, reduce la selectividad hacia el producto de interés porque favorece la formación de productos de hidratación y polímeros que en algunas ocasiones propician la desactivación del catalizador.

1.1.3 Obtención de HMF a partir de glucosa

En el siglo XX, se realizó la mayor investigación sobre la formación de HMF en sistemas acuosos con ácidos minerales como catalizadores (principalmente ácido sulfúrico y clorhídrico). El agua es la primera opción para ser elegida debido a disuelve la mayoría de los azúcares en altas concentraciones a diferencia de la mayoría de los disolventes orgánicos. Debido a los rendimientos relativamente bajos HMF en sistemas acuosos, el uso de disolventes orgánicos ha crecido desde la década de 1980. Disolventes como DMSO, DMF, DMA, acetona, ácido acético, y metanol han sido reportados en la literatura [27].

1.1.3.1 Deshidratación de glucosa en medio acuoso

Agua comprimida caliente

La expresión agua sobrecalentada se refiere al agua cuya temperatura está comprendida entre el punto de ebullición (100 °C) y la temperatura crítica (374 °C) y que se mantiene líquida por efecto de la presión. También se conoce como agua subcrítica y agua caliente a presión.

El agua sobrecalentada a que se refiere el presente artículo se mantiene líquida debido a que la somete a presión cuando sobrepasa el punto de ebullición, o porque se calienta en un depósito cerrado, con un espacio superior, donde el agua líquida está en equilibrio con el vapor a la presión de saturación. No se trata del agua a presión atmosférica por encima de su punto de ebullición normal, que no ha hervido, debido a la falta de sitios de nucleación (lo que a veces ocurre cuando se calientan de líquidos en el microondas) para la que también se utiliza el término sobrecalentamiento.

Muchas de las propiedades anómalas del agua se deben a enlaces de hidrógeno muy fuertes. En una amplia gama de temperaturas de sobrecalentamiento, los enlaces de hidrógeno se rompen, cambiando sus propiedades más de lo que normalmente se esperaría mediante un aumento de temperatura por sí solo. El agua se convierte de hecho en menos polar y se comporta más como un disolvente orgánico, como el metanol o el etanol. En ella aumenta notablemente la solubilidad de los materiales orgánicos y gases, y puede actuar como un disolvente, reactivo o catalizador en aplicaciones industriales y de análisis, incluida la destilación, reacciones químicas y la limpieza.

La transformación de glucosa en HMF es bastante exigente debido a la isomerización de glucosa-fructosa y la deshidratación de fructosa. En particular, el óxido de niobio (Nb_2O_5) se reconoce como un catalizador del tipo ácido de Lewis. Para la deshidratación de glucosa a HMF en fase acuosa a $130\text{ }^\circ\text{C}$ - $170\text{ }^\circ\text{C}$ mostró una alta estabilidad y alta selectividad hacia HMF en tiempos de reacción cortos; pero la conversión del sustrato es baja, entre 25 y 50% [43].

El uso de óxidos mixtos basados en Nb_2O_5 en esta reacción y sus propiedades no se han explorado completamente debido a que este óxido en su mayoría posee sitios ácidos de Lewis, propiedad que sólo favorece el paso de deshidratación de la fructosa. Para optimizar sus propiedades es necesario estudiarlo en óxidos mixtos para que se garantice la obtención de HMF en un solo paso desde la glucosa.

Recientemente, los catalizadores de tungstita dopados con Nb_2O_5 [45] favoreció la deshidratación de la glucosa, debido a su acidez de Lewis y Brönsted equilibrada; sin embargo, este proceso se favoreció con la adición de HCl a la mezcla de reacción. El sitio $\text{Nb}^{\delta+}$ de ácido de Lewis promovió la isomerización de glucosa a fructosa, mientras que los sitios ácidos de Brönsted (originados a partir de enlaces puente Nb -OH-Nb) catalizaron la deshidratación de la fructosa generada a HMF.

Otro ejemplo puede ser observado en los resultados de la Tabla 4, en este estudio se sintetizaron catalizadores de fosfato de niobio a diferentes pH para evaluar el efecto en la conversión, selectividad y rendimiento. El mejor catalizador fue aquel que se sintetizó a un pH de 7 empleando la temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$ en donde se obtuvo una conversión de glucosa del 68% y un rendimiento a HMF del 34%. Al tratarse de una reacción que se lleva a cabo en dos pasos, las temperaturas de reacción deben ser mayores a los $120\text{ }^\circ\text{C}$ y emplearse un pH óptimo para que la reacción transcurra.

Tabla 4. Empleo de catalizadores basados en Nb₂O₅ en la deshidratación de glucosa en medio acuoso

Ref	Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento a HMF (%)
	Blanco	140 °C/60 min	9	-	-
	NbPO-pH2	140 °C/60 min	24	58	14
[31]	NbPO-pH7	140 °C/60 min	68	49	34
	NbPO-pH7	120 °C/60 min	20	71	14
	NbPO-pH10	140 °C/60 min	12	60	7
	Na-NbPO-pH7	140 °C/60 min	93	35	33
	Nb ₂ O ₅	140 °C/60 min	51	36	18

En la búsqueda por encontrar métodos más eficientes y amigables con el medio ambiente se ha venido trabajando la isomerización-deshidratación de glucosa en condiciones de agua caliente comprimida. Por este camino Jing y Lü [46] reportaron rendimientos significativos de HMF a partir de la descomposición de glucosa en agua a 180-220°C y 100 bar en ausencia del catalizador. Un rendimiento del 30% de HMF y una conversión cercana al 70% se reportaron cuando una solución de glucosa al 1% se calentó durante 30 min a 220 °C. Una de las observaciones interesantes de esta investigación fue que las tasas de degradación de HMF entre 180-220 °C fueron sustancialmente más bajas a las tasas de degradación de la glucosa. En un trabajo similar, Aida *et al.*, [47] estudiaron la descomposición de la glucosa en agua a 350 y 400 °C a presiones de 40, 70, y 80 MPa a tiempos cortos de reacción (<2s) mostrando rendimientos de HMF por debajo del 10%.

Bajo estas condiciones drásticas de temperatura y presión Watanabe *et al.*, [4] reportaron reacciones de glucosa en agua caliente comprimida a 200 °C con concentraciones de sustrato de 9 m%. Un rendimiento de HMF del 20% a una conversión del 81% fue obtenido después de 5 min en presencia de TiO₂ anatasa. TiO₂ rutilo no contribuyó a la deshidratación de HMF, mostrando resultados similares a los obtenidos en ausencia del catalizador, el cual fue de 6,6 % de rendimiento de HMF a una conversión del 20% después de 10 min. El ZrO₂ fue ensayado como catalizador bajo las mismas condiciones dando como resultado un rendimiento del 13% de fructosa y sólo 5,2% de HMF a una conversión del 47%. Más tarde se trabaja en la deshidratación catalizada por el TiO₂ usando una solución de glucosa del 2 m% y calentamiento en microondas resultando un rendimiento de HMF del 19% a una conversión del 64% después de 5 min [48].

Chareonlimkun *et al.*, [49] llevaron a cabo reacciones de glucosa con catalizadores de TiO₂ y ZrO₂ preparados de diferente forma en agua comprimida a 250 °C por 5 min. El trabajo se focalizó en la preparación de los catalizadores, examinando diferentes temperaturas de calcinación (500-700°C) y diferentes precursores como nitratos y cloruros. Los rendimientos más altos de HMF fueron del 27%, usando TiO₂ a partir de su precursor de cloruro, calcinado a 500 °C. Incrementando la temperatura de calcinación se encontraron rendimientos más bajos para HMF, decreciendo a 25% cuando la calcinación fue a 600 °C y del 20% a 700 °C de

calcinación [4]. Continuando con el estudio de catalizadores de Zr, Asghari y Yoahid [50] trabajaron en la deshidratación de la glucosa catalizada por catalizadores heterogéneos ZrP; con 1 m% de glucosa y una relación 1:1 (m/m) calizador/sustrato a 240 °C y 33,5 bar se obtuvo un rendimiento del 23,5% de HMF (72% de conversión).

En el estudio hecho por Fang *et al.*, [51] para la reacción de la D-glucosa en agua a altas temperaturas (410 °C) y presiones (1800 bar) para la producción de nanopáticas secas se encontraron como principales productos HMF y levoglucosano, los cuales fueron posteriormente convertidos en aceite y residuos sólidos y finalmente a partículas sólidas secas con un rendimiento de 65 m% a 350 °C. Cuando la glucosa reacciona en agua se obtienen rendimientos de hasta 27% de HMF a 180 °C en 3 minutos de reacción. Al calentar las soluciones acuosas de glucosa lentamente a 350 °C las soluciones cambian de color desde claro a amarillo y finalmente a naranja.

Por esta misma línea, investigadores como Lopes de Souza [52] han estudiado los límites de la catálisis heterogénea en condiciones hidrotérmicas y el potencial de los ácidos orgánicos concentrados como solventes. De estos resultados concluyen que la baja selectividad a HMF cuando la reacción se lleva a cabo en agua pura, se debe a la rehidratación descontrolada de HMF en ácidos levulínico y fórmico. Además al igual que lo reportan otros autores, los intermediarios o el propio HMF pueden polimerizarse para producir oligómeros, llamados huminas. Para resolver los problemas de baja selectividad a HMF en medio acuoso, se han planteado los siguientes argumentos:

1. Extracción in situ del HMF del medio de reacción para evitar su posterior transformación. Esto se ha hecho utilizando un solvente extractivo de HMF inmiscible en agua. Por otro lado, la separación de HMF desde el medio acuoso también se ha reportado vía extracción con vapor. La continua extracción de agua del medio de reacción favorece el rendimiento de HMF.
2. Una solución alternativa es llevar a cabo la reacción en un medio orgánico/acuoso o en un solvente orgánico puro. El DMSO es el solvente orgánico comúnmente utilizado para la síntesis de HMF. Los rendimientos más altos hallados con este solvente fueron de 42%.
3. Desde el año 2006 el empleo de líquidos iónicos para la obtención de HMF se ha venido incrementando. Los cloruros metálicos en líquidos iónicos fueron reportados en la obtención de altos rendimientos de HMF. En el sistema catalítico $\text{CrCl}_2/\text{EMIMCl}$, se reportaron de HMF entre 62-69% a partir de glucosa.

1.1.3.2 Deshidratación de glucosa en solventes orgánicos

Muchos estudios acerca de la deshidratación de glucosa sugieren que al disminuir el contenido de agua se favorece el rendimiento hacia HMF. Por esta razón, un número de grupos ha ensayado solventes orgánicos como medios de reacción para la deshidratación de la glucosa. En la Tabla 5 se hace una recopilación de algunos estudios en donde se emplean sistemas orgánicos o sistemas bifásicos para mejorar los rendimientos a HMF en comparación con los sistemas acuosos. Como se puede observar, el solvente más empleado es el DMSO,

previamente se describieron las ventajas de su utilización. Además se nota el uso de catalizadores bifuncionales capaces de isomerizar la glucosa en fructosa y posteriormente llevar a cabo la deshidratación de fructosa en HMF en una sola etapa mediante sus propiedades básico-ácidas.

Tabla 5. Deshidratación de glucosa en solventes orgánicos

Ref	Catalizador	Solvente	Condiciones de reacción	Conversión	Rendimiento a HMF (%)
[53]	Sin catalizador	DMSO	130 °C/4 h	94	4
[54]	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	DMSO	130 °C/6 h		48
[54]	LaCl ₃	DMSO	120 °C		10
[55]	SnCl ₄	DMSO	100 °C/3 h	96	44
[56]	Hidrotalcita+ Amberlyst 15	DMF	180 °C/9 h	73	42
[56]	Hidrotalcita+ Amberlyst 15	DMSO	80 °C	41	25
[57]	LiBr/CrX _n (X = Br o Cl).	DMA	100 °C/4-6 h		80
[19]	Sílica y MgCl ₂	acetonitrilo			70
[58]	óxido de Tantalio mesoporoso	Agua/MIBK	175 °C/ 90 min	69	23
[59]	MCM-41 dopada con Al	Agua/MIBK	195 °C/150 min	87	36
[60]	Nb ₂ O ₅ impregnado en las nanofibras de γ-Al ₂ O ₃	DMSO	150 °C/4 h		59

1.1.4 Empleo de materiales sulfonados para la producción de HMF

Ruliang Liu *et al.*, [61] estudiaron la conversión de fructosa a HMF y alquil levulinatos catalizada por materiales de carbono funcionalizados con grupos sulfónicos C-SO₃H tales como poli (ácido p-estirenosulfónico)-nanotubos de carbón grafeado (CNT-PSSA), poli (ácido p-estirenosulfónico)-nanofibras de carbón grafeado (CNF-PSSA), ácido benzenosulfónico-nanotubos de carbón grafeado. Con este tipo de materiales se alcanzaron rendimientos de hasta el 89% de HMF. La actividad catalítica de los catalizadores de C-SO₃H para la conversión de fructosa en HMF y etil levulinato siguieron el orden de acuerdo a su fuerza ácida. La relación entre la actividad catalítica y la densidad ácida C-SO₃H mostró ser directamente proporcional en la deshidratación de la fructosa a HMF. La fácil separación, fácil recuperación y alta estabilidad térmica hace que los materiales catalíticos desarrollados sean eficientes para la transformación de los hidratos de carbono de la biomasa a productos de la química fina.

Recientemente, Zhang *et al.*, [62] desarrollaron carbón sulfonado CMK-3 mediante la elevación de la temperatura de sulfonación a 250 °C. Este catalizador mostró una excelente actividad

hacia la hidrólisis de celulosa en glucosa. Los materiales basados en carbono sulfonados derivados de la biomasa son catalizadores interesantes por ser sólidos ácidos. Sin embargo, la estructura de este tipo de materiales se destruye fácilmente durante la introducción de los grupos ácidos sulfónicos por el tratamiento de sulfonación a alta temperatura. Como resultado del proceso anterior, se reduce la estabilidad y la durabilidad de estos materiales. El test catalítico se llevó a cabo a partir de la fructosa en DMSO utilizando como catalizador el CNT-PSSA a 120 °C por 30 minutos. En éste caso la fuerza ácida de los catalizadores fue determinada por titulación ácido-base potenciométrica, mientras que la carga de SO₃H en CSO₃H fue determinada por cromatografía iónica basada en la concentración de SO₄²⁻. Los resultados sugieren que la contribución de la acidez Brönsted, así como la concentración de SO₃H en C-SO₃H disminuye en el orden CNT-PSSA>CNF-PSSA>CNT-BSA indicando que la fuerza ácida de éstos C-SO₃H es paralela a la carga de -SO₃H.

En un trabajo similar hecho por Zheng *et al.*, [63] sólidos ácidos basados en carbón recubierto fueron estudiados para la deshidratación de la fructosa en HMF en DMSO como solvente. Los resultados mostraron que el 86% de rendimiento de HMF se alcanzó a 140 °C después de 140 minutos usando Carbón-SO₃H. Entre los factores que podrían influir para la preparación de HMF están la ceniza, la temperatura de recubrimiento y la forma sulfonada. Para éste experimento se prepararon 4 tipos de catalizadores bajo diferentes condiciones de síntesis.

Tao *et al.*, [64] estudiaron la deshidratación en un sistema bifásico como solvente Agua/MIBK obteniendo una conversión de 97,4% de glucosa con un rendimiento de HMF de 75,1% a 120 °C por 360 minutos. Se observó que la selectividad a HMF decreció con el incremento de la temperatura y tiempos mayores a 5 h de reacción, adicionalmente que el agua como solvente tiene un efecto negativo en la reacción. A diferencia de otros estudios, el consumo de glucosa en este caso se confirmó por el método ácido de fenol sulfúrico. El IL-5 (R= CH₃; X=CF₃SO₃H) obtuvo una conversión de glucosa de 97,4% y un rendimiento de HMF de 75.1%. Mediante esta investigación se comprobó que acidez fuerte de los líquidos iónicos es un aspecto importante en la deshidratación de la glucosa. En el estudio del efecto de la cantidad de glucosa se encontró que utilizando 0,3 g de glucosa a 120 °C y 360 min la conversión aumentó a 99,8% y el rendimiento a HMF se incrementó a 78,4% y cuando se utilizó 0,5 ml de agua la conversión de glucosa fue de 95,6% y el rendimiento de HMF y AL fue 76,3 y 2,51% respectivamente.

Morales *et al.*, [65] al estudiar el efecto de catalizadores heterogéneos de ácido sulfónico para la deshidratación de C6 –monosacáridos a HMF en DMSO encontró que la resina comercial sulfónica-70 fue el catalizador más activo, lo que se atribuye a su mayor concentración de sitios ácidos sulfónicos en comparación con otros catalizadores, dando un rendimiento de 93 mol% respecto a HMF a partir de la fructosa en 1 hora de reacción. Para el caso en el que se partió de la glucosa, en este estudio se optimizó una metodología de superficie de respuesta, dando un rendimiento máximo de HMF de 33 %mol a 147 °C con el 23% del peso del catalizador basado en la glucosa en un tiempo de 24 horas. En esta reacción se produjo como

intermediario anhidroglucosa. Los ácidos en estudio fueron el ácido propilsulfónico (Pr-SO₃H-SBA-15) y el arenosulfónico (Ar-SO₃H -SBA-15 funcionalizados con sílica mesoestructurada.

Aunque son innumerables los estudios en la conversión de carbohidratos a HMF, en especial a partir de fructosa, aún sigue siendo un reto su obtención desde la transformación de glucosa para lograr conseguir altos rendimientos de HMF empleando catalizadores heterogéneos. Los estudios que se reportan con la funcionalización sulfónica de sólidos son incipientes, lo que los convierte en materiales interesantes para la síntesis de HMF en razón a que éstos poseen gran cantidad de sitios de ácidos Brönsted.

1.2 Oxidación de HMF

La oxidación de HMF se ha convertido en una ruta interesante para la síntesis del ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (HMFCA) con aplicaciones en la industria farmacéutica y en la producción de poliméros [5].

Aunque la oxidación de HMF a FDCA se ha estudiado ampliamente usando catalizadores a base de metales nobles [6] en presencia de una solución alcalina, se ha demostrado que se requieren pequeñas cantidades de base de NaOH (2,5 equiv.) para producir HMFCA empleando catalizadores metálicos soportados. La formación de HMFCA se lleva a cabo por oxidación del grupo formil del HMF [15,16,17] mediante la formación de un hemiacetal intermedio 1, que posteriormente se puede oxidar en ácido 5-formil-2-furandicarboxílico (FFCA), y este a su vez se convierte rápidamente en FDCA a través de un segundo intermediario hemiacetal (hemiacetal 2) [18,19], como se muestra en la Figura 2. La formación de HMFCA a través del hemiacetal es una reacción muy rápida y está fuertemente influenciada por la cantidad de base y la temperatura de la reacción, mientras que la posterior transformación del grupo hidroxilo es más lenta.

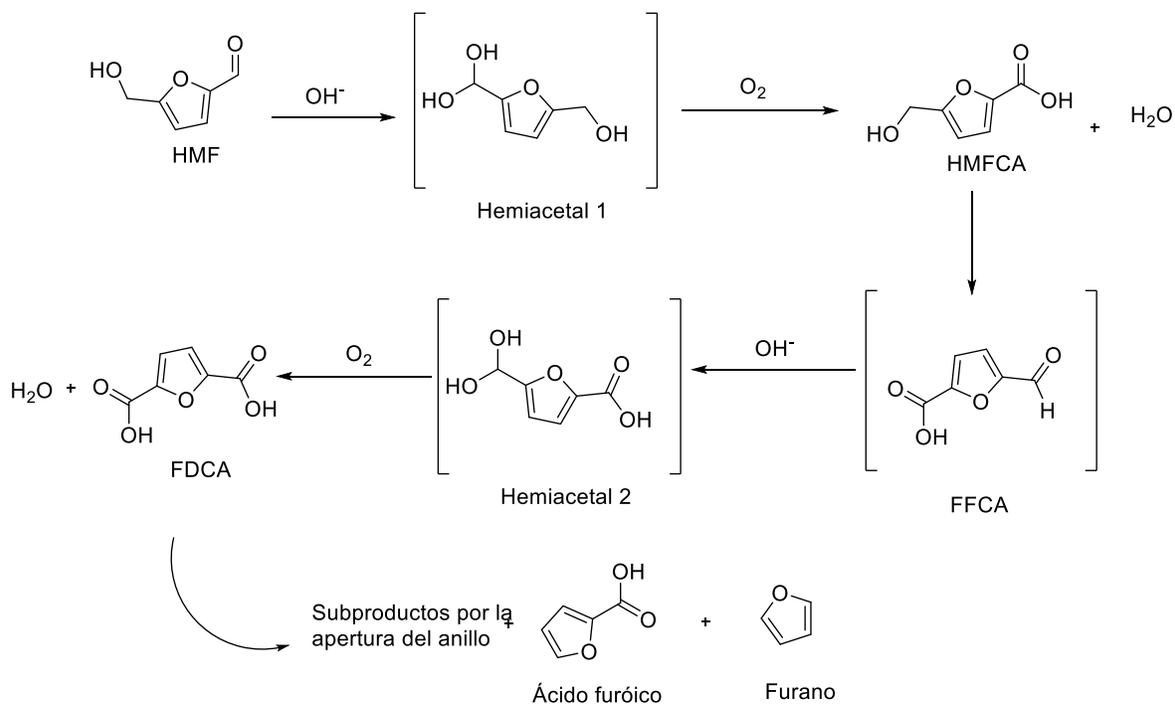


Figura 2. Oxidación aeróbica de HMF en medio acuoso.

Debido a las dificultades con el aislamiento de un compuesto puro, la oxidación selectiva a FFCA no ha atraído mucha atención a pesar de su gran potencial como intermediario [69]. El HMFCFA contiene un grupo hidroxilo y un ácido carboxílico en la misma molécula, que sirve no sólo como un novedoso componente en diversos poliésteres [14,17,21] sino que también muestra actividad antitumoral y es una plataforma prometedora de un inhibidor de la interleucina [18,21]; también es precursor del FDCA con aplicaciones de alto potencial en el campo de los polímeros. El FDCA puede sustituir a los ácidos tereftálico, isoftálico y adípico que se han utilizado hasta la fecha en la manufactura de poliamidas, poliésteres y poliuretanos [6].

Otra de las rutas para la formación del HMFCFA sigue la reacción de Cannizzaro; esta es la reacción de desproporción inducida por una base de un aldehído que carece de un átomo de hidrógeno en una posición α del grupo carbonilo. Una molécula del aldehído actúa como un donador de hidruro y la otra como aceptor, dando como resultado una sal de ácido carboxílico y un producto alcohol, respectivamente [14,15,16,20]. Debido a que proporciona una mezcla equimolar tanto de un alcohol primario como de una sal de ácido carboxílico como productos, el rendimiento máximo posible para cada producto es sólo del 50%. Sin embargo, la reacción de Cannizzaro sería una de las vías más eficaces para la producción simultánea de DHMF y HMFCFA [66] cuando se aplica a la molécula del HMF como se muestra en la Figura 3. Las reacciones típicas de Cannizzaro usualmente implican condiciones de reacción relativamente drásticas con un exceso de hidróxido en una solución acuosa a alta temperatura. Para solucionar este problema Kang *et al.*, [66] reportan una eficiente y ecológica reacción de

Cannizzaro de HMF en líquidos iónicos (ILs) como un solvente de reacción reutilizable bajo condiciones de libre agua.

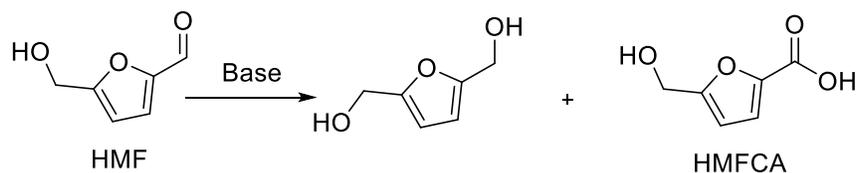


Figura 3. Reacción de Cannizzaro del HMF

En la Tabla 6 se muestran los resultados de las investigaciones más relevantes en lo que se refiere a la oxidación de HMF. Estos resultados confirman que la fracción del aldehído del HMF se oxida más fácilmente que el hidroximetil [6]. Teniendo en cuenta que la reacción de Cannizzaro implica el uso de diferentes bases, las más estudiadas han sido NaOH, KOH, Na₂CO₃ y CaCO₃; sin embargo, la base más empleada en estos estudios es el NaOH de acuerdo con lo reportado por Verdeguer *et al.* [70], quienes encontraron que la base de hidróxido era más eficaz en la producción de FDCA que la base de carbonato, lo que favoreció la producción de HMFCA.

