

# TESIS DOCTORAL

Valorización de huesos de aceituna  
como residuos agroalimentarios de  
naturaleza lignocelulósica mediante  
el uso combinado de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$

PROGRAMA DE DOCTORADO  
QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS. MATERIALES Y  
NANOTECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, CRISTALOGRAFÍA Y  
MINERALOGÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS. UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



DIRECTORES

Pedro Jesús Maireles Torres  
Cristina García Sancho  
Luis Serrano Cantador


Inmaculada Fúnez Núñez

Málaga, 2022



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

AUTOR: Inmaculada Fúnez Núñez

 <https://orcid.org/0000-0002-5525-1769>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)





# Tesis Doctoral

Valorización de huesos de aceituna como residuos agroalimentarios de naturaleza lignocelulósica mediante el uso combinado de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub>

**Inmaculada Fúnez Núñez**

Directores

Dr. Pedro Jesús Maireles Torres

Dra. Cristina García Sancho

Dr. Luis Serrano Cantador

Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología  
Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Málaga  
Málaga, 2022





## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR

D./Dña INMACULADA FÚNEZ NÚÑEZ

Estudiante del programa de doctorado QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS, MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA de la Universidad de Málaga, autor/a de la tesis, presentada para la obtención del título de doctor por la Universidad de Málaga, titulada: VALORIZACIÓN DE HUESOS DE ACEITUNA COMO RESIDUOS AGROALIMENTARIOS DE NATURALEZA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE EL USO COMBINADO DE GAMMA-AL2O3 Y CACL2

Realizada bajo la tutorización de PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES y dirección de PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES, CRISTINA GARCÍA SANCHO Y LUIS SERRANO CANTADOR (si tuviera varios directores deberá hacer constar el nombre de todos)

DECLARO QUE:

La tesis presentada es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, conforme al ordenamiento jurídico vigente (Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo.

Igualmente asumo, ante a la Universidad de Málaga y ante cualquier otra instancia, la responsabilidad que pudiera derivarse en caso de plagio de contenidos en la tesis presentada, conforme al ordenamiento jurídico vigente.

En Málaga, a 05 de ABRIL de 2022

Fdo.: INMACULADA FÚNEZ NÚÑEZ  
Doctorando/a

Fdo.: DR. PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES  
Tutor/a





UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA



Escuela de Doctorado

Fdo.:DR. PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES

FDO: DRA. CRISTINA GARCÍA SANCHO

FDO: DR. LUIS SERRANO CANTADOR

Director/es de tesis

UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA



EFQM AENOR



Edificio Pabellón de Gobierno. Campus El Ejido.  
29071  
Tel.: 952 13 10 28 / 952 13 14 61 / 952 13 71 10  
E-mail: doctorado@uma.es



# **Valorización de huesos de aceituna como residuos agroalimentarios de naturaleza lignocelulósica mediante el uso combinado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaCl}_2$**

Memoria presentada para optar al título de:

Doctora en Química y Tecnologías Químicas. Materiales y Nanotecnología

Fdo: Inmaculada Fúnez Núñez

Directores:

Fdo: Dr. Pedro Jesús Maireles Torres  
Catedrático de la Universidad de  
Málaga

Fdo: Dra. Cristina García Sancho

Fdo: Dr. Luis Serrano Cantador

Química y Tecnologías Químicas. Materiales y Nanotecnología  
Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Málaga  
Málaga, 2022





Dr. Pedro Jesús Maireles Torres, Catedrático de Química Inorgánica, y Dra. Cristina García Sancho, investigadora postdoctoral, ambos adscritos al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, y Dr. Luis Serrano Cantador, Investigador Ramón y Cajal, adscrito al Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada “Valorización de huesos de aceituna como residuos agroalimentarios de naturaleza lignocelulósica mediante el uso combinado de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ ”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y en el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, por la Ingeniera Química D<sup>a</sup> Inmaculada Fúnez Núñez. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para optar al grado de Doctora.

Málaga, a 05 de abril de 2022

Fdo: Dr. Pedro Jesús Maireles Torres      Fdo: Dra. Cristina García Sancho

Fdo: Dr. Luis Serrano Cantador



Dr. Pedro Jesús Maireles Torres, Catedrático de Química Inorgánica y Director del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga,

INFORMA:

Que la presente memoria realizada por D<sup>a</sup> Inmaculada Fúnez Núñez titulada “Valorización de huesos de aceituna como residuos agroalimentarios de naturaleza lignocelulósica mediante el uso combinado de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub>”, ha sido realizada bajo la dirección de él mismo, la Dra. Cristina García Sancho y el Dr. Luis Serrano Cantador en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y en el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba. Este trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral de la interesada, cuya presentación autorizo.

Málaga, a 05 de abril de 2022

Fdo: Dr. Pedro Jesús Maireles Torres



*Y colorín colorado....* Hasta aquí hemos llegado.

No podía cerrar este capítulo de mi vida sin antes dedicar unas palabras de agradecimiento a todos y cada uno de los que me habéis acompañado en este camino, el cuál a veces ha sido largo, frustrante, también difícil...Pero, sin lugar a dudas, mayormente de superación conmigo misma.

Toda esta historia comienza y acaba en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, y a todos y cada uno de los que forman ése departamento (académicamente de algunos tuve el honor de recibir su conocimiento... Otros, mi suerte fue tenerlos como profesores de andanzas departamentales... Y otros, simplemente, son necesarios para que todo funcione) y son los primeros a los que tengo que agradecer por la oportunidad que tuve, y cuyo resultado queda grabado en papel y tinta con esta Tesis Doctoral.

Al jefe de departamento, tutor y director de este trabajo, el catedrático Dr. Pedro J. Maireles Torres, quien desde el principio contó conmigo para este proyecto y a quien tengo que agradecer esta experiencia en la que he aprendido que no hay progreso sin esfuerzo ni límites inalcanzables.

A mis directores, Dra. Cristina García Sancho y Dr. Luis Serrano Cantador, gracias por todo, en especial a ti Cristina, o Mami Panda con todo el cariño, fuiste mi guía en todo momento, mis manos y mis pies, y la persona que me enseñó todo lo que sé. Mil gracias. Y a ti Luis y a todo el departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba por acogerme, donde pude conocer otros campos de la investigación, además de gente maravillosa.

Como era de esperar, no podían faltar esas personas tan especiales para mí que día a día han ido formando parte de mi historia y con las que he ido creciendo, a veces de la forma más coherente, otras... de la forma más alocada. A mi grupo de Catálisis, ése de abajo al fondo a la izquierda en un rinconcito del Scai, con sus desayunos y meriendas patrocinados por Casa Kiki: Carmen, Cristina, Juan (o Papi Panda), Elena (o mi Eleni), Rocío (o Ro), Isa, Dani, Ana... A todos vosotros, y a aquellos que ya no están (Raquel, Virginia, Toni)... Gracias por tantos momentos, porque con vosotros empecé siendo aquella niña tímida que llegaba con su chaquetón como un “pequeño panda”, y me despido hoy siendo esa misma niña pero con un poquito más de experiencia en la vida, o eso espero. A mi otro grupo de risas y desayunos de churros con chocolate (a ver a quién os buscáis ahora para que os lleven los churritos eh). Inés (siempre me llevaré el recuerdo de esa gran caja vacía....), a los señores Alejandro y Álvaro (que tanto les gusta meterse con sus compañeritos); Adri y Javi... A ver que yo me entere, ¿¿quién me sube el ramo y con quién un partidito de pádel??; como no, al gran Don Benjamín (he aprendido mucho de ti, hasta de tus preguntas raras que tanto dolor de cabeza me daban); a mi Antonio y su café, gracias por ser tan buen niño y haberme dejado enseñarte lo que sé; a Shiva y su brilli brilli; a los que ya no estáis (Mari, Sandra, se os echa de menos) y a los que acabáis de aterrizar (Cintia y Gaby... Bienvenidas al maravilloso mundo de la investigación); y como no al Técnico de Laboratorio novato/antes becario (Jesús) que espero que logre estar a la altura de su antecesor. Por último de esta gran familia no podían faltar los “postdoc”, esa sala donde entras y sólo hay silencio y un solecito en invierno que viene de lujo para entrar en calor.... Y para qué negarlo, robarles alguna vez que otra los sitios. A Jose (y su capacidad de identificar comida a kilómetros de distancia), Rosario, Ana (al final quién tuvo el niño antes???? Ehhhhhhh????), Montse, Irene... Mil gracias por haberme ayudado cuando lo he necesitado.

Me despido dedicando finalmente esta última parte a lo más importante de mi vida, a los actores principales de esta película. Mi familia. Aquellos que tanto para lo bueno como para lo malo siempre han estado ahí y han intentado guiarme a lo largo del camino, y lo seguirán haciendo por mucho tiempo más... Aunque a veces, no lo ponga fácil. Papá, Mamá... Muchas gracias por concederme la suerte de vivir y el privilegio de crecer, la virtud de ser valiente y la capacidad de equivocarme, la paciencia para todo en esta vida y la cabezonería para alcanzar mis metas... En definitiva, gracias por ser como soy y por estar siempre sin necesidad de levantar el teléfono. Al Universo, por no darme la tranquilidad de ser hija única y poner en mi vida a las dos piezas imprescindibles de este puzzle, Sergio y Jose Antonio (Chispi). Gracias, por no dejarme sola. Gracias por esos grandes momentos que tantas risas nos han dado. Gracias, por no soltarme nunca de la mano. Aunque falta una sexta pieza que también forma parte de todo esto. Mi Natalita, gracias por ser mi cuñi, por aguantar a ese cabezón que tienes al lado, y por ser esa niña todo corazón que espero que nunca pierdas. Y gracias a las estrellas que forman ese mismo Universo, aquellas que son el alma de los que ya no están, pero que siguen ahí para protegerme y siempre estarán en mí.

Por suerte, cuento en mi vida con otra familia que aunque no es de sangre el destino los puso ahí a mi lado, y ellos, sorprendentemente, se quedaron. A Nieves y Migueli, a Sergio y Laura (la que me espera en Stylo)... En definitiva, a la familia Sánchez González, gracias por aceptarme y hacerme sentir como una más de vosotros. Gracias porque habéis estado cuando lo hemos necesitado, y gracias por hacer del morado mi color favorito. Pero sobre todo, gracias porque los tupperes de la Nieve nunca faltan.

En este último párrafo.... Bienvenidos a la república independiente de mi casa.... Y os presento a la persona que más tengo que agradecer en todo esto, y a la que quiero con tanta fuerza que a veces duele, a pesar de



los malos momentos, pero siempre abriendo la puerta a otros mejores. A pesar de las malas rachas, de las risas aseguradas, de esas inseguridades que nos aparecen, y de esa adrenalina máxima cuando la suerte nos sonrío. Gracias a tí, Juanmi (o Warmi, o mi zanahorio, o mi cuajo, o mi cosita, o mi gordi), por acompañarme en este largo y a veces difícilísimo camino, por aguantar mis crisis y pataletas, intentando animarme cuando lo he necesitado, porque sé que fácil no te lo he puesto. Gracias por esforzarte, especialmente en hacer la cama, en aprender a doblar la ropa, en barrer hasta la última pelusa de cada rincón, por hacerme esos superplatos de Estrella Michelin, por no dejarme gastar tanto en ropa y maquillaje, por gustarte dormir conmigo abrazado, por aguantar mis regañinas por ser tan desastre... Pero sobre todo, gracias por construir conmigo esto que tenemos y por darme nuestra propia familia con esa cosita negruzca que me dejaste un 10 de diciembre de 2020 en la puerta de nuestra casa, y a la que muy frikimente llamamos Goku. Mi pituso que tanta compañía me ha hecho en estos casi dos años, y al que nunca imaginé que podría amar tanto, a ese peluche que nos ha robado la cama y el sofá y duerme con sus patorras en nuestras caras estirado a sus anchas, metiéndose en medio de los dos para que no nos abracemos; a ese que llora por el jamón serrano y te quita cualquier comida que te dejes a su paso, o cuando quiere jugar y te trae todos los juguetes habidos y por haber que ni sabías que existían.... Gracias, porque sois mi todo.

*Conquista tus miedos y ellos dejarán de conquistar tu vida.*



## TABLA DE CONTENIDO

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Tabla de contenido</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de esquemas</b>	<b>XIV</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XV</b>
<b>Índice de ecuaciones</b>	<b>XVI</b>
<b>Abreviaturas</b>	<b>XVII</b>
<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>9</b>
1.1. Contexto energético actual	13
1.2. La biomasa lignocelulósica como fuente de energía renovable	15
1.2.1. Composición química	16
• Celulosa	17
• Lignina	18
• Hemicelulosa	19
1.3. Concepto de biorrefinería: Alternativa a una refinería convencional	20
1.4. El uso de residuos agrícolas para la obtención de productos de alto valor añadido	23
1.5. La plataforma de azúcares	26
1.5.1. Producción de HMF a partir de biomasa lignocelulósica	29
➤ Deshidratación catalítica de glucosa a HMF: reacción química y mecanismo de reacción	32
➤ Medio de reacción y condiciones de operación	37
1.5.2. Producción de Furfural a partir de biomasa lignocelulósica	44
➤ Deshidratación catalítica de D-xilosa a furfural: catalizadores y mecanismo de reacción	47
➤ Medio de reacción y condiciones de operación	52
1.6. La alúmina como catalizador sólido ácido	61
	<b>VII</b>

<i>Referencias</i>	68
<b>Capítulo II: Publicaciones de calidad</b>	<b>99</b>
Furfural Derivatives from Agricultural and AgriFood Wastes by Heterogeneous Catalysis	103
Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst	155
Synergistic effect between CaCl <sub>2</sub> and $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> for furfural production by dehydration of hemicellulosic carbohydrates	179
Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversion into furfural in the presence of solid acid catalysts	197
<b>Capítulo III: Resultados y discusión</b>	<b>219</b>
3.1. Caracterización de catalizadores: $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ácida, básica, neutra)	223
3.2. Reacción de deshidratación de glucosa en presencia de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	227
3.2.1. Influencia de la acidez de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	227
3.2.2. Influencia de la adición de sales inorgánicas	229
3.3. Reacciones de deshidratación de xilosa	235
3.4. Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H	244
3.5. Análisis de licores e identificación de productos	252
3.6. Reutilización del catalizador $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ácida	270
<i>Referencias</i>	276
<b>Capítulo IV: Conclusiones</b>	<b>285</b>
<b>Anexos</b>	<b>295</b>
Anexo I: Normas de caracterización de biomasa	299
I.1. Síntesis de licores hemicelulósicos	301
I.2. Métodos analíticos. Caracterización de huesos de aceituna	303
I.2.1. Caracterización de la fracción sólida	303
➤ Determinación de la humedad y fracción de cenizas	304
➤ Solubilidad en agua caliente e hidróxido sódico	305
➤ Fracción de extraíbles con etanol-benceno	305

➤ Determinación de la fracción de lignina	306
➤ Fracción de holocelulosa	306
➤ Fracción de $\alpha$ -celulosa y hemicelulosa	306
I.2.2. Caracterización del licor hemicelulósico	307
<i>Referencias</i>	309
Anexo II: Permisos de publicaciones	313

## INDICE DE FIGURAS

<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>9</b>
Figura 1.1. Diferentes fuentes de producción de biomasa	16
Figura 1.2. Estructura y composición de la lignocelulosa	17
Figura 1.3. Tecnología sostenible de una biorrefinería integrada	21
Figura 1.4. Obtención de HMF y su transformación catalítica en productos químicos de alto valor añadido y biocombustibles	30
Figura 1.5. Estructura de la gamma-alúmina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	61
<b>Capítulo III: Resultados y discusión</b>	<b>219</b>
Figura 3.1. Difractogramas de Rayos X de los tres tipos de alúminas (ácida, básica y neutra)	223
Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a 196 °C (A) y curva de distribución de tamaño de poros (B) de los catalizadores Al-x	224
Figura 3.3. Curvas de $\text{NH}_3$ -TPD de los catalizadores de alúmina mesoporosa	225
Figura 3.4. Espectros FTIR de piridina adsorbida sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida, después de desgasificar a diferentes temperaturas	227
Figura 3.5. Conversión de glucosa y rendimiento en fructosa y HMF en función del tiempo de reacción a 175 °C, en presencia de alúminas mesoporosas	228
Figura 3.6. Influencia de la adición de NaCl o $\text{CaCl}_2$ sobre la conversión de glucosa y rendimientos en fructosa y HMF con el catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida	230
Figura 3.7. Efecto de la cantidad de $\text{CaCl}_2$ añadida sobre la conversión de glucosa y rendimientos en fructosa y HMF para el catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida	231
Figura 3.8. Comparación entre los procesos no catalizados y catalizados en presencia de $\text{CaCl}_2$ o $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ y estudio del comportamiento catalítico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida de intercambio (Al-a(exch.))	233
Figura 3.9. Conversión de glucosa y rendimiento en fructosa y HMF en función de la relación másica glucosa:catalizador, para el catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida	235
Figura 3.10. Influencia de la adición de sales en la deshidratación de xilosa a furfural	236

Figura 3.11. Rendimiento en furfural en función del coeficiente de partición del furfural en ambas fases	238
Figura 3.12. Conversión de xilosa (A) y rendimiento en furfural (B) en función del tiempo de reacción en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y/o $\text{CaCl}_2$	239
Figura 3.13. Efecto de la concentración de $\text{CaCl}_2$ sobre la conversión de xilosa y rendimiento en furfural, sin catalizador, a 150 °C después de 30 min	240
Figura 3.14. Conversión de xilosa y rendimiento en furfural en función de la relación másica xilosa: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	241
Figura 3.15. Evolución de la conversión de xilosa y rendimiento en furfural con el tiempo de reacción, en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y/o $\text{CaCl}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$ (exch)	242
Figura 3.16. Espectros RMN $^1\text{H}$ de glucosa en $\text{D}_2\text{O}$ antes (A) y después (B) de añadir $\text{CaCl}_2$	246
Figura 3.17. Espectro RMN $^1\text{H}$ de una disolución de glucosa y $\text{CaCl}_2$ después de 24 h a 115 °C	247
Figura 3.18. Espectros RMN $^1\text{H}$ de una disolución de xilosa en $\text{D}_2\text{O}$ antes (A) y después de añadir $\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), $\text{CaCl}_2$ (C) y $\text{MgCl}_2$ (D), a temperatura ambiente	249
Figura 3.19. Espectros RMN $^1\text{H}$ de una disolución de xilosa en $\text{D}_2\text{O}$ antes (A) y después de añadir $\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), $\text{CaCl}_2$ (C) y $\text{MgCl}_2$ (D), después de 24 h a 110 °C	250
Figura 3.20. Distribución de productos detectados para los licores LX.1 en función de la temperatura y tiempo de autohidrólisis	256
Figura 3.21. Recuperación de pentosas y pentosas+furfural para los licores LX.1 en función de la temperatura y tiempo de autohidrólisis	258
Figura 3.22. Concentración de xilosa de los licores LX.2 en función del tiempo de hidrólisis ácida	260
Figura 3.23. Concentración de furfural detectada en la hidrólisis ácida para los licores LX.2 en función del tiempo de hidrólisis	262
Figura 3.24. Influencia de la adición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y/o $\text{CaCl}_2$ sobre el rendimiento y la eficiencia en furfural a partir de licores obtenidos de huesos de aceituna	264
Figura 3.25. Rendimiento y eficiencia en furfural en función del tiempo de reacción, a partir de los licores L5.1 y L7.1, en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaCl}_2$ a: A) 125 °C, B) 150 °C y C) 175 °C	266

Figura 3.26. Rendimiento y eficiencia en furfural a partir de los licores L17.1 y L18.1 en función del tiempo de reacción en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida	268
Figura 3.27. Eficiencia en furfural en función del tiempo de reacción a partir del licor L5.1 en presencia de $\text{CaCl}_2$ y los catalizadores ácidos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Nb-SBA, Zr-HMS y $\text{Nb}_2\text{O}_5$	269
Figura 3.28. Estudio de reutilización para el catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida.	271
Figura 3.29. Análisis termogravimétrico (en forma de derivada de la pérdida de peso) del catalizador Al-a usado	272
Figura 3.30. Reutilización del catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida en la deshidratación de xilosa a furfural	273
Figura 3.31. Reutilización del catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ácida para la producción de furfural a partir del licor L5.1	275



<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>9</b>
Esquema 1.1. Ejemplo de una plataforma de azúcares en una biorrefinería	28
Esquema 1.2. Transformaciones químicas de la glucosa para la obtención de distintos productos químicos	29
Esquema 1.3. Formación de HMF mediante deshidratación de glucosa catalizada por ácido	32
Esquema 1.4. Mecanismos para la reacción de deshidratación de glucosa a HMF vía intermedios: (i) lineales y (ii) cíclicos	33
Esquema 1.5. Mecanismo de deshidratación de hexosas a HMF sin intermedios cíclicos, propuesto por Anet [79]	35
Esquema 1.6. Mecanismo de la reacción de deshidratación de fructosa, mediante la vía cíclica	36
Esquema 1.7. Conversión de furfural a productos químicos de alto valor añadido	46
Esquema 1.8. Conversión de hemicelulosa a furfural por catálisis ácida	48
Esquema 1.9. Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Antal <i>et al.</i> [168]	49
Esquema 1.10. Mecanismo de hidrólisis ácida de xilosano a xilosa	50
Esquema 1.11. Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Zeitsch [156]	50
Esquema 1.12. Influencia del tipo de centros ácidos en la deshidratación de xilosa a furfural	58
Esquema 1.13. Mecanismo para la deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Choudhary <i>et al.</i> [227]	59
Esquema 1.14. Principales transformaciones en estado sólido de las alúminas	64
<b>Anexos</b>	<b>295</b>
Anexo I: Normas de caracterización de biomasa	299
Esquema A1.1. Procedimiento experimental para el tratamiento de huesos de aceituna	301
Esquema A1.2. Procesos de caracterización de los huesos de aceituna	304

## INDICE DE TABLAS

<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>9</b>
Tabla 1.1. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de HMF	40
Tabla 1.2. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de xilosa	54
<b>Capítulo III: Resultados y discusión</b>	<b>219</b>
Tabla 3.1. Propiedades texturales y acidez total de los catalizadores de alúmina	224
Tabla 3.2. Datos de XPS para los distintos tipos de alúminas mesoporosas	226
Tabla 3.3. Comparación de las propiedades texturales y ácidas de diferentes catalizadores	269
<b>Anexos</b>	<b>295</b>
Anexo I: Normas de caracterización de biomasa	299
Tabla A1.1. Condiciones experimentales de autohidrólisis para la obtención de los licores hemicelulósicos	302

## INDICE DE ECUACIONES

<b>Capítulo III: Resultados y discusión</b>	<b>219</b>
Ecuación 3.1. Recuperación de pentosas contenidas en los huesos de aceituna respecto a su contenido en hemicelulosa	257
Ecuación 3.2. Cantidad de furfural producido procedente de las pentosas recuperadas de los huesos de aceituna	259
Ecuación 3.3. Rendimiento en furfural en función a la masa total de huesos de aceituna	263
Ecuación 3.4. Eficiencia en furfural en función de la cantidad máxima de pentosas detectada en los licores	263
<b>Anexos</b>	<b>295</b>
Anexo I: Normas de caracterización de biomasa	299
Ecuación A1.1. Humedad	304
Ecuación A1.2. Cenizas	304
Ecuación A1.3. Solubilidad en agua caliente	305
Ecuación A1.4. Solubilidad en sosa 1%	305
Ecuación A1.5. Extraíbles en etanol-benceno	306
Ecuación A1.6. Lignina	306
Ecuación A1.7. Holocelulosa total	306
Ecuación A1.8. Holocelulosa	306
Ecuación A1.9. Celulosa	307
Ecuación A1.10. Hemicelulosa	307
Ecuación A1.11. Materia total	308
Ecuación A1.12. Materia inorgánica	308



<i>AA</i>	Ácido acético
<i>AENOR</i>	Asociación Española de Normalización y Certificación
<i>AF</i>	Ácido fórmico
<i>AFDC</i>	Ácido 2,5-furandicarboxílico
<i>AHG</i>	1,6-dianhidroglucosa
<i>AL</i>	Ácido láctico
<i>Al-a (exch)</i>	Catalizador $Al_2O_3$ ácida de intercambio catiónico de $Ca^{2+}$
<i>Al-x</i>	Catalizador $Al_2O_3$ de carácter ácido, básico y neutro (x=a, b, n)
<i>ATHF</i>	Alcohol tetrahidrofurfurílico
<i>BAS</i>	Brønsted acid sites (Sitios ácidos de Brønsted)
<i>BE</i>	Energía de ligadura
<i>B.E.T</i>	Método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller
<i>BHMF</i>	2,5-bis(hidroximetil)furano
<i>BHMTF</i>	2,5-bishidroximetiltetrahidrofurano
<i>CHN</i>	Análisis elemental Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno
<i>DMF</i>	2,5-Dimetilfurano
<i>DMSO</i>	Dimetilsulfóxido
<i>D<sub>2</sub>O</i>	Óxido de Deuterio (agua pesada)
<i>DOE</i>	Departamento de Energía de los Estados Unidos
<i>D<sub>p</sub></i>	Diámetro de poro
<i>EMF</i>	5-Etoximetilfurfural

## ABREVIATURAS

<i>FTIR</i>	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier.
<i>FOL</i>	Alcohol furfurílico
<i>GVL</i>	$\gamma$ -Valerolactona
<i>HMF</i>	5-Hidroximetilfurfural
<i>HPLC</i>	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de Alta Resolución)
$^1\text{H-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de protón
<i>IAI</i>	Instituto Internacional del Aluminio
<i>ICP-MS</i>	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
<i>IEA</i>	Agencia Internacional de la Energía
<i>LBAE</i>	Transformación de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein
$\text{Log } R_0$	Factor de severidad
<i>LX.1</i>	Licor procedente del primer paso de autohidrólisis
<i>LX.2</i>	Licor procedente del segundo paso de hidrólisis ácida
<i>MF</i>	2-Metilfurano
<i>MI</i>	Materia Inorgánica
<i>MIBK</i>	Metilisobutilcetona
<i>MO</i>	Materia Orgánica
<i>MTHF</i>	2-Metiltetrahidrofurano
$P_f$	Peso de la muestra final
$P_i$	Peso de la muestra inicial

<i>R</i>	Coeficiente de partición (Relación de concentraciones de HMF (o Furfural) en las fases orgánica y acuosa)
<i>s-LAS</i>	Sitios ácidos de Lewis fuertes
<i>w-LAS</i>	Sitios ácidos de Lewis débiles
<i>THF</i>	Tetrahidrofurano
$V_p$	Volumen de poro
<i>UE</i>	Unión Europea
<i>XPS</i>	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X





# RESUMEN

---



El agotamiento de los recursos fósiles tales como el carbón, petróleo y gas natural, debido a su cada vez mayor demanda, junto con su impacto medioambiental generado en la sociedad actual, han derivado en la búsqueda de alternativas más sostenibles, como las energías y recursos renovables, cuyo consumo conduce, además, a una economía circular que no genere desequilibrios.

Entre estas fuentes alternativas de energía, la biomasa se presenta como una materia prima de enorme potencial, debido principalmente a su carácter renovable, amplia distribución geográfica y alto contenido en carbono. Todo esto haría posible el desarrollo de una industria química sostenible, similar a la que conocemos hoy en día, para obtener tanto biocombustibles como productos químicos de alto valor añadido, apareciendo así el concepto de *biorrefinería*. En ella, la biomasa lignocelulósica, formada principalmente por celulosa (38-50%), hemicelulosa (23-32%) y lignina (15-25%), derivada sobre todo de residuos forestales, agrícolas, agroalimentarios, urbanos y/o industriales, se usa como materia prima, tras una separación selectiva de cada una de sus fracciones, para la obtención de un amplio espectro de compuestos químicos. En los últimos tiempos, la hemicelulosa es el componente de la lignocelulosa que más interés químico ha mostrado. Está formada por heteropolisacáridos amorfos de carbohidratos de cinco o seis unidades de carbono (C5-C6), que pueden encontrarse sustituidos por grupos fenólicos, urónicos o acetilos. Los principales monómeros C5 son las pentosas, tales como xilosa y arabinosa, mientras que las principales hexosas (C6) son la glucosa, manosa y galactosa. Mediante diferentes tratamientos físico-químicos, dichos carbohidratos pueden separarse selectivamente, transformándose posteriormente en productos de gran interés como el furfural, el 5-hidroximetilfurfural (HMF) o el ácido levulínico, entre otros.

La presente Tesis Doctoral se centra en la obtención de dos moléculas plataforma muy importantes derivadas de la biomasa, como son el 5-hidroximetilfurfural y furfural, mediante catálisis heterogénea, a partir de azúcares C6 y C5 (glucosa y xilosa, respectivamente). Para ello, se ha utilizado un catalizador sólido mesoporoso como es  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que se ha caracterizado mediante distintas técnicas de análisis como difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y desorción térmica programada de amoníaco ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ). Sus propiedades texturales y ácidas la hacen idónea para este tipo de reacciones de deshidratación. Posteriormente, se realizaron diferentes estudios catalíticos utilizando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida junto con  $\text{CaCl}_2$  como sal inorgánica añadida al medio de reacción, consiguiendo un efecto sinérgico entre ambas.

La Tesis Doctoral se ha estructurado en tres partes diferenciadas por el tipo de materia prima (glucosa, xilosa y licores de hemicelulosa) usada para la producción de estas moléculas plataforma. En primer lugar, se estudió la reacción de deshidratación de glucosa a HMF en un sistema bifásico agua:MIBK (metilisobutilcetona) a  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , donde el rendimiento a HMF apenas alcanzó el 20% debido a que la alúmina ácida favoreció las reacciones secundarias. Sin embargo, la adición de  $\text{CaCl}_2$  al medio mejoró notablemente los resultados catalíticos, aumentando la conversión de glucosa y el rendimiento en HMF hasta valores del 96% y 52%, respectivamente, a tiempos cortos de reacción (15 minutos), debido a la interacción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  con las moléculas de glucosa, favoreciendo así la formación de la  $\alpha$ -glucopiranosas.

En la misma línea, se utilizó el catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida junto con  $\text{CaCl}_2$  para obtener otro de los compuestos químicos de interés industrial derivados de la biomasa, el furfural, a partir de la deshidratación de xilosa

comercial, utilizando, en este caso, un sistema bifásico agua:tolueno, y disminuyendo la temperatura de reacción a 150°C para minimizar las reacciones secundarias. Esto permitió alcanzar una conversión de xilosa casi completa y un rendimiento en furfural del 55%, después de 50 minutos de reacción, al igual que ocurría con la glucosa. Mediante resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H-NMR}$ ) se pudo corroborar el efecto sinérgico existente entre el catalizador y la sal, pues el  $\text{CaCl}_2$  desplaza el equilibrio anomérico de la D-xilopiranososa hacia la forma  $\alpha$ , mientras que  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promueve la producción de furfural.

En la última parte de la Tesis, y bajo las mismas condiciones de reacción usadas para la xilosa, se ha obtenido furfural partiendo de biomasa natural como materia prima, concretamente huesos de aceituna, ricos en hemicelulosa. Se trata de un recurso sostenible, económico y con innumerables aplicaciones, que abarcan desde su uso como combustible debido a su elevado poder calorífico, así como en alimentación y tratamientos terapéuticos. En España, se producen alrededor de seis millones de toneladas de aceituna, en la que el hueso supone el 15%, lo que indica que se produce una cantidad de hueso de aceituna superior a 800.000 toneladas anuales únicamente en la industria del aceite de oliva. La valorización de los huesos de aceituna para obtener furfural mediante la deshidratación de los azúcares C5 contenidos en ellos, principalmente xilosa, mejoraría el beneficio económico de la industria del olivar y ayudaría a reducir el impacto medioambiental de los residuos de la extracción del aceite de oliva y de la aceituna de mesa. Al mismo tiempo, puede obtenerse un amplio espectro de compuestos químicos de interés industrial a partir del furfural, por lo que se ha catalogado como molécula plataforma derivada de la biomasa. En esta tercera parte de la Tesis Doctoral se obtuvo furfural a partir de huesos de aceituna mediante dos etapas: una primera etapa de autohidrólisis del hueso de aceituna en agua

para obtener licores derivados de la fracción hemicelulósica, principalmente xilosa. Este proceso se optimizó utilizando diferentes condiciones de operación (160-200 °C de temperatura y 30-75 minutos de tiempo de reacción), dando lugar así a licores hemicelulósicos con diferentes concentraciones de xilosa, al no ser completa la hidrólisis en algunos casos. A esta etapa le siguió otra donde se realizó la deshidratación de los carbohidratos C5 presentes en estos licores para la obtención de furfural, mediante el uso combinado de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ . Los resultados catalíticos alcanzados en este caso fueron de un 23% y 96% de rendimiento y eficiencia en furfural, respectivamente, a 150°C y 60 min de reacción, partiendo del licor L5.1 obtenido por autohidrólisis a 180°C y 30 min. Este licor fue el que mayor contenido en pentosas presentaba, representando la xilosa potencial, además de una baja concentración de ácidos orgánicos, tales como ácidos acético y láctico, los cuales promovían las reacciones secundarias no deseadas, que conducen a una disminución del rendimiento en furfural.

Finalmente, se comparó la alúmina ácida con otros catalizadores ácidos sólidos, tales como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mesoporoso, sílice SBA-15 dopada con Nb y sílice HMS dopada con Zr, y se pudo comprobar que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el catalizador más efectivo de todos para la deshidratación de azúcares, en este caso para obtener furfural, ya que presenta una mayor densidad de sitios ácidos. Además, se pudo reutilizar durante varios ciclos catalíticos en todos los casos: tres ciclos en la reacción de deshidratación de glucosa a HMF; cinco ciclos en la obtención de furfural a partir de licores de huesos de aceituna, llegando hasta diez ciclos de reutilización partiendo desde xilosa comercial.



# CAPÍTULO I

---

## INTRODUCCIÓN





### 1.1. CONTEXTO ENERGÉTICO ACTUAL

Hoy en día, la concienciación por el cambio climático, originado por el aumento de las emisiones de gases responsables del efecto invernadero, la lluvia ácida y la contaminación ambiental, está aumentando en la mayoría de los países. Esto, junto con el rápido agotamiento de los recursos fósiles no renovables, los cuales representan el 75% del consumo mundial de energía primaria [1], y la inestabilidad del precio del petróleo crudo, han impulsado la búsqueda y el desarrollo de procesos alternativos sostenibles para la producción de energía, productos químicos y combustibles, a partir de fuentes de carbono no fósiles, renovables [2]. Algunas de estas alternativas ya existentes para la producción de energía, que son interesantes para reducir nuestra dependencia del petróleo como principal recurso energético, son los vehículos eléctricos, el uso de energía solar, las baterías de hidrógeno o los biocombustibles [3].