El aumento de la presión de O₂ y la concentración de NaOH facilitan la conversión de HMFCA a FDCA. La influencia significativa de la concentración de base en la distribución del producto indica un papel importante del OH⁻ en la activación, la oxidación y la degradación de HMF [71]. Esto fue confirmado por Albonetti *et al.*, [72] quienes reportaron que variando la temperatura de reacción se observó una distribución de los productos. Los resultados confirmaron que los catalizadores estudiados exhiben una alta actividad para la oxidación de la funcionalidad aldehídica de la molécula de HMF, formando una alta cantidad de HMFCA a baja temperatura empleando catalizadores de 1,5Au₁Cu₃-TiO₂, 1,5Au₁Cu₁-TiO₂ y 1,5Au₁Cu₃-TiO₂. Además, la reacción secuencial del intermedio HMFCA a FDCA se acelera aumentando la temperatura de reacción a valores mayores de 200 °C y enfatiza que la reacción lenta de HMFCA a FDCA limita la velocidad global de la reacción.

Este comportamiento nos permite considerar que el HMFCA es un producto primario e inestable que se convierte gradualmente en FDCA, el cual aparece como un producto secundario y estable [68]. Debe señalarse que el FDCA prácticamente no se formó antes de que todo HMF se convirtiera en HMFCA, lo que indica menor reactividad del HMFCA en comparación con el HMF. La concentración de HMFCA aumenta y luego disminuye después de la primera hora de reacción mientras que el rendimiento de FDCA aumenta.

Tabla 6. Oxidación de HMF para producir HMFCA

Ref	Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión de HMF (%)	Rendimiento a HMFCA (%)
[6]	1% Au/TiO ₂	20 equiv. de NaOH/20 bar O ₂ /30 °C/2,5 h	100	70
[6]	1% Au/TiO ₂	Sin base/20 bar O ₂ /30 °C	13	12
[6]	1% Au/TiO ₂	Con base/N ₂ /18 h/30 °C	100	51
[73]	Ce _{1-x} Bi _x O ₂	0,6 M NaOH, 65 °C, 10 bar O ₂ /1 h	100	65
[5]	catalizadores de Cu/CeO ₂	Sin base/H ₂ O	99	90
[74]	Au-Cu/TiO ₂	95 °C/10 bar O ₂	100	92
[75]	Au/hidrotalcita	Sin base/T° ambiente	99	87
[76]	Au/TiO ₂	70 °C/10 bar O ₂	100	Select. 86
[76]	Pd/TiO ₂	70 °C/10 bar O ₂	0	Select. 0
[76]	Pd-Au/TiO ₂	70 °C/10 bar O ₂	100	Select. 57
[67]	Arcilla montmorillonita K-10 inmovilizada en acetilacetato de molibdeno	Tolueno/110 °C	93	82
[7]	Ru/CsPW	12 h/130°C/O ₂ 20 ml/min.	97	73

Como se puede notar, los metales empleados en la oxidación de HMF generalmente son Pt, Au y Pd, con menos frecuencia Ru, Co y Cu. Otros metales como Rh son escasamente empleados [10,12] porque el HMF se transforma en otros intermediarios oxidativos como el HMFCA y FFCA preferiblemente que a FDCA. Al parecer el soporte de los catalizadores de Rh también es un factor que afecta la distribución de los productos formados [13]. Rh soportado en óxido de grafeno produce sólo HMFCA (24% del rendimiento) y subproductos a baja conversión de HMF [12]; mientras que el 5% de Rh/C produjo un rendimiento de HMFCA del 26%. En ambos estudios se observó que la superficie de Rh se desactivó debido al FDCA formado o la fuerte adsorción de los intermedios [10].

El papel de la reducibilidad del óxido es, por lo tanto, esencial en la primera etapa de la reacción debido a la formación de vacantes de oxígeno. El papel del oxígeno es reoxidar el soporte con un proceso ligeramente activado, por lo tanto, la naturaleza del soporte óxido afecta al mecanismo de reacción y podría ser un factor clave para obtener una alta actividad en la oxidación del HMF; además, con frecuencia los soportes reducibles son beneficiosos porque facilitan la activación de O_2 [77,78], así por ejemplo, los catalizadores de Cu/CeO₂ en agua alcanzaron rendimientos cercanos al 90% de HMFCA sin la presencia de aditivos o bases [5], soportes reducibles, como CeO₂, pueden proporcionar oxígeno activado a través de la transferencia de O_2 al metal [73,79].

En este trabajo de tesis, se llevó a cabo la oxidación de HMF utilizando catalizadores Rh soportados en distintos óxidos con el fin de comparar el efecto de óxidos reducibles (CeO₂, TiO₂) y óxidos no reductibles (Al₂O₃ y ZrO₂) en esta reacción. A través de un método selectivo se usó oxígeno molecular como agente oxidante y una solución acuosa alcalina de NaOH para producir HMFCA. En la literatura se reporta que las vacantes de oxígeno en la superficie de los óxidos reducibles generan defectos cristalinos que funcionan como centros de anclaje para las partículas Rh, lo que permitirá obtener mayores rendimientos a HMFCA.

Los resultados de este estudio contribuyen en gran medida a otros estudios hechos previamente porque abre un camino con el estudio de catalizadores de Rh, metal que hasta el momento ha sido muy poco explorado en el campo de la oxidación del HMF; además porque a diferencia de otros estudios, se focaliza en la producción de un derivado furánico como el HMFCA de gran importancia y aplicación que esta relegado a un segundo plano de investigación.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar sistemas bifuncionales para la obtención de 5-(hidroximetil)-2-furaldehído y ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Estudiar la síntesis de HMF a partir de glucosa y fructosa empleando catalizadores de $\text{LaOCl}/\text{Nb}_2\text{O}_5$
2. Establecer las mejores condiciones de reacción en la síntesis de HMF a partir de glucosa y fructosa.
3. Determinar la influencia de los grupos sulfónicos en óxidos básicos para mejorar la enolización de glucosa a HMF.
4. Estudiar un sistema bifuncional basado en el empleo de catalizadores de Rh soportados en diferentes óxidos para la obtención del ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico, producto derivado principalmente de la oxidación del HMF y de la reacción de Cannizzaro.
5. Comparar el efecto de los soportes reducibles (CeO_2 , TiO_2) y óxidos no reductibles (Al_2O_3 y ZrO_2) empleando oxígeno molecular como agente oxidante para producir HMFCA a través de un método selectivo en una solución acuosa alcalina.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos

Todos los solventes y reactivos fueron adquiridos de diferentes compañías, y utilizados sin ninguna purificación.

2.1.1 Materiales y reactivos para la síntesis de catalizadores sulfonados

Para la síntesis de los sólidos sulfonados se empleó Tolueno (Panreac, 99.5%), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) (Sigma-Aldrich, 95%), H₂O₂ (Panreac, 30%), acetona (Sigma-Aldrich, 99.5%), (Sigma-Aldrich, 99%), H₂SO₄ (Sigma-Aldrich, 99%), SiO₂ comercial (Grace Davinson), CeO₂ (Sigma-Aldrich), La₂O₃·7H₂O (Merck).

2.1.2 Materiales y reactivos para la síntesis de óxidos mixtos

Para la síntesis de LOCl/Nb₂O₅ se empleó LaCl₃·7H₂O (Merck), Nb₂O₅ (Merck), metanol (Panreac, 99%).

2.1.3 Materiales y reactivos para la síntesis de catalizadores de Rb soportados

TiO₂ (Evonik, Aeroxide P-25), Al₂O₃ (Alúmina S.A), acetona (J. T. Baker, 99,9%), acetilacetoacetato de rodio III (Aldrich Chem, 97%), ZrO(NO₃)₂ (Sigma Aldrich), CO(NH₃)₂ (J.T. Baker), NH₃·H₂O (Merck), NaOH (Panreac), Ce(NO₃)₃·6H₂O (Merck) and Bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB (Alfa Aesar).

2.1.4 Materiales y reactivos para la Deshidratación de glucosa y fructosa

Para la deshidratación de azúcares fueron empleadas soluciones de D-(+)-Glucosa Anhídrida (Panreac) y fructosa (Sigma-Aldrich) con agua tipo I obtenida de un equipo de purificación Simplicity Millipore.

2.1.5 Materiales y reactivos para la reacción de Cannizzaro

HMF (Sigma-Aldrich, 99%), NaOH (Panreac, 98%), O₂ del alta pureza grado 5,0 (Cryogas S.A), patrones de ácido 5-formil 2-furóico (Sigma-Aldrich), ácido 5 hidroximetil-2-furancarboxílico (Sigma-Aldrich), ácido 2,5-furandicarboxílico (Sigma Aldrich), ácido fórmico y ácido levulínico (Sigma-Aldrich) fueron empleados para la identificación de productos empleando cromatografía líquida y gaseosa respectivamente.

2.2 Síntesis de los catalizadores

2.2.1 Catalizadores de LaOCl/Nb₂O₅

Los sólidos fueron preparados por el método de impregnación húmeda. En un procedimiento típico una solución de cloruro de lantano heptahidratado en metanol se añadió en proporciones de 1, 3 y 5% por gramo de óxido de niobio comercial. La mezcla resultante se puso bajo agitación vigorosa en el rotoevaporador por un periodo de 6 h. Posteriormente, la mezcla fue secada al vacío y por último la muestra fue calcinada a 500 °C. Para el efecto de la temperatura de calcinación en los sólidos, estos se calcinaron a las temperaturas de 300 °C y 400 °C después de la impregnación con 3% de cloruro de lantano. Para efectos de abreviación en este trabajo, los óxidos mixtos están rotulados como LaOCl/Nb.

2.2.2 Catalizadores sulfonados

Óxidos básicos tales como La₂O₃, CeO₂ y SiO₂ obtenidos comercialmente fueron funcionalizados con grupos sulfónicos con el fin de obtener sólidos con propiedades tanto básicas como ácidas. Previa a la funcionalización, todos los óxidos se tamizaron en una malla 100 y se calcinaron a 500 °C. Con el fin de establecer la relación del precursor de grupos tiol que se debía incorporar a los MO_x (M = La, Ce, Si), se determinó la densidad de grupos hidroxilo enlazados químicamente a los óxidos. Para tal fin se hicieron estudios de fisisorción de N₂, análisis por termogravimetría (TGA) y un análisis por FT-IR a diferentes temperaturas. A continuación los óxidos sulfonados se obtuvieron por funcionalización de la superficie con 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) en tolueno seco (20 mL por cada gramo de catalizador), posteriormente se llevó a cabo la oxidación de los grupos tiol a grupos sulfónicos en un exceso de H₂O₂, se hicieron tres lavados con acetona y se secaron en un rotaevaporador Heidolph modelo Laborota 4013.

Cuantificación de grupos OH

La determinación de la densidad de grupos hidroxilo unidos químicamente se llevó a cabo mediante la metodología reportada por Huang *et al.*, (2014) [89,90] según las ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$\Omega^{exp}_{OH} (\text{nm}^{-2}) = n_{OH} (\text{g}^{-1})/S (\text{nm}^2 \text{g}^{-1}) \quad (2.13)$$

$$n_{OH} = 2 NA W_{H_2O}/M_{H_2O} W_{final} \quad (2.14)$$

Donde:

$\Omega^{exp}_{OH} (\text{nm}^{-2})$ = Densidad superficial de grupos hidroxilo unidos químicamente.

$n_{OH} (\text{g}^{-1})$ = Número de grupos hidroxilo perdidos por unidad de masa del óxido.

$S (\text{nm}^2/\text{g})$ = Área superficial del óxido por unidad de masa (determinada por fisisorción).

NA = Número de Avogadro

W_{H_2O} = Fracción de masa removida entre 110 °C y 720 °C
 M_{H_2O} = Masa molecular del agua (18 g/mol)
 W_{final} = Fracción de masa remanente después del TGA (%W)

Ejemplo cálculo para cuantificar grupos OH

Para el caso de CeO₂:

La densidad superficial de grupos hidroxilo unidos químicamente, Ω^{exp}_{OH} (nm⁻²) es expresada como la relación entre el número de grupos hidroxilo perdidos por unidad de masa del óxido n_{OH} (g⁻¹) y el área superficial S (nm² g⁻¹).

$$\Omega^{exp}_{OH} \text{ (nm}^{-2}\text{)} = n_{OH} \text{ (g}^{-1}\text{)} / S \text{ (nm}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$$

$$n_{OH} = 2 NA W_{H_2O} / M_{H_2O} W_{final}$$

$$S = \text{área superficial} = 6,27 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$n_{OH} = 2 * 6,023 \times 10^{23} \text{ mol} * 0,010 / 18 \text{ g mol}^{-1} * 100 = 6,69 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}$$

$$\Omega^{exp}_{OH} \text{ (nm}^{-2}\text{)} = 6,69 \times 10^{18} \text{ g}^{-1} / 6,27 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ g}^{-1} = \underline{1,06 \text{ nm}^{-2}}$$

Donde el número de grupos hidroxilo es igual al producto del número de Avogadro (6,023x10²³ mol) por 2 y por el porcentaje de masa perdido en el rango de 30 °C a 110 °C de acuerdo al termograma del óxido, dividido por el producto entre la masa molecular del agua (18 g mol⁻¹) y el porcentaje de masa remanente después de someter al óxido hasta 110 °C. El área superficial se expresa en nm² g⁻¹ para efectos de cancelar unidades iguales, teniendo en cuenta que 1 m² es igual a 1x10¹⁸ nm².

2.2.3 Catalizadores de Rh soportados

Preparación del soporte ZrO₂: ZrO₂ tetragonal fue obtenida empleando 66,06 g de ZrO(NO₃)₂ y 60 g de CO(NH₃)₂ en 90 mL de agua los cuales fueron disueltos en 900 mL de agua. En seguida, solución acuosa de NH₃·H₂O fue añadida gota a gota. La mezcla obtenida fue calentada a punto de ebullición, con una agitación constante por 5 h. El sólido obtenido fue lavado con agua desionizada tres veces, y posteriormente secado en un rotaevaporador a 100 °C por 12 h y finalmente fue macerado.

Preparación del soporte CeO₂: CeO₂ mesoporosa fue preparada por el método de precipitación asistida por “template” (se asocia con el cristal líquido porque éste determina la mesoestructura del material sólido). Típicamente, una solución NaOH (2 g en 300 mL de agua destilada) fue añadida a una solución en agitación de Ce(NO₃)₃·6H₂O (4,34 g) y CTAB (2,19 g) en 200 mL de agua destilada a 25 °C. La mezcla se mantuvo en un recipiente de vidrio sellado bajo agitación durante 24 h. Después de un envejecimiento térmico a 90 °C durante 3 h, el precipitado de

color amarillo pálido se filtró y se lavó con agua caliente (80 °C) para eliminar el CTAB residual. El polvo resultante se secó a 100 °C [80].

Los otros óxidos estudiados, TiO₂ y Al₂O₃ fueron obtenidos de productos comerciales (Evonik, Aerioxide P-25 y Alúmina S.A respectivamente. Los soportes (ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂ y TiO₂) se tamizaron en una malla 100 (150 μm). Posteriormente, las muestras fueron calcinadas a 500 °C y 700 °C (Al₂O₃) por 4 h usando una rampa de 5 °C/min en flujo de aire.

Cada soporte fue impregnado con una cantidad apropiada de acetilacetoacetato de rodio (III) para obtener una carga del 1% de Rh. En un experimento típico, 2,97 g de soporte y 0,1203 g de acetilacetoacetato de rodio (III) fueron diluidos en acetona [81]. La mezcla obtenida fue agitada a 150 rpm por 40 min a temperatura ambiente. El sólido resultante fue secado a 50 °C en vacío y después fue calcinado a 400 °C por 2 h empleando una velocidad de calentamiento de 2°C/min en un flujo de aire de 50 mL/min. Los materiales fueron rotulados como Rh/TiO₂, Rh/Al₂O₃, Rh/ZrO₂ y Rh/CeO₂.

2.3 Caracterización de los catalizadores

2.3.1 Análisis por fisisorción de N₂ a 77 K

Con el fin de determinar las propiedades texturales de los catalizadores de LaOCl/Nb y los óxidos sulfónicos se realizaron estudios por fisisorción de N₂.

Principio

Consiste en el estudio de las cantidades de N₂ adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción. Basándonos en su análisis a su temperatura normal de saturación (77K), sobre la superficie de un sólido, se procede a la caracterización de la superficie porosa y superficial de los distintos materiales [82].

Una vez alcanzada, mediante adsorciones sucesivas de gas, presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de P/P₀. La curva resultante es la isoterma de desorción. Ambas curvas, desorción y adsorción, no tiene por qué coincidir en todo el rango de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de histéresis. Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados por la estructura porosa. Así pues, la primera fuente de información sobre textura de un sólido se obtiene de la forma de la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis.

La IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) para calcular la superficie específica o área superficial S_{BET}. Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los

autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET (2.1):

$$\frac{P/P_0}{(1 - P/P_0)V} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} * P/P_0 \quad (2.1)$$

Donde:

P = Presión de equilibrio del gas

P₀ = Presión de saturación del gas

V = volumen adsorbido, a la presión de equilibrio P

C = Parámetro relacionado con el calor de adsorción y el tipo de isoterma

V_m = Volumen adsorbido en monocapa (cm³/g catalizador)

Si se manejan los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de P/V_{ads}(P-P₀) frente a P/P₀ será una línea recta según la ecuación (2.2). En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se puede calcular C y V_m.

En la práctica, esta linealidad se presenta para un cierto intervalo de valores de P/P₀. Gregg y Sing muestran distintas condiciones en que se cumple esta relación lineal para diversos sistemas. La representación de los datos experimentales indica, en cada caso, el intervalo de P/P₀ adecuado para la aplicación de la ecuación (2.1). Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por ecuación (2.2):

$$S_{BET} = \frac{V_m * \sigma * (6,023 * 10^{23}) (m^2/g)}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) * (10^{18} \text{ nm}^2/m^2)} \quad (2.2)$$

Donde:

σ = Área del sólido que cubre una molécula de adsorbato (σ_{N₂} = 0,162 nm²/molécula)

10¹⁸ = Factor que se introduce para que la superficie se exprese en m²/g

Condiciones de análisis

Las propiedades texturales de los sólidos fueron analizadas por isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2020 (Figura 4). Las muestras fueron previamente desgasificadas a 623 K por 12 horas con un vacío de 10⁻³ mm de Hg. Este tratamiento tiene por objeto eliminar los gases o moléculas adsorbidas en la superficie y sistema poroso del sólido a analizar, generalmente agua, que interfieren la adsorción de nitrógeno, obteniéndose datos de volumen del gas adsorbido (ml STP/g muestra) frente a la

presión relativa de nitrógeno (P/P_0). Cada punto de la isoterma que se obtiene representa un punto de equilibrio entre dichas magnitudes. Con ayuda del software del equipo se seleccionó el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) para calcular el área superficial total de las muestras. La distribución de tamaño de poro se obtuvo por el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) y el volumen total de poro se determinó a presión relativa a 0.99.



Figura 4. Micromeritics ASAP 2020 para determinación de superficie específica y dispersión metálica o adsorción química H/Me.

2.3.2 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX)

El análisis elemental de los catalizadores de LaOCl se llevó a cabo por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX).

Principio

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS, EDX), a veces llamada análisis de rayos X de energía dispersiva (EDXA) o microanálisis de rayos X de energía dispersiva (EDXMA), es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental caracterización química de una muestra. Se basa en una interacción de alguna fuente de excitación de rayos X y una muestra. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnética (que es el principio principal de la espectroscopía) [83].

Para estimular la emisión de rayos X característicos a partir de una muestra, se enfoca un haz de alta energía de partículas cargadas tales como electrones o protones o un haz de rayos X en la muestra que se estudia. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones en estado fundamental (o no excitados) en niveles discretos de energía o capa de electrones unidas al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna, expulsándolo de la capa y crea un agujero en donde estaba el electrón. Un electrón de una capa externa de alta energía llena el agujero y la diferencia de energía entre la capa de energía más alta y la capa de energía inferior puede ser liberada en forma de rayo X. El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra pueden medirse con un espectrómetro de dispersión de energía. Como las energías de los rayos X son características de la diferencia de energía entre las dos

envolventes y de la estructura atómica del elemento emisor, EDS permite medir la composición elemental de la muestra.

Condiciones de análisis

Para los catalizadores de LaOCl/Nb las mediciones se realizaron al vacío empleando un espectrómetro Shimadzu EDX-720, con tubo de rayos X de Rh. Las muestras en polvo se pusieron en una celda de muestra de polietileno y se cubrieron con una película de polipropileno.

El contenido de Rh de los catalizadores de Rh soportado se determinó por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) usando un detector Oxford-ISIS acoplado a un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5900-LV).

2.3.3 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

La acidez superficial de los catalizadores de LaOCl, óxidos sulfónicos y catalizadores de Rh soportados en óxido fue analizada mediante la técnica de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS).

Principio

Como señala Jacobs una descripción de la acidez superficial de un sólido requiere la determinación de su naturaleza, fuerza ácida y número de sitios ácidos. Un sólido ácido muestra tendencia a donar protones si tiene centros Brönsted, o a aceptar pares de electrones si tiene centros Lewis [82].

La acidez puede ser analizada por dos técnicas; por espectroscopia de IR por transformada de Fourier con reflectancia difusa, se obtiene un análisis cualitativo (naturaleza de la acidez: Lewis o Brönsted) de los centros ácidos, así como un estudio de la fuerza ácida y por Quimisorción de NH₃ se obtiene un estudio cuantitativo de la acidez de una muestra.

Los estudios de la acidez de los catalizadores se realizaron mediante la técnica de adsorción de piridina por pulsos. La piridina es una molécula sonda ampliamente utilizada en espectroscopía de IR para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido. Su basicidad permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas. A partir de su espectro de IR, en la zona de 1000-1700 cm⁻¹, se pueden distinguir los iones piridinio, formados cuando la piridina interacciona con un protón (centro ácido Brönsted), o con un catión de la superficie (centro de Lewis), Tabla 7, la piridina adsorbida físicamente por fuerzas de Van der Waals y la unida por puentes de hidrógeno.

Tabla 7. Asignación de las bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos

Centros	Uniones	Bandas características en IR (cm ⁻¹)
Brönsted	Protonación para formar el ion piridinio PyH ⁺	1550-1535
Lewis	Interacción del par de electrones del N con centros deficitarios de la red Py:L	1634-1600; 1595; 1575; 1490; 1455-1441
Fisisorbida	Enlace de hidrógeno con grupos OH	1600-1580; 1447-1440

Condiciones de análisis

Los espectros se obtuvieron en un equipo Thermo scientific Nicolet iS50 (Figura 5) equipo con una célula de reflectancia difusa in situ (Harrick, Mantis Praying). El procedimiento consistió en tomar 100 mg de cada catalizador, se prensó para generar una pastilla en una celda in situ. Se realizó un pretratamiento de la muestra empleando un calentamiento en flujo de helio a 30 mL/min hasta 150 °C manteniéndose en esta temperatura por 1 hora para limpiar la superficie, en seguida las muestras se enfriaron gradualmente hasta los 30 °C tomando el background cada 50 °C; para cada espectro se realizó una lectura de 120 scan o barridos. La adsorción de piridina se llevó a 30 °C hasta observar un espectro constante, tomando espectros cada 50 °C con un flujo de 20 mL/min de helio como gas de arrastre. Después de la adsorción, la fase gas se eliminó por evacuación con incremento de temperatura hasta 423 K tomando espectros cada 150 °C. Para el caso de los catalizadores de Rh, éstos fueron previamente calcinados a 400 °C en flujo de aire y reducidos a 300 °C en flujo de H₂ in situ.



Figura 5. Equipo de espectroscopía infrarroja (FT-IR) Thermo scientific Nicolet iS50.

La naturaleza de los sitios básicos de los sólidos sulfonados se estudió mediante espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa, utilizando CO₂ como una molécula sonda. Las condiciones de análisis fueron idénticas a las utilizadas al estudio de La naturaleza de los sitios ácidos pero en este caso se cambia la piridina por CO₂.

2.3.4 Quimisorción de NH_3 y CO_2 a temperatura programada

La determinación de la fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores fue realizada utilizando el método de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) y la determinación de la fuerza de los sitios básicos se determinó mediante el método de desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2).

Principio

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de la temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el TCD (detector de conductividad térmica) o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de la interacción entre el gas y el centro en cuestión [82].

Cuando las posiciones activas de la superficie del sólido adsorben gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las multicapas formadas por fisisorción calentando a bajas temperaturas. Posteriormente, se calienta progresivamente la muestra de forma que se va produciendo la eliminación de las especies adsorbidas, las cuales se conducen hasta un detector, pudiendo así obtener un registro de las especies desorbidas en función de la temperatura.

En este trabajo se han utilizado distintas moléculas sonda tales como NH_3 y CO_2 , para obtener información de la acidez basicidad de los catalizadores empleados en este trabajo.

Condiciones de análisis

Los TPD- NH_3 se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 (Figura 6). Previa a la adsorción de la molécula sonda, las muestras (100 mg) fueron precalentadas a 500 °C en flujo de He (25 mL/minuto) durante 1 h para eliminar especies indeseables fisisorbidas; posteriormente se enfriaron a 120 °C previamente a la adsorción de NH_3 y CO_2 respectivamente; a esta temperatura se pasó un flujo de NH_3 al 10% /Helio (50 mL/min) durante 30 minutos, posteriormente se purgaron las muestras con helio (25 mL/min) durante 1 hora para remover el exceso de amoníaco fisisorbido. El análisis TPD inició a 120 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto hasta alcanzar los 900 °C con el objeto de remover el NH_3 o CO_2 quimisorbido.