Mediante el desarrollo de estas energías alternativas, se pretende mantener la industria, la economía y el modelo de bienestar social de las naciones más desarrolladas, con el fin de garantizar la seguridad del suministro energético, ya que en su mayoría carecen además de recursos energéticos. Para ello, en 1997, se adoptaron una serie de medidas incluidas en el Protocolo de Kioto para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [4] y posteriormente se estableció el Objetivo 20/20/20 (2008) de la Unión Europea (UE) [5], cuyo fin era llevar a la Unión Europea hacia la senda del futuro sostenible, con una economía que generase pocas emisiones de compuestos de carbono y consumiera menos energía. Concretamente, se estableció como objetivo reducir, a nivel europeo, estas emisiones de gases de efecto invernadero en un 20%, conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la UE y, mediante la mejora de la eficiencia energética, reducir hasta un 20% su consumo energético por debajo de los niveles previstos, siendo este mismo objetivo establecido para España. Además, también se aprobó conseguir, en cada Estado miembro para el año 2020, una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el sector del transporte (biocombustibles). En la misma dirección, otros países como Estados Unidos y China, también desarrollaron políticas similares. En la actualidad,

## CAPÍTULO I

la UE se encuentra encaminada para alcanzar la mayoría de esos objetivos que se marcaron inicialmente, ya que se ha conseguido la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero un 22% entre 1990 y 2017 junto con un crecimiento del 58% de la economía de la UE gracias sobre todo a las medidas de eficiencia energética de sus estados miembros [6]. Sin embargo, estas medidas hay que reforzarlas para aprovechar plenamente el potencial de eficiencia energética de estas fuentes alternativas, y hacer que Europa sea para 2050 climáticamente neutra, ya que el aumento continuo del consumo de energía podría poner en peligro el objetivo marcado, el cual se basa en reducir sus emisiones netas de gases de efecto invernadero aproximadamente un 55% para 2030 [7]. Por otro lado, el ritmo de aumento de la cuota de energías renovables también se ha ralentizado desde 2014, ya que las inversiones en éstas cada vez se ven más condicionadas por decisiones del mercado. Por tanto, para mantener el nivel de los objetivos en materia de energías renovables a partir de este 2021, los estados miembros deben seguir intensificando sus esfuerzos, tanto de despliegue de renovables como de reducción del consumo de energía [6,7].

En este contexto, los combustibles fósiles se utilizan no sólo como fuente de energía, sino también como materia prima en muchos procesos para la síntesis de una amplia variedad de productos químicos. Una materia prima sostenible y muy prometedora es la biomasa. A diferencia de otras fuentes de energía renovables, la biomasa se puede utilizar tanto para la producción de energía como para la obtención de combustibles y productos químicos. Por ello, los países industrializados han comenzado a reconsiderar la biomasa como una materia prima de enorme potencial dada su naturaleza renovable, su amplia distribución geográfica y su alto contenido en carbono [1,8,9], lo que permitiría el desarrollo de las denominadas biorrefinerías, una plataforma química integrada similar a la que usa recursos fósiles como materia prima, principalmente petróleo (industria petroquímica). De esta manera, la producción de biocombustibles para el transporte y productos químicos derivados de la biomasa requiere el despliegue de nuevos procesos catalíticos que transformen la biomasa en productos de alto valor añadido, en condiciones competitivas, en los contextos geopolítico y ambiental [10].

## 1.2. LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO FUENTE DE ENERGÍA RENOVABLE

La biomasa se define como el conjunto de materia orgánica de origen biológico, originada a través de procesos de transformación de la misma, ya sea de forma natural o artificial, pero siempre en un tiempo reciente a la escala temporal humana, quedando, por tanto, excluida de esta definición, la materia orgánica de origen fósil, ya que, aunque es material biológico orgánico, tiene su origen hace millones de años.

Así, AENOR utiliza la definición de la Especificación Técnica Europea CEN / TS 14588 para catalogar la biomasa como “todo material de origen biológico, excepto aquellos que han sido incluidos en formaciones geológicas que están en proceso de mineralización”, entre los cuales se encuentran el petróleo, el carbón y el gas natural [11]. Por lo tanto, cualquier materia orgánica de naturaleza renovable puede considerarse biomasa, siendo el uso de biomasa local como residuos agrícolas, forestales, agroindustriales e industriales de gran interés debido a su bajo coste y alta disponibilidad, especialmente en países como España que son altamente dependientes del suministro externo de recursos fósiles para la obtención de energía y productos químicos (*Figura 1.1*). Actualmente, la mayor parte de la energía proveniente de la biomasa se produce a partir de la madera y sus residuos (64%) [12].

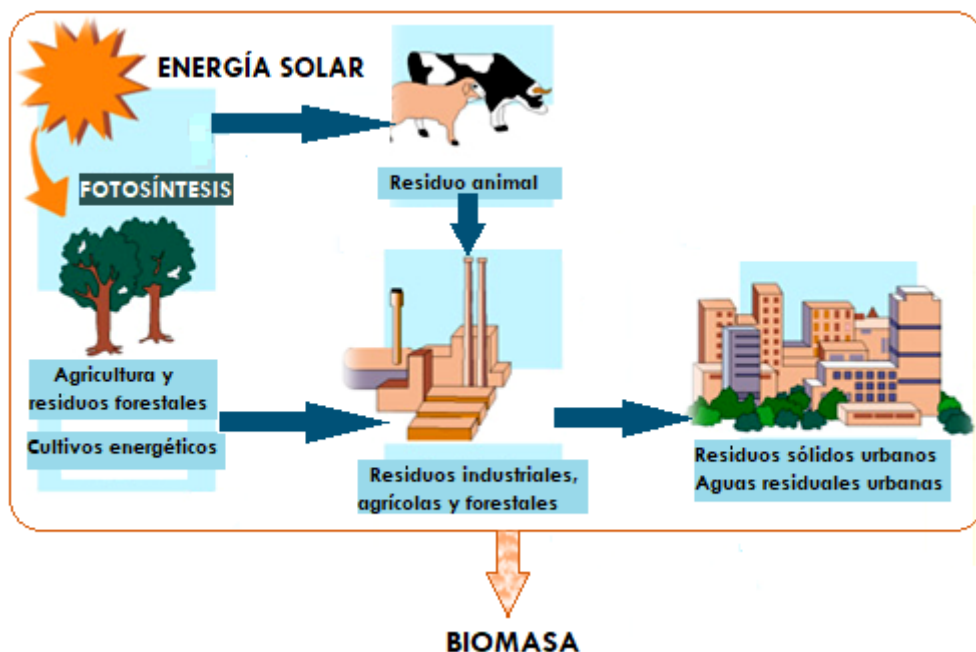


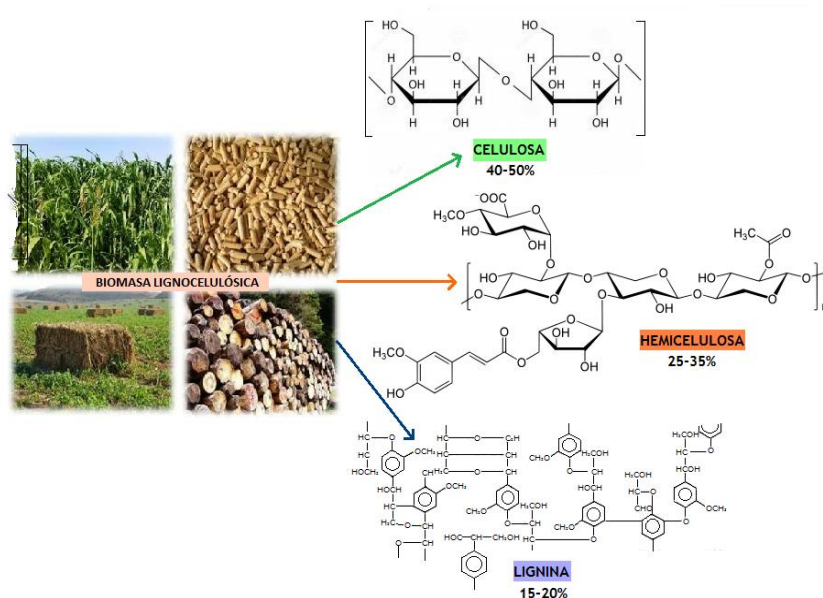
Figura 1.1. Diferentes fuentes de producción de biomasa (adaptado de [13]).

En los últimos tiempos, la mayoría de los productos químicos se obtienen a partir de materias primas orgánicas, de origen fósil, pero actualmente la biomasa es la única fuente renovable a base de carbono que permite la producción de productos químicos, materiales y combustibles. Entre los recursos renovables, se considera de gran interés la *biomasa lignocelulósica*, debido a su abundancia, bajo coste como materia prima para reemplazar los recursos fósiles y, en especial, por no competir con un uso en la industria alimentaria, por lo que se considera potencialmente más sostenible [14,15]. La biomasa lignocelulósica, principalmente formada por carbohidratos, cuenta con una producción anual estimada de aproximadamente  $2 \cdot 10^{11}$  toneladas métricas [16].

### 1.2.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

La biomasa lignocelulósica está compuesta mayoritariamente de celulosa (40-50% en peso), hemicelulosa (25-35%) y lignina (15-20%), cuya unión proporciona resistencia estructural y flexibilidad a las plantas (Figura 1.2), además de ser fuente de productos químicos con diferentes aplicaciones [17,18]. Además, la biomasa lignocelulósica contiene

pequeñas cantidades de agua, grasas, ceras, proteínas y compuestos inorgánicos o “cenizas”.



**Figura 1.2.** Estructura y composición de la lignocelulosa (adaptado de [13]).

Debido a las diferencias estructurales y de reactividad de los distintos componentes de la lignocelulosa, un eficiente aprovechamiento requiere un procesamiento en diferentes condiciones [19]. Así, la concentración de cada uno de estos componentes puede ejercer una considerable influencia sobre la naturaleza de estos tratamientos.

A continuación, se describe cada uno de los componentes de la lignocelulosa.

- **CELULOSA**

Considerada como el homopolisacárido más abundante en la naturaleza, la celulosa representa alrededor de 1.7 millones de toneladas de la producción anual de biomasa. Esta macromolécula está constituida por unidades del monómero D-glucosa conectadas entre sí a través de enlaces β-1,4-glicosídicos (*Figura 1.2*). El grado de polimerización de la celulosa depende de la materia prima de partida. Así, las cadenas de celulosa en las paredes celulares de las plantas primarias tienen un grado

## CAPÍTULO I

de polimerización que varía entre 5.000 y 7.500 unidades de glucosa, y en materiales como la madera y algodón entre 10.000 y 15.000 unidades [20].

Cada unidad repetitiva de celulosa contiene tres grupos hidroxilo que participan en la conexión en red de las unidades mediante enlaces de hidrógeno. Dicho enlace de hidrógeno dentro de la cadena entre los grupos hidroxilo y el oxígeno de moléculas adyacentes hace que sea estable y da como resultado la configuración lineal de las cadenas de celulosa, formando una estructura con dominios cristalinos y amorfos [21].

Las propiedades físicas y químicas de la celulosa vienen determinadas por la disposición de las moléculas de celulosa entre sí y con el eje de la fibra, siendo la estructura de las fibras de celulosa la que proporciona su alta estabilidad química, ya que los dominios cristalinos de celulosa son más resistentes a ataques químicos. Por otro lado, las regiones amorfas son fácilmente atacadas por reactivos químicos [21]. En cuanto a la reactividad de la celulosa, depende de factores, tales como el enlace de hidrógeno, la longitud de las cadenas, la distribución de longitudes de cadena, la cristalinidad y la distribución de grupos funcionales dentro de las unidades repetitivas y a lo largo de las cadenas poliméricas [20].

A partir de la celulosa pueden obtenerse combustibles líquidos y otros productos químicos de alto valor añadido, mediante procesos de deshidratación, hidrogenación e hidrogenólisis, con la participación de diferentes catalizadores [22–25]. Así pues, existen varias rutas para la transformación de la celulosa en productos químicos, pero se requiere una etapa inicial de hidrólisis en sus correspondientes monómeros de glucosa. Esto puede llevarse a cabo mediante diferentes pretratamientos, siendo la hidrólisis de la celulosa catalizada por ácidos, donde la celulosa se puede descomponer en oligosacáridos solubles en agua, dando lugar después a las hexosas que la forman, es decir, monómeros de glucosa [25].

- **LIGNINA**

La lignina es la única materia prima renovable de gran volumen que es fuente de compuestos aromáticos y se encuentra en la mayoría de las plantas terrestres, en un rango alrededor de un 15-20% en peso seco [26].

Es un polímero termoplástico amorfo, con estructura tridimensional basada en subunidades de fenilpropano (monómeros aromáticos) que proporcionan rigidez a las plantas (*Figura 1.2*). Está asociada con la celulosa y la hemicelulosa para formar la lignocelulosa, y se encuentra recubriendo el conjunto, uniendo a las células unas con otras. Químicamente es muy inerte y proporciona al material una alta resistencia a los ataques químicos y/o biológicos.

Por otro lado, los monómeros que se obtienen a partir de la despolimerización de la lignina son una mezcla compleja de diferentes compuestos fenólicos, que incluyen fenol, siringol, guaiacol y otros derivados, que constituyen un impedimento para su uso directo como productos químicos o combustibles [27]. La lignina se obtiene en cantidades industriales en la fabricación de pulpa de papel, y es un residuo poco utilizado, ya que se quema directamente para aprovechar su elevado poder calorífico. Sin embargo, la lignina, debido a su estructura polifenólica única, tiene un gran potencial como fuente para la producción sostenible de alcanos líquidos, compuestos aromáticos y otros productos químicos de valor añadido [28–31].

- **HEMICELULOSA**

La hemicelulosa está formada por una estructura compleja de carbohidratos y es el segundo polisacárido más abundante en las paredes celulares de las plantas después de la celulosa, representando entre el 25-35% de la biomasa lignocelulósica en peso [32]. A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa está formada por polímeros cortos y altamente ramificados, formados por unidades de polisacárido de entre cinco y seis átomos de carbonos, como xilano, manano,  $\beta$ -glucanos y xiloglucanos [33–35]. En este sentido, presenta principalmente cinco tipos de azúcares monoméricos: D-xilosa, L-arabinosa, D-galactosa, D-glucosa y D-manosa, siendo la xilosa la más abundante (*Figura 1.2*).

Esa naturaleza altamente ramificada y amorfa de la hemicelulosa es la que facilita su transformación. Cabe destacar que tiene un grado de polimerización mucho más bajo (100-200 unidades) en comparación con el de la celulosa y la lignina, y es más inestable que la celulosa y, por lo tanto,



## CAPÍTULO I

se degrada más fácilmente cuando se somete a un tratamiento térmico [36].

Por tanto, el desarrollo de métodos efectivos para la recuperación de la hemicelulosa y su conversión selectiva en productos con alto rendimiento y selectividad es crucial para facilitar su utilización efectiva, evitando la descomposición significativa de la celulosa y la lignina.

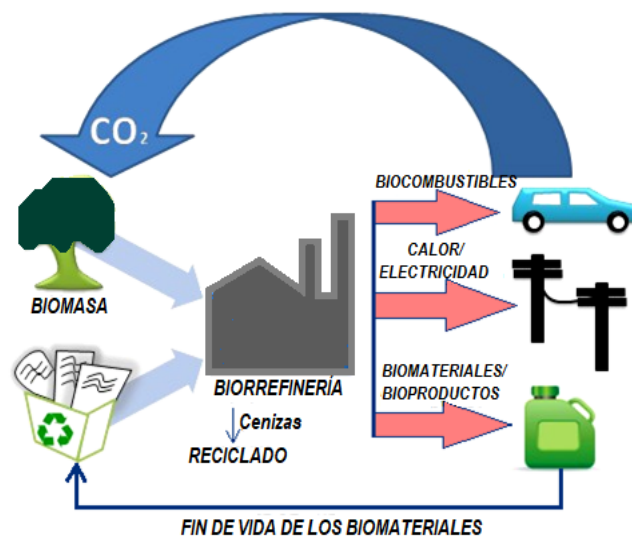
Entre las excelentes propiedades de la hemicelulosa, se incluyen su biodegradabilidad, biocompatibilidad y bioactividad, que permiten su aplicación en una gran variedad de áreas, como la industria alimentaria, la medicina, la industria energética, la industria química y en el campo de los materiales poliméricos [37–42].

### **1.3. CONCEPTO DE BIORREFINERÍA: ALTERNATIVA A UNA REFINERÍA CONVENCIONAL.**

Un aspecto fundamental a tener en cuenta es que la biomasa tiene una composición bastante compleja, por lo que es necesario que previamente se someta a tratamientos de separación en sus principales componentes, cuyo posterior procesamiento puede dar lugar a una amplia gama de productos químicos. Todo esto conlleva la necesidad de una instalación en la que se pueda realizar de forma integrada y sostenible este tipo de operaciones, donde la biomasa se utiliza como fuente de energía renovable, productos químicos y biocombustibles, dando así lugar al concepto de *biorrefinería*.

Existen varias definiciones de *biorrefinería*, ya que este concepto es cada vez más importante en el área de las nuevas tecnologías sostenibles, pero una de las definiciones más relevantes se debe a la Agencia Internacional de la Energía (*IEA Bioenergy*), que hace referencia al tratamiento sostenible de la biomasa para la producción de bioproductos y bioenergía: “Una *biorrefinería* se basa en un conjunto de procesos que utilizan fuentes biológicas o materias primas renovables para producir un producto o productos finales, de modo que la cantidad de desperdicio sea mínima, y a través de la cual, cada componente del proceso se convierta o utilice de una manera que aumente su valor, mejorando así la sostenibilidad de la planta” [43].

Así, la *IEA Bioenergy* define Biorrefinería como el procesamiento sostenible de biomasa en un espectro de productos comercializables y energía”. Esta definición hace posible la incorporación de nuevas rutas de procesamiento competitivas, sostenibles, seguras y ecoeficientes para la producción simultánea a partir de la biomasa, tanto de biocombustibles de transporte, como de productos químicos de alto valor añadido, energía, calor y materiales. Por lo tanto, teniendo en cuenta todo esto, la definición de *biorrefinería* es análoga a la de una refinería de petróleo convencional, con la diferencia de que la materia prima utilizada es la biomasa en lugar del petróleo, de tal manera que se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero (*Figura 1.3*) [44].