Figura 6. Micromeritics AutoChem II 2920

2.3.5 Termogravimetría

Principio

Esta técnica mide la variación del peso de la muestra (TG) en función de la temperatura o el tiempo mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Consiste en colocar la muestra en una microbalanza, donde el platillo con la muestra está introducido en un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno [84,85].

El programa de temperatura puede ser mantener a temperatura constante (isotermo), calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isotermo), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . También se usan H_2 , Cl_2 , o SO_2 .

Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

Condiciones de análisis

El análisis termogravimétrico del catalizador de 3% LaOCl/Nb se llevó a cabo en una termobalanza Setaram (Figura 7) colocando una cantidad 60 mg de la muestra en un crisol de alúmina con capacidad de 100 μ L. La muestra se sometió a un calentamiento hasta 800 $^{\circ}C$ bajo una atmósfera de N_2 a un flujo de 20 cm^3/min .

Para determinar la densidad de grupos hidroxilo enlazados químicamente a los óxidos y para evaluar la estabilidad de los catalizadores sulfónicos se empleó un equipo de análisis de termogravimetría Setaram. Las muestras fueron calentadas en un flujo de aire desde 30 °C a 110 °C a 10 °C/min, en esta temperatura se mantuvieron durante 30 minutos para remover posibles solventes fisisorbidos y agua, posteriormente se calentaron a 720 °C a 10 °C/min. El crisol vacío sometido al mismo tratamiento de la muestra se empleó como blanco.



Figura 7. Equipo para análisis termogravimétrico Setaram

2.3.6 Espectroscopía Raman

Para clarificar el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la acidez de los catalizadores soportados en niobia, los sólidos fueron estudiados por espectroscopia Raman después de un tratamiento hidrotérmico a 453 K durante 2 h.

Principio

Esta técnica se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz en la interacción entre los fotones y las moléculas. El carácter de la radiación dispersada permite obtener una visión de la estructura de la muestra, utilizada en la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos de manera similar a la espectroscopia infrarroja (IR), dado que en ambas se observan transiciones entre estados vibracionales de una molécula. Debido a la extrema sensibilidad de esta técnica con las fases cristalinas de un sólido, entrega información adicional y complementaria respecto a otras metodologías, en particular con XRD [82].

Condiciones de análisis

Los experimentos de espectroscopia Raman se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando un microscopio confocal Raman (Witec, alpha 300) con una lente objetivo de 50X, un láser verde Nd: YAG con una longitud de onda de 532 nm y 800 barridos (Figura 8). Los espectros para cada sólido se tomaron en el intervalo de 20 y 3000 cm^{-1} , escaneando a un tamaño de paso de 1,0 cm^{-1} con una constante de tiempo de integración de 10 s.



Figura 8. Microscopio confocal Raman (Witec, alpha 300)

Fuente: <http://www.witec.de>

2.3.7 Quimisorción de H₂

La determinación de la superficie metálica, dispersión y tamaño de partícula para los catalizadores de Rh se realizó por estudios de quimisorción de hidrógeno.

Principio

La quimisorción se diferencia de la fisisorción en la especificidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente (sólo se produce en unos centros determinados) y la formación de un enlace químico de elevada energía. Esta especificidad permite emplear la quimisorción en la determinación del área metálica de un catalizador cuando se utiliza como adsorbato una molécula capaz de interactuar exclusivamente con los centros metálicos aunque en algunas ocasiones se pueden producir adsorciones sobre el soporte (spill-over) cuando existen fuertes interacciones metal-soporte. Para poder utilizar este procedimiento en el cálculo de las áreas metálicas es necesario conocer la estequiometría centro metálico-molécula sonda. Los gases más utilizados para la determinación de área metálica mediante quimisorción son el H₂ y el CO. Las técnicas para la obtención de área metálica a partir de la quimisorción incluyen métodos volumétricos, gravimétricos y de flujo [82].

Al igual que la fisisorción se obtiene una isoterma de adsorción, en este caso de hidrógeno y a partir de esta se evalúa la capacidad adsorbida de la monocapa (CH₂), que permite determinar la superficie metálica (S_{met} en m²/g) a partir de la ecuación 2.3.

$$S_{\text{met}} = (2 \text{ CH}_2)_{\sigma \text{ Me}} 10^{-20} (100/X \% \text{ en peso de metal contenido en el catalizador}) \quad (2.3)$$

Donde:

2 = Coeficiente estequiométrico, que existe entre los átomos de hidrógeno y los átomos de metal.

CH₂ = Capacidad de la monocapa (moléculas/g catalizador)

σ_{Me} = Área que ocupa un átomo de metal: Rh = $7,6 \text{ \AA}^2/\text{átomo}$.

El coeficiente estequiométrico para la adsorción de hidrógeno sobre Rh está establecido, según la ecuación 2.4:



La dispersión metálica del metal o relación H/M (H = hidrógeno, M = metal) se determinó a partir de la isoterma de adsorción, es decir, evaluando el número de moléculas de hidrógeno adsorbidas por gramo de catalizador y considerando la estequiometría existente entre las moléculas de hidrógeno y las de metal, así se obtiene el número de átomos de metal superficiales. Considerando que la dispersión metálica corresponde a la fracción de átomos metálicos superficiales y como se conoce la cantidad total de átomos metálicos en el catalizador, ésta se puede obtener a partir de la ecuación 2.5.

Los resultados de quimisorción pueden ser usados para calcular la dispersión de Rh o la fracción de átomos superficiales de acuerdo con:

$$D = \frac{\text{Número de átomos metálicos superficiales}}{\text{Número de átomos metálicos totales}} \quad (2.5)$$

El tamaño de partícula o tamaño medio del cristal metálico, se puede calcular a partir de la ecuación 2.6:

$$d = \frac{5 * 10^4}{S_{met} * \rho} \quad (2.6)$$

Donde:

d = Tamaño del cristal en \AA

5 = Caras expuestas a la fase gaseosa, el cristal se supone que tiene una forma cúbica, la sexta cara permanece sobre la superficie del soporte.

10^4 = Término para expresar d en \AA

S_{met} = Superficie metálica (m^2/g metal)

ρ = Densidad del metal (g/cm^3), para Rh = $12,41 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Condiciones de análisis

La dispersión Rh se determinó mediante adsorción de H_2 utilizando un analizador de quimisorción de Micromeritics ASAP 2020 a 35°C en el intervalo de presión de 0,0001 a 0,5 MPa. Para las mediciones de quimisorción de hidrógeno, los catalizadores se redujeron a 300°C bajo flujo de hidrógeno durante 2 h en el mismo equipo. A continuación, las muestras se evacuaron a la temperatura de reducción durante 30 minutos y se enfriaron a 35°C . Después de

esto, los catalizadores fueron evacuados de nuevo durante 2 h seguido del análisis a esta temperatura. La dispersión Rh se determinó utilizando el método de isoterma doble para estimar las absorciones totales y reversibles de quimisorción. La relación molar H/Rh se asumió con el valor de 1,5.

2.3.8 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La distribución del tamaño de partícula de los catalizadores de Rh reducidos se llevó cabo por medio de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Principio

El microscopio electrónico utiliza un fino haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. En el MET los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso nanométricas. Finalmente, mediante la difracción de electrones (electrones dispersados elásticamente) puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado [86].

La magnificación de la imagen permite determinar el tamaño de cristal metálico a través del conteo de partículas en al menos tres micrografías distintas, que expresan la frecuencia o rango de área metálica en términos de % en función del tamaño del cristal, de acuerdo con la ecuación 2.7.

$$\% \text{ área metálica} = \left(\frac{Nidi^2}{\sum Nidi^2} \right) * 100 \quad (2.7)$$

Donde:

N= número de veces que se cuentan las partículas con determinado tamaño de partícula.

d =tamaño de la partícula.

Elaborado el histograma, se calcula el diámetro promedio de cristal metálico con la aplicación de la ecuación 2.8:

$$\text{Diámetro promedio} = \frac{\sum nidi^3}{\sum nidi^2} \quad (2.8)$$

La aplicación de esta ecuación permite comparar el diámetro promedio obtenido por TEM con el obtenido por la técnica de quimisorción de hidrógeno.

Condiciones de análisis

El tamaño de partícula de metal se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión en un microscopio analítico JEM 2010F equipado con detector HAADF (high-angle annular detector dark-field) como se muestra en la Figura 9. Se midieron al menos 150 partículas para obtener la distribución de tamaño de partícula y el tamaño promedio de partícula (d_s). El tamaño medio de partícula d_s se definió como $d_p = \Sigma ni d_i^3 / \Sigma ni d_i^2$ (2.8), donde n_i representa el número de partículas con un d_i diámetro d_i .



Figura 9. Microscopio analítico JEM 2010F equipado con detector HAADF

Fuente: <http://www.jeol.co.jp>

2.5 Evaluación catalítica

2.5.1. Descripción del reactor usado

Para llevar a cabo las reacciones de deshidratación de glucosa y fructosa, y para la transformación de HMF por la reacción de Cannizzaro se empleó un reactor tipo batch en acero 304 SS, el cual está compuesto por tres partes: cuerpo cilíndrico, tapa y anillos de seguridad, tal como se observa en la Figura 10. El cilindro tiene una capacidad aproximada de 300 cm^3 , un espesor de pared de 0,60 cm y una longitud de 25 cm; en el interior se inserta un vaso construido en Teflón[®], con pared de 1 mm, que garantiza inercia frente a las reacciones y es capaz de soportar temperaturas del orden de $230 \text{ }^\circ\text{C}$. En la tapa se encuentran dos llaves, una para alimentación de gases y reactivos y otra para toma de muestras; en la parte superior se une un manómetro de glicerina y al lado una cavidad que permite la introducción de un sensor de temperatura (termocupla tipo K) que está conectada a un control de temperatura Watlow Instruments [87].



Figura 10. Reactor tipo batch

2.5.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

El seguimiento de la conversión de glucosa y fructosa en HMF y para el seguimiento de la transformación de HMF con la adición de una base se empleó la cromatografía líquida de alta resolución.

Principio

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) es una técnica que permite separar, identificar y cuantificar los componentes de una mezcla compleja mediante tiempos de retención. La separación se basa en la diferente distribución de los componentes entre dos fases inmiscibles, una móvil y una estacionaria, esta última retenida dentro de una columna [88].

El cromatograma generado por la señal de un detector conforme avanza el tiempo de separación, es tan útil tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo. Los picos de un cromatograma dan información cualitativa y cuantitativa de la mezcla en cuestión:

- (a) Cualitativa: el tiempo de retención (t_R) es siempre constante bajo condiciones cromatográficas idénticas. Por tanto un pico puede ser identificado por comparación de tiempos de retención.
- (b) Cuantitativa: el área de un pico es proporcional a la cantidad de muestra inyectada.

Condiciones de análisis

- Conversión de glucosa y fructosa en HMF: Después de cada experimento, el reactor fue enfriado y la mezcla de reacción fue centrifugada. La fase líquida fue filtrada empleando filtros en poliamida de un tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$ y analizada por cromatografía líquida de alta resolución en un cromatógrafo Hewlett Packard serie 1100 (Figura 11a) equipado con una columna Knauer Eurokat Pb ($300 \times 4 \text{ mm}$, $10 \mu\text{m}$). Los azúcares fueron analizados empleando un detector de índice de refracción y el HMF fue analizado usando un detector ultravioleta

(UV) a una longitud de onda de 280 nm. Las condiciones de análisis fueron las siguientes: agua como eluyente; caudal, 0,1 mL min⁻¹; temperatura de la columna, 80 °C.



Figura 11a. Cromatógrafo de líquidos HP 1100



Figura 11b. Cromatógrafo de líquidos Knauer modela Azura.

- Transformación de HMF por el efecto de la adición de una base: Al cabo del tiempo de reacción el reactor fue enfriado, las muestras se neutralizaron con una solución acuosa de H₂SO₄, se filtraron y fueron analizadas en un cromatógrafo Knauer modelo Azura (Figura 11b) equipado de una columna Knauer Eurokat H⁺ (300 x 8 mm, 10 μm) y de un detector ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. Las condiciones de análisis fueron las siguientes: eluyente, 4 mM H₂SO₄; caudal, 0,2 mL min⁻¹; temperatura de la columna, 40 °C. Bajo estas condiciones cromatográficas los tiempos de retención de HMF, productos de reacción y otros patrones fueron 11,1 min (ácido fórmico); 12,3 min (FDCA); 13,4 min (ácido levulínico); 17 min (FFCA); 18 min (HMFCa); 27 min (HMF) y 33 min (DFF = diformilfurano).

2.5.3 Cromatografía de gases (GC)

El seguimiento de la transformación de HMF con la adición de una base además de llevarse a cabo por cromatografía líquida se empleó la cromatografía de gases con el objeto de identificar el diol (DHMF) por el detector de ionización de llama (FID) teniendo en cuenta que este producto no pudo ser detectado por el detector ultravioleta del cromatógrafo de líquidos [73].

Principio

El principio básico de la cromatografía de gases es similar al de cualquier otro tipo de cromatografía. La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Condiciones de análisis

Se empleó un cromatógrafo de gases Varian 3800, equipado con un detector FID (Figura 12) con el uso de una columna capilar RTX-5 (30m x 0,25 mm x 1,0 μ m) la cual se llevó desde 50 °C a 250 °C a una rampa de 5 °C/min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 250 °C. Como gas de arrastre se empleó helio a una presión de 1 bar. Bajo estas condiciones cromatográficas los tiempos de retención de HMF y el diol fueron 14 min y 23 min, respectivamente.



Figura 12. Cromatógrafo de gases Varian 3800

2.5.4 Ensayos catalíticos

2.4.4.1 Deshidratación de azúcares

La actividad catalítica de los óxidos sulfonados sintetizados $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$; y de los catalizadores de LaOCl/Nb fue evaluada en la conversión de glucosa y fructosa a HMF en un reactor tipo Batch durante 3 horas a las diferentes temperaturas con agitación constante a 1000 rpm. El reactor se cargó con 100 mg del catalizador, una solución acuosa de glucosa o fructosa (0.046 M) en una relación catalizador/sustrato 1:5 empleando 60 mL de agua destilada; después se selló, se purgó con N_2 y se presurizó con N_2 a 6 bar.

La conversión del sustrato, la selectividad y el rendimiento de los productos fueron calculados utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{\text{concentración inicial de sustrato} - \text{concentración final de sustrato}}{\text{concentración inicial de glucosa}} * 100 \quad (2.9)$$

$$\text{Rendimiento del producto y (\%)} = \frac{\text{concentration of y producido}}{\text{concentración inicial de glucosa}} * 100 \quad (2.10)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Rendimiento del producto y}}{\text{conversion de glucosa}} \quad (2.11)$$

2.5.5.2 Transformación de HMF por la adición de una base

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de tipo batch como el descrito en la sección experimental. Se añadió una mezcla de HMF (0,126 g, 1 mmol), agua (40 ml), NaOH (0,16 g, 4 mmol) y catalizador sólido (100 mg) al vaso del reactor, enseguida fue sellado y se purgó con oxígeno. Finalmente el reactor fue cargado con 4 bar de O₂, la temperatura de reacción se mantuvo a 120 °C con una chaqueta de calentamiento y la agitación fue de 1000 rpm. Al cabo de un tiempo, el reactor se enfrió inmediatamente en agua con el objeto de detener la reacción y el catalizador fue separado por filtración empleando filtros en poliamida (0,45µm x 47 mm). Previo al análisis por cromatografía líquida las muestras se neutralizaron como se describió en 2.4.2. Las muestras tomadas sistemáticamente del reactor permitieron analizar la composición de reactivos y productos mediante cromatografía líquida, previa estandarización con el uso de patrones comerciales de los productos derivados de la oxidación y degradación del HMF.

La conversión de HMF, selectividad y rendimiento hacia los diferentes productos fueron calculados según las ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Caracterización de los catalizadores LaOCl/Nb

La presencia de cloro (Cl) en los catalizadores de LaOCl/Nb₂O₅ no se pudo detectar por el análisis de EDX, en el caso de cloro, el rayo X característico del tubo de rayos X interfiere y se solapa con el pico blanco (Rh). En este caso, un filtro de rayos X primario sería de gran utilidad para cortar el rayo X innecesario, esta herramienta es eficaz para reducir el fondo, eliminar los picos de interferencia y en consecuencia, mejorar la sensibilidad de detección.

Teniendo en cuenta que la radiación producida por el salto de electrones entre orbitales está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo, no se podría asociar la energía de la línea K α de Cl cuyo valor es cercano a 2622 keV debido a que se superpone a la línea L α 1 con una energía de 2697 keV. Las cargas de LaOCl determinadas por EDX mostraron valores similares a los valores esperados nominales 1%, 3% y 5%, respectivamente como se muestra en la Tabla 8.

En la Tabla 8 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores en estudio, el área superficial de los catalizadores de LaOCl/Nb disminuyó con respecto a los óxidos de referencia Nb₂O₅ y La₂O₃ a consecuencia de la inclusión de LaCl₃·7H₂O en la superficie de Nb₂O₅, mientras que el tamaño y volumen de poro incrementó. Un hecho importante es que el área superficial podría disminuir debido a la transformación de fase alrededor de los 500°C debido a la que a esta temperatura se podría impedir la regeneración de los sitios ácidos Brönsted en la superficie [91].

Tabla 8. Contenido de La₂O₃ determinado por EDX y propiedades texturales para los catalizadores estudiados.

Catalizador	% La ₂ O ₃ depositado	S _{BET} (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Nb ₂ O ₅	-	4	6,6	0,06
1% LaOCl/Nb	1,0	3	12,7	0,05
3% LaOCl/Nb	2,5	3	12,2	0,05
5% LaOCl/Nb	4,2	3	12,5	0,05
La ₂ O ₃	-	5	11,6	0,03

Los espectros FT-IR de piridina adsorbida en la superficie de Nb₂O₅ y LaOCl/Nb se muestran en la Figura 13. Las bandas a 1453 y 1602 cm⁻¹ después de purgar con helio a 400 °C son asociadas con sitios ácidos de Lewis en la superficie de Nb₂O₅ [92–94]. La literatura reporta que el Nb₂O₅ posee algunos sitios ácidos de Brönsted en la superficie, sin embargo, el número de sitios ácidos Lewis en este óxido [94,95] es predominante, razón por la cual los sólidos sintetizados no exhibieron bandas de la adsorción de piridina correspondiente a sitios ácidos de Brönsted (1540 y 1655 cm⁻¹). Nb₂O₅·nH₂O contiene grupos OH ácidos (sitios ácidos Brönsted) incluso después de un tratamiento a 100 °C, sin embargo al incrementar la temperatura incrementa la acidez Lewis como consecuencia de la disminución de sitios ácidos Brönsted, esto es reflejado en las banda correspondiente a 1540 cm⁻¹. De esta forma al aplicar un tratamiento de 500 °C la acidez del sólido es débil y no genera señal en este tipo de análisis [91].

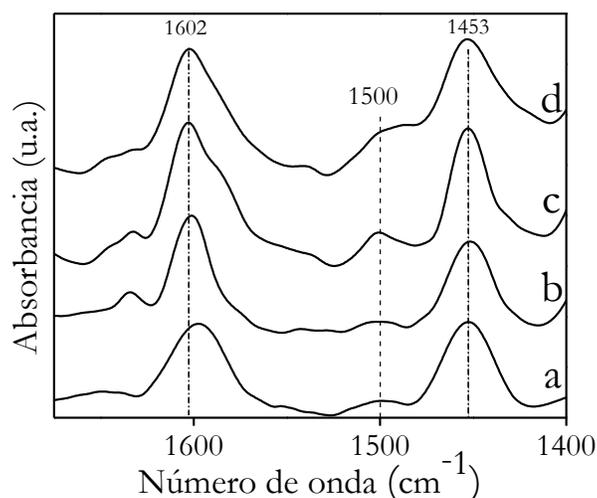


Figura 13. Espectros de FT-IR de piridina adsorbida a 200 °C para (a) Nb₂O₅, (b) 1% LaOCl/Nb, (c) 3% LaOCl/Nb, (d) 5% LaOCl/Nb.

Los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃) para los catalizadores son mostrados en la Figura 14. La desorción de amoníaco por debajo de los 200 °C está relacionada a sitios ácidos débiles [91]; el rango de 200 °C - 400 °C corresponde a sitios ácidos fuertes moderados, mientras que a temperaturas mayores a 400 °C pueden estar asociados con sitios ácidos fuertes [96]. El óxido de lantano presentó intensidades más altas en la desorción de NH₃ en comparación con el óxido de niobio y los demás óxidos mixtos de LaOCl/Nb. La intensidad de la desorción de NH₃ para Nb₂O₅ y los óxidos mixtos fue bastante similar, como se observa en la Figura 14b, un incremento en el contenido de LaOCl aumentó la señal correspondiente a sitios ácidos fuertes. Esto puede estar relacionado con la generación de nuevos sitios ácidos tipo Lewis por la inclusión de LaOCl en la superficie de niobio, proporcionando una mayor acidez.

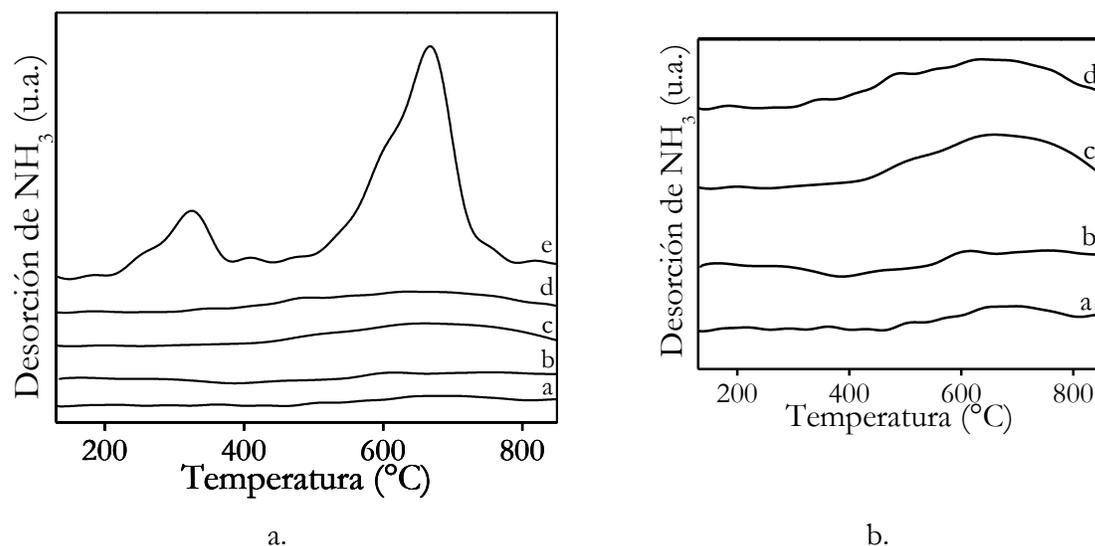


Figura 14. a. Patrones de desorción de NH₃ para (a) Nb₂O₅ (b) 1% LaOCl/Nb (c) 3% LaOCl (d) 5% LaOCl (e) La₂O₃. b. Patrones de desorción de NH₃ de a-d.

3.1.2 Cuantificación de grupos hidroxilo en óxidos

Antes de la modificación de los óxidos de La₂O₃, CeO₂ y SiO₂ con grupos sulfónicos, se cuantificaron los grupos hidroxilo adsorbidos en su superficie en la cual sería posible anclar los grupos tiol del 3-mercaptopropiltrimetoxisiano. Con el objetivo de calcular los grupos hidroxilo se emplearon diferentes técnicas tales como el análisis termogravimétrico con el propósito de determinar la pérdida de masa correspondiente a grupos hidroxilo unidos física y químicamente; un análisis de FT-IR para hacer seguimiento de la banda de los grupos OH⁻ a diferentes temperaturas y fisisorción de N₂ con el objeto de determinar el área superficial. En la Tabla 10 se muestran las áreas superficiales para cada uno de los óxidos y la densidad superficial de grupos hidroxilo unidos químicamente determinados experimentalmente. De acuerdo a los termogramas obtenidos, a temperaturas por debajo de los 110 °C se encontró una pérdida de peso atribuida a la desorción de agua fisisorbida en la superficie de los óxidos y la pérdida de peso en el rango 110 °C y 720 °C está asociada a la deshidratación de los grupos hidroxilo unidos químicamente en la superficie de los óxidos.

Las pérdidas de peso en el rango de temperatura de 110 °C a 720 °C asociadas con los grupos hidroxilo unidos químicamente en la superficie de los óxidos fueron del 0,5 % para SiO₂; 0,010% para el CeO₂ y del 1,96% para el La₂O₃ tal como se muestra en los termogramas de la Figura 15.