**Figura 1.3.** Tecnología sostenible de una biorrefinería integrada (adaptado de [13]).

Por lo tanto, se deben considerar algunos aspectos importantes referidos a las *biorrefinerías*, como son la sostenibilidad, capacidad de procesamiento de la biomasa y uso de todos los derivados de los procesos de producción de productos comercializables y energía.

Inicialmente, el concepto de *biorrefinería* hacía referencia a una instalación donde se procesaba un solo tipo de materia prima, la cual se sometía a un proceso y se obtenía finalmente un solo producto (biorrefinerías de primera generación). Con el tiempo, este concepto ha

## CAPÍTULO I

evolucionado, empezando a desarrollarse biorrefinerías similares a las anteriores, pero que permitían obtener diferentes productos en función de factores externos, tales como la demanda o el precio (biorrefinerías de segunda generación). Actualmente, aunque se encuentran en investigación y desarrollo, la tendencia es hacia la implementación de biorrefinerías que procesen diferentes tipos de materias primas, las cuales a su vez experimentan procesos de transformación variados, generando una amplia variedad de productos (biorrefinerías de tercera generación), para que puedan ser comparables a las refinerías convencionales [45]. Así, se debe poder utilizar todo tipo de biomasa procedente de la silvicultura, la agricultura, la acuicultura y de los residuos industriales y domésticos, incluida la madera, los cultivos agrícolas, los residuos orgánicos (derivados de plantas y animales), los residuos forestales y la biomasa acuática (algas marinas). Por tanto, las aplicaciones futuras de la biomasa se basarán en una sola instalación, llamada *biorrefinería integrada*, donde todas las fracciones y subproductos de la biomasa se utilizarán para producir energía (electricidad, calor), biocombustibles, bioproductos químicos y biomateriales, haciendo que aumente la rentabilidad del uso de la biomasa como materia prima y logrando una mayor flexibilidad ante las posibles fluctuaciones del mercado. Por todo ello, el volumen y los precios de estos productos deben ser competitivos en el mercado.

Los diferentes tipos de *biorrefinerías* se encuentran actualmente en continuo crecimiento, por lo que dar una clasificación general es complicado. La *IEA Bioenergy* ha propuesto una clasificación bastante completa de las biorrefinerías, en función de cuatro variables principales: plataformas, productos (energía, materiales y productos químicos de base biológica), materias primas y procesos [46]. Así pues, por un lado, tenemos las *plataformas* (como, por ejemplo, las plataformas de azúcares C5/C6, gas de síntesis o biogás), que son intermedios que permiten conectar diferentes procesos, aunque también pueden ser un producto final en sí. El número de plataformas involucradas es una indicación de la complejidad del sistema. Por otro lado, los dos grupos principales de *productos* obtenidos en una biorrefinería son combustibles (por ejemplo, bioetanol, biodiésel, biocombustibles sintéticos) y productos (por ejemplo, productos químicos, materiales, alimentos y piensos). En lo que respecta a las

principales *materias primas*, se encuentran los “cultivos energéticos” de la agricultura (cultivos de almidón o silvicultura de rotación corta, entre otros) y “residuos de biomasa” de la agricultura, silvicultura, comercio e industria (paja, corteza, astillas de madera de los residuos del bosque, huesos de aceituna, aceites de cocina usados, corrientes residuales del procesamiento de biomasa, etc.). En cuanto a los *procesos de conversión*, se clasifican principalmente en procesos termoquímicos, bioquímicos, mecánicos y químicos [47].

#### **1.4. EL USO DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO**

El aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica derivada de residuos forestales, agrícolas, agroalimentarios, urbanos y/o industriales es, como se ha mencionado con anterioridad, el objetivo de las biorrefinerías futuras, ya que presenta un elevado interés debido a sus posibilidades de transformación en compuestos de alto valor añadido. Hoy en día, los desechos agrícolas son muy diversos y se encuentran disponibles en todo nuestro entorno. Los productos químicos ecológicos y los de origen biológico deberían derivarse de una amplia gama de co-productos agrobioenergéticos y residuos agrícolas, por lo que el principal desafío para los grandes sectores y partes interesadas es transformar la biomasa compleja, heterogénea y desechable en productos de alto valor añadido valiosos y comercializables, para su uso como materia prima en lugar de las tradicionales fuentes de origen fósil.

La mayor parte de los desechos de origen vegetal proviene de la parte no granular de los cultivos, como la paja de trigo, la paja de arroz y el rastrojo de maíz. La alta disponibilidad y la composición relativamente estable de estos subproductos agrícolas los convierten en materias primas prometedoras para las biorrefinerías industriales a gran escala [48]. El segundo mayor residuo alimentario proviene de la industria de bebidas, que genera una gran cantidad de orujo, como los derivados de uva y manzana. Además de las fibras vegetales, el orujo contiene cantidades considerables de compuestos funcionales de alto valor, como polifenoles, aceites esenciales y vitaminas [49,50].

## CAPÍTULO I

Como se ha indicado previamente, la celulosa se puede usar para producir biocombustibles, ácidos orgánicos y materiales como la nanocelulosa; la hemicelulosa, rica en pentosas, puede degradarse a xilosa y luego a *furfural*, que es un producto químico muy valioso; y la lignina, se usa como aglutinante y adhesivo natural. Así, entre las materias primas ricas en pentosas más utilizadas, se encuentran el hueso de aceituna (32% en base seca), mazorcas de maíz (22%), bagazo (17%), tallos de maíz (16.5%), cáscara de pipas de girasol (16%), cáscara de arroz (12%) y maderas duras (15-17%). Además de los compuestos estructurales, otras reservas ricas en desechos derivados de plantas, como azúcares, proteínas y aceites y fitoquímicos, muestran también potencial para diversas aplicaciones. Por todo ello, la recuperación de compuestos valiosos de residuos agrícolas es un desafío importante para los científicos que trabajan en este campo, aunque la implementación comercial es un enfoque complejo que depende de varios parámetros que deben considerarse.

En el sector agrario, uno de los productos más importantes es el aceite de oliva, cuya producción sigue aumentando en más de 50 países de todo el mundo [51], con la mayor superficie de olivar presente en Europa (60%), seguida por África (27%), Asia (10%), América (2%) y Oceanía (menos del 1%). Cabe señalar que el número total de hectáreas cultivadas de olivar ha crecido casi en un 15%, ascendiendo a  $11.3 \times 10^9$  Tm, lo que ha supuesto que, en la campaña 2019/2020, la producción mundial de aceite de oliva haya alcanzado la cantidad de  $3.2 \times 10^9$  Tm, lo que supone un 2% más que en la campaña agrícola anterior.

Casi  $\frac{3}{4}$  partes de esta cantidad total de aceite de oliva producido mundialmente se concentra principalmente en la región del Mediterráneo, y un 40% de dicha producción en la Unión Europea corresponde a Andalucía, por lo que el cultivo del olivar y sus industrias derivadas contribuyen a que Andalucía posea una importante riqueza biomásica [52]. En los últimos años, la superficie de cultivo de olivar en Andalucía ha alcanzado las  $1.5 \times 10^6$  hectáreas aproximadamente, debido a los avances en las técnicas agrícolas, principalmente al cambio en el sistema de extracción del aceite de oliva de tres a dos fases, y a la implementación del riego, que han incrementado la producción de aceite de oliva hasta más de

un millón de toneladas (la campaña de 2016 ascendió a  $1.1 \times 10^6$  toneladas), aunque en la última campaña de 2019 disminuyó un 32.7% respecto de la anterior campaña, con una producción anual de  $0.98 \times 10^6$  toneladas de aceite de oliva.

La producción de aceite de oliva genera aproximadamente cuatro veces más residuos que otros aceites comercializados, lo que es una carga pesada para la industria y el medio ambiente. Entre los desechos generados durante la producción de aceite de oliva, los desechos de la almazara son los que han llamado la atención de muchos investigadores. Por ello, Schievano *et al.* [53] han propuesto una biorrefinería integrada para la utilización de los residuos de la molienda de la aceituna para producir polifenoles, ácidos grasos mono/poliinsaturados y biocombustibles.

La aceituna está compuesta, generalmente, por un 85% de pulpa y un 15% de hueso (diferenciándose entre el hueso generado en las industrias de aderezo de aceituna de mesa y el obtenido en el proceso de obtención de aceite de oliva y de orujo), aunque depende de muchos factores, entre ellos su variedad, suelo, clima y tipo de cultivo. La composición media en peso de la aceituna es: agua de vegetación (40-55%), aceite (18-32%), hueso (17-23%), semilla (2-5.5%) y epicarpio y resto de pulpa (8-10%), siendo el hueso de la aceituna uno de los residuos más importantes generados por la industria del olivar, con una producción superior a  $0.8 \times 10^6$  toneladas anuales derivados de la industria del aceite de oliva. En ella, tanto el *orujo* como el *alperujo* en las almazaras pasan por una máquina deshuesadora que opera en continuo, alimentada mediante bombas elevadoras de residuos, y tras la separación, el hueso húmedo se almacena en tolvas para su posterior comercialización, o para su uso como combustible en el proceso de extracción del aceite de orujo del alperujo. En las industrias de aderezo, deshuesan alrededor del 80% de la aceituna que procesan para comercializar la aceituna sin hueso, y este hueso con el “*tapín*” se vende a extractoras para extraer el aceite que contiene y utilizarlo a su vez en la cadena del aceite de orujo [54].

Entre los principales usos del hueso de aceituna se encuentra su uso como combustible en las propias almazaras, la venta a otras industrias para

## CAPÍTULO I

producir energía térmica, o el uso como adsorbente después de someterlo a un proceso de carbonización. Una de las ventajas del hueso de aceituna es que se concentra en plantas industriales de transformación, ya sea de aceitunas (almazaras y empresas de encurtido) o de orujos (extractoras), a diferencia de otros materiales lignocelulósicos agrícolas, lo que supone un abaratamiento de los costes, tanto de recogida como de transporte de la biomasa.

Por otro lado, y quizás siendo la aplicación más importante desde el punto de vista químico, el hueso de aceituna se puede emplear como fuente de carbohidratos, por ejemplo, para la deshidratación de sus azúcares C5 (principalmente xilosa, debido a su alto contenido en hemicelulosa) en furfural, molécula plataforma derivada de la biomasa con un amplio espectro de procesos químicos de transformación [10], mejorando así el beneficio económico de la industria del olivar, a la vez que se reduce su impacto medioambiental, tanto de los residuos de la extracción del aceite de oliva como de la aceituna de mesa.

### 1.5. LA PLATAFORMA DE AZÚCARES

La conversión de la biomasa implica una elevada complejidad a múltiples escalas, desde nivel molecular hasta macromolecular, lo que limita su conversión a productos de alto valor añadido [55–57]. Hay dos estrategias principales para el procesamiento de la biomasa lignocelulósica [8]:

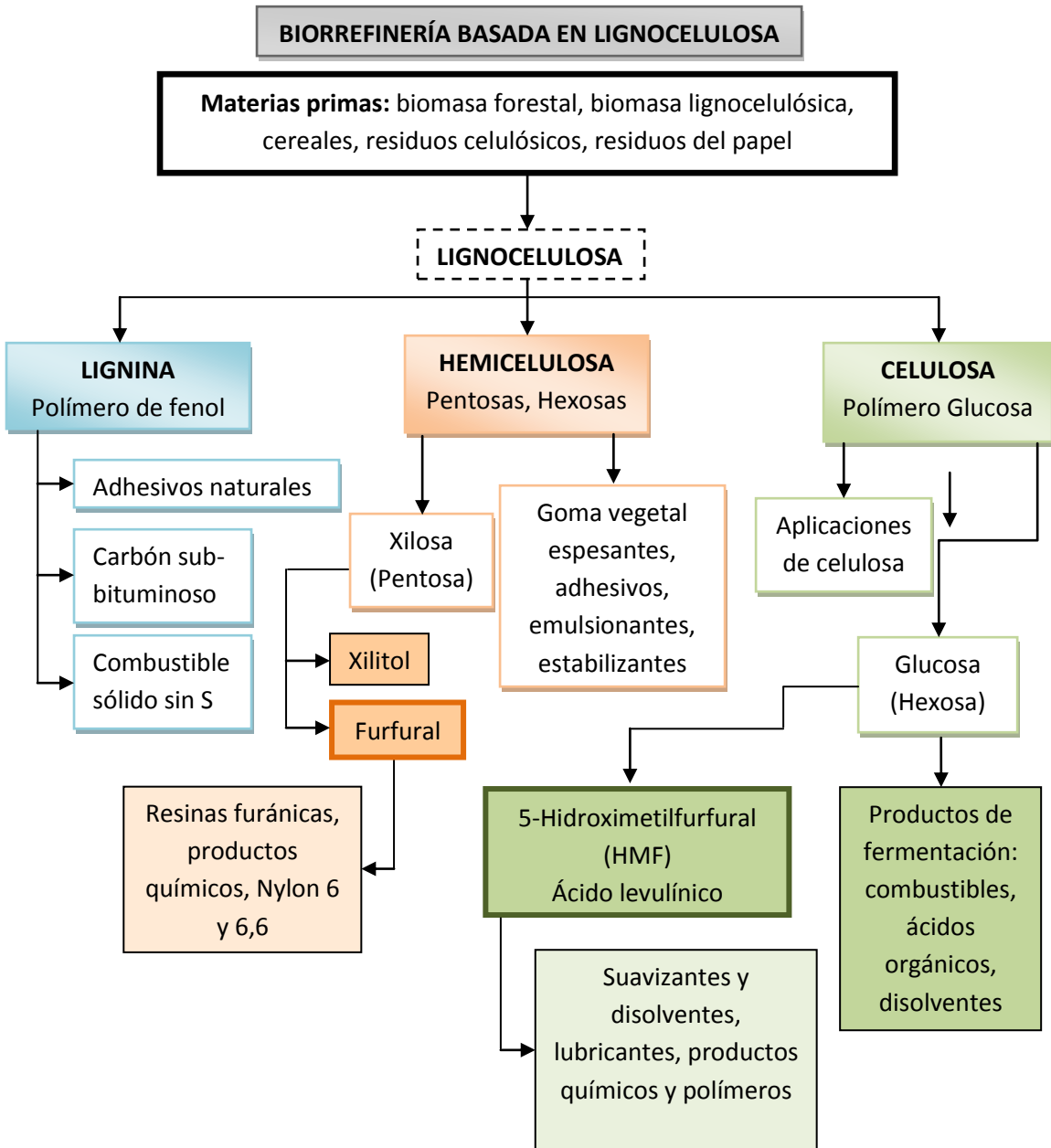
- Rutas termoquímicas, que permiten procesar la lignocelulosa directamente a altas temperaturas y/o presiones sin necesidad de ningún tratamiento previo, como son la pirólisis, la gasificación, la combustión o la licuefacción.
- Fraccionamiento e hidrólisis, por medio de los cuales las distintas fracciones de la biomasa lignocelulósica se separan y procesan selectivamente, ya sea por vía química o biológica.

En general, la hidrólisis de la biomasa es mucho más compleja y costosa que la conversión termoquímica, pero todo tratamiento para el procesamiento de la biomasa debe cumplir una serie de requisitos [58,59]:

1. Mejorar la capacidad de extracción de los azúcares o de generarlos más tarde en la hidrólisis.
2. Evitar la degradación o pérdida de carbohidratos.
3. Evitar la formación de subproductos que puedan inhibir etapas posteriores.
4. Ser rentable.

Se ha comentado previamente que los carbohidratos constituyen la mayor parte de la biomasa lignocelulósica (65-85%), a partir de los cuales se pueden obtener una gran variedad de productos químicos de forma económica y a gran escala. Entre estos se encuentran el furfural y el 5-hidroximetilfurfural (HMF), que se pueden obtener a partir de dos de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, concretamente de la hemicelulosa y de la celulosa, respectivamente, tal y como se muestra en el *Esquema 1.1*. Para ello es necesario llevar a cabo un fraccionamiento selectivo de la biomasa lignocelulósica, de tal manera que se puedan aprovechar al máximo sus diferentes componentes en la plataforma de azúcares de una biorrefinería.

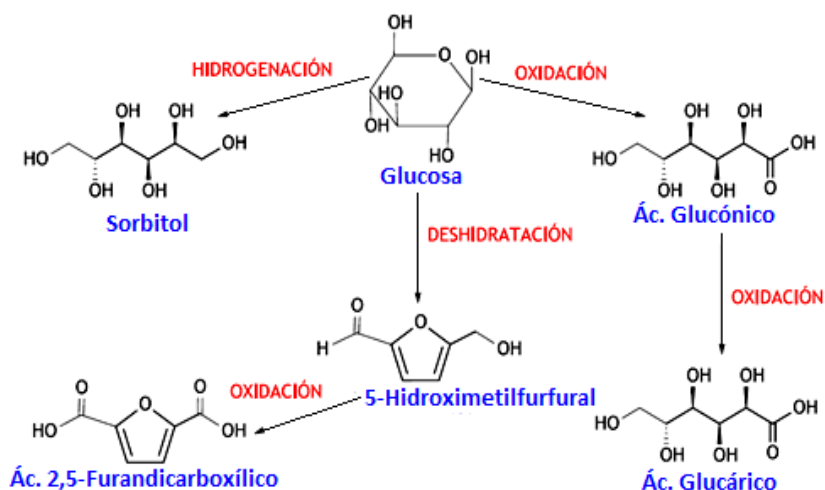




**Esquema 1.1.** Ejemplo de una plataforma de azúcares en una biorrefinería (adaptado de Kamm *et al.* [48]).

### 1.5.1. PRODUCCIÓN DE HMF A PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Algunas hexosas, principalmente glucosa y fructosa, se pueden transformar en bioproductos y biocombustibles, mediante distintos procesos catalíticos, destacando las reacciones de oxidación, reducción y deshidratación, como las que se muestran en el *Esquema 1.2* a partir de la glucosa [60]. La D-glucosa es el monosacárido más abundante en la naturaleza y a partir de él pueden obtenerse productos químicos de gran interés en la industria.



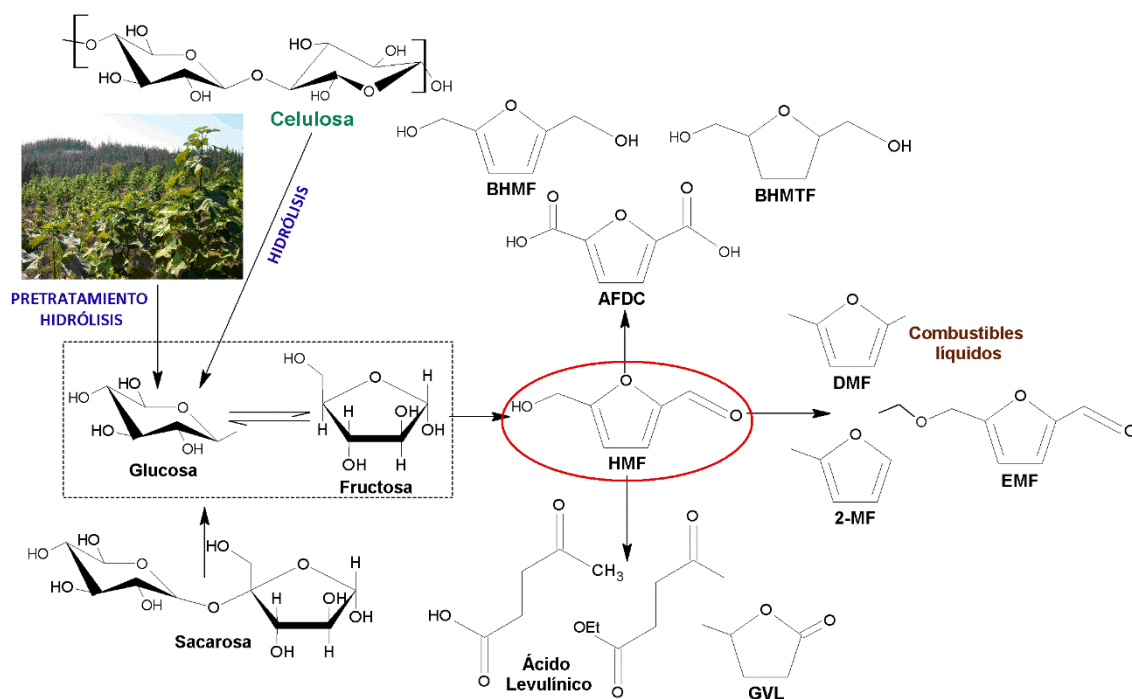
**Esquema 1.2.** Transformaciones químicas de la glucosa para la obtención de distintos productos químicos [60].

Así, por ejemplo, la oxidación de la glucosa puede originar varios ácidos y cetoácidos, como el ácido D-glucónico, biodegradable y muy usado en la industria farmacéutica y alimentaria [61]. También se pueden obtener alcoholes del azúcar, o polioles, tales como sorbitol, xilitol, manitol y lactitol, mediante hidrogenación catalítica de glucosa, xilosa, manosa y lactosa, respectivamente. Estos polioles derivados de azúcares no son carcinogénicos y tienen menos capacidad calorífica que los carbohidratos edulcorantes, siendo su principal aplicación como sustitutivos del azúcar en alimentos para diabéticos y como edulcorantes bajos en calorías [61]. Además, mediante la deshidratación catalítica en medio ácido de las hexosas procedentes de la biomasa, como la glucosa, fructosa y manosa, se

## CAPÍTULO I

obtiene el 5-hidroximetilfurfural (HMF), cuya rehidratación da lugar al ácido levulínico[61].

En la actualidad, el HMF se considera como un importante “*building block*”, o molécula plataforma, siendo un precursor muy versátil para la síntesis de una gran variedad de productos químicos (*Figura 1.4*) [62]. De forma natural, el HMF se produce durante el procesamiento de muchos alimentos, como el café, los cereales y los productos vegetales [63], aunque los furanos se encuentran en niveles muy bajos en alimentos ricos en carbohidratos que contienen hexosas, que pueden deshidratarse fácilmente a HMF [64].



**Figura 1.4.** Obtención de HMF y su transformación catalítica en productos químicos de alto valor añadido y biocombustibles [62].

El HMF y el furfural, del cual se hablará más adelante, están incluidos en la lista “top 10+4” de productos prometedores obtenidos a partir de carbohidratos [65]. El HMF es un importante intermedio químico debido a su estructura, ya que contiene grupos hidroxilo (alcohol primario) y carbonilo (aldehído) y un anillo furánico, lo que le confiere una alta

reactividad. Además, puede obtenerse a partir de carbohidratos con gran disponibilidad, como la fructosa, glucosa, sacarosa, celulosa e inulina, por lo que se puede afirmar que el HMF deriva de fuentes renovables, y se considera como el nexo de unión entre la química de carbohidratos y la química industrial basada en el petróleo, debido al amplio rango de productos finales que puede originar [66].

Tanto el HMF como el furfural pueden emplearse como precursores en la producción de alcanos (C7-C15), que pueden usarse como componentes del combustible diésel. Así, por ejemplo, el HMF puede transformarse mediante hidrogenación en 2,5-Dimetilfurano (DMF), compuesto con un gran potencial para convertirse en el biocombustible del futuro, ya que la energía contenida en este biocombustible supone alrededor de  $31.5 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ , similar a la gasolina comercial ( $35 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ ), y siendo un 40% superior al etanol ( $23 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Además de ser un compuesto muy útil como intermedio para la producción de DMF, a partir del HMF también se sintetizan moléculas importantes como ácido levulínico, 2,5-bishidroximetilfurano, ácido 2,5-furandicarboxílico (AFDC), este último propuesto como sustituto del ácido tereftálico para la fabricación de poliésteres [67].

Debido a que el HMF aún no se produce a gran escala por las dificultades relacionadas con la relación coste-eficiencia de su producción industrial [68], el potencial de sus productos derivados para la fabricación de polímeros no se ha evaluado a día de hoy detalladamente. Sin embargo, diversos grupos de investigación han publicado resultados prometedores en este sentido, por lo que desde finales del siglo XX, el HMF ha ido ganando un creciente interés dentro de la comunidad científica. No obstante, los primeros trabajos sobre HMF se remontan a 1895, cuando Dull [69] y Kiermayer [70], de forma independiente, publicaron un proceso para la síntesis de este compuesto químico, al que llamaron “oximetilfurfural”. En 1912, el químico francés L. Maillard estudió el HMF en el transcurso de investigaciones sobre reacciones no enzimáticas de glucosa y lisina. Más tarde, en 1919, Middendorp [71] presentó un estudio completo y detallado sobre la síntesis, caracterización física y comportamiento químico del HMF. Años después, otros autores como Reichstein [72], o Haworth y Jones [73], publicaron estudios sobre la

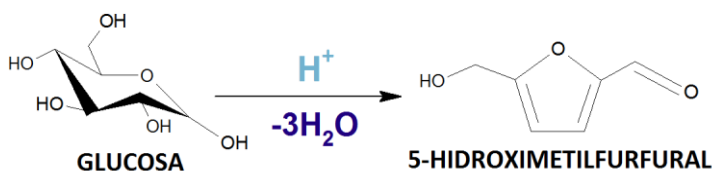
## CAPÍTULO I

transformación de la glucosa, en su forma enólica, y posterior deshidratación, mediante la pérdida de tres moléculas de agua, para la producción final de HMF. A día de hoy, se han publicado sobre este compuesto más de 1000 artículos, lo que demuestra su importancia y potencial.

### ➤ DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE GLUCOSA A HMF: REACCIÓN QUÍMICA Y MECANISMO DE REACCIÓN

La deshidratación catalítica en medio ácido de carbohidratos monoméricos C5 y C6 se conoce desde hace mucho tiempo, siendo HMF, furfural y ácido levulínico, los productos más comunes derivados de ellos, con la formación de huminas como productos poliméricos secundarios no deseados.

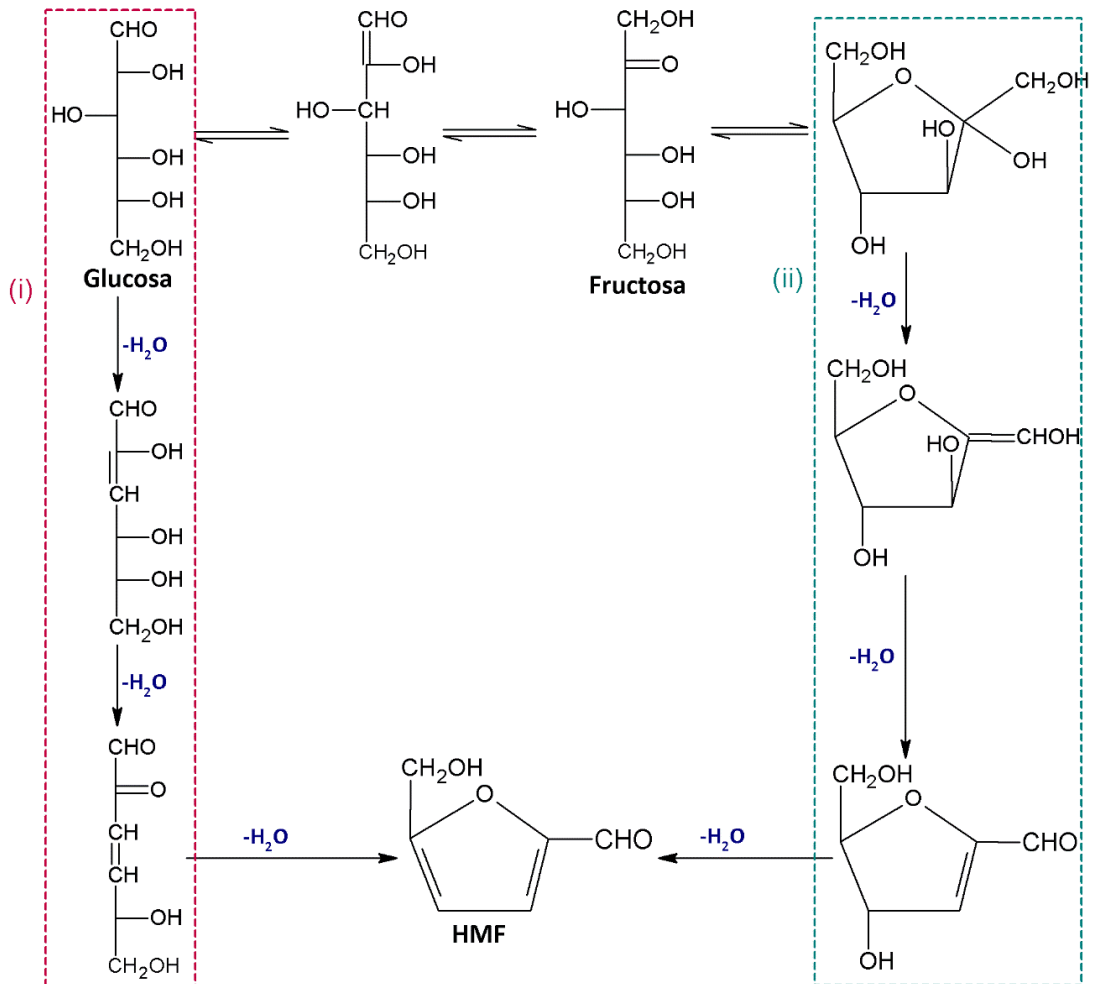
Se han propuesto diferentes rutas para la formación de HMF a partir de hexosas, pero no hay una prueba definitiva que soporte un determinado mecanismo de deshidratación. En general, tanto la glucosa como la fructosa se deshidratan perdiendo tres moléculas de agua para formar HMF en presencia de un catalizador ácido (*Esquema 1.3*).



**Esquema 1.3.** Formación de HMF mediante deshidratación de glucosa catalizada por ácido.

Esta reacción puede transcurrir mediante dos posibles mecanismos de reacción: uno basado en compuestos lineales y otro en compuestos cíclicos, según los trabajos de van Dam *et al.* [74], Antal *et al.* [75] y Kuster [76] (*Esquema 1.4*). En la ruta (i), la glucosa con estructura lineal pierde sucesivamente hasta tres moléculas de agua, transformándose en HMF. En la ruta (ii), se produce la enolización de la glucosa (C1-C2) formándose fructosa, isómero que después sufre un proceso de ciclación. El anillo formado pierde sucesivamente hasta tres moléculas de agua, originando HMF. La enolización de la glucosa a fructosa es el paso determinante del proceso, ya que es la etapa más lenta, por lo que la deshidratación a partir

de fructosa es más efectiva que si se emplea glucosa como molécula de partida para obtener HMF. Sin embargo, resulta de mayor interés partir de glucosa, porque es el monosacárido más abundante en la biomasa. Cabe señalar que casi todos los mecanismos propuestos hasta ahora se basan en investigaciones en sistemas acuosos, aunque se están estudiando otros tipos de disolventes, donde pudiera operar un mecanismo diferente.

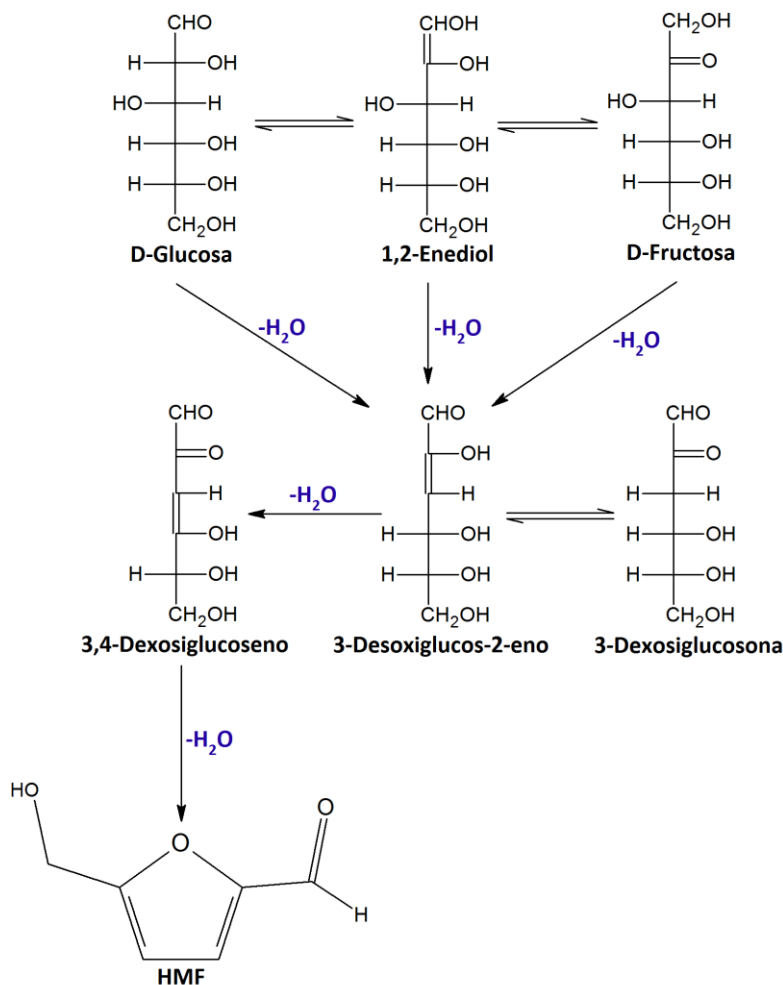


**Esquema 1.4.** Mecanismos para la reacción de deshidratación de glucosa a HMF vía intermedios: (i) lineales y (ii) cíclicos.

La vía acíclica [77,78] asume que la etapa limitante de la velocidad es la formación de 1,2-enediol lineal, intermedio en la isomerización aldosa-

## CAPÍTULO I

cetosa mediante la transformación de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LBAE). Luego, el 1,2-enediol sufre dos  $\beta$ -deshidrataciones consecutivas: una en el C-3 para originar 3-desoxiglucos-2-eno, el cual, a su vez, sufre otra deshidratación  $\beta$  para dar lugar a 3,4-desoxiglucoseno. Finalmente, el 3,4-desoxiglucoseno cicla mediante la condensación del grupo carbonilo en el C-2 con el grupo hidroxilo del C-4, con eliminación de otra molécula de agua para producir HMF, como muestra el *Esquema 1.5*. Esta última reacción es irreversible debido a la estabilidad del HMF.



**Esquema 1.5.** Mecanismo de deshidratación de hexosas a HMF sin intermedios cíclicos, propuesto por Anet [79].

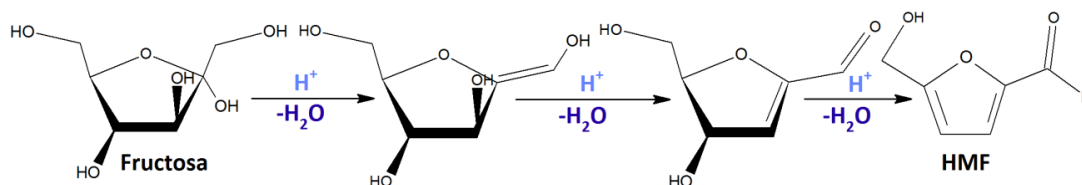
La evidencia de que el mecanismo de reacción ocurre por medio de la vía acíclica se basa en la detección de 3-desoxiglucosona (un isómero en equilibrio con 3-desoxiglucos-2-eno) durante la deshidratación de fructosa a HMF [79] y por el experimento de Jadhav *et al.* [80], en el que la deshidratación de 3-desoxiglucos-2-eno a HMF mostró velocidades significativamente más altas que la deshidratación de fructosa, por lo que debe considerarse un posible intermediario en la reacción.