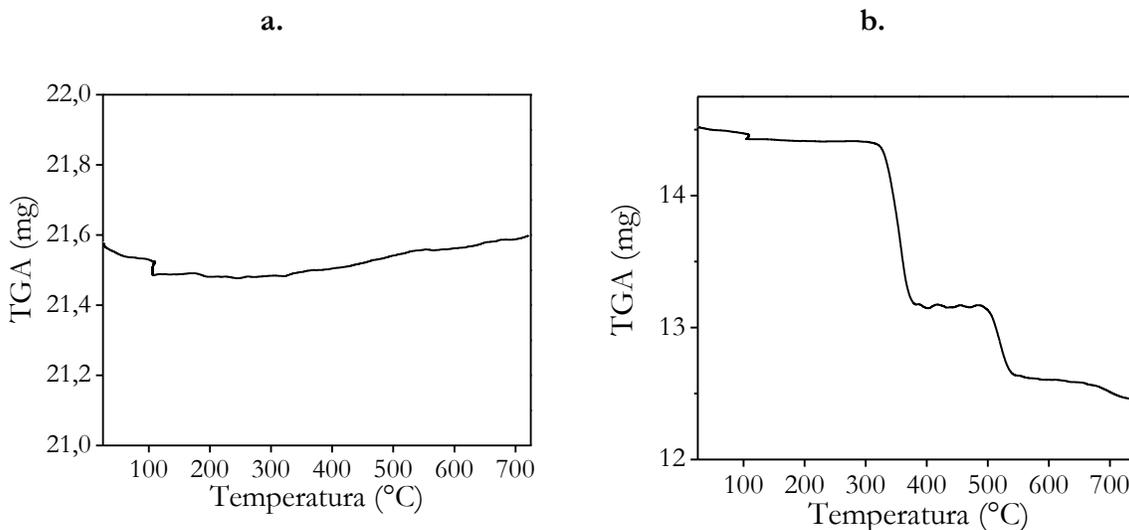
En la Tabla 9 se relaciona el área superficial de cada uno de los óxidos con la densidad de grupos hidroxilo en el rango de temperatura de entre 110 °C y 720 °C, para fines de cálculos según las ecuaciones 3.1 y 3.2 se tomó el porcentaje de pérdida de masa comprendido en esta

temperatura. Es de esperarse que a medida que se incrementa la temperatura la hidroxilación superficial va disminuyendo, sin embargo, es de aclarar que internamente quedan grupos –OH que no pueden ser desprendidos por el efecto del calentamiento del sólido. En relación al área superficial, entre mayor sea este valor mayor es la cantidad de grupos hidroxilo unidos a la superficie del óxido y por lo tanto se anclará mayor cantidad de grupos –SO₃H en la superficie de dichos óxidos y por lo tanto se verá favorecida su actividad catalítica. En el caso de la sílice, la cantidad de grupos silanoles es mayor porque se dispone de una mayor área superficial. El valor para La₂O₃ no fue determinado, esto en razón a que posiblemente la fracción perdida corresponde a otro tipo de especies diferentes a las de –OH y a su baja área superficial; para determinar la densidad de OH⁻ para este óxido debe emplearse otra técnica de cuantificación.

Tabla 9. Medida experimental de densidad de grupos hidroxilo en superficie de los óxidos

Óxido	S _{BET} m ² /g	Densidad OH (nm ⁻²)
SiO ₂	283	1,18
CeO ₂	6,27	1,06
La ₂ O ₃	5,13	nd*

*nd = no detectado



c.

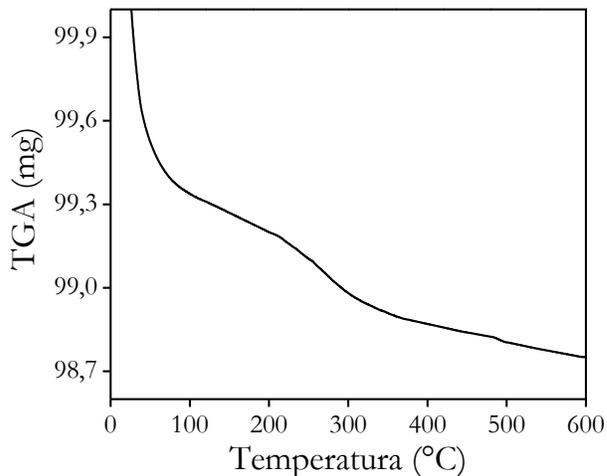


Figura 15. Curvas TG para (a) CeO₂ comercial (b) La₂O₃ comercial (c) SiO₂ comercial

Los FT-IR mostrados en las Figuras 16 y 17 de los óxidos de La₂O₃ y CeO₂ confirman la presencia de grupos hidroxilo superficiales, la banda que se extiende desde 3750 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹ corresponde a la vibración O-H del agua absorbida sobre la superficie de la muestra. Las bandas estrechas cercanas a 1600 y 3400 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento (ν -OH) lo que también demuestra la existencia de moléculas de agua en la superficie (banda no mostrada). La ausencia de picos a 1750 cm⁻¹ sugiere que no están presentes grupos superficiales carboxílicos. Las bandas entre 850 y 500 cm⁻¹ indican las frecuencias vibracionales del enlace metal-O.

Como es de esperarse, con el aumento de la temperatura en el FT-IR la banda situada entre 3750 cm⁻¹ y 3000 cm⁻¹ correspondiente a las moléculas de agua unidas a la superficie de los óxidos va desapareciendo debido a la evaporación de la misma y no a la pérdida de otras especies. En contraste con los TGA, esto demuestra que la primera pérdida observada en los termogramas a temperaturas por debajo de los 110 °C, efectivamente corresponde a moléculas de H₂O y las pérdidas por encima de esta temperatura corresponde a la pérdida de los grupos –OH unidos químicamente.

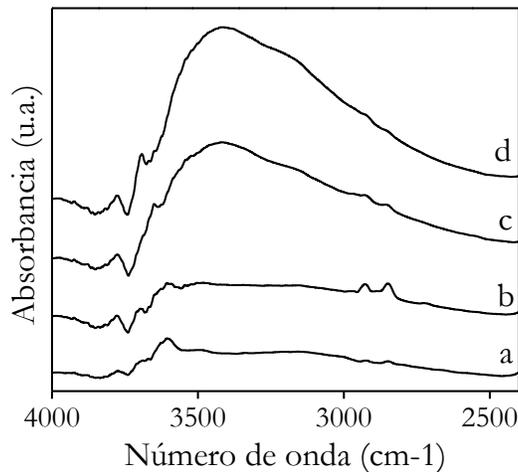


Figura 16. Bandas OH⁻ en el espectro FT-IR de CeO₂ comercial a diferentes temperaturas (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 100 °C, (d) 25 °C.

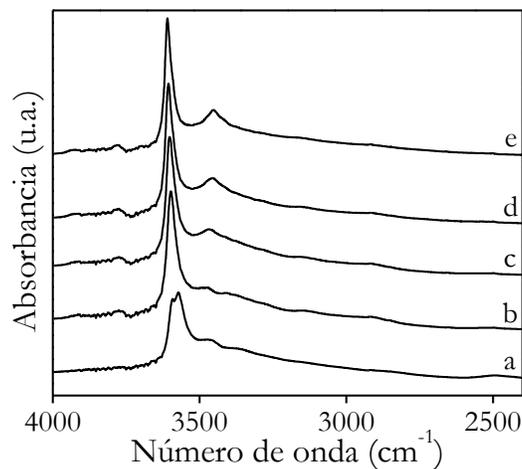


Figura 17. Bandas OH⁻ en el espectro FT-IR de CeO₂ comercial a diferentes temperaturas (a) 400 °C, (b) 300 °C, (c) 200 °C, (d) 100 °C, (e) 25 °C.

En relación a la hidroxilación superficial calculada experimentalmente se observa que en función del área superficial incrementa la densidad superficial de grupos hidroxilo de los óxidos; éste fenómeno está relacionado en la alta área superficial que tienen los grupos hidroxilo para anclarse al metal del óxido y por lo tanto una alta densidad de OH⁻ permitiría anclar una mayor cantidad de grupos -SO₃H a la superficie del óxido.

3.1.3 Caracterización de los catalizadores sulfonados

En la Tabla 11 se resumen las propiedades texturales de los sólidos funcionalizados y de sus óxidos de origen. Se observa que el proceso de funcionalización con grupos -SO₃H disminuye el volumen de los poros formando nuevos poros con tamaños mayores y generando una

disminución en el área superficial. Esto se debe principalmente a que las propiedades texturales de los sólidos porosos disminuyen drásticamente cuando son tratados con compuestos organosilanos [97], lo que indica que hay fracciones que se encuentran en el interior de la estructura porosa. De acuerdo al tamaño de poro los sólidos presentan una isoterma tipo IV, según la clasificación de la IUPAC los poros se clasifican como mesoporos (2-50 nm), la cual presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Los óxidos de partida presentan bajas áreas superficiales debido a la temperatura de calcinación, en este proceso se eliminan compuestos volátiles.

Los sólidos sulfonados presentan ciclos o bucles de histéresis, fenómeno que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción que se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Para $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ la histéresis es de tipo III o C característica de materiales con poros esféricos todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños. Para el caso de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, la histéresis es de tipo H1 o A, representativa de materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaños de poro estrecho. Este tipo de histéresis puede ser producida por poros tubulares que contienen una restricción estrecha o por poros cerrados del tipo botella de tinta.

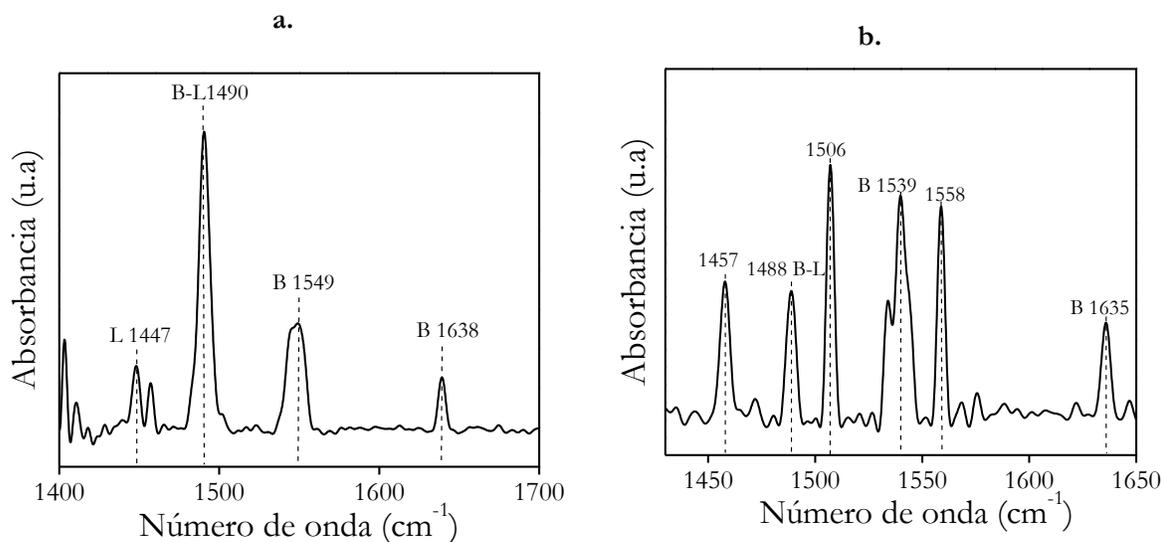
Tabla 10. Propiedades texturales de los sólidos sulfonados y sus óxidos de partida

Sólido	S_{BET} m ² /g	Vol Poro, cm ³ /g	Tamaño Poro, Å
SiO_2	283	0,97	29,60
$\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	251	0,45	72
CeO_2	6,27	0,040	256,37
$\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	4,41	0,032	223,13
La_2O_3	5,13	0,03	253
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$	4,41	0,03	284,53

En la Figura 18 se muestran los espectros de adsorción de piridina seguido por FT-IR para $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, en donde se observan dos bandas características de sitios Brönsted localizadas a 1549 y 1638 cm^{-1} atribuidas a la piridina enlazada a un átomo de hidrógeno y al ion piridinio (PyH^+), respectivamente. A 1490 cm^{-1} se observa un sitio Brönsted-Lewis y a 1447 cm^{-1} una banda asociada a las coordinaciones metal-enlace insaturado de la piridina sobre sitios ácidos de Lewis.

Para el caso del óxido de lantano sulfonado, se encuentran bandas características de sitios ácidos Brönsted a 1539 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} en relación a los grupos sulfónicos anclados en la superficie de éste óxido cuya naturaleza es base de Lewis. La banda en posición 1457 cm^{-1} se asigna a la piridina coordinada a los sitios Lewis, la banda a 1506 cm^{-1} se asocia al enlace de sitios ácidos de Lewis con sitios Brönsted y la banda 1558 cm^{-1} se asigna a iones piridinio absorbidos en sitios de tipo ácido Brönsted. La relación de sitios ácidos Lewis y Brönsted son de gran interés para llevar a cabo la reacción en un sólo paso, en donde los sitios Lewis actúan en el paso de isomerización de glucosa a fructosa y los sitios Brönsted intervienen en la etapa de deshidratación de fructosa hacia HMF.

En el óxido de cerio sulfonado en donde se aprecian sitios ácidos Brönsted mayoritariamente en las bandas de 1634 cm^{-1} , 1557 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} , esto se debe posiblemente a que la relación MPTMS fue mayor con respecto al CeO_2 y por tal razón no se obtuvo una relación equitativa de sitios ácidos y sitios básicos. La única banda relacionada a la basicidad del óxido de origen (CeO_2) es la de 1444 cm^{-1} . Las características ácidas Brönsted de estos sólidos favorecerían en mayor parte la deshidratación de fructosa a HMF y limitarían la producción desde glucosa por ausencia de sitios tipo Lewis.



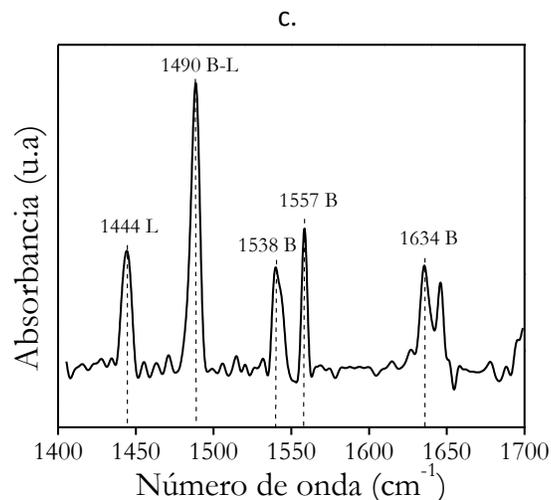


Figura 18. Espectros FT-IR de adsorción de piridina de (a) $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (b) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ (c) $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

Los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3) para los catalizadores sintetizados se muestran en la Figura 19. Como se ha indicado, la cantidad de amoníaco desorbido por debajo de $200\text{ }^\circ\text{C}$ está relacionado con sitios ácidos débiles; la desorción en el intervalo de $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$, corresponde a sitios ácidos de fuerza moderada, mientras que a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ la desorción puede ser asociada a sitios ácidos fuertes [96]. En la Figura 19c se observa una banda para $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ cercana a los $325\text{ }^\circ\text{C}$ con mayor intensidad con respecto a los otros dos óxidos sulfonados característica de sitios ácidos moderados generados por la funcionalización con grupos ácidos; esta banda en efecto corresponde a sitios ácidos y no a la degradación del sólido pues térmicamente es más estable respecto a los otros dos sólidos. En la Figura 19b se observan las bandas a $92\text{ }^\circ\text{C}$ y $187\text{ }^\circ\text{C}$ típicas de sitios ácidos débiles para la sílice sulfonada, para el caso de la ceria sulfonada de igual forma presenta una banda de sitios ácidos débiles a $88\text{ }^\circ\text{C}$ y una banda superior a los $326\text{ }^\circ\text{C}$ asignada a la descomposición de los grupos sulfónicos, de acuerdo a análisis de TGA estos grupos sufren degradación aproximadamente a los $267\text{ }^\circ\text{C}$ [98], por lo tanto la banda observada por encima de los $327\text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ se atribuye a la disociación de los grupos sulfónicos.

Como se observa en los TPD- NH_3 de los sólidos, en $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ hay mayor pérdida de NH_3 que en $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Este último sólido es quien retiene con mayor facilidad NH_3 en relación al mayor contenido de sitios ácidos Brönsted.

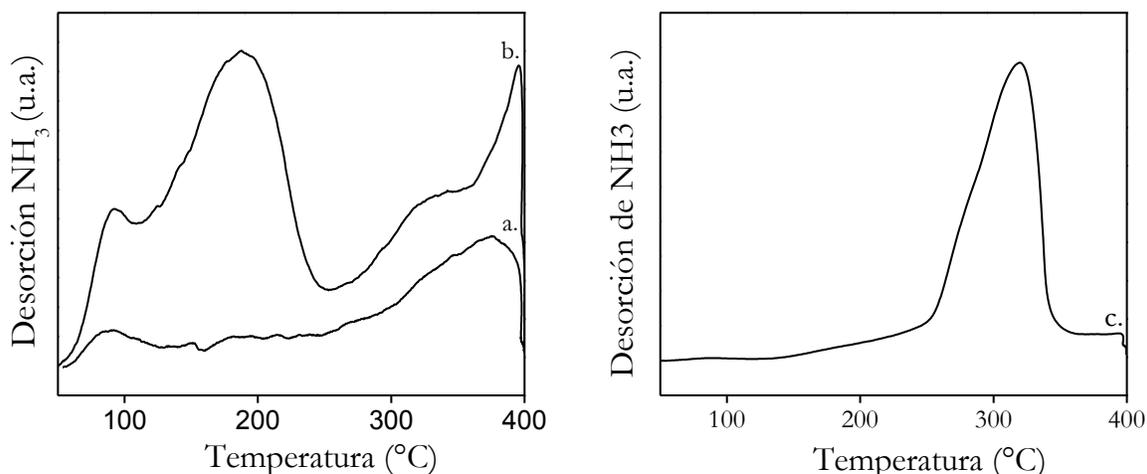


Figura 19. Patrones de desorción de NH_3 para (a) $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (b) $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (c) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$

La estabilidad térmica de los óxidos sulfonados fue estudiada por un análisis termogravimétrico (TGA), como se muestra en la Figura 20. La pérdida de peso en el rango de temperatura de 20 °C a 110 °C fue aproximadamente del 6,16%; 2,03% y 0,55% respectivamente para $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, ésta pérdida está asociada a las moléculas de agua unidas en la superficie del material inorgánico que ciertamente depende del área superficial de cada sólido; pues aquel con mayor área superficial tiende a atrapar mayor cantidad de moléculas de agua en su superficie. La temperatura de degradación inicial de los sólidos sulfónicos reportada como la temperatura de descomposición térmica por desulfonación es alrededor de 220 °C-260 °C, pérdida que fue levemente percibida para todos los sólidos. La segunda temperatura de degradación de los sólidos cercana a los de 500 °C, se atribuye a la degradación térmica de las cadenas orgánicas de los materiales en estudio. Para el caso de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ésta pérdida se apreció desde los 300 °C, para $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ a los 400 °C y para $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ se aprecian dos pérdidas significativas cercanas a los 400 °C y 550 °C [98]; es decir, el material menos estable térmicamente fue $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ a causa de las diferentes zonas de degradación correspondientes a los grupos sulfónicos o a otras fracciones orgánicas no identificadas en este estudio.

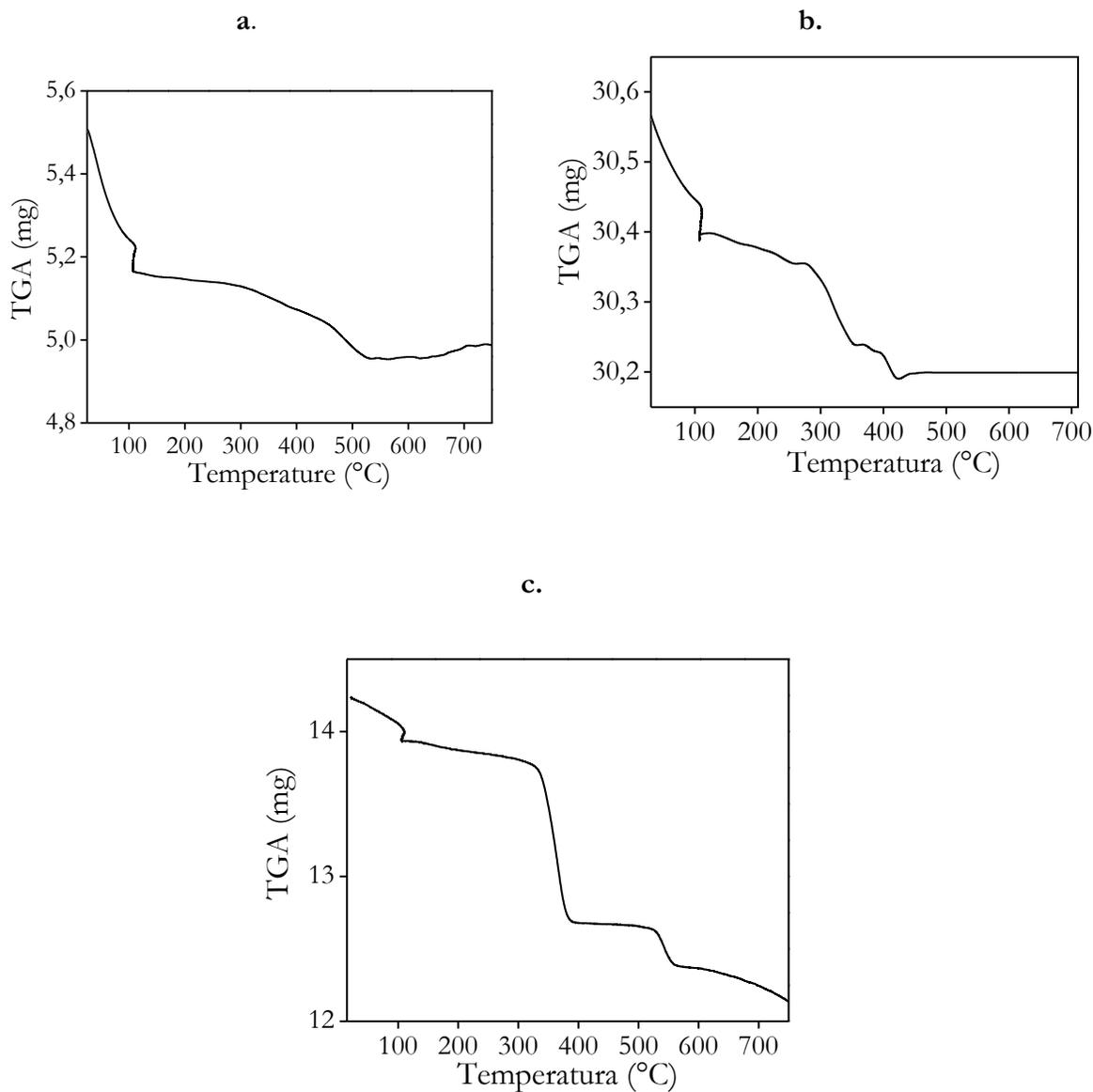


Figura 20. Curvas TG de (a) SiO₂-SO₃H (b) CeO₂-SO₃H (c) La₂O₃-SO₃H

Los espectros de adsorción de CO₂ tomados por FT-IR para CeO₂-SO₃H y La₂O₃-SO₃H se muestran en la Figura 21. El espectro correspondiente a La₂O₃-SO₃H presenta una banda a 1296 cm⁻¹ atribuida a estiramientos simétricos o de tensión (vibraciones en la misma dirección) O-C-O de especies monodentadas de carbonato formadas por la adsorción de CO₂ sobre sitios básicos de fuerza moderada. De igual forma se observa una banda localizada a 1384 cm⁻¹ en el espectro de CeO₂-SO₃H perteneciente a estiramientos simétricos O-C-O de especies monodentadas de carbonato formadas por la adsorción de CO₂ sobre sitios básicos de fuerza débil [99]. No se reporta el espectro correspondiente al sólido de SiO₂-SO₃H en razón a que según los estudios de adsorción de piridina por IR la naturaleza de este catalizador es

predominantemente ácida y por lo tanto no se observaron bandas características de la adsorción de CO_2 asociadas al carácter básico de este sólido.

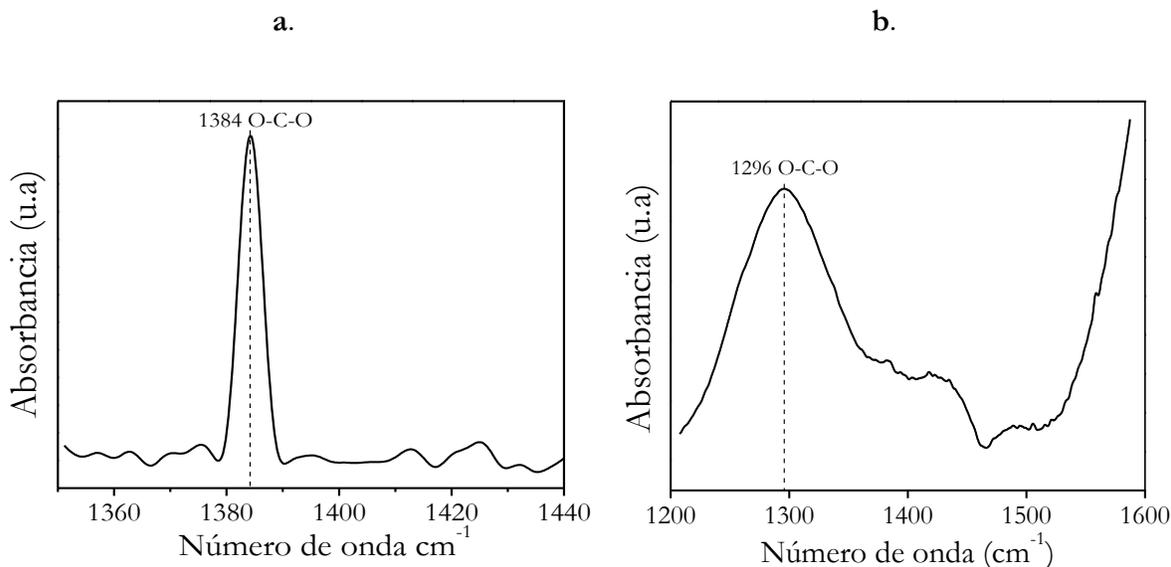


Figura 21. Espectros FT-IR después de la adsorción de CO_2 para (a) $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (b) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$

El perfil de desorción de CO_2 a temperatura programada para $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ se muestra en la Figura 22. La desorción de CO_2 a 320°C y 375°C es causada por carbonatos bidentados adsorbidos sobre la superficie del catalizador, correspondientes a sitios básicos de fuerza moderada [99]. De la misma forma en que no se reportó el espectro IR de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ después de la adsorción de CO_2 no se muestra la desorción de CO_2 a temperatura programada debido a que no se encontraron señales características de basicidad para éste sólido.

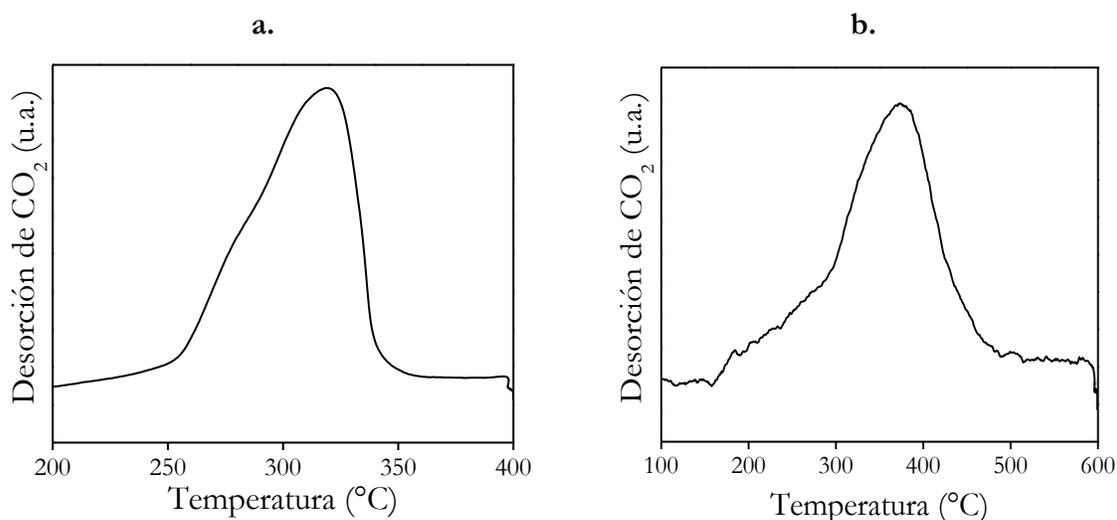


Figura 22. Perfil de desorción de CO_2 a temperatura programada para (a) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ (b) $\text{CeO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

3.1.4 Evaluación de la actividad catalítica de los óxidos sulfonados

Los óxidos sulfonados fueron evaluados en la reacción de isomerización de glucosa a fructosa y la deshidratación de fructosa a HMF. Los resultados se agrupan en la Tabla 11. Los resultados de conversión de glucosa y rendimiento a HMF se pueden explicar tomando en cuenta los análisis de acidez y basicidad realizados previamente en la sección de caracterización. El óxido de lantano sulfonado presenta la mayor conversión de glucosa con un 93% mientras que la menor conversión se reporta para la sílice sulfonada (44%); esto se debe fundamentalmente a que ésta última no presentaba características básicas las cuales eran requeridas en la isomerización de la glucosa a fructosa así como se evidenció en los estudios de adsorción de CO₂ por piridina y en la desorción a temperatura programada de CO₂. De igual forma se observa que los mayores rendimientos hacia HMF se alcanzaron con el empleo de CeO₂-SO₃H y La₂O₃-SO₃H como catalizadores de esta reacción debido a su carácter bifuncional, es decir estos poseían propiedades tanto ácidas como básicas. Por lo tanto, resulta útil la utilización de este tipo de sólidos porque presentan buena actividad catalítica, no son costosos y se pueden recuperar fácilmente del medio de reacción para ser reutilizados en reacciones posteriores.

Se debe mencionar que en estas reacciones el balance de masa no se cumple, lo que es atribuido a la formación de polímeros insolubles de cadena larga y de huminas que claramente fueron observadas al final de la reacción como una capa brillante en la superficie de la mezcla de reacción.

Tabla 11. Actividad catalítica de los óxidos sulfonados en la transformación de glucosa

180 °C	%Conversión	% Rendimiento HMF	%Rendimiento fructosa
SiO ₂ -SO ₃ H	44	44	0
CeO ₂ -SO ₃ H	64	53	2
La ₂ O ₃ -SO ₃ H	93	58	6

Condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, una solución de glucosa (0,046 M) empleando agua como solvente. ^aOtros productos no fueron identificados, así la suma de los rendimientos de reacción no es igual a la conversión obtenida.

3.1.5 Caracterización de los catalizadores de Rh soportado

La Tabla 12 muestra el contenido de Rh, la relación molar H/Rh y el tamaño de partícula. La carga nominal de Rh (1%) fue obtenido en los catalizadores soportados en TiO₂ y Al₂O₃, sin embargo se observó una ligera disminución en el catalizador de Rh/ZrO₂. Además, se puede ver que Rh/ZrO₂ muestra el grado de dispersión más bajo y al mismo tiempo el tamaño de partícula es más alto.

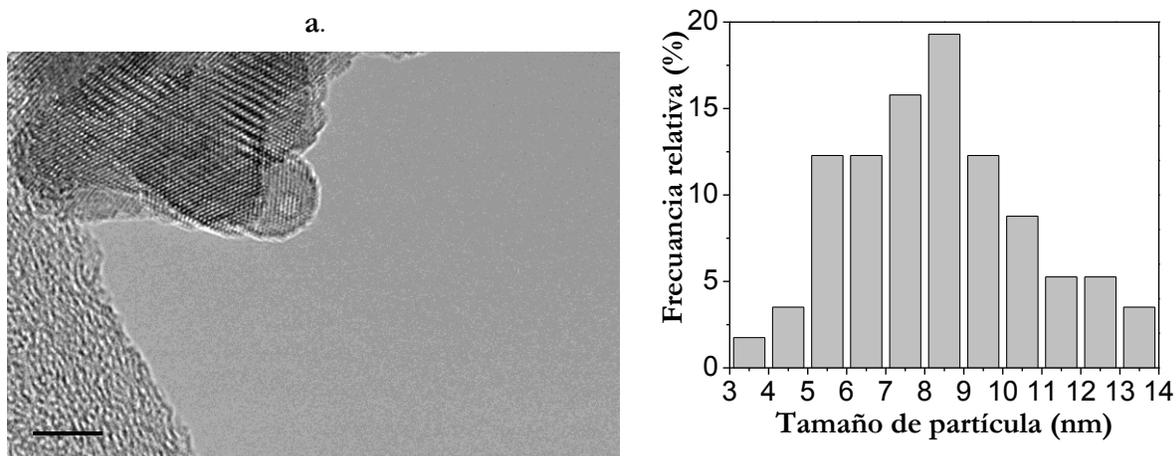
Tabla 12. Carga de Rh, dispersión metálica y tamaño de partícula

Catalizador	Carga de Rh (%)	D (H/Rh)	d_{s-Quim}, nm^*	d_{s-TEM}, nm
Rh/ZrO ₂	0.8	0,12	8,3	8,1
Rh/Al ₂ O ₃	1	0,23	4,5	4,2
Rh/TiO ₂	1	0,30	3,6	1,2
Rh/CeO ₂	-	0,82	1,3	n.d

*Tamaño de partícula calculado a partir del análisis de quimisorción de H₂

La Figura 23 muestra las imágenes HRTEM y los correspondientes histogramas de distribución de tamaños de partícula de los catalizadores de Rh reducidos a 300 °C. Los tamaños de partícula de Rh obtenidos por las medidas de dispersión y TEM para Rh/ZrO₂ y Rh/Al₂O₃ fueron muy similares (cerca de 8 nm y 4 nm, respectivamente). Sin embargo, el histograma de Rh/ZrO₂ muestra una amplia distribución. Para Rh/TiO₂, la distribución del tamaño de partícula fue obtenida con un tamaño de partícula promedio de 1,2 nm (Figura 23c), pero el valor es diferente al obtenido por el análisis de quimisorción. Este resultado sugiere una cobertura parcial de las especies TiO_x que causan una decoración superficial de los cristales Rh (efecto SMSI) altera los valores de dispersión [100].

El tamaño de partícula calculado a partir de la quimisorción de H₂ para Rh/CeO₂ fue 1,3 nm; Este valor está relacionado con la dispersión de Rh sobre la superficie de CeO₂, se ha informado que una interacción iónica más fuerte entre el ion Rh y CeO₂ puede reducir drásticamente la pérdida de metal noble por evaporación y sinterización debido al envejecimiento del catalizador. Por lo tanto, este tamaño fue menor a los 3-4 nm [101] típicamente reportados y similares reportados por Asadullah *et al.*, [102].



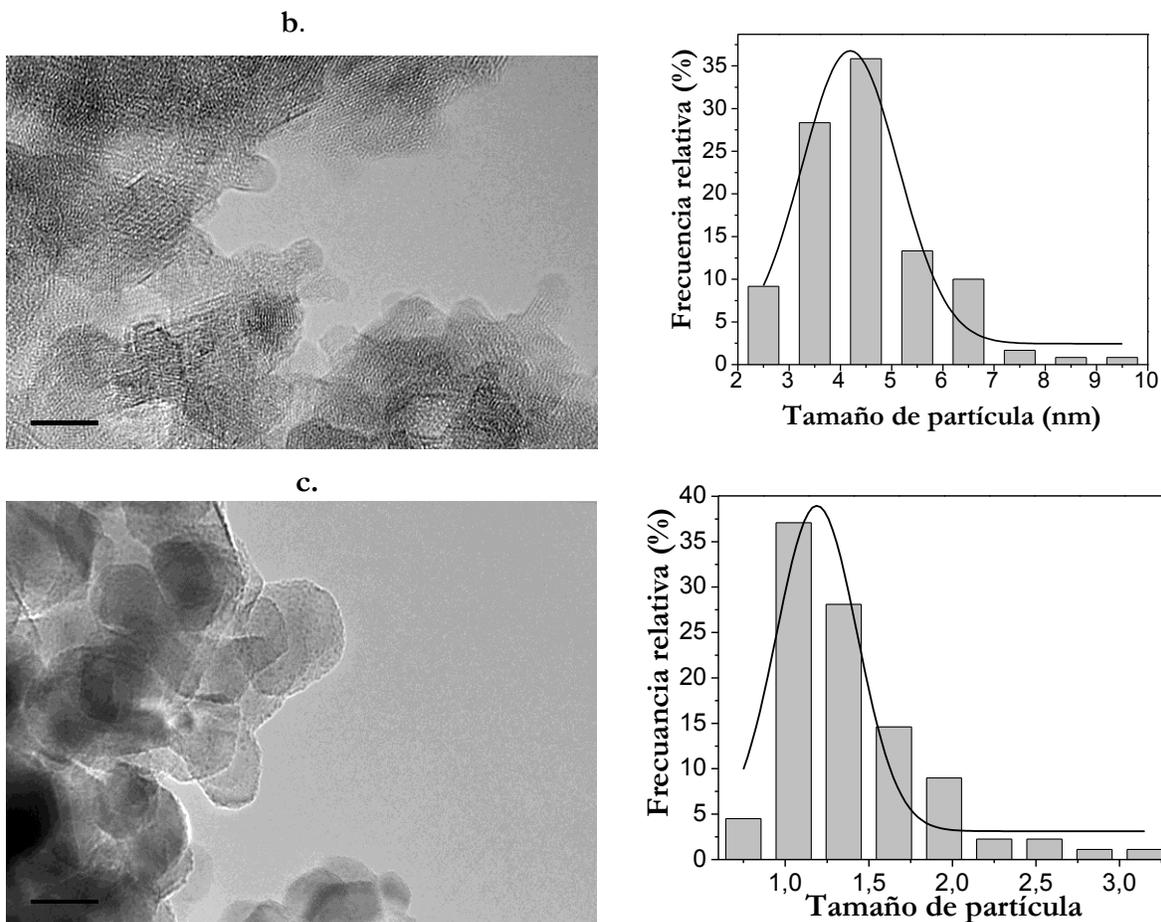


Figura 23. Imágenes HRTEM y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores de Rh reducidos (a) Rh/ZrO₂; (b) Rh/Al₂O₃; (c) Rh/TiO₂.

Con el fin de determinar la naturaleza de los sitios ácidos de los catalizadores, se llevó a cabo un análisis de FT-IR de piridina (Figura 24). Todos los catalizadores mostraron bandas comunes de sitios ácidos de Lewis y la posición de esta señal del óxido empleado como soporte. Como se puede observar en Rh/ZrO₂ las bandas a 1444 cm⁻¹ y 1606 cm⁻¹ fueron también reportadas por Hertl [103].

En Rh/Al₂O₃ las bandas aparecen en 1450 cm⁻¹ y 1616 cm⁻¹ [104]. Sin embargo, en este catalizador la banda a 1595 cm⁻¹ indica que la piridina fisisorbida no fue removida completamente. Por otro lado, Rh/TiO₂ mostró cuatro bandas (1444, 1490, 1575 y 1606 cm⁻¹), las cuales son bien definidas para los sitios ácidos de Lewis de TiO₂ anatasa [105]. M. I Zaki *et al.*, [106] reportaron la banda a 1440 cm⁻¹ en CeO₂, esta banda es asignada a especies Lpy (piridina enlazada a sitios Lewis) y la banda a 1595 cm⁻¹ corresponde a especies Hpy (piridina fisisorbida) [107]. Las bandas de IR asignadas a sitios ácidos de Brønsted (1545 y 1638 cm⁻¹) no fueron detectadas en ninguno de los catalizadores [108].

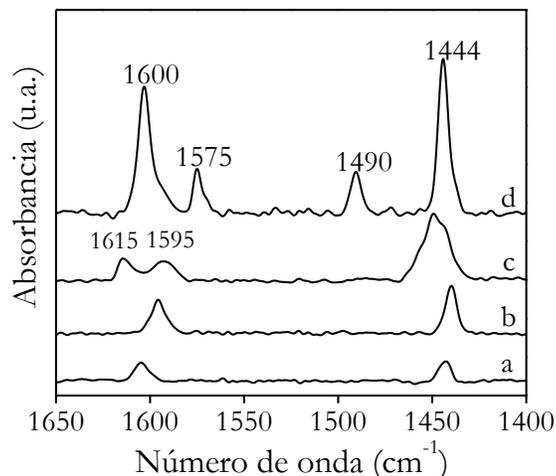


Figura 24. Espectros FT-IR de piridina absorbida a temperatura ambiente y desorbida a 100 °C para (a) Rh/ZrO₂, (b) Rh/CeO₂ (c) Rh/Al₂O₃, (d) Rh/TiO₂.

La Figura 25 presenta los perfiles de desorción de amoníaco para todos los catalizadores en función de la temperatura. La máxima desorción de amoníaco está localizada entre 117 °C y 177 °C para los catalizadores de Rh soportados, las señales indican la presencia de sitios ácidos de débil a fuerza moderada [109,110]. Sin embargo para Rh/CeO₂ el perfil de TPD-NH₃ muestra una banda cercana a 707 °C asociada a sitios ácidos fuertes; de acuerdo a los resultados obtenidos en la adsorción de piridina por FT-IR, las señales a 127 °C y 711 °C son atribuidas a especies de Hpy y LPy respectivamente [110].

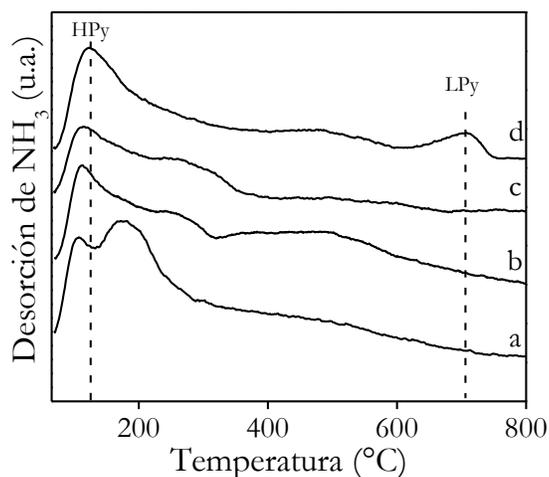


Figura 25. Patrones de desorción de NH₃ para (a) Rh/ZrO₂ (b) Rh/Al₂O₃ (c) Rh/TiO₂ (d) Rh/CeO₂

3.2 Actividad catalítica

3.2.1 Deshidratación de glucosa a 5-hidroxicimetilfurfural empleando catalizadores de LaOCl/Nb₂O₅ en condiciones de agua comprimida caliente

Los cálculos descritos en esta sección se llevaron a cabo de acuerdo al anexo 1, en donde se ilustra con un ejemplo como se determinó los valores de concentración, conversión y rendimiento para cada producto obtenido y reactivo de partida.

3.2.1.1 Deshidratación de fructosa a HMF

Inicialmente, la actividad de Nb₂O₅, La₂O₃ y 3% LaOCl/Nb fueron ensayados en la producción de HMF a 180 °C empleando una solución de 0,046 M de fructosa en atmósfera inerte. La Tabla 13 muestra la conversión y rendimientos a HMF para cada catalizador después de 3 h de reacción. Con el propósito de evaluar si la deshidratación de fructosa era promovida o no por las propiedades ácidas del agua comprimida caliente, la reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas. Como se puede observar, un incremento en la temperatura de reacción favoreció la conversión y rendimiento hacia HMF, este efecto fue más pronunciado cuando la temperatura alcanzó 180 °C, siendo posible que la deshidratación de fructosa fuera conducida sólo por las propiedades del agua en estado subcrítico [111]. Sin embargo, cuando Nb₂O₅ fue utilizado como catalizador a 180 °C el rendimiento a HMF incrementó (85%), en el caso de La₂O₃ el rendimiento a HMF fue 56%, y con el catalizador 3% LaOCl/Nb el rendimiento fue del 89%, a temperaturas por debajo de los 180 °C no se observó conversión de fructosa y por lo tanto se produjo HMF. Esto es resultado de las propiedades de los óxidos, mientras que el Nb₂O₅ contiene sitios ácidos tipo Lewis, el La₂O₃ tiene esencialmente sitios básicos. Se nota que con el La₂O₃ la interconversión a glucosa ocurre, no obstante, la superficie de los sitios ácidos permite un mejor rendimiento catalítico en esta reacción, así la niobia es el principal componente activo en la deshidratación de fructosa en óxidos mixtos, de forma similar fueron reportados resultados para catalizadores de CeO₂-Nb₂O₅ [94].

Tabla 13. Deshidratación de fructosa a HMF en un reactor batch después de 3 h de reacción empleando diferentes catalizadores y temperaturas.

Condiciones	α (%)	Y (%) a Glucosa	Y (%) a HMF
120 °C/Sin catalizador	2	1	1
140 °C/Sin catalizador	11	4	7
150 °C /Sin catalizador	23	1	22
180 °C/Sin catalizador	87	1	34
180 °C/Nb ₂ O ₅	94 ^a	1	85
180 °C/La ₂ O ₃	97 ^a	8	56
180 °C/ 3% LaOCl/Nb	97 ^a	2	89
60 °C/ 3% LaOCl/Nb	2 ^a	0	0
80 °C/ 3% LaOCl/Nb	5	5	0

Condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, una solución de fructosa (0,046 M) empleando agua como solvente. ^aOtros productos no fueron identificados, así la suma de los rendimientos de reacción no es igual a la conversión obtenida.

Los resultados de deshidratación de fructosa y glucosa a diferentes temperaturas fueron incluidos en las Tablas 13 y 15. De esta manera, la evaluación catalítica de LaOCl/Nb se llevó a cabo en un amplio rango de temperaturas (60 °C-200 °C), evidenciando que la formación de HMF a partir de fructosa o glucosa es solamente alcanzada a temperaturas por encima de los 100 °C. Ha sido reportado [112] que la energía de activación asociada con reacciones secundarias indeseables es menor (60kJ/mol) que la relacionada con la formación de HMF (140 kJ/mol) y en consecuencia los rendimientos a HMF tienden a incrementar con una temperatura más alta, pero su valor está influenciado por la naturaleza del sistema de reacción. Los resultados con LaOCl/Nb demostraron que aunque el paso de deshidratación de fructosa podría ser estimulada por procesos no catalíticos (condiciones de agua comprimida caliente a 0 °C-374 °C), la presencia de catalizadores previene las reacciones laterales. En consecuencia, un efecto sinérgico entre el agua comprimida caliente y la bifuncionalidad ácido-base del catalizador LaOCl/Nb resultó en un incremento en el rendimiento de HMF. Otro hecho importante es que cuando la temperatura de reacción incrementa, la densidad del agua decrece, propiedad que incidió en los rendimientos mejorados hacia HMF.

3.2.1.2 Deshidratación de glucosa a HMF

La Tabla 15 muestra los resultados de la deshidratación de glucosa a 3 h de reacción. Cuando la reacción fue conducida a partir de glucosa en ausencia de catalizador, los valores de conversión y rendimiento fueron demasiado bajos, como lo reportado por Hu *et al.*, [3,113]. Por lo tanto, aunque el agua caliente comprimida favorece la producción de HMF a partir de fructosa, no favorece la formación de HMF a partir de glucosa. La adición de los catalizadores sólidos mejoró esta reacción, sin embargo con los óxidos por separado las conversiones de glucosa fueron más altas pero con bajos rendimientos a HMF. Se ha demostrado que esta reacción requiere un balance entre sitios ácidos y sitios básicos [113,114] una condición que no es completamente alcanzada por los óxido de La₂O₃ y Nb₂O₅ estudiados de forma separada. Adicionalmente, se debe notar que en estas reacciones el balance de masa no es alcanzado, lo cual es atribuido a la formación de otros compuestos no identificados en este estudio, como fue descrito en la parte experimental. El uso de sistemas ácido-base para la producción de HMF principalmente a partir de glucosa requiere sitios básicos débiles y acidez moderada [115]. Los óxidos mixtos de LaOCl/Nb presentan propiedades superficiales de ambos sitios, tanto ácidos como básicos como fue confirmado por los análisis de acidez y basicidad.

Aunque los óxidos mixtos de LaOCl/Nb presentaron la conversión más baja de glucosa que La₂O₃, ellos mostraron los rendimientos más altos a HMF. El catalizador del 3% LaOCl/Nb mostró el mejor rendimiento a HMF (50%). El orden de conversión y rendimiento fue 1% LaOCl/Nb < 5% LaOCl/Nb < 3% LaOCl/Nb. La inclusión de LaOCl en la superficie del óxido de niobio modificó la relación entre sitios ácidos y sitios básicos en comparación con los

óxidos individuales, alterando el rendimiento de HMF y previniendo la formación de otros productos. Por consiguiente, en todos los óxidos mixtos, hay un mayor número de sitios básicos fuertes que para el solo óxido Nb_2O_5 . Sin embargo, un exceso de sitios básicos fuertes genera otros compuestos como en el caso del solo óxido de La_2O_3 . La deshidratación de glucosa a HMF en condiciones de agua comprimida caliente requiere sitios básicos fuertes con sitios ácidos de Lewis en orden para obtener buenos rendimientos hacia HMF. Además, la posibilidad de una mejor dispersión de las especies de LaOCl en la superficie de Nb_2O_5 podría explicar la actividad en 3% LaOCl/Nb .

Tabla 14. Resultados catalíticos a 3 h de reacción empleando diferentes catalizadores en la deshidratación de glucosa.

Condiciones	α (%)	Y (%) a Fructosa	Y (%) a HMF
Blanco/Sin catalizador	22 ^a	1	14
Nb_2O_5	73 ^a	1	23
La_2O_3	92 ^a	2	23
1% LaOCl/Nb (300 °)	48 ^a	3	43
3% LaOCl/Nb	58 ^a	6	49
5% LaOCl/Nb	54 ^a	5	45

Condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, una solución de glucosa (0,046 M) empleando agua como solvente a 180 °C, y a 1000 rpm.