La vía cíclica, por su parte [77,81,82], considera que la reacción parte de la fructofuranosa, la cual representa sólo el 22% de la fructosa en el



## CAPÍTULO I

equilibrio en medio acuoso. Sin embargo, al convertirse la fructofuranosa en otras sustancias, se desplaza el equilibrio hacia ésta (principio de Le Chatelier), por lo que no representa una limitación para la reacción. Se cree que la primera etapa de la reacción corresponde a la deshidratación del hemiacetal en el C-2, formando un catión carbenio ternario. Luego, ocurren dos deshidrataciones  $\beta$  en el anillo para formar el HMF, tal y como se muestra en el *Esquema 1.6*.



**Esquema 1.6.** Mecanismo de la reacción de deshidratación de fructosa, mediante la vía cíclica (adaptado de Van Putten *et al.* [9]).

Otra visión sobre el mecanismo de formación de HMF se puede extraer de la diferencia de reactividad entre fructosa y glucosa. En general, la fructosa es mucho más reactiva y selectiva hacia HMF que la glucosa, por lo que Beenackers *et al.* [83] indicaron que la glucosa muestra mucha menor selectividad debido a que su estructura cíclica es más estable, lo que dificulta la formación del enediol acíclico intermedio, siendo necesaria, según este mecanismo, la isomerización de glucosa a fructosa, antes de la deshidratación a HMF.

Independientemente del mecanismo por el cual transcurre la reacción, las evidencias indican que, al iniciar la reacción desde glucosa, la etapa limitante de la velocidad es la isomerización a fructosa, o enediol, según sea el mecanismo considerado. Sin embargo, al iniciar la reacción desde fructosa, la etapa limitante es la primera deshidratación de la fructosa, por lo que esto es muy importante a la hora de poder predecir el comportamiento de la reacción al estudiar o analizar variables, tales como concentraciones iniciales y temperatura.

## ➤ MEDIO DE REACCIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

### DISOLVENTES

En la bibliografía se pueden encontrar varios estudios sobre deshidratación de hexosas en distintos disolventes, catalizadores y condiciones de reacción. Las primeras investigaciones se realizaron en medio acuoso [84,85], aprovechando la solubilidad de los monosacáridos en agua y la facilidad de trabajar con ella, donde además la acidez del agua (que aumenta fuertemente con la temperatura) cataliza la reacción. A pesar de que la glucosa es soluble en agua y es el medio de reacción más apropiado desde el punto de vista medioambiental, no lo es respecto a la selectividad hacia HMF, ya que, en general, en las mismas condiciones de reacción, los rendimientos en HMF a partir de fructosa son superiores. Esto se debe a que en medio acuoso tienen lugar una serie de reacciones secundarias que disminuyen los rendimientos en este producto. Así, por ejemplo, el HMF producido puede rehidratarse en medio ácido y producir ácido levulínico y ácido fórmico, en relación molar 1:1. Además, el HMF puede sufrir procesos de polimerización originando polímeros solubles e insolubles, principalmente huminas [86], que son problemáticos, no sólo por ser productos indeseados, sino que pueden envenenar los catalizadores. Por otro lado, la glucosa puede deshidratarse en medio ácido o sobre catalizadores ácidos, produciendo bajas cantidades de HMF, y dando lugar principalmente a 1,6-dianhidroglucosa (AHG). Esta sustancia también puede formarse en la reacción de deshidratación desde fructosa, debido a que, a altas temperaturas, la fructosa puede isomerizar en cierta extensión a glucosa [87]. Otra posible reacción secundaria que puede darse es una condensación retro-aldólica en la que un  $\beta$ -hidroxialdehído (como la glucosa), o una  $\beta$ -hidroxicetona (como la fructosa), se descomponen para dar, en este caso, eritrosa y glicolaldehído [88].

Estas reacciones secundarias provocan una pérdida del HMF formado, por lo que, con el fin de aumentar su rendimiento, una posible alternativa consiste en su extracción del medio de reacción inmediatamente después de su formación en la fase acuosa, minimizando así estas reacciones secundarias y mejorando consecuentemente su rendimiento. Para ello, se introduce un co-disolvente orgánico en el que el

## CAPÍTULO I

HMF sea soluble, de tal manera que se extraiga la mayor cantidad posible (alto coeficiente de reparto fase orgánica/fase acuosa), con alto punto de ebullición y del que se pueda separar fácilmente el HMF formado posteriormente. Por otro lado, la reacción podría realizarse en otro disolvente; sin embargo, utilizar un disolvente distinto al agua como medio de reacción, en el que fuese soluble la glucosa podría implicar un mayor coste económico que la mezcla de co-disolvente orgánico - agua.

En este contexto, se han evaluado diferentes disolventes como agentes de extracción de HMF del medio acuoso. Dumesic *et al.* [89] obtuvieron HMF por deshidratación de fructosa y glucosa en fase acuosa con DMSO (dimetil-sulfóxido), combinada con una fase orgánica constituida por MIBK (metil-isobutil-cetona)/2-butanol (7/3), o diclorometano, a 170 °C utilizando ácidos minerales convencionales como catalizadores ácidos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Así alcanzaron selectividades del 89% y 53% a partir de fructosa y glucosa, respectivamente. Fan *et al.* [90] realizaron la transformación de glucosa en HMF empleando una sal de un heteropoliácido (Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) como catalizador y un medio bifásico constituido por agua/MIBK (1:2.25), obteniendo a 130 °C conversiones entre 55-90% y rendimientos en HMF entre 42.2-76.3%, tras 1-4 horas de reacción. Nikolla *et al.* [91] llevaron a cabo esta reacción a 160 °C, durante 90 minutos, obteniendo valores de conversión y selectividad a HMF de 45% y 6%, respectivamente, en medio acuoso, y 77% y 26%, respectivamente, empleando agua/1-butanol como mezcla de reacción. Ordonsky *et al.* [92] estudiaron la conversión de glucosa a HMF empleando distintos fosfatos de aluminio, titanio, circonio y niobio, en distintos medios de reacción. Así, en fase acuosa, lograron conversiones máximas del 40% con una selectividad hacia HMF del 45%, mientras que, en medio bifásico agua/MIBK, alcanzaron valores del 75% para la conversión y en torno al 60% de selectividad a HMF; y en agua/MTHF (2-metil-tetrahidrofurano), 60% de conversión y un 60% de selectividad. Por lo tanto, los mejores resultados publicados en la bibliografía se han alcanzado con mezclas bifásicas agua/MIBK [89,93–97]. Por otro lado, una situación similar ocurre con los líquidos iónicos, que, aunque se ha demostrado que funcionan bien como disolvente para la reacción [98,99], algunas de sus propiedades, como su

elevada viscosidad y su alto coste, podrían limitar su utilización en procesos industriales.

### CATALIZADORES

La deshidratación de D-glucosa a HMF requiere la presencia de un catalizador ácido, y tradicionalmente se han empleado ácidos minerales convencionales, como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico [9], pero estos ácidos son corrosivos y perjudiciales, tanto para la salud humana como para el medioambiente. Además, aunque la catálisis homogénea se ha utilizado ampliamente debido a sus buenos resultados, presenta una serie de desventajas respecto a la catálisis heterogénea: la separación y reutilización del catalizador es difícil (se encuentra en la misma fase que reactivos y productos), y la necesidad de etapas de purificación asociadas a dicha separación, con sus correspondientes costes. Por ello, desde el punto de vista medioambiental y económico, es preferible la catálisis heterogénea, ya que los catalizadores pueden separarse y reutilizarse con mayor facilidad. En este sentido, se han estudiado diferentes catalizadores sólidos ácidos para la deshidratación de glucosa a HMF, tales como resinas de intercambio catiónico junto con hidrotalcitas [100], zeolitas[101–103], circonia sulfatada [104,105], óxidos metálicos tales como  $\text{TiO}_2$  [106–109],  $\text{ZrO}_2$  [106–108,110],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [111,112] y fosfatos metálicos [92,113,114], entre otros.

Algunos de estos ejemplos se recogen a continuación en la *Tabla 1.1*.

## CAPÍTULO I

**Tabla 1.1.** Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de HMF

Catalizador	Condiciones (*)	Rendimiento HMF (%)	Ref.
PCP(Cr)-NH <sub>2</sub>	[Glucosa]= 200 mg. H <sub>2</sub> O/THF 100 mg cat., 190 °C, 480 min	65.9	[115]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -P-H-Beta	[Glucosa]= 1% THF/H <sub>2</sub> O-NaCl 0.1% cat., 150 °C, 90 min	54.0	[116]
Fe <sup>3+</sup> modificado Amberlita 15 10%Fe-Ar	[Glucosa]= 0.5% THF/ H <sub>2</sub> O-NaCl 0.2% cat., 160 °C, 60 min	68.0	[117]
ChCl-H-ZSM-5	[Glucosa]= 0.2% MIBK/H <sub>2</sub> O-NaCl 0.06% cat., 180 °C, 180 min	49.0	[118]
Yb(OTf) <sub>2</sub> /PhSO <sub>3</sub> H- MPR	[Glucosa]= 0.0625% 4-tert-butilfenol/H <sub>2</sub> O 0.25% cat., 130 °C, 60 min	50.0	[119]
10Al-MCM	[Glucosa]= 3% H <sub>2</sub> O/MIBK-NaCl 0.1% cat., 195 °C, 30 min	63.0	[120]
Hβ-zeolite (Si/Al= 25)	[Glucosa]= 10% [BMIM]Cl/H <sub>2</sub> O 4% cat., 150 °C, 50 min	50.3	[103]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (5Zr-5Ti)	[Glucosa]= 10% 30mL 0.01% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% cat., 170 °C, 120 min	28.8	[104]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zr/Al=1)	[Glucosa]= 10% DMSO/H <sub>2</sub> O 2.4 mg cat., 150 °C, 360 min	55.0	[105]
Ni <sub>2.0</sub> /Carbón	[Celulosa]= 10% H <sub>2</sub> (6 MPa) 5% cat., 200 °C, 60 min	85.0	[121]
RuCl <sub>3</sub>	[Celulosa]= 4% H <sub>2</sub> O-NaCl/Butanol 5% cat., 220 °C, 30 min	83.3	[122]

CM-HSO <sub>3</sub>	[Fructosa]= 10% [BMIM][Cl] 0.05 g cat., 80 °C, 30 min	83.0	[123]
ZrP (P/Zr=2)	[Glucosa]= 10% H <sub>2</sub> O 5% cat., 160 °C, 150 min	32.0	[114]
Amberlita15	[Fructosa]= 10% DES (ChCl:GA) 0.025 g cat, 60 °C, 240 min.	78.0	[124]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	[Fructosa]= 10% 2-Butanol/H <sub>2</sub> O 0.1 g cat., 160 °C	89.0	[111]
TiO <sub>2</sub>	[Fructosa]= 2% H <sub>2</sub> O/Microondas	38.1	[107]
ZrO <sub>2</sub>	0.05 g cat., 200°C, 3 min	35.0	
HY-Zeolita	[Glucosa]= 12% H <sub>2</sub> O 10 g cat./150 mL, 160°C, 8 h	100.0	[101]

Así, por ejemplo, Jiménez-Morales *et al.* [125] sintetizaron TaOPO<sub>4</sub> y lo utilizaron como catalizador sólido ácido en la deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural (HMF), en un medio bifásico agua/MIBK, con una relación másica glucosa:catalizador de 3:1, alcanzando una conversión de glucosa del 56% y un rendimiento de HMF de 33% a 170 °C, después de 1 h de reacción. Sin embargo, en presencia de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesoporoso como catalizador, a 175 °C y después de 90 minutos, se logró una conversión de glucosa del 69%, pero sólo un rendimiento de HMF del 23% [126]. Además, estos mismos autores [127] evaluaron también la actividad, en el mismo medio bifásico, de una serie de catalizadores ácidos basados en sílice mesoporosa tipo MCM-41 dopada con ZrO<sub>2</sub>. El catalizador más activo se obtuvo tras la incorporación de circonio en la etapa de síntesis (Zr-MCM-550), con un rendimiento en HMF del 23%. Esta sílice mesoporosa MCM-41 también se ha dopado con aluminio, y cuando se usó un 30% en peso del catalizador 10Al-MCM con respecto al peso de la glucosa, se alcanzó una conversión de glucosa del 87%, con un 36% de rendimiento en HMF a 195 °C después de 150 minutos de reacción. No obstante, el uso de una

## CAPÍTULO I

disolución acuosa de cloruro sódico (20% en peso) y MIBK mejoró la conversión de glucosa y el rendimiento en HMF (98% y 63%, respectivamente) después de sólo 30 min, a 195 °C, como consecuencia de una mejora del coeficiente de reparto entre las fases orgánica y acuosa (hasta 1.9) [120]. Usando el mismo sistema bifásico, recientemente, Peela *et al.* [118] estudiaron el uso de la zeolita H-ZSM5 funcionalizada con cloruro de colina como catalizador, alcanzando un 49% de rendimiento en HMF a 180 °C tras 3 h de reacción, partiendo de 2 g de glucosa, con una relación másica glucosa:catalizador de 3:1, y manteniendo ese rendimiento durante 5 ciclos consecutivos. Por otro lado, Yan *et al.* [122] partieron desde celulosa como sustrato, utilizando catalizadores de cloruros de metales de transición en un sistema bifásico  $\text{NaCl}_{\text{aq.}}$ /Butanol, obteniendo el máximo rendimiento en HMF de 83.3%, a 220 °C, después de 30 minutos de reacción.

Por otra parte, los óxidos de aluminio se han utilizado, ya sea como soportes o como catalizadores, en muchos procesos catalíticos, debido a su abundancia, coste económico y a su disponibilidad comercial, siendo la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la más usada. En este sentido, la alúmina se ha utilizado en óxidos mixtos para la deshidratación de diferentes azúcares, tales como la glucosa, fructosa o xilosa [128–133], sobre lo que se profundizará más adelante.

### **INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DE BRÖNSTED Y DE LEWIS DEL CATALIZADOR**

Tanto los sitios ácidos de Brönsted como los de Lewis participan en la formación de HMF a partir de glucosa. En general, como se ha comentado previamente, se asume que la deshidratación de glucosa tiene lugar en dos etapas: isomerización de glucosa a fructosa, que requiere la participación de sitios ácidos de Lewis, o básicos, y la posterior deshidratación de fructosa a HMF catalizada por sitios ácidos de Brönsted [91].

En los óxidos metálicos, los sitios ácidos de Lewis se asocian con defectos de coordinación de los iones metálicos. Sin embargo, la interacción de la superficie del catalizador con los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la fase

acuosa (o de un disolvente polar) puede a su vez generar sitios ácidos de Brönsted [134].

Además, los datos publicados en la bibliografía demuestran que tanto las propiedades texturales como la acidez del catalizador son parámetros fundamentales para maximizar el rendimiento en HMF. Por un lado, el tamaño de los poros debe ser óptimo para evitar que las moléculas de glucosa y HMF no sufran limitaciones difusionales, y puedan acceder y dejar los sitios activos de forma fácil, minimizando así las reacciones secundarias.

Por otro lado, las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos pueden verse afectadas de forma negativa por el agua presente en el medio de reacción, por lo que es importante elegir un material que sea estable en agua, ya que a veces se produce la lixiviación de la fase activa. Aunque se han usado distintos catalizadores, los óxidos metálicos presentan, por lo general, buenas propiedades en cuanto a estabilidad, reciclabilidad, actividad y selectividad [135].

### USO DE SALES INORGÁNICAS

Por otra parte, se ha demostrado que el uso de sales inorgánicas mejora la selectividad hacia HMF, ya que incrementan el coeficiente de reparto entre las fases orgánica y acuosa, pero su papel en el mecanismo del proceso no está claro en la bibliografía [136–139]. En este sentido, Rasrendra *et al.* [140] compararon haluros y sulfatos de diferentes metales y encontraron que el efecto del anión era menos importante que el del catión, a diferencia de Marcotullio *et al.* [141,142] quienes, estudiando diferentes haluros en la reacción de deshidratación de xilosa a furfural, concluyeron que los aniones promueven la formación del intermedio acíclico 1,2-enediol, cuya posterior deshidratación catalizada por ácido conduce a la formación de furfural. Por otro lado, Román-Leshkov *et al.* [138] saturaron con sales inorgánicas la fase acuosa de un sistema bifásico, para la deshidratación de fructosa a HMF, y observaron que la mejora del rendimiento no puede atribuirse únicamente a especies catiónicas o aniónicas individuales, sino a la interacción de todas las especies iónicas presentes en el medio de reacción. De este modo, se encontraron selectividades a HMF más altas usando cationes  $K^+$  y  $Na^+$ , manteniendo



## CAPÍTULO I

constante la cantidad de  $\text{Cl}^-$ , incrementando el rendimiento en comparación con la reacción en ausencia de sal. Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas cuando se comparó el cambio del anión de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Br}^-$  con respecto al sistema sin sal. Combs *et al.* [139] también evaluaron sales de metales alcalinos y alcalinotérreos para la producción de HMF, y encontraron que los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  aceleraban la transformación de la glucosa mediante la formación de complejos con la misma, ya que se había previamente demostrado que los cationes de metales alcalinotérreos pueden formar complejos bidentados, interactuando con dos átomos de oxígeno de grupos hidroxilo de la glucosa [143,144].

### 1.5.2. PRODUCCIÓN DE FURFURAL A PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Los azúcares C5, principalmente la xilosa presente en la hemicelulosa, tienen un gran potencial para la síntesis de productos químicos plataforma, tales como el furfural y el ácido levulínico, de interés para la industria química actual [145]. Además, los métodos de pretratamiento e hidrólisis de la hemicelulosa para la obtención de sus azúcares monoméricos son similares a los mencionados para la celulosa, donde se incluyen principalmente procesos físicos, químicos y fisicoquímicos, pero con condiciones de pretratamiento relativamente más suaves [146,147]. En este sentido, se han publicado numerosas investigaciones centradas en la transformación catalítica de la hemicelulosa, lo que implica su hidrólisis a pentosas (principalmente, xilosa) para su posterior deshidratación a furfural [38,148,149], o su hidrogenación a xilitol [150–152].