^aOtros productos no fueron identificados, así la suma de los rendimientos de reacción no es igual a la conversión obtenida.

La Tabla 15 muestra los resultados del efecto de la temperatura de reacción empleando el catalizador del 3% LaOCl/Nb . Los resultados mostraron que la conversión de glucosa a HMF incrementó con la temperatura de reacción como era de esperarse. Sin embargo, el rendimiento a HMF alcanzó su máximo a 180 °C tal como ha sido reportado en otros estudios [31,116]. Por encima de esta temperatura, el rendimiento a HMF decrece drásticamente, lo cual es atribuido a la generación de reacciones secundarias formando productos que son adsorbidos en la superficie del catalizador [58] limitando la transformación de glucosa a HMF. La formación de compuestos indeseables es confirmada por el color marrón en la mezcla al finalizar la reacción y en el catalizador; esta coloración es típica de la presencia de huminas [117].

Tabla 15. Resultados catalíticos a 3 h de reacción empleando diferentes temperaturas de reacción en la deshidratación de glucosa.

Condiciones	α (%)	Y (%) a Fructosa	Y (%) a HMF
60 °C	1 ^a	0	0
80 °C	2 ^a	0	0
100 °C	3 ^a	0	0
140 °C	14 ^a	8	5
160 °C	34 ^a	9	21

180 °C	58 ^a	6	49
200 °C	88 ^a	2	24

Condiciones de reacción: 100 mg de catalizador 3% LaOCl/Nb, una solución de glucosa (0,046 M) empleando agua como solvente a 180 °C a 1000 rpm.

^aOtros productos no fueron identificados, así la suma de los rendimientos de reacción no es igual a la conversión obtenida.

Los óxidos calcinados y secos Nb₂O₅ y LaOCl/Nb presentaron sólo sitios ácidos de Lewis, como fue confirmado por FT-IR-Py. Sin embargo, para clarificar el efecto del tratamiento hidrotérmico en la acidez en las muestras, los sólidos fueron estudiados por espectroscopía Raman después de un tratamiento hidrotérmico a 180 °C por 2 h. Los espectros Raman de LaOCl/Nb sometido a tratamiento hidrotérmico son mostrados en la Figura 26. Una banda principal de óxido de niobio entre 550-750 cm⁻¹ es asignada a la estructura octaédrica (NbO₆). Esta banda no es modificada por el contenido de LaOCl. Otro hecho interesante es la ausencia de la banda a 988 cm⁻¹ que es atribuible a la estructura tetraédrica (NbO₄). La ausencia de esta banda indica una posible formación de aductos NbO₄-H₂O [118]. Los aductos NbO₄-H₂O están relacionados a la acidez Lewis [118–120] por lo que no hubo ningún cambio en el tipo de sitios ácidos bajo las condiciones de reacción.

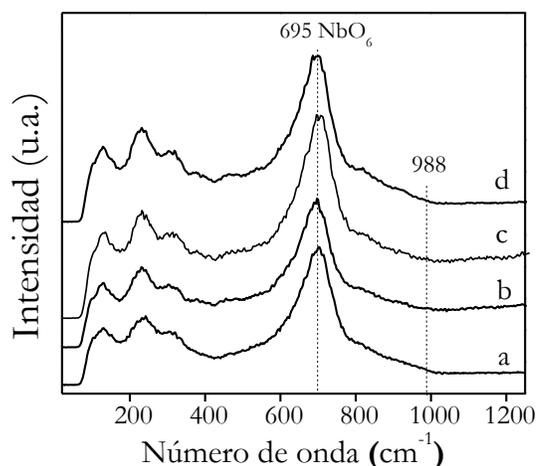


Figura 26. Espectros Raman sometidos a tratamiento hidrotérmico (a) Nb₂O₅, (b) 1% LaOCl/Nb, (c) 3% LaOCl/Nb, (d) 5% LaOCl/Nb

El perfil de TGA de 3% LaOCl/Nb (Figura 27) reveló que sólo a 367 °C una nueva fase se formó y esta podría ser la responsable de la actividad catalítica. Las dos pérdidas de peso en el perfil de TGA (a 160 °C y 410 °C) son debido a la remoción de agua (en la superficie o en la estructura) y posiblemente a la liberación de residuos clorados, respectivamente. La nueva fase formada a 410 °C es debida a la calcinación de LaCl₃ a LaOCl. Por lo tanto, la calcinación a 500 °C aseguró la conversión de LaCl₃ a LaOCl y previno la formación de La₂O₃ [121].

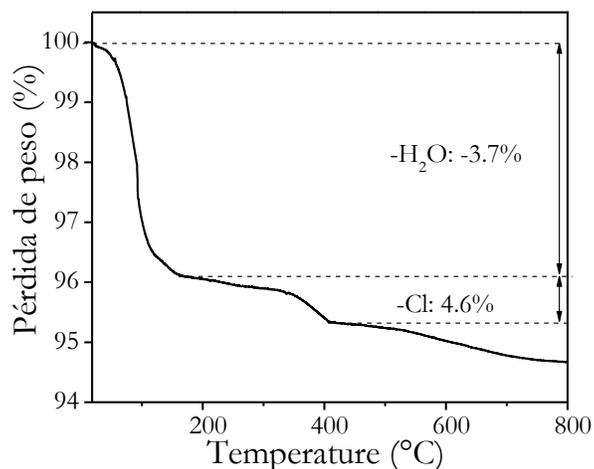


Figura 27. Termograma del catalizador 3% LaOCl/Nb₂O₅

Una comparación entre la acidez Lewis de diferentes fases de lantano con moléculas sonda mostraron una tendencia general en la que la acidez de la superficie aumenta, y viceversa, la basicidad de la superficie disminuye en el siguiente orden: La₂O₃ > LaOCl > LaCl₃ [122]. Este comportamiento es claramente observado en el TPD-NH₃ de los sólidos impregnados 3% LaOCl/Nb sometidos a calcinación a 300 °C, 400 °C y 500 °C (Figura 28). El TPD-NH₃ de LaOCl/Nb a 200 °C mostró dos señales alrededor de 377 °C y 677 °C, cuando el sólido es calcinado a 400 °C o 500 °C, la señal a 377 °C desaparece.

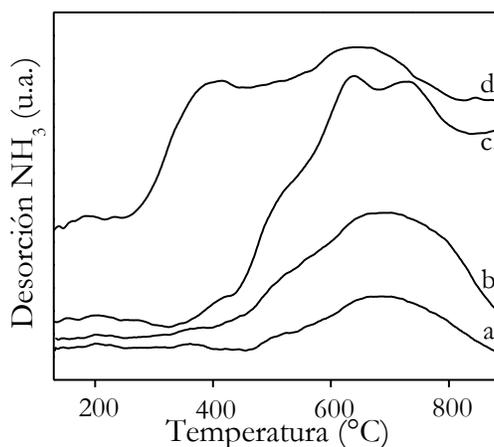


Figura 28. Patrones de desorción de amoníaco para (a) Nb₂O₅ (b) 3% LaOCl/Nb calcinado a 500 °C (c) 3% LaOCl/Nb calcinado a 400 °C (d) 3% LaOCl/Nb calcinado a 300 °C.

De la misma manera, el TPD-CO₂ de LaOCl/Nb a 200 °C mostró dos señales alrededor de 177 °C y 677 °C, la primera señal desaparece a 400 °C (Figura 29). Posiblemente, las señales que desaparecen con un incremento en la temperatura de calcinación son características de

especies LaCl_3 . Este comportamiento está bien relacionado con los resultados de TGA, mostrando que la calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ aseguró la conversión de LaCl_3 a LaOCl previniendo la formación de La_2O_3 [121].

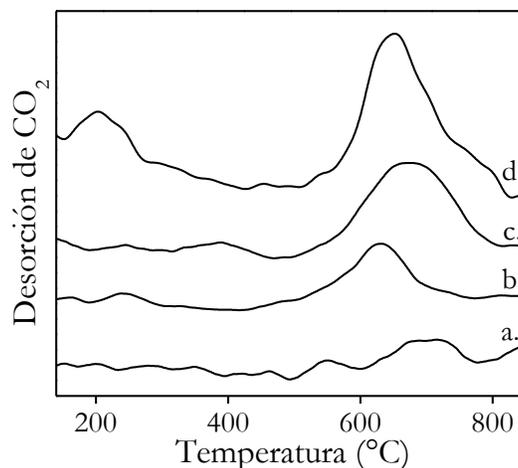


Figura 29. Desorción de CO_2 para (a) Nb_2O_5 (b) 3% LaOCl/Nb calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (c) 3% LaOCl/Nb calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (d) 3% LaOCl/Nb calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Una correlación entre la acidez de las diferentes fases de lantano en la deshidratación de glucosa (Tabla 16) mostró que una mayor acidez no asegura un alto rendimiento hacia HMF. De hecho, el rendimiento de HMF empleando LaCl_3 es sólo del 35% (Tabla 9), mientras que con La_2O_3 es 23% (Tabla 9). Por lo tanto, la acidez moderada de 3% LaOCl es necesaria para catalizar la deshidratación de fructosa a HMF. Cuando la cantidad de LaOCl es 5% el rendimiento a HMF también decrece (45%). La deposición de LaOCl mejora la acidez de Nb_2O_5 y promueve la isomerización de glucosa a fructosa, favoreciendo la conversión y el rendimiento a HMF. Además, el uso de LaOCl/Nb muestra una alta estabilidad, como fue demostrado por el espectro Raman.

Tabla 16. Resultados catalíticos a 3 h de reacción empleando 3% LaOCl/Nb calcinado a diferentes temperaturas.

Condiciones	α (%)	Y (%) a Fructosa	Y (%) a HMF
LaCl_3 utilizado sin calcinación	59 ^a	3	35
3% LaOCl/Nb ($300\text{ }^\circ\text{C}$)	53 ^a	1	26
3% LaOCl/Nb ($400\text{ }^\circ\text{C}$)	61 ^a	1	30
3% LaOCl/Nb ($500\text{ }^\circ\text{C}$)	58 ^a	6	49

Condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, $180\text{ }^\circ\text{C}$, una solución de glucosa (0,046 M) empleando agua como solvente a 1000 rpm.

^aOtros productos no fueron identificados, así la suma de los rendimientos de reacción no es igual a la conversión obtenida.

3.2.2 Transformación de HMF por la reacción de Cannizzaro

Los cálculos descritos en esta sección se llevaron a cabo de acuerdo al anexo 2, en donde se ilustra con un ejemplo como se determinó los valores de concentración, conversión y rendimiento para cada producto obtenido y reactivo de partida.

Los experimentos blanco se llevaron a cabo en ausencia de catalizador y base. Para tal fin una solución acuosa de HMF fue sometida a 120 °C tomando muestras cada cierto periodo de tiempo con el fin de hacer seguimiento de la reacción. Los datos obtenidos se observan en la Tabla 17, la conversión demuestra una degradación máxima del HMF del 7% a las 4 h de reacción. Como productos fueron obtenidos el HMFCa con un rendimiento del 1% a partir de la primera hora de reacción y como producto de rehidratación el ácido levulínico obtenido a la 3 h de reacción con un rendimiento del 1%.

Tabla 17. Reacción blanco en la transformación de HMF en ausencia de base y catalizador.

Tiempo (h)	% Conv. HMF	% Y HMFCa	% AL
0,5	3	1	0
1	3	1	0
2	3	1	0
3	3	1	0
4	3	1	0
5	3	1	0
9	4	1	0

Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 120 °C, 60 Psi de presión de O₂, 1000 rpm, 40 mL de agua.

Con el propósito de estudiar el efecto de la base en la reacción blanco, se llevó a cabo una reacción bajo las mismas condiciones en presencia de base (NaOH). Los resultados obtenidos con la adición de la base indicaron completa degradación de HMF después de 6 h así como se observa en la Tabla 18 con la formación de subproductos tales como el ácido levulínico y principales productos derivados de la reacción de Cannizzaro como el DHMF y HMFCa. El ácido levulínico alcanza el máximo rendimiento entre la primera y tercera hora de reacción con un 14% y luego empieza a decrecer, de igual forma la formación del diol empieza a descender después de los 15 minutos de reacción y como consecuencia se ve favorecida la formación de HMFCa. Es de notarse que en la reacción de Cannizzaro se mantiene una relación equimolar entre el diol y sal del ácido por lo que se observa un rendimiento similar en cada uno de estos productos.

Tabla 18. Reacción blanco en la transformación de HMF en ausencia de catalizador

Tiempo (h)	% Conv. HMF	% Y HMFCA	% Y AL	% Y Diol
0	86	0	0	0
0,25	94	15	6	29
0,5	96	23	11	25
1	98	21	14	
3	99	16	14	18
5	99	15	9	17
6	100		7	12

Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 120 °C, 60 Psi de presión de O₂, 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua.

En previos estudios se ha demostrado que el uso de grandes cantidades de base puede ser beneficioso para la formación correspondiente de ácidos. Sin embargo, se ha reportado que incrementando la cantidad de NaOH conlleva a la degradación de HMF rápidamente. Éste hecho fue observado en este estudio y de la misma manera ocurrió cuando la temperatura de reacción se incrementó. Ha sido reportado que la oxidación de HMF a HMFCA es una reacción que sucede de forma rápida, sin embargo, HMFCA no se formó en cantidades significativas en estos experimentos blanco lo que sugiere que la degradación de HMF sigue una ruta de reacción diferente la cual involucra la apertura del anillo furánico para formar los ácidos levulínico y fórmico.

El significado de degradación en este caso se define como la transformación de HMF en un producto de menor valor y la conversión como la transformación de HMF en un producto de alto valor (deseado o valor agregado). El HMF se degradó en productos no deseados que no fueron posibles de identificar empleando cromatografía líquida, éstos productos son identificados en la literatura como polímeros solubles y huminas. Su presencia se confirmó mediante el color de la mezcla de reacción, de una coloración incolora inicial cambió a marrón oscuro con el tiempo de reacción [10]; además, cuando las muestras fueron acidificadas se observó su precipitación esto a consecuencia del cambio de pH alcalino en donde son solubles a un pH ácido [79].

Estos resultados realmente confirmaron que una base fuerte conduciría a la rápida degradación de HMF a huminas, las cuales en la actualidad no podían ser cuantificadas y su cantidad sólo podía ser evaluada por la ocurrencia y la profundidad de su color marrón en la mezcla de reacción.

Con el fin de elucidar el efecto de un sistema catalítico en ausencia de base en la transformación de HMF se emplearon catalizadores de Rh soportados en óxidos metálicos (CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y TiO_2) como se observa en la Figura 30. En ausencia de base, al igual que el experimento blanco estas reacciones tuvieron bajos rendimientos hacia la formación de HMFCa pero superaron el 1% alcanzado en la reacción blanco donde no fue empleado ningún catalizador ni base. Los menores rendimientos de HMFCa indican principalmente que la oxidación aeróbica de HMF a HMFCa procede a través de la reacción de Cannizzaro siendo necesario el uso de una base para proporcionar un medio alcalino. En este tipo de reacción se observaron otros productos como DFF, producto derivado de la oxidación en grupos alcohol de HMF. El rendimiento más alto a HMFCa fue obtenido con el uso de Rh/ CeO_2 alcanzando un máximo de 11% a las 5 h de reacción, en base a estos resultados, el orden siguió $\text{Rh}/\text{CeO}_2 > \text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

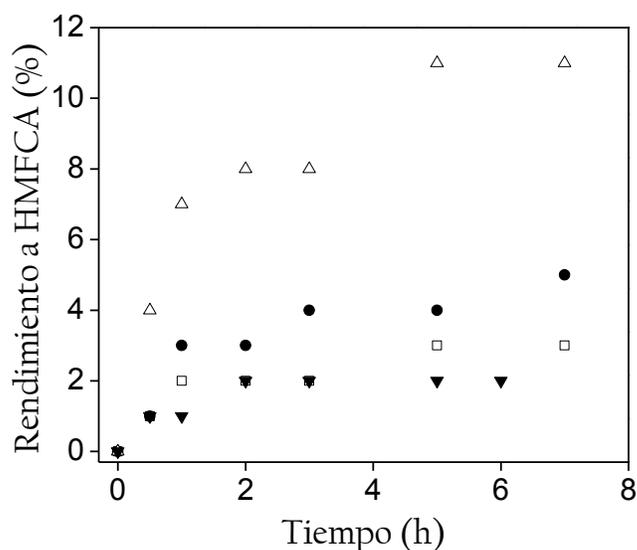


Figura 30. Reacciones de transformación de HMF en ausencia de base. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O_2 , 1000 rpm, Leyenda: (Δ) Rh/ CeO_2 (\bullet) Rh/ TiO_2 (\square) Rh/ ZrO_2 (\blacktriangledown) Rh/ Al_2O_3 .

Para entender el efecto del soporte en esta reacción se estudió el soporte como catalizador en medio básico tal como se muestra en la Figura 31. En presencia de un soporte como catalizador y base se formó como principal producto el HMFCa, donde la mayor producción fue alcanzada con el empleo de CeO_2 alcanzando un 22% de rendimiento en 3 h de reacción, al cabo de este tiempo el rendimiento fue descendiendo, de igual forma se observó la misma tendencia con el empleo de Al_2O_3 y ZrO_2 , donde se alcanzaron rendimientos de hasta el 13 y 10% respectivamente. Caso contrario se observó con el uso de TiO_2 donde el rendimiento hacia HMFCa fue el menor en comparación con los demás soportes y al formarse a bajos tiempos de reacción el rendimiento a HMFCa descendió drásticamente.

Este comportamiento de CeO_2 se atribuye a las propiedades descritas previamente en la introducción; principalmente su papel es la creación de vacantes de oxígeno. De acuerdo con los estudios reportados, el uso de CeO_2 pura favorece altos rendimientos a HMFCa posiblemente debido a la superficie cristalina de la ceria mesoporosa sintetizada por el método informado en el experimental.

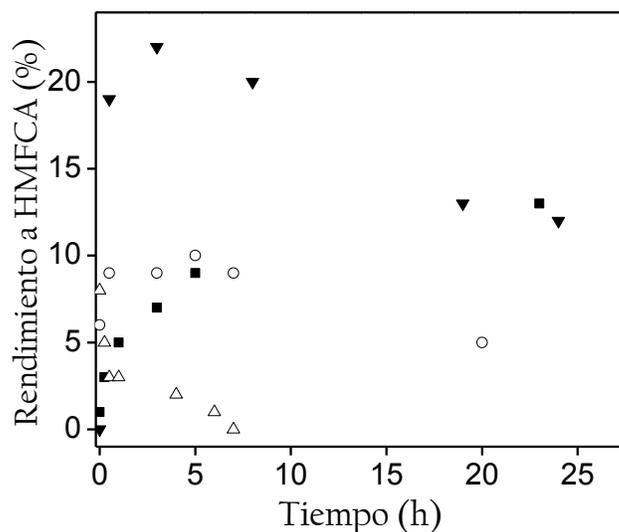


Figura 31. Transformación de HMF con el uso de soportes en presencia de base. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O_2 , 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (■) Al_2O_3 (○) ZrO_2 (Δ) TiO_2 (▼) CeO_2 .

La razón por la cual los rendimientos hacia HMFCa fueron tan bajos se debió a la degradación del HMF producto de un pH alto de la solución lo que condujo a la formación de ácido fórmico como se evidencia en la Figura 32. El mayor rendimiento obtenido hacia ácido fórmico se obtuvo con el empleo de Al_2O_3 y ZrO_2 alcanzando valores de 45 y 26%, respectivamente. Los menores rendimientos de ácido fórmico fueron obtenidos con TiO_2 , sin embargo, con el uso de CeO_2 este producto no fue observado y al contrario de los demás soportes, se observó la formación de FDCA. Según investigaciones anteriores, con el empleo de más de 4 equivalentes de base no se formaron subproductos y el HMF se oxidó exclusivamente a HMFCa y posteriormente a FDCA. De estos resultados se deduce que el uso de menos de cuatro equivalentes de base da como resultado un rendimiento de ácido 2,5-furandicarboxílico insignificante debido a la velocidad de degradación más rápida de HMF [72].

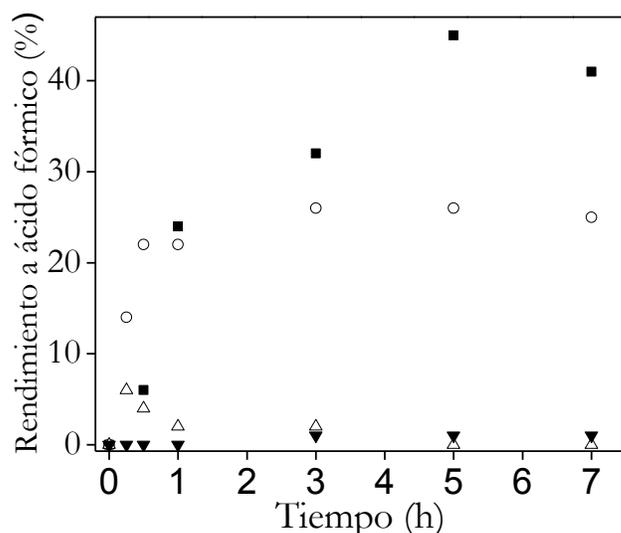


Figura 32. Degradación de HMF en ácido fórmico con el uso de los soportes. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O₂, 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (■) Al₂O₃ (○) ZrO₂ (△) TiO₂ (▼) CeO₂ (% Rendimiento hacia FDCA).

Cuando la reacción se llevó a cabo en la presencia de catalizadores de Rh y con la adición de NaOH se favoreció la formación de HMFCA y como principal subproducto el ácido levulínico. En la Figura 33 se observa que el mayor rendimiento obtenido fue alcanzado con el catalizador Rh/CeO₂ y cuyo valor fue del 19%. Con Rh/TiO₂ se obtuvo un comportamiento similar y los catalizadores menos activos fueron Rh/Al₂O₃ y Rh/ZrO₂. En todos los catalizadores de Rh, el rendimiento a HMFCA disminuye con el tiempo de reacción debido a que este compuesto se convierte posteriormente en FFCA y luego en FDCA.

En general, las propiedades superficiales tanto del metal como del óxido soporte, así como la interfaz metal/óxido determinan la formación y estabilidad de los productos intermedios presentes en los procesos de transformación HMF. En conclusión, la reacción procede en presencia de una base utilizando un soporte básico, sin embargo el metal favorece la oxidación del HMF, pero su comportamiento catalítico es dependiente del tipo de soporte empleado. TiO₂ y CeO₂ son óxidos reducibles reconocidos, mientras que Al₂O₃ y ZrO₂ son óxidos inertes. Además, los estudios sobre el mecanismo de oxidación de HMF utilizando catalizadores de metales preciosos demuestran que el soporte debe tener una alta basicidad para evitar la adición de bases externas y un área superficial moderada [5].

Una alta acidez resulta en una actividad limitada, pero si la acidez es demasiado baja, el catalizador no es activo. Los resultados de caracterización para los catalizadores de Rh soportado se ajustan a lo reportado por Ventura *et al.*, quienes informaron que la máxima selectividad se obtuvo con los catalizadores que tienen la mayor basicidad acoplada a una

acidez significativa [5]. Todos los sólidos tienen sitios ácidos de Lewis lo que favorecía la selectividad hacia el producto de interés, acidez suficiente para este tipo de reacción.

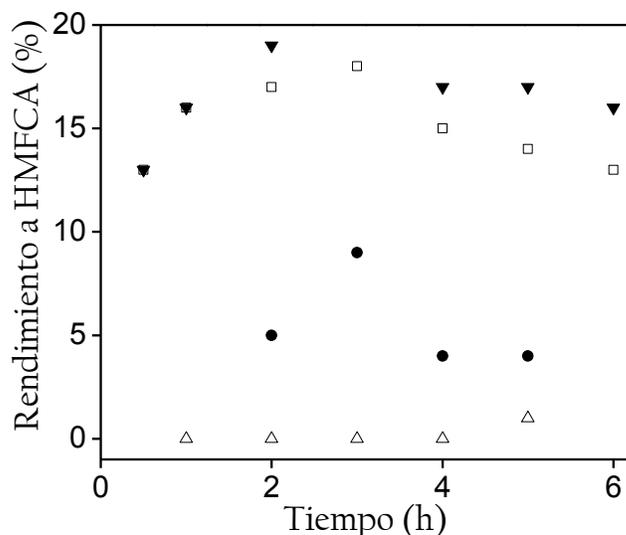


Figura 33. Transformación de HMF con el uso de catalizadores de Rh en presencia de base. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O₂, 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (□) Rh/TiO₂ (Δ) Rh/ZrO₂ (●) Rh/Al₂O₃ (▼) Rh/CeO₂

En la Tabla 19 se muestran el rendimiento hacia ácido levulínico empleando los catalizadores de Rh soportados en óxidos, a excepción de Rh/ZrO₂ donde no se evidencia la formación de ácido levulínico, en los demás catalizadores se observan rendimientos de hasta el 5% como consecuencia de una degradación parcial del HMF.

Tabla 19. Rendimiento hacia Ácido levulínico en la transformación de HMF con el uso de catalizadores de Rh en presencia de base.

Tiempo (h)	Rh/Al ₂ O ₃	Rh/ZrO ₂	Rh/TiO ₂	Rh/CeO ₂
0,5	2	-	2	1
1	-	0	2	1
2	2	0	4	2
3	3	0	4	2
4	3	0	5	3
5	4	0	5	3
6	4	-	6	4
7	-	-	6	3

Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O₂, 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua.

La mayor parte de este trabajo está basado en la identificación y cuantificación por medio de la cromatografía líquida, sin embargo, según la literatura [73] el DHMF producto derivado de la reacción de Cannizzaro no puede ser detectado por el análisis de HPLC porque no responde a la luz ultravioleta del detector. Por esta razón para evaluar la formación de DHMF, el rendimiento fue determinado por cromatografía de gases para la reacción blanco en ausencia de base y catalizador, en la reacción con el empleo de CeO_2 con adición de base y con el catalizador de Rh soportado en CeO_2 con la presencia de base tal como se muestra en la Figura 36. Debido al alto costo del sustrato (HMF) y al desconocimiento inicial de identificación del diol por GC, todas las reacciones no fueron analizadas por esta técnica y sólo se tomaron algunas reacciones representativas para elucidar la ruta de reacción. La Figura 34 muestra el rendimiento a DHMF en la reacción blanco, la formación del diol se forma muy rápidamente alcanzando un 29% en tan sólo 15 minutos y con la prolongación del tiempo va descendiendo; en el caso del uso del catalizador Rh/ CeO_2 este mismo rendimiento se alcanzó a los 45 minutos de reacción y de igual forma fue descendiendo progresivamente. CeO_2 tuvo una tendencia similar alcanzando un máximo de rendimiento del 27%.

De acuerdo con estudios previos, con el empleo de una carga baja de metal y una alta concentración de base, el mayor producto fue DHMF cuando se empleó una alta concentración de base. Cuando se incrementó la conversión, ésta resultó en la formación de ácido fórmico y otros productos de degradación. Para evitar la degradación se deben emplear altas cargas de metal para oxidar rápidamente HMF a HMFCA, producto que es estable en soluciones básicas [71]. Estos resultados confirmarían que las reacciones donde se empleen los demás soportes y catalizadores de Rh soportados seguirían la ruta de la reacción de Cannizzaro favoreciendo la formación de DHMF por encima de la de HMFCA.

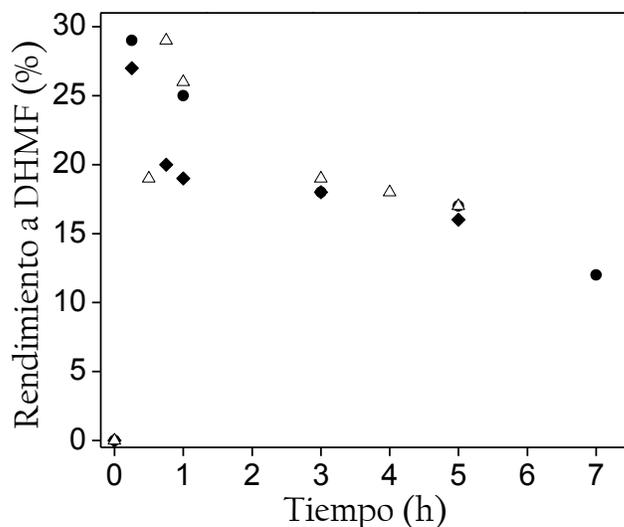


Figura 34. Rendimiento a DHMF en presencia de base.

Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O₂, 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (●) oxidación en ausencia de catalizador (◆) oxidación con el empleo del soporte CeO₂ (Δ) Oxidación con el uso del catalizador Rh/CeO₂.

La Figura 35 correlaciona el tamaño de partícula con el rendimiento a HMFCa en la reacción de oxidación de HMF empleando los catalizadores de Rh soportados en medio alcalino. En esta se observa que a menores tamaños de partícula el rendimiento a HMFCa incrementó durante la segunda hora de reacción, con un tamaño de 1,2 nm el rendimiento a HMFCa fue 17%; con 1,33 nm fue del 19%; con 4,2 nm fue del 9% y con 8,1 nm fue de 0%. El catalizador de Rh/ZrO₂ quien mostró tener el menor tamaño de partícula (8, 1 nm) no conllevó a la formación de HMFCa, sugiriendo el siguiente orden Rh/CeO₂ > Rh/TiO₂ > Rh/Al₂O₃ > Rh/ZrO₂ respecto al tamaño de partícula en la actividad catalítica de transformación de HMF. Sin embargo, en estudios anteriores Siyo *et al.*, [123] reportaron que la transformación de HMF con partículas de Pd más grandes (6,0 nm) era más lenta después de 2 h de reacción. Ellos reportaron que durante la primera etapa de la reacción, HMFCa y FFCA se formaban rápidamente y casi independientemente del tamaño de Pd-NP, sin embargo, con el aumento del tamaño de partícula el máximo del rendimiento de HMFCa se alcanzó a tiempos de reacción más largos.

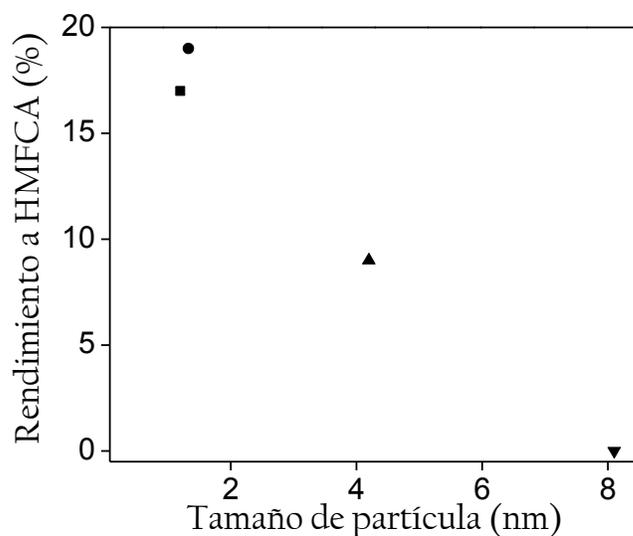


Figura 35. Relación entre el tamaño de partícula y el rendimiento a HMFCa a 2 h de reacción. Condiciones de reacción: 1 mmol HMF, 100 mg de catalizador, 120 °C, 60 Psi de presión de O₂, 1000 rpm, relación molar HMF:NaOH 1:4, 40 mL de agua. Leyenda: (■) Rh/TiO₂, (●) Rh/CeO₂, (▲) Rh/Al₂O₃, (▼) Rh/ZrO₂.

De acuerdo con todos los resultados anteriores, el mejor catalizador empleando NaOH en la oxidación de HMF para producir HMFCa y DHMF fue Rh/CeO₂ lo que nos condujo a proponer un posible mecanismo de reacción plausible esquematizado en la Figura 386 Teniendo en cuenta que con los catalizadores empleados se siguió la reacción de Cannizzaro se elucidó el mecanismo con el catalizador de Rh soportado sobre óxidos reducibles (CeO₂ o TiO₂).

La primera etapa es la formación del intermediario Rh-alcóxido, formado por la adición nucleofílica del ion hidróxido contenido en la solución acuosa alcalina al carbono carbonílico del aldehído. El alcóxido resultante se desprotona para dar un di-anión, conocido como intermediario de Cannizzaro, esta etapa involucra la eliminación de β-hidrógeno que se logra cuando el intermedio de hidróxido captura el hidruro que se transfiere del enlace C-H. Estos procesos dan lugar a la formación de HMFCa y dos electrones se depositan en la superficie de Rh. Luego estos electrones son transferidos al oxígeno molecular que se adsorbe en la vacante de oxígeno del óxido de CeO₂ que conduce a la transformación de Ce⁴⁺ a Ce³⁺. Posteriormente, el O₂ se reduce parcialmente a iones hidróxido a través de la formación y disociación del peróxido intermedio [124], de esta manera se completa el ciclo catalítico y se recupera el catalizador. Así, las partículas de Rh proporcionan los sitios activos para la formación de intermediario metal-alcóxido. De hecho, la activación del oxígeno requiere un soporte activo tal como la ceria o la titania. La fase final es el equilibrio ácido-base donde se generan DHMF y la sal de HMFCa.

Para los catalizadores a base de ceria, el aumento de la cantidad de vacantes de oxígeno mejoraría la actividad catalítica hacia la conversión de HMF. Las vacantes son indispensables para la activación de O₂ y la transferencia de hidruros de HMF (o el diol germinal intermediario) al catalizador [73]. Recientemente, Wang *et al.*, [125] también describen un mecanismo de reacción de oxidación de HMF sobre el catalizador MC-6 (Mn/Ce = 6), proponen un mecanismo similar al presentado en este trabajo.

Los catalizadores de Rh soportado mostraron una capacidad débil para activar la ruptura del enlace C-H en el grupo hidroximetilo, dando como resultado el bajo rendimiento a FDCA y una gran cantidad de DHMF; es decir, este sistema catalítico propició las condiciones adecuadas para seguir la ruta por la reacción de Cannizzaro y no por la reacción convencional de oxidación.

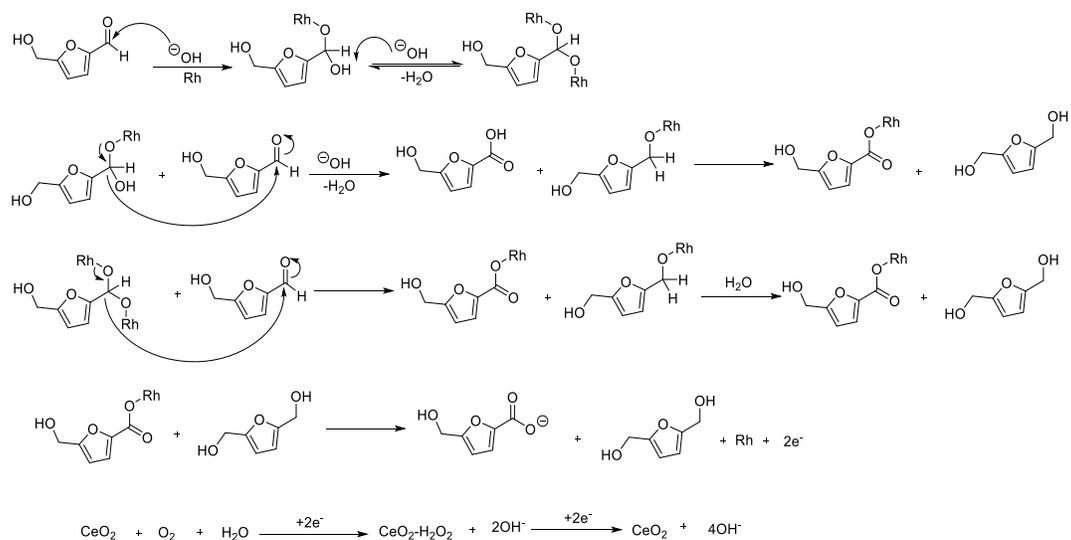


Figura 36. Mecanismo de reacción propuesto para el tratamiento de HMF en solución acuosa alcalina con el empleo de catalizadores de Rh/óxidos reducibles (CeO_2 o TiO_2).

La producción de ácido levulínico y ácido fórmico sugiere que bajo las condiciones de reacción generalmente aplicadas, los subproductos forman parte de la reacción de Cannizzaro (desprotonación de HMF en HMFCa y DHMF) y parcialmente por degradación de HMF [6].

El mecanismo de reacción ya ha sido previamente elucidado en varias publicaciones [126,127], éste involucra la rehidratación de HMF en presencia de agua mediante una reacción consecutiva para producir ácido levulínico y ácido fórmico en cantidades equimolares [28,35,117,127] tal como se observa en la Figura 37.

A nivel industrial la degradación controlada de azúcares C6 mediante ácidos es el proceso más usado para preparar ácido levulínico a partir de biomasa lignocelulósica. Se han estudiado otros métodos, por ejemplo, la hidrólisis de ésteres de acetilsuccinato, hidrólisis ácida de alcohol furfurílico o la oxidación de cetonas. Sin embargo, dichos métodos requieren materias primas con precios elevados y dan lugar a cantidades relativamente altas de subproductos.

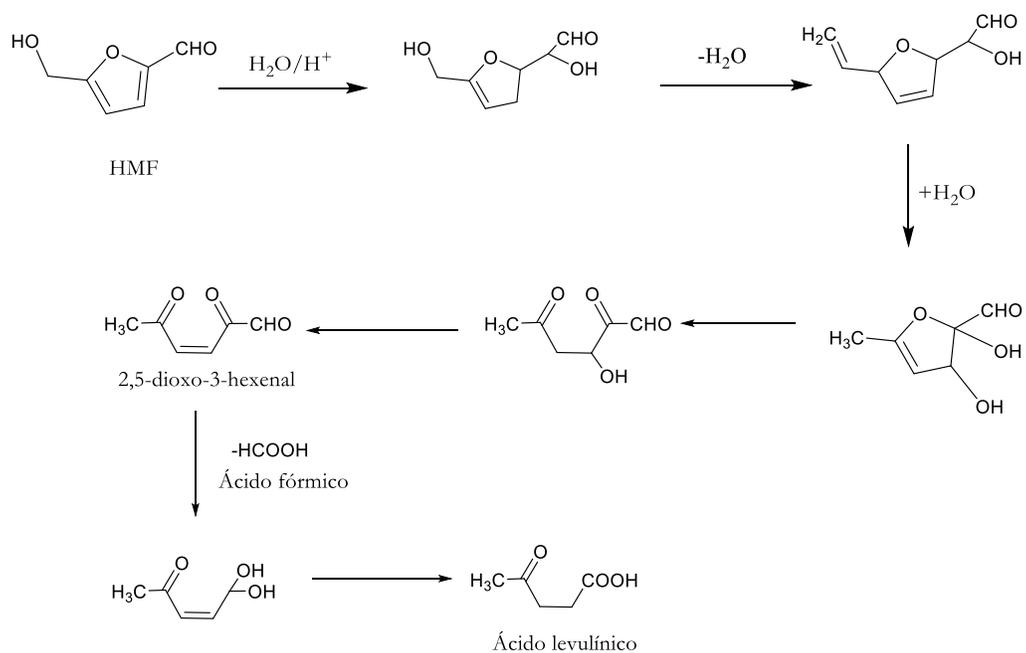


Figura 37. Rehidratación de HMF a ácido levulínico y a ácido fórmico

4. CONCLUSIONES

El empleo de sistemas bifuncionales permitió obtener compuestos furánicos de alto valor agregado tales como el 5-(hidroximetil)-2-furaldehído y el ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico.

4.1 Producción de HMF

- La deposición de especies de LaOCl en Nb₂O₅ genera nuevos sitios básicos y sitios ácidos, proporcionando sitios ácidos de Lewis y sitios básicos fuertes. Estos sólidos fueron activos para la producción de HMF a partir de glucosa y fructosa en condiciones de agua comprimida caliente (180 °C). El catalizador del 3% LaOCl/Nb₂O₅ calcinado a 500 °C después de reacción alcanzó un rendimiento máximo a HMF de 89% y 49% a partir de fructosa y glucosa, respectivamente. Un efecto sinérgico entre el agua comprimida caliente y los sitios ácidos Lewis de los aductos NbO₄-H₂O favorecieron la formación de HMF a partir de fructosa.
- El área superficial y la densidad de grupos hidroxilo unidos químicamente se determinaron con el objeto de establecer la relación de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano necesaria para funcionalizar con grupos sulfónicos la superficie de óxidos básicos; para tal fin se emplearon técnicas de termogravimetría, fisisorción de N₂ y FT-IR.
- La funcionalización de los óxidos de La₂O₃, CeO₂ y SiO₂ con grupos -SO₃H disminuye el volumen de los poros y por lo tanto su área superficial debido a la exposición drástica de los óxidos con compuestos organosilanos.
- Los análisis de desorción de NH₃ y CO₂ a temperatura programada confirman la presencia de sitios ácidos o básicos fuertes, moderados y débiles para todos los sólidos sulfonados. La sílice sulfonada demostró ser un sólido completamente ácido; esta afirmación es soportada en los estudios de adsorción de piridina por FT-IR y TPD-NH₃ donde no fueron observadas bandas y señales características de la adsorción de CO₂ asociadas al carácter básico.
- La mayor conversión de glucosa se alcanzó con el empleo de La₂O₃-SO₃H como catalizador alcanzando un rendimiento hacia HMF del 58%.

4.2 Transformación de HMF por efecto de una base

- Todos los catalizadores de Rh soportado exhibieron bandas en los espectros de FT-IR de piridina correspondientes a sitios ácidos de Lewis, característica que favorecería este tipo de reacciones.

- Con el aumento del tamaño de partícula el máximo del rendimiento de HMFCA se alcanzó a tiempos de reacción más largos.
- El sistema catalítico de Rh soportado en óxidos reducibles favoreció la formación de los productos de Cannizzaro como consecuencia de las vacantes de oxígeno.
- La conversión demuestra una degradación máxima del HMF del 7% a las 4 h de reacción en la reacción blanco, es decir en ausencia de catalizador y de base.
- En la presencia de catalizadores de Rh y con la adición de NaOH se favoreció la formación de HMFCA y como principal subproducto el ácido levulínico. El mayor rendimiento obtenido fue alcanzado con el catalizador Rh/CeO₂ (19%); con Rh/TiO₂ se obtuvo un comportamiento similar y los catalizadores menos activos fueron Rh/Al₂O₃ y Rh/ZrO₂. En todos los catalizadores de Rh, el rendimiento a HMFCA disminuye con el tiempo de reacción debido a que este compuesto se convierte posteriormente en FFCA y luego en FDCA.
- El empleo de una carga baja de metal y una alta concentración de base, favorece la formación de DHMF. Al incrementar la conversión, ésta resultó en la formación de ácido fórmico y otros productos de degradación.

5. RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo el seguimiento de todas las reacciones de transformación de HMF por el efecto de una base mediante el empleo de la cromatografía de gases acoplado a MS para cuantificar el diol generado como producto de la reacción de Cannizzaro y otros productos no identificados en este trabajo.
- Optimizar la concentración de NaOH para reducir la formación de ácidos generados como consecuencia de la degradación de HMF.
- Explorar esta reacción con el empleo de otros metales para evaluar la ruta de reacción.
- Incrementar la carga de Rh para favorecer en mayor medida la formación de HMFCa y evitar la degradación de HMF.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.M.R. Gallo, D.M. Alonso, M.A. Mellmer, J.A. Dumesic, *Green Chemistry, Green Chem.* (2012).
- [2] C.A. Rosatella, Andreia a., Simeonov, Svilen P., Frase, Raquel F. M., Alfonso, A. a. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C. a. M. Afonso, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chem.* 13 (2011) 754.
- [3] L. Hu, Y. Sun, L. Lin, Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural by chromium(III) chloride in inexpensive ionic liquid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1099–1104.
- [4] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T.M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata, Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 1925–1930.
- [5] M. Ventura, M. Aresta, A. Dibenedetto, Selective Aerobic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)furfural to 5-Formyl-2-furancarboxylic Acid in Water, *ChemSusChem.* 9 (2016) 1096–1100.
- [6] Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen, A. Riisager, Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature, *ChemSusChem.* 2 (2009) 672–675.
- [7] F. Wang, Z. Zhang, Cs-substituted tungstophosphate-supported ruthenium nanoparticles: An effective catalyst for the aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2017) 1–6.
- [8] J. Zhang, J. Li, Y. Tang, L. Lin, M. Long, Advances in catalytic production of bio-based polyester monomer 2,5-furandicarboxylic acid derived from lignocellulosic biomass, *Carbohydr. Polym.* 130 (2014) 420–428.
- [9] X. Wan, C. Zhou, J. Chen, W. Deng, Q. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, Base-Free Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-furfural to 2, 5-Furandicarboxylic Acid in Water Catalyzed by Functionalized Carbon Nanotube-Supported Au–Pd Alloy Nanoparticles, *Acs Catal.* 4 (2014) 2175–2185.
- [10] K.R. Vuyyuru, P. Strasser, Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis, *Catal. Today.* 195 (2012) 144–154.
- [11] T.S. Hansen, I. Sádaba, E.J. García-Suárez, A. Riisager, Cu catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid under benign reaction conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 456 (2013) 44–50.
- [12] W. Niu, D. Wang, G. Yang, J. Sun, M. Wu, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Pt nanoparticles

- loaded on reduced graphene oxide as an effective catalyst for the direct oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to produce 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) under mild conditions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 87 (2014) 1124–1129.
- [13] M. Ferrandon, T. Krause, Role of the oxide support on the performance of Rh catalysts for the autothermal reforming of gasoline and gasoline surrogates to hydrogen, *Appl. Catal. A Gen.* 311 (2006) 135–145.
- [14] A.S. Amarasekara, L.D. Williams, C.C. Ebede, Mechanism of the dehydration of D - fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 ° C : an NMR study, *Carbohydr. Res.* 343 (2008) 3021–3024.
- [15] H. Abou-Yousef, E.B. Hassan, P. Steele, Rapid conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural using single and combined metal chloride catalysts in ionic liquid, *J. Fuel Chem. Technol.* 41 (2013) 214–222.
- [16] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chem.* 16 (2013) 516–547.
- [17] G. Rothenberg, *Catalysis: concepts and green applications*, John Wiley Sons, 2015.
- [18] R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth, Depolymerization of Cellulose Using Solid Catalysts in Ionic Liquids ** *Zuschriften*, *Angew. Chemie.* 47 (2008) 8167–8170.
- [19] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev.* 107 (6) (2007) 2411–2502.
- [20] E.F. Dunn, D.D.J. Liu, E.Y. Chen, Role of N-heterocyclic carbenes in glucose conversion into HMF by Cr catalysts in ionic liquids, *Appl. Catal. A Gen.* 460–461 (2013) 1–7.
- [21] Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen, A. Riisager, Gold-Catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl- furfural in Water at Ambient Temperature, *ChemSusChem.* (2009) 672–675.
- [22] S.P. Teong, G. Yi, Y. Zhang, Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past , present and future, *Green Chem.* 16 (2014) 2015–2026.
- [23] R. Weingarten, A. Rodriguez-Beuerman, F. Cao, J.S. Luterbacher, D.M. Alonso, J.A. Dumesic, G.W. Huber, Selective conversion of cellulose to hydroxymethylfurfural in polar aprotic solvents, *ChemCatChem.* 6 (2014) 2229–2234.
- [24] S. Despax, B. Estrine, N. Hoffmann, J. Le Bras, J. Muzart, Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents, *Catal. Commun.* 39 (2013) 35–38.
- [25] J.N.N. Chheda, G.W.W. Huber, J.A.A. Dumesic, Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 7164–7183.
- [26] J. Wang, W. Xu, J. Ren, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, Efficient catalytic conversion of

- fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid, *Green Chem.* 13 (2011) 2678.
- [27] R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499–1597.
- [28] F. Tao, C. Zhuang, Y. Cui, J. Xu, Dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in SO₃H-functionalized ionic liquids, *Chinese Chem. Lett.* 25 (2014) 757–761.
- [29] G. Yang, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Mechanism of Bronsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates, *J. Catal.* 295 (2012) 122–132.
- [30] S.H. Bhosale, M.B. Rao, V. V Deshpande, Molecular and Industrial Aspects of Glucose Isomerase, *Microbiol. Rev.* 60 (1996) 280–300.
- [31] Y. Zhang, J. Wang, X. Li, X. Liu, Y. Xia, B. Hu, G. Lu, Y. Wang, Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts, *FUEL*. 139 (2015) 301–307.
- [32] O.O. James, S. Maity, L.A. Usman, K.O. Ajanaku, O.O. Ajani, T.O. Siyanbola, S. Sahu, R. Chaubey, Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1833–1850.
- [33] A.A.D. Hesel, The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of D-fructose, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 165–176.
- [34] H.M. Kuster, Ben F., Temmink, The influence of pH and weak-acid anions on the dehydration of D-fructose, *Carbohydr. Res.* 4 (1977) 185–191.
- [35] H.E. Van Dam, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural, *Starch - Stärke*. 38 (1986) 95–101.
- [36] B.F. Kuster, The influence of water concentration on the dehydration of D-fructose, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 177–183.
- [37] M.J. Antal, W.S.L. Mok, G.N. Richards, Mechanism of formation of 5 (hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose, *Carbohydr. Res.* 199 (1990) 91–109.
- [38] F. Yang, Q. Liu, X. Bai, Y. Du, Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3424–3429.
- [39] F. Surface, B. Zeolites, S. Acid, Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559–614.
- [40] C. Carlini, M. Giuttari, A. Maria, R. Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli, G. Busca, Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 183 (1999) 295–302.
- [41] D. Stošić, S. Bennici, V. Rakić, A. Auroux, V. Rakić, CeO₂-Nb₂O₅ mixed oxide catalysts:

- Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction, *Catal. Today*. 192 (2012) 160–168.
- [42] P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux, Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction, *Catal. Today*. 118 (2006) 373–378.
- [43] D. Stošić, S. Bennici, V. Pavlović, V. Rakić, A. Auroux, Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb₂O₅-MeO₂ (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 337–345.
- [44] C. Antonetti, M. Melloni, D. Licursi, S. Fulignati, E. Ribechini, S. Rivas, J.C. Parajó, F. Cavani, A.M. Raspolli Galletti, Microwave-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF catalyzed by niobium and zirconium phosphate catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 206 (2017) 364–377.
- [45] C. Yue, G. Li, E.A. Pidko, J.J. Wiesfeld, M. Rigutto, E.J.M. Hensen, Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Nb-doped Tungstite, *ChemSusChem*. 17 (2016) 2421–2429.
- [46] J. Qi, L.Ü. Xiuyang, Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water *, *Chinese J. Chem. Eng.* 16 (2008) 890–894.
- [47] T.M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 800 MPa, *J. Supercrit. Fluids*. 40 (2007) 381–388..
- [48] X. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith, R. L. Smith Jr, Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1771–1775.
- [49] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, N. Laosiripojana, Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts, *Fuel*. 89 (2010) 2873–2880.
- [50] F.S. Asghari, H. Yoshida, Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts, *Carbohydr. Res.* 341 (2006) 2379–2387.
- [51] Z. Fang, R.L. Smith, J.A. Kozinski, T. Minowa, K. Arai, Reaction of d -glucose in water at high temperatures (410 °C) and pressures (180 MPa) for the production of dyes and nano-particles, *J. Supercrit. Fluids*. 56 (2011) 41–47.
- [52] R.L. De Souza, H. Yu, F. Rataboul, N. Essayem, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System, *Challenges*. 3 (2012) 212–232.
- [53] H. Yan, Y. Yang, D. Tong, X. Xiang, C. Hu, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1558–1563..