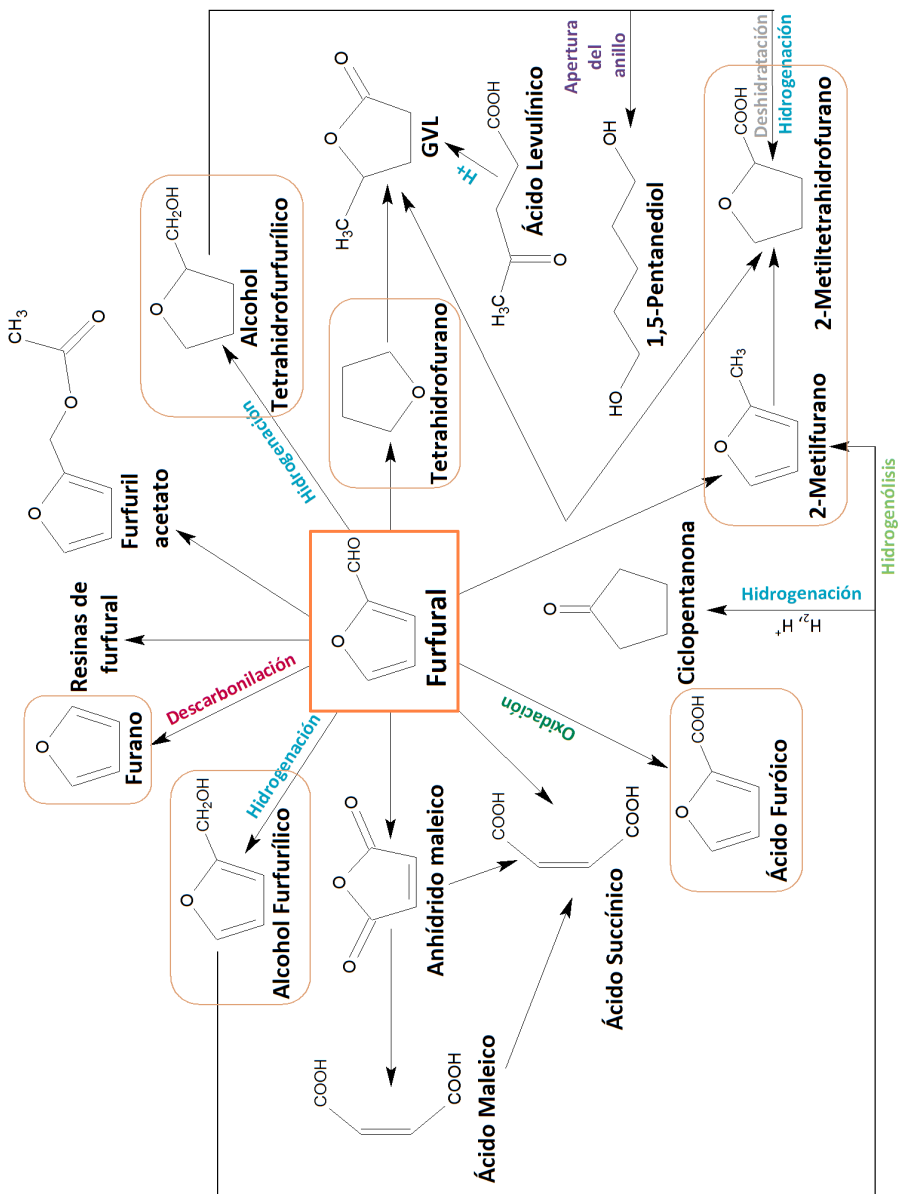
El furan-2-carboxaldehído, más conocido como furfural, es un líquido viscoso e incoloro con un punto de ebullición de 162 °C. Tiene un olor aromático agradable y el líquido se oscurece cuando se expone al aire. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) lo ha catalogado como uno de los 12 principales productos obtenidos a partir de biomasa, y posee un mercado mundial de alrededor de  $3 \times 10^5$  toneladas por año [2,153]. Se trata, por tanto, de un producto plataforma que se produce en las biorrefinerías a partir de biomasa lignocelulósica, siendo materia prima

para la síntesis de biocombustibles y productos químicos útiles, algunos de ellos utilizados en el refinado del petróleo, en la producción de plásticos y en las industrias farmacéuticas y agroquímicas [9]. Por ejemplo, las hojas de papel para lectura y escritura contienen hemicelulosa, que es fuente del furfural, una de las moléculas que contribuyen al aroma de los libros. Por otro lado, el furfural también se emplea en la agricultura y horticultura como herbicida [154], ya que es el ingrediente activo en varios nematocidas, protectores de cultivos que actualmente se usan en diferentes zonas de África [155].

Por lo tanto, el furfural resulta ser un precursor muy versátil para la síntesis de una gran variedad de productos químicos, entre los que encontramos alcohol furfurílico (FOL), ácido furoico, furano, alcohol tetrahydrofurfurílico (ATHF), tetrahydrofurano (THF), 2-metilfurano (MF) y 2-metiltetrahydrofurano (2-MTHF) [156,157] (*Esquema 1.7*). Además, muchos de ellos son muy interesantes desde el punto de vista industrial, ya que son comerciales y se obtienen actualmente a partir de materias primas de origen fósil. Dentro de los productos químicos plataforma más prometedores identificados por el DOE de EE.UU., el ácido 2,5-furandicarboxílico y el ácido levulínico se presentan como los más relevantes dentro del top 30 [158].

El furfural, en general, se considera seguro y fácil de manejar. A pesar de que tiene una dosis letal media ( $DL_{50}$ ) de  $2330 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para perros, su toxicidad para los humanos es relativamente baja [158]. El cacao y el café tienen las concentraciones más altas de furfural (55-255 ppm), y su concentración en bebidas alcohólicas es de 1-33 ppm y de 0.8-26 ppm en el pan integral [159]. Algunas compañías de bioplásticos hacen uso del furfural como componente básico, o han expresado su interés en usar furfural siempre que exista seguridad de suministro y se comercialice a un precio para hacer rentables los procesos desarrollados [160].

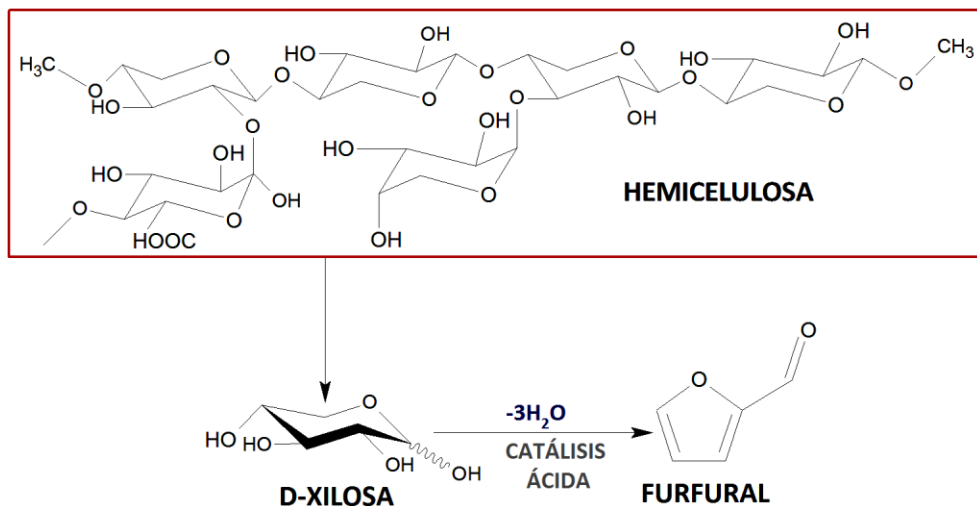
A continuación, aparece el **Esquema 1.7**. Conversión de furfural a productos químicos de alto valor añadido [Adaptado de Lange *et al.* [157]].



Hoy en día, la mayor parte de la producción de furfural (90%) se realiza principalmente a partir de residuos agrícolas y forestales, mediante conversión de pentosas catalizada por ácidos minerales líquidos, ya que no existe tecnología competitiva a partir de recursos fósiles [148]. Su producción mundial supera las  $3 \times 10^5$  toneladas anuales, y se lleva a cabo esencialmente en tres países, con China a la cabeza del mercado, seguida de Sudáfrica y República Dominicana [161]. Así, China es el principal productor y consumidor de furfural en el mundo, y se espera que su bajo coste de producción siga siendo un factor clave para el mercado interno, ya que en cuanto a su precio, desde el año 2000, fluctúa entre 500 y 1500  $\$/Tm^{-1}$ . De acuerdo con un informe publicado por *Allied Market Research*, el mercado global de furfural se espera que alcance un valor de 1434 millones de dólares en 2022 desde los 663 millones alcanzados en 2015 [162].

#### ➤ **DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE D-XILOSA A FURFURAL: CATALIZADORES Y MECANISMOS DE REACCIÓN**

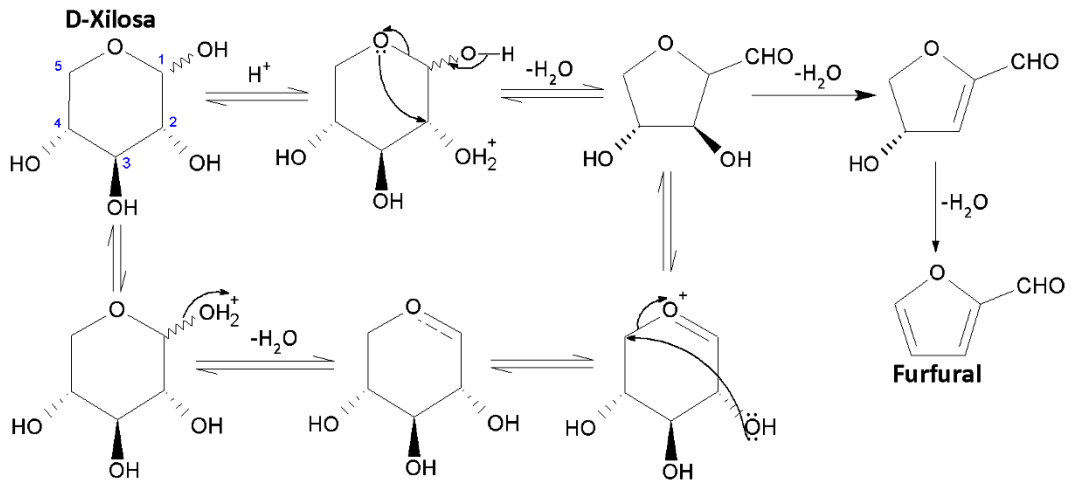
El primer proceso comercial para la producción de furfural lo desarrolló la compañía QuakerOats en 1921 y se llevó a cabo en un reactor discontinuo, utilizando cáscaras de avena como materia prima y ácido sulfúrico como catalizador, tanto para las reacciones de hidrólisis como para la posterior deshidratación. Hoy en día, la mayor parte del furfural se obtiene industrialmente en procesos continuos o discontinuos, en una o dos etapas (*Esquema 1.8*), como la tecnología Huaxia modificada, utilizada en China, o el proceso Supra Yield, usado en Australia. En el proceso en una etapa, los pentosanos se hidrolizan en xilosa, que se deshidrata a furfural de forma simultánea. Sin embargo, en el proceso en dos etapas, la hidrólisis de los pentosanos se produce en condiciones suaves, y a continuación se realiza la deshidratación de xilosa a furfural [163,164]. La ventaja de este último proceso es que se produce una mayor cantidad de furfural en comparación con el proceso de una sola etapa, ya que los residuos sólidos se degradan menos y se pueden convertir en otros productos químicos importantes, como etanol o fenol, en una etapa posterior por fermentación.



**Esquema 1.8.** Conversión de hemicelulosa a furfural por catálisis ácida.

Por lo tanto, es necesaria la presencia de un catalizador ácido, tanto para realizar la hidrólisis de la hemicelulosa en sus correspondientes pentosas, principalmente xilosa, como para llevar a cabo la transformación de xilosa a furfural.

En cuanto al mecanismo mediante el cual transcurre esta reacción de deshidratación, se han publicado varios estudios bastante complejos y a la vez diferentes entre sí. Aunque inicialmente varios autores propusieron que la reacción transcurría a partir de la xilosa en su forma acíclica [141,142,165,166], Nimlos *et al.* [167] demostraron mediante cálculos mecano-cuánticos que esta secuencia era poco probable, y concluyeron que lo más seguro era que el mecanismo de la deshidratación de xilosa a furfural transcurriese a partir de la forma cíclica de la xilosa, que es más abundante, y mediante intermedios cíclicos. En este caso, se han propuesto dos mecanismos diferentes, estudiados ambos en fase homogénea, y que proponen que el furfural se forma desde xilopiranosas, y no desde su forma lineal. Antal *et al.* [168] propusieron un mecanismo en el que todos los intermedios eran de naturaleza cíclica (*Esquema 1.9*), que implicaba la protonación del grupo hidroxilo de los C-1 o C-2, aunque cálculos mecano-cuánticos indicaban que es más favorable que ocurra sobre la posición 2 [167].

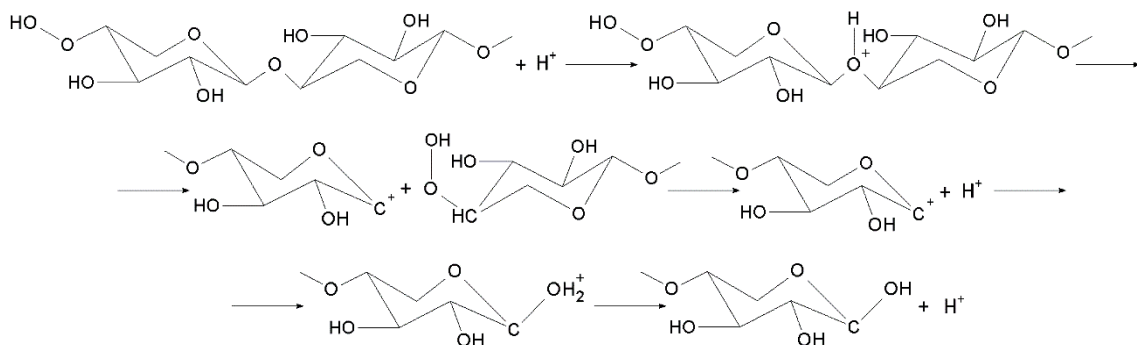


**Esquema 1.9.** Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Antal *et al.* [168].

Zeitsch [156], por su parte, sugirió un mecanismo con apertura del anillo, donde los pentosanos (xilanos) se hidrolizan con ácido sulfúrico diluido para dar lugar a las correspondientes pentosas (xilosa) (*Esquema 1.10*), y que puede ser descrito mediante las siguientes etapas:

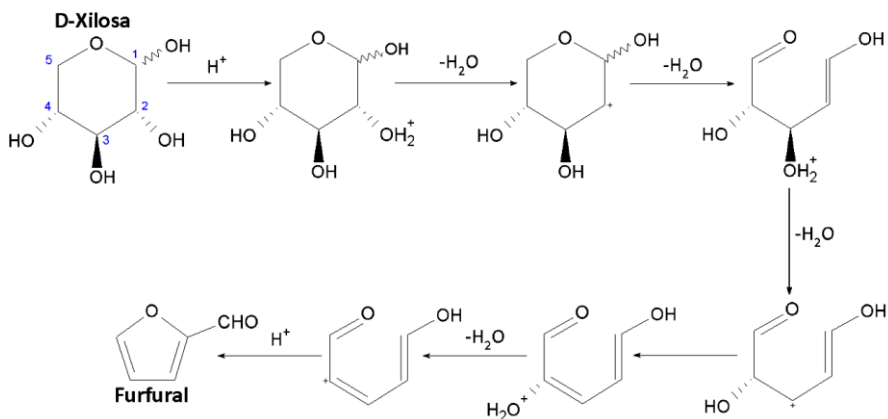
- I. Protonación del oxígeno del enlace glicosídico.
- II. Ruptura del enlace C-O generando, por un lado, un ion carbonio y, por otro lado, un grupo hidroxilo.
- III. Reacción del carbocatión con el agua.
- IV. Formación del ion metoxi ( $CO^+H_2$ ) y finalmente la liberación de un protón.

## CAPÍTULO I



**Esquema 1.10.** Mecanismo de hidrólisis ácida de xilosano a xilosa [adaptado de Zeitsch [156]].

Posteriormente, se eliminan dos moléculas de agua de las posiciones 2 y 3, con formación de carbocationes estabilizados por dobles enlaces con átomos de carbono vecinos, y la tercera molécula de agua proviene del grupo hidroxilo en posición 4. Finalmente, se genera por ciclación el anillo furánico (*Esquema 1.11*). Esta secuencia de reacciones se repite hasta que todos los enlaces glicosídicos se rompen para liberar las moléculas de pentosas o xilosa.



**Esquema 1.11.** Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Zeitsch [156].

Por lo tanto, el conocimiento del mecanismo es crucial para implementar una estrategia catalítica apropiada para la producción industrial de furfural. Según otros estudios publicados en bibliografía, parece ser que el pH del medio juega también un papel importante a la

hora de decidir la ruta mecanística de reacción seguida. Feather y Ahmad *et al.* [165,166,169] afirmaron que, en condiciones menos ácidas ( $\text{pH} > 1$ ), se favorece la enolización de la forma acíclica de la xilosa, dando lugar al intermedio 1,2-enediol, con la consecuente isomerización a cetopentosa (xilulosa).

Por otra parte, en condiciones más ácidas (especialmente,  $\text{pH} < 1$ ), se ha propuesto la isomerización directa de xilosa a xilulosa, probablemente vía la formación del intermedio 1,2-enediol, muy inestable, que rápidamente tautomeriza a la cetopentosa, siendo ésta posteriormente deshidratada a furfural [170].