- [54] K. Seri, Y. Inoue, H. Ishida, Catalytic Activity of Lanthanide(III) Ions for the Dehydration of Hexose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde in Water, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 1145–1150.
- [55] S. Hu, Z. Zhang, J. Song, Y. Zhou, B. Han, Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid, *Green Chem.* 11 (2009) 1746–1749.
- [56] J. Tuteja, N. Shun, One-Pot Synthesis of Furans from Various Saccharides Using a Combination of Solid Acid and Base Catalysts, *BCSJ Award Artic.* 281 (2012) 275–281.
- [57] J.B. Binder, R.T. Raines, J.B. Binder, R.T. Raines, R.T. Raines, Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1979–1985.
- [58] I. Jiménez-Morales, M. Moreno-Recio, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, Mesoporous tantalum oxide as catalyst for dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural, *Applied Catal. B, Environ.* 154–155 (2014) 190–196.
- [59] I. Jiménez-morales, M. Moreno-recio, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 70–76.
- [60] H. Jiao, X. Zhao, C. Lv, Y. Wang, D. Yang, Z. Li, X. Yao, Nb₂O₅- γ -Al₂O₃ nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9.
- [61] R. Liu, J. Chen, X. Huang, L. Chen, L. Ma, X. Li, Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural and alkyl levulinates catalyzed by sulfonic acid-functionalized carbon materials, *Green Chem.* 15 (2013) 2895–2903.
- [62] J. Wang, L. Zhu, Y. Wang, H. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, Fructose Dehydration to 5-HMF over Three Sulfonated Carbons: Effect of Different Pore Structures, *Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017) 1454–1463.
- [63] R.Y. Zheng, N. Liu, W.Y. Liu, J.X. Ma, B. Li, Conversion of Fructose to 5-hydroxymethylfurfural Catalyzed by Coated Carbon-Based Solid Acid, *Adv. Mater. Res.* 724 (2013) 226–230.
- [64] F. Tao, C. Zhuang, Y. Cui, J. Xu, Dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in SO₃H-functionalized ionic liquids, *Chinese Chem. Lett.* (2014) 1–5.
- [65] G. Morales, J.A. Melero, M. Paniagua, J. Iglesias, B. Hernández, M. Sanz, Sulfonic acid heterogeneous catalysts for dehydration of C₆-monosaccharides to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 644–655.
- [66] E.S. Kang, D.W. Chae, B. Kim, Y.G. Kim, Efficient preparation of dhmf and hmfa from biomass-derived hmf via a cannizzaro reaction in ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 174–177.
- [67] Z. Zhang, B. Liu, K. Lv, J. Sun, K. Deng, Aerobic oxidation of biomass derived 5-

- hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid catalyzed by a montmorillonite K-10 clay immobilized molybdenum acetylacetonate complex, *Green Chem.* 16 (2014) 2762.
- [68] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, Biomass into chemicals: Aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts, *ChemSusChem.* 2 (2009) 1138–1144.
- [69] F. Neațu, R.S. Marin, M. Florea, N. Petrea, O.D. Pavel, V.I. Pârvulescu, Selective oxidation of 5-hydroxymethyl furfural over non-precious metal heterogeneous catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 751–757.
- [70] P. Verdeguer, N. Merat, A. Gaset, Oxydation catalytique du HMF en acide 2, 5-furane dicarboxylique, *J. Mol. Catal.* 85 (1993) 327–344.
- [71] S.E. Davis, L.R. Houk, E.C. Tamargo, A.K. Datye, R.J. Davis, Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts, *Catal. Today.* 160 (2011) 55–60.
- [72] S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D.J. Morgan, A.F. Carley, G.J. Hutchings, F. Cavani, Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO₂-supported gold–copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio, *Catal. Today.* 195 (2012) 120–126.
- [73] Z. Miao, Y. Zhang, X. Pan, T. Wu, B. Zhang, J. Li, T. Yi, Z. Zhang, X. Yang, Superior catalytic performance of Ce_{1-x}BixO_{2-δ} solid solution and Au/Ce_{1-x}BixO_{2-δ} for 5-hydroxymethylfurfural conversion in alkaline aqueous solution, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1314–1322.
- [74] T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A.J. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.C.J. Kiely, G.J.G. Hutchings, F. Cavani, Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles, *Green Chem.* 13 (2011) 2091–2099.
- [75] N.K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure, *Green Chem.* 13 (2011) 824.
- [76] A. Lolli, S. Albonetti, L. Utili, R. Amadori, F. Ospitali, C. Lucarelli, F. Cavani, Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd-Au nanoparticles, *Appl. Catal. A Gen.* 504 (2015) 408–419.
- [77] L. Delannoy, N. Weiher, N. Tsapatsaris, A.M. Beesley, L. Nchari, S.L.M. Schroeder, C. Louis, Reducibility of supported gold (III) precursors: Influence of the metal oxide support and consequences for CO oxidation activity, *Top. Catal.* 44 (2007) 263–273.
- [78] Y.G. Wang, Y. Yoon, V.A. Glezakou, J. Li, R. Rousseau, The role of reducible oxide-metal cluster charge transfer in catalytic processes: New insights on the catalytic mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂ from ab initio molecular dynamics, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10673–10683.

- [79] S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori, C. Lucarelli, F. Cavani, Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal–support interaction, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 520–530.
- [80] H. Li, X. Liu, Q. Zhang, S. Li, Y. Liu, H. He, Y. Cao, Deoxygenative coupling of nitroarenes to synthesize aromatic azo compounds with CO using supported gold nanoparticles, (2015).
- [81] J.A. Navio, M. Macias, F.J. Marchena, C. Real, Ruiz B., *Stud. Surface Sci. Arid Catal.* 72 (1992) 423–433.
- [82] A. Valente, E. Unidos, N. Fordismo, Capítulo 2, (1993) 56–113.
- [83] A. Martínez Orellana, *Microanálisis Por Dispersión De Energías De Rayos-X (Xeds). Conceptos básicos*, Serv. Microsc. Electrónica. SCAI. Univ. Málaga. (2010) 1–11. <http://www.uma.es/sme/>.
- [84] T. Hatakeyama, *Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science*, (1999).
- [85] F. González, *Técnicas de Análisis Térmico*, Univ. Canada West. (2015) 36. http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Analisis_termico.pdf/view.
- [86] Unidad de Microscopía Electrónica de Transmisión Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, (n.d.). http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/tem/tem.html.
- [87] H.A. Rojas Sarmiento, G. Borda Guerra, J.S. Valencia Ríos, J.J. Martínez Zambrano, P.A. Reyes Núñez, Hidrogenación selectiva de citral en fase líquida sobre catalizadores ir-fe/tio2 reducidos a alta temperatura selective hydrogenation of citral in liquid phase over ir-fe/tio2 reduced at high temperature, *Rev. Colomb. Quím.* 34 (2005) 127–138..
- [88] R.M. Veronika, *Practical high-performance liquid chromatography*, Fifth edit, Wiley, 2010.
- [89] X. Huang, B. Wang, E.A. Grulke, M.J. Beck, Toward tuning the surface functionalization of small ceria nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 74703.
- [90] L.T. Zhuravlev, V. V. Potapov, Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution, *Russ. J. Phys. Chem.* 80 (2006) 1119–1128.
- [91] T. Iizuka, K. Ogasawara, K. Tanabe, Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2927–2931.
- [92] F. Wang, H.Z. Wu, C.L. Liu, R.Z. Yang, W.S. Dong, Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent, *Carbohydr. Res.* 368 (2013) 78–83.
- [93] T. Murayama, J. Chen, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, Hydrothermal synthesis of

- octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 4250–4257.
- [94] S. Bennici, V. Raki, CeO₂–Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction, *Catal. Today*. 192 (2012) 160–168.
- [95] J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Wachs, Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation, *J. Catal.* 135 (1992) 186–199.
- [96] M.D.C. Rangel, A.P.D.M. Monteiro, S.G. Marchetti, S.B. Lima, M.D.S. Ramos, Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over magnesia-supported iron oxides, *J. Mol. Catal. A Chem.* 387 (2014) 147–155.
- [97] J.J. Martínez, E. Nope, H. Rojas, J. Cubillos, Á.G. Sathicq, G.P. Romanelli, Dehydration of xylose to furfural and its valorization via different multicomponent reactions using sulfonated silica with magnetic properties as recyclable catalyst, *Catal. Letters*. 144 (2014) 1322–1331.
- [98] Y.F. Lin, C.Y. Yen, C.C.M. Ma, S.H. Liao, C.H. Lee, Y.H. Hsiao, H.P. Lin, High proton-conducting Nafion[®]/–SO₃H functionalized mesoporous silica composite membranes, *J. Power Sources*. 171 (2007) 388–395.
- [99] S.C. Shen, X. Chen, S. Kawi, S.C. Shen, X. Chen, S. Kawi, CO₂ Adsorption over Si-MCM-41 Materials Having Basic Sites Created by Postmodification with La₂O₃, *Langmuir*. 20 (2004) 9130–9137.
- [100] H. Rojas, G. Borda, P. Reyes, M. Brijaldo, J. Valencia, Liquid-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over platinum catalysts, *J. Chil. Chem. Soc.* 56 (2011) 793–798.
- [101] A. Gayen, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, V. Jayaram, M.S. Hegde, G.N. Subbanna, S. Emura, Formation of Ce_{1-x}Rh_xO_{2-δ} Solid Solution in Combustion-Synthesized Rh/CeO₂ Catalyst: XRD, XPS, and EXAFS Investigation, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2120–2128.
- [102] M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, Catalytic Performance of Rh/CeO₂ in the Gasification of Cellulose to Synthesis Gas at Low Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001) 5894–5900.
- [103] W. Hertl, Surface Chemistry of Zirconia Polymorphs, *Langmuir*. 5 (1989) 96–100.
- [104] G. Connell, J.A. Dumesic, Acidic Properties of Binary Oxide Catalysts, *J. Catal.* 101 (1986) 103–113.
- [105] T.J. Dines, C.H. Rochester, A.M. Ward, Infrared and Raman study of the adsorption of nitrogen oxides on titania-supported vanadia catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1617.
- [106] M.I. Zaki, G.A.M. Hussein, S.A.A. Mansour, H.A. El-Ammawy, Adsorption and surface reactions of pyridine on pure and doped ceria catalysts as studied by infrared spectroscopy, *J. Mol. Catal.* 51 (1989) 209–220.
- [107] M.I. Zaki, M. a. Hasan, F. a. Al-Sagheer, L. Pasupulety, In situ FTIR spectra of pyridine

- adsorbed on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 190 (2001) 261–274. doi:10.1016/S0927-7757(01)00690-2.
- [108] M. Oregui Bengoechea, A. Hertzberg, N. Miletić, P.L. Arias, T. Barth, Simultaneous catalytic de-polymerization and hydrodeoxygenation of lignin in water/formic acid media with $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 113 (2015) 713–722.
- [109] A. a Lemonidou, E.C. Vagia, J. a Lercher, Acetic Acid Reforming over Rh Supported on $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: Catalytic Performance and Reaction Pathway Analysis, *ACS Catal.* (2013) 1919–1928.
- [110] J. Liu, L. Yan, Y. Ding, M. Jiang, W. Dong, X. Song, T. Liu, H. Zhu, Promoting effect of Al on tethered ligand-modified Rh/SiO_2 catalysts for ethylene hydroformylation, *Appl. Catal. A Gen.* 492 (2015) 127–132.
- [111] N. Akiya, P.E. Savage, Roles of water for chemical reactions in high-temperature water.pdf, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2725–2750.
- [112] N.T. Do Prado, T.E. Souza, A.R.T. Machado, P.P. Souza, R.S. Monteiro, L.C.A. Oliveira, Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 23–34.
- [113] L. Hu, Z. Wu, J. Xu, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 137–144.
- [114] B.G. Siqueira, M.A.P. Silva, C. Moraes, Synthesis of HMF from glucose in aqueous medium using niobium and titanium oxides, *Brazilian J. Pet. Gas.* 7 (2013) 71–82.
- [115] M. Ohara, A. Takagaki, S. Nishimura, K. Ebitani, Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 383 (2010) 149–155.
- [116] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural on zirconium containing mesoporous MCM-41 silica catalysts, *Fuel*. 118 (2014) 265–271.
- [117] H. Rasmussen, H.R. Sørensen, A.S. Meyer, Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms, *Carbohydr. Res.* 385 (2014) 45–57.
- [118] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4224.
- [119] J.-M. Jehng, I.E. Wachs, Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides, *Chem. Mater.* 3 (1991) 100–107.
- [120] M. Hara, Heterogeneous Lewis acid catalysts workable in water, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 87 (2014) 931–941.

- [121] A. Marsal, E. Rossinyol, F. Bimbela, C. Téllez, J. Coronas, A. Cornet, J.R. Morante, Characterisation of LaOCl sensing materials using CO₂-TPD, XRD, TEM and XPS, *Sensors Actuators, B Chem.* 109 (2005) 38–40.
- [122] O. V. Manoilova, S.G. Podkolzin, B. Tope, J. Lercher, E.E. Stangland, J.M. Goupil, B.M. Weckhuysen, Surface acidity and basicity of La₂O₃, LaOCl, and LaCl₃ characterized by IR spectroscopy, TPD, and DFT calculations, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 15770–15781.
- [123] B. Siyo, M. Schneider, M.M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeld, Synthesis, characterization, and application of PVP-PD NP in the aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), *Catal. Letters.* 144 (2014) 498–506.
- [124] Z. Miao, T. Wu, J. Li, T. Yi, Y. Zhang, X. Yang, Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) effectively catalyzed by a Ce_{0.8}Bi_{0.2}O_{2-δ} supported Pt catalyst at room temperature, *RSC Adv.* 5 (2015) 19823–19829.
- [125] X. Han, C. Li, X. Liu, Q. Xia, Y. Wang, Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over MnO_x-CeO₂ composite catalysts, *Green Chem.* (2017).
- [126] Y. Pierson, F. Bobbink, N. Yan, Alcohol Mediated Liquefaction of Lignocellulosic Materials : A Mini Review, *Chem. Eng. Process Tech.* 1 (2013) 1014–1019.
- [127] K. Li, L. Bai, P.N. Amaniampong, X. Jia, J.M. Lee, Y. Yang, One-Pot Transformation of Cellobiose to Formic Acid and Levulinic Acid over Ionic-Liquid-based Polyoxometalate Hybrids, *ChemSusChem.* 7 (2014) 2670–2677.

ANEXOS

1. Factores de respuesta en la transformación de azúcares a HMF

Compuesto químico	Factor de respuesta
HMF	6198576,087
Glucosa	101522,3623
Fructosa	77364,51087

Ejemplo para la reacción de deshidratación de glucosa empleando el catalizador 3% LaOCl/Nb a 180 °C en agua.

t de reacción (h)	Área glucosa (RI)	Área fructosa (RI)	Área HMF (Uv)	[Glucosa] (M)	[Fructosa] (M)	[HMF] (M)	Balance de masa
0	4670,03	0	0	0	0	0	0,046
3	1984,20	224,44	140693,20	0,020	0,003	0,023	0,045

Conversión Glucosa (%)	Rendimiento hacia HMF (%)	Rendimiento hacia fructosa (%)
0	0	0
58	49	6.3

2. Factores de respuesta para los productos y sustrato en la reacción de Cannizzaro calculados por HPLC equipado de un detector UV.

Compuesto químico	Factor de respuesta
HMF	61293129
HMFCA	58221262
Ácido levulínico	10443200
Ácido fórmico	2087400
DHMF*	2000000

*Factor de respuesta calculado por GC equipado con un detector FID

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{\text{concentración inicial de HMF} - \text{concentración final de HMF}}{\text{concentración inicial de HMF}} * 100$$

$$\text{Rendimiento del producto y (\%)} = \frac{\text{concentration of y producido}}{\text{concentración inicial de HMF}} * 100$$

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Área}}{\text{Factor de respuesta}}$$

Ejemplo de la reacción de HMF en medio básico empleando Al_2O_3 como catalizador:

t(h)	HMFCa	HMF	Área AF	[AF]	[HMFCa]	[HMF]	% C. HMF	%R AF	%R HMFCa
0	2733,3	215305,7			0,00005	0,00351	0	0	1
0,25	6734,7	32425,7	1983,516	0,00095	0,00012	0,00053	85	27	3
0,5	1948,7	4079,8	454,305	0,00021	0,00003	0,00007	98	6	1
1	9919,5	4280,2	1751,575	0,00083	0,00017	0,00007	98	24	5
3	14805,6	1818,0	2382,607	0,0011	0,00025	0,00003	99	32	7
5	17429,0	925,8	3310,006	0,0015	0,00030	0,00002	100	45	9
7	12377,0	265,8	2978,92	0,0014	0,00021	0,00000	100	41	6

AF = Ácido fórmico, %C= porcentaje de conversión, %R= porcentaje de rendimiento

Como puede notarse en la tabla anterior, la suma de los rendimientos de los productos no corresponde al valor de la conversión, es decir, el balance de masa no se cumple debido a que en este tipo de reacción se produjeron compuestos sin identificar que no pudieron ser cuantificados en este trabajo.

Ejemplo de la reacción de HMF en medio básico empleando Rh/ TiO_2 como catalizador:

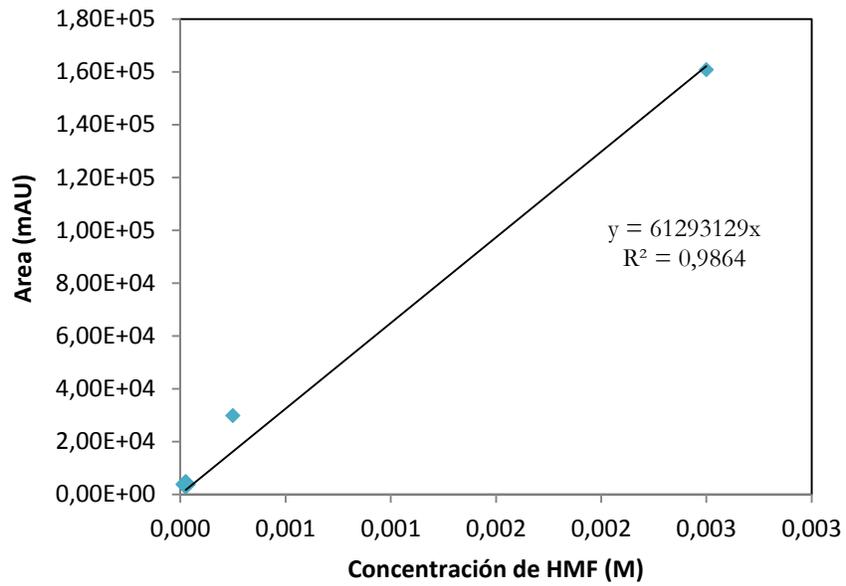
t (h)	HMFCa	HMF	AL	[HMFCa]	[HMF]	[AL]	%C HMF	%R HMFCa	%R AL
0					0,000050		0	0	
0,5	38508,03	526,903	978,853	0,00066	0,000009	9,373E-05	83	13	2
1	45369,01	572,809	1070,536	0,00078	0,000009	0,00010	81	16	2
2	49314,46	419,616	1873,071	0,00085	0,000007	0,00017	86	17	4
3	52592,89	542,057	2273,607	0,00090	0,000009	0,00021	82	18	4
4	44524,28	209,475	2714,297	0,00076	0,000003	0,00025	93	15	5
5	41722,43	129,709	2733,777	0,00072	0,000002	0,00026	96	14	5
6	38916,80	99,291	2877,812	0,00067	0,000002	0,00027	97	13	6
7	41461,37	116,956	3385,136	0,00071	0,000002	0,00032	96	14	6

AL= Ácido levulínico

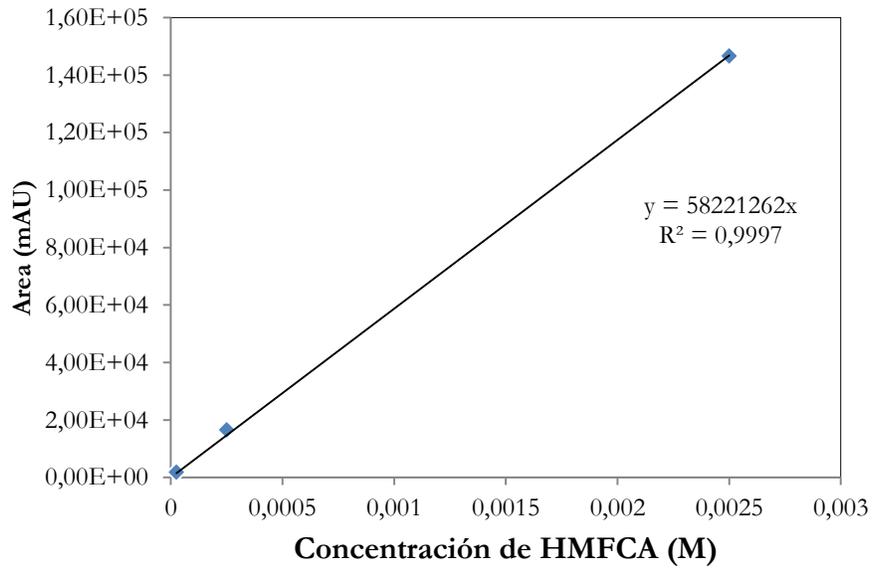
Ejemplo de la reacción de HMF en medio básico empleando Rh/ CeO_2 como catalizador, cuantificación del diol DHMF empleando el detector FID de GC.

t (h)	Area diol (GC)	Area HMF (GC)	[HMF]	[diol]	%C HMF	%R diol
0		513466	0,026	0,000	0	0
0,25	13907	42092	0,002	0,007	92	27
0,75	10325	21024	0,001	0,005	96	20
1	8413	9013	0,000	0,004	98	16
3	9592	0	0,000	0,005	100	19
5	9325	0	0,000	0,005	100	18

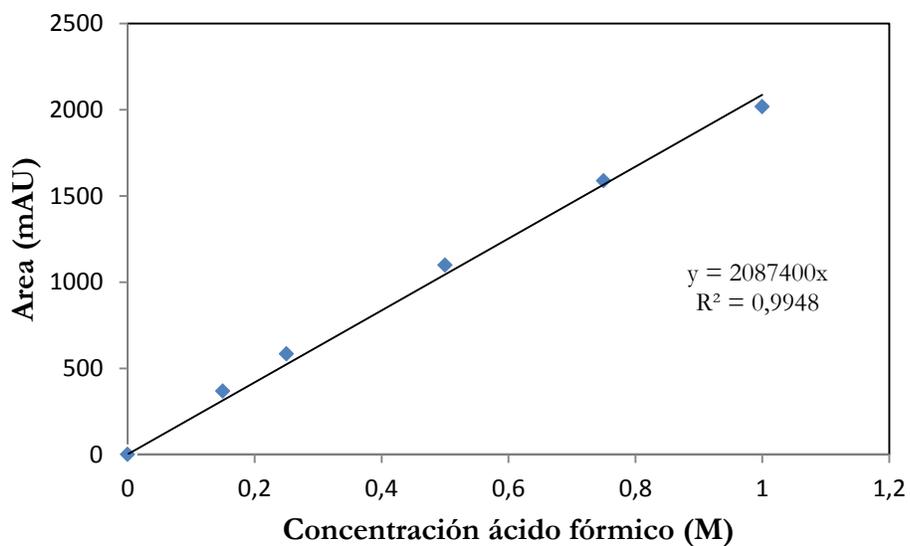
CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL HMF



CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL HMFCA



CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ÁCIDO FÓRMICO



CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ÁCIDO LEVULÍNICO