Además de la deshidratación de xilosa a furfural, también pueden tener lugar otras reacciones secundarias, como, por ejemplo, la isomerización de xilosa a lixosa y xilulosa. Así pues, a baja temperatura ( $140\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ ) es más probable que se forme la lixosa que la xilulosa; sin embargo, cuando el tiempo de reacción aumenta, la concentración de lixosa empieza a disminuir. Aunque la lixosa origina rápidamente la xilosa en su forma lineal, la producción de furfural a partir de lixosa es más lenta que desde xilosa.

Por otro lado, el furfural puede sufrir una serie de reacciones secundarias no deseadas concomitantes con la reacción de deshidratación, disminuyendo así el rendimiento en furfural. Algunas de estas reacciones secundarias indeseadas se recogen a continuación:

- ✓ Reacciones de fragmentación del furfural, dando lugar a especies tales como formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído, crotonaldehído, ácido láctico, dihidroxiacetona, gliceraldehído, piruvaldehído, hidroxiacetona y glicolaldehído [171].
- ✓ Reacciones de condensación entre el furfural y los intermedios de reacción procedentes de la xilosa, ya que en su ausencia estas reacciones no tienen lugar. Una posibilidad es que una molécula de furfural reaccione con el primer intermedio formando furfural xilosa, pero también pueden reaccionar dos moléculas de furfural con el intermedio para dar di-furfural xilosa.



## CAPÍTULO I

- ✓ Reacciones de resinificación, que son reacciones del furfural consigo mismo, siendo mucho menor la disminución del rendimiento en furfural debida a estas reacciones, a diferencia de las reacciones de condensación. Estas reacciones se evitan en gran medida cuando se incrementa la temperatura, debido al denominado “efecto entropía”, que dice que la formación de moléculas más grandes se inhibe cuando la temperatura aumenta [154]. Por lo tanto, cuando estas reacciones tienen lugar, la selectividad a furfural se ve muy afectada y, además, se generan moléculas de mayor tamaño que son precursoras de la formación de coque sobre la superficie del catalizador, por lo que la presencia de depósitos orgánicos sobre el catalizador es una señal inequívoca de la existencia de reacciones secundarias.
- ✓ Los oligómeros de furfural forman productos sólidos conocidos más comúnmente como huminas, y su concentración aumenta rápidamente cuando empieza a disminuir la cantidad de furfural, por lo que se considera que la xilosa no contribuye directamente a su formación. Cuando la temperatura de reacción es baja se forman menos sólidos, por lo que es necesario optimizar las condiciones de reacción para que el rendimiento a furfural sea máximo, minimizando la contribución de estas reacciones secundarias [171].

Es difícil, por tanto, definir un mecanismo que prevalezca sobre todos, ya que los mecanismos parecen coexistir, y la prevalencia de uno en particular parece depender de las condiciones de reacción, la naturaleza del disolvente empleado y del catalizador ácido (catálisis homogénea o heterogénea) y el uso de sales inorgánicas para mejorar el rendimiento en furfural.

### ➤ MEDIO DE REACCIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

#### DISOLVENTES

Otra estrategia para minimizar las reacciones secundarias que provocan pérdidas de rendimiento en furfural es reducir su tiempo de residencia en el medio de reacción, que es generalmente acuoso, ya que el agua es el disolvente que se emplea mayoritariamente para esta reacción,

por ser el más económico y porque se utiliza además en la hidrólisis de biomasa. Por ello, se ha propuesto en bibliografía, al igual que ocurría con el HMF, el empleo de un co-disolvente orgánico que podría minimizar dichas reacciones secundarias, realizando una extracción *in situ* del furfural formado y evitando así su degradación. Se utilizan para ello disolventes que tengan una mayor afinidad por el furfural que el agua, de manera que cuando se forma el furfural en el medio acuoso, se transfiere mayoritariamente a la fase orgánica donde se detiene su degradación. Así, algunos de los diferentes co-disolventes empleados en bibliografía son: dimetilsulfóxido (DMSO) [172,173], MIBK [174,175], n-butanol [176], dicloro-metano [89] o ciclopentil-metil-éter [177], pero el más utilizado es el tolueno, por sus mejores resultados en la deshidratación de xilosa a furfural [172,173,178–180]. Sin embargo, utilizar un co-disolvente requiere una etapa adicional para la separación del furfural, con su correspondiente consumo energético, por lo que se han desarrollado otras alternativas como la extracción de furfural mediante CO<sub>2</sub> supercrítico [181–183] o el *stripping* con N<sub>2</sub> [184–186].

### CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS

En la actualidad, la mayoría de los procesos industriales para la producción de furfural se basan en la catálisis ácida homogénea, donde se emplean ácidos minerales líquidos convencionales, tales como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o HCl. Sin embargo, estos ácidos inorgánicos son muy corrosivos y su uso conlleva riesgos medioambientales, además de que no se pueden reutilizar y necesitan etapas adicionales de separación y tratamiento, las cuales generan elevados volúmenes de residuos [134,187]. Por ello, dentro del contexto de la Química Verde, es necesario el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para la producción de furfural mediante catálisis heterogénea, de forma que sean más seguros y medioambientalmente más sostenibles, debido a las muchas ventajas que presentan como facilidad de separación y recuperación del catalizador empleado y ahorro en los costes de los procesos e instalaciones para la separación. En este sentido, se han estudiado una gran variedad de catalizadores sólidos ácidos para la deshidratación de xilosa a furfural, lo que ha generado un elevado número de publicaciones científicas y patentes sobre el uso de catálisis heterogénea para la deshidratación de

## CAPÍTULO I

monosacáridos: zeolitas [149,172,193–200,173,176,180,188–192], silicoaluminofosfatos (SAPOs) [189], heteropoliácidos [173,180,201], resinas de intercambio iónico [149,184,185,202–205] y óxidos y fosfatos metálicos [108,199,203,206–210], ya sean puros o soportados para mejorar sus propiedades texturales, y sílices mesoporosas [176,190,192,211–216]. Algunos de los resultados más relevantes obtenidos se recogen en la *Tabla 1.2*.

**Tabla 1.2.** Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de xilosa

Catalizador	Condiciones (*)	Rendimiento furfural (%)	Ref.
H-ZSM-5	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O 30% cat., 200 °C, 18 min	46.0	[188]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Modernita 13	[Xilosa]= 10-12% Tolueno/H <sub>2</sub> O 2% cat., 260 °C, 3 min	98.0	[191]
SAPO-11	[Xilosa]= 10% Tolueno/H <sub>2</sub> O 66.7% cat., 180 °C, 240 min	50.9	[189]
HSUY, Si/Al=15	[Hemicelulosa] (madera de coníferas)= Xilosa ≥90% H <sub>2</sub> O 0.3 g cat., 150 °C, 360 min	12.0	[217]
Nafion SAC-13	[Xilosa/Arabinosa]= 10% DMF 100 °C	10.0	[202]
Beta sobre sílice TUD	[Xilosa]= 30% Tolueno/H <sub>2</sub> O 0.02 g cat., 170 °C, 480 min	74.0	[195]
Al sobre sílica TUD (Al-TUD-1, Si/Al = 21)	[Xilosa]= 30% Tolueno/H <sub>2</sub> O 0.02 g cat., 170 °C, 360 min	60.0	[206]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -773	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O 0.1 g cat., 250 °C, 5 min	29.0	[108]

ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O, 0.1 g cat., 300 °C, 5 min	10.0	[109]
Nafion 117	[Xilosa]= 9.1% DMSO 150 °C, 120 min	60.0	[205]
Amberlita-70	[Xilosa]= 1% H <sub>2</sub> O/tolueno 175 °C, 200 min	70.0	[185]
H-Beta	[Xilosa]= 1% H <sub>2</sub> O/tolueno 0.30 g cat., 140 °C, 240 min	39.8	[197]
H-mordenita	[Xilosa]= 1% DMSO 0.30 g cat., 140 °C, 240 min	24.0	[197]
(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno 66.7% cat., 170 °C, 360 min	56.0	[180]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	[Xilosa]= 0.1% H <sub>2</sub> O/tolueno, 0.05 g cat., 100 °C, 5 min	27.0	[207]
SBA-15-HSO <sub>3</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno 66.7% cat., 160 °C, 240 min	68.3	[190]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SBA-15	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno 66.7% cat., 160 °C, 240 min	52.7	[211]
MCM-41 (Comercial)	[Xilosa]= 3 g NaCl+H <sub>2</sub> O/1-butanol 2 g cat., 170 °C, 3 h	48.0	[176]
SBA- propilsulfónico	[Xilosa]= 20g/L H <sub>2</sub> O/tolueno 60% cat., 170 °C, 20 h	82.0	[192]
ZrAlW Mesoporoso	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno 66.7% cat., 170 °C, 360 min	51.0	[201]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MCM-41	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno 16% cat., 190 °C, 100 min	46.2	[216]

## CAPÍTULO I

MgF <sub>2</sub> -71wt% perfluorosulfónico	[Xilosa]= 20 g/L H <sub>2</sub> O/tolueno 20% cat., 160 °C, 20 h	78.0	[209]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Cabosil	[Xilosa]= 1% H <sub>2</sub> O 175 °C, 175 min	78.0	[203]
TiO <sub>2</sub> -óxido de grafeno	[Xilosa]= 3% H <sub>2</sub> O/tolueno 6% cat., 170 °C, 3.5 h	69.0	[210]
SBA-arensulfónico	[Xilosa]= 20 g/L H <sub>2</sub> O/tolueno 60% cat., 160 °C, 20 h	86.0	[215]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/n-butanol 50% cat., 170 °C, 120 min	48.0	[208]

Según los datos publicados en bibliografía, tanto las propiedades texturales, dependientes del tipo de estructura, como la acidez del catalizador son parámetros fundamentales para maximizar el rendimiento en furfural. Así, por un lado, debe ser óptimo el tamaño de los poros para obtener un buen comportamiento catalítico, de forma que tanto las moléculas de xilosa ( $\phi = 0.68$  nm) como el furfural ( $\phi = 0.57$  nm) no sufran limitaciones difusionales, para acceder y dejar los sitios activos de forma fácil, y limitar así las reacciones secundarias. Se ha comprobado que, si la difusión dentro de los poros es más rápida, se reducen las reacciones de descomposición del furfural.

Y, por otro lado, en cuanto a las propiedades ácidas, una mayor proporción de centros ácidos tipo Lewis mejora la actividad catalítica, pero los centros ácidos tipo Brönsted parecen ser más selectivos a furfural, por lo que es necesario buscar una relación óptima entre ambos tipos de centros. Además, hay que tener en cuenta que los centros ácidos tipo Lewis ( $M^{n+}$ ), en presencia de moléculas de agua a alta temperatura, pueden generar centros ácidos tipo Brönsted [134], por lo que las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos pueden verse afectadas por el agua presente en el medio de reacción, por lo que es importante elegir un material que sea estable en medio acuoso. Aunque se han usado distintos catalizadores, los óxidos metálicos presentan, por lo general, buenas

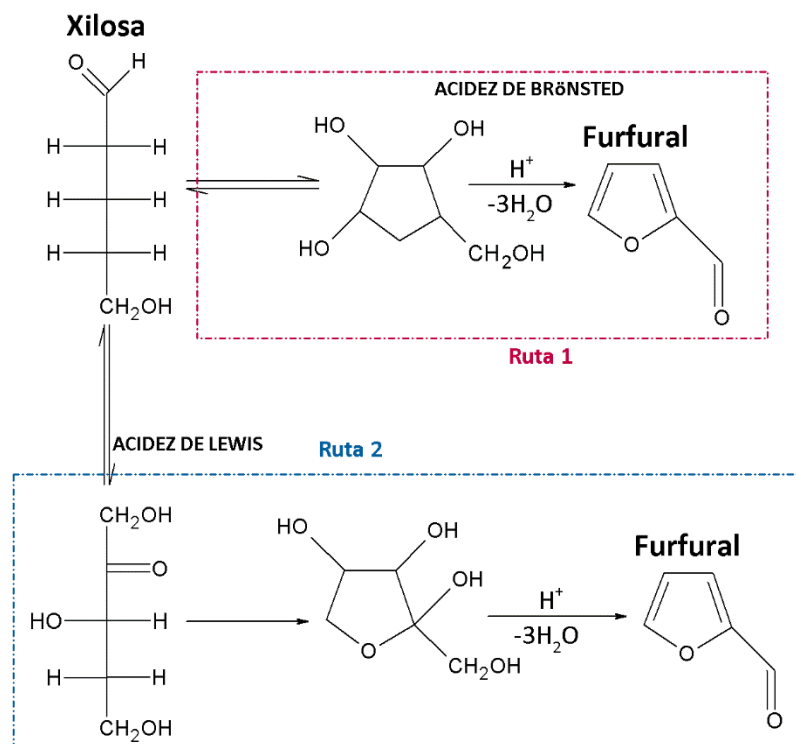
propiedades, en cuanto a su estabilidad, reciclabilidad, actividad y selectividad [128,135,218–225,149,172–174,189,201–203].

### **INFLUENCIA DE LOS SITIOS ÁCIDOS DE BRÖNSTED Y LEWIS DEL CATALIZADOR**

Aunque todavía no se recogen muchos estudios en bibliografía sobre el mecanismo de esta reacción en presencia de catalizadores heterogéneos, sí que se ha estudiado la influencia del tipo de centros ácidos presentes en el catalizador. Se ha observado que tanto la naturaleza de los sitios ácidos como su fortaleza determinan la actividad en la deshidratación de xilosa y el rendimiento en furfural. Así, Weingarten *et al.* [199] sintetizaron varios catalizadores sólidos, evaluaron su acidez mediante distintas técnicas y llevaron a cabo la obtención de furfural desde xilosa. Los resultados demostraron que, efectivamente, tanto los sitios ácidos de Brönsted como los de Lewis catalizan la reacción, de tal manera que los centros ácidos de Brönsted favorecen la selectividad a furfural, y los de Lewis la actividad del catalizador. Por otro lado, ambos tipos de centros ácidos catalizan la formación de huminas a través de las reacciones de resinificación del furfural. Además, estos autores demostraron que las reacciones de condensación tienen lugar preferentemente sobre sitios ácidos de tipo Lewis, por lo que este tipo de catalizadores presentan una mayor conversión de xilosa, pero una menor selectividad a furfural.

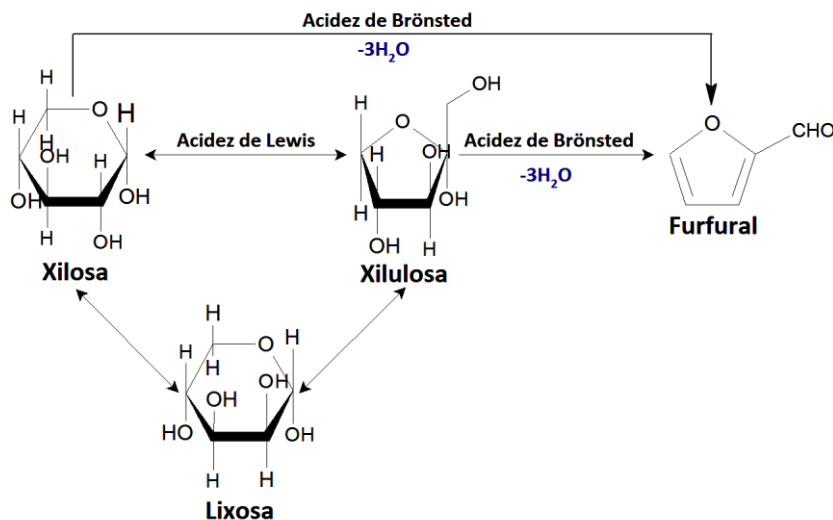
En cuanto al mecanismo por el que transcurre esta reacción con la implicación de estos sitios ácidos, investigadores como Doiseau *et al.* han propuesto que la conversión de xilosa a furfural puede ocurrir a través de dos rutas diferentes [226] (*Esquema 1.12*):

- Ruta 1: directamente por deshidratación de xilosa a furfural en un único paso, lo cual demanda mayor energía.
- Ruta 2: en dos pasos consecutivos, que se inicia con la isomerización de xilosa a xilulosa, y su posterior deshidratación a furfural.



**Esquema 1.12.** Influencia del tipo de centros ácidos en la deshidratación de xilosa a furfural [adaptado de Doiseau *et al.* [226]]

Según Choudhary *et al.* [227], los sitios ácidos de Brønsted pueden catalizar directamente la deshidratación de xilosa a furfural, mientras que los centros ácidos de Lewis catalizan la isomerización xilosa-xilulosa y hacen que la sucesiva deshidratación de xilulosa a furfural catalizada por centros ácidos de Brønsted ocurra más rápido a temperaturas más bajas (*Esquema 1.13*).



**Esquema 1.13.** Mecanismo para la deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Choudhary *et al.* [227]

Por tanto, puede existir un cierto efecto sinérgico entre ambos tipos de centros ácidos, de manera que una combinación adecuada de centros ácidos tipo Lewis y Brønsted permitiría mejorar la eficiencia de este proceso catalítico [202,203,225]. Sin embargo, tanto la concentración relativa de ambos tipos de centros ácidos como la temperatura de reacción determinan la ruta seguida en la reacción de deshidratación de xilosa y, por lo tanto, su eficiencia.

### USO DE SALES INORGÁNICAS

Otra de las opciones estudiadas para aumentar el rendimiento en furfural es la adición de sales inorgánicas, principalmente haluros metálicos, al medio de reacción. Los primeros estudios se deben a Marcotullio *et al.* [141,142], quienes evaluaron la influencia de la presencia de varias sales; en concreto, usaron HCl como catalizador ácido y la adición de sales como NaCl y FeCl<sub>3</sub> al medio de reacción, y concluyeron que los iones Cl<sup>-</sup> promovían la formación del 1,2-enediol, cuya posterior deshidratación catalizada por ácido conduce a la formación de furfural, a partir de la forma acíclica de la aldosa, con un aumento de la selectividad a furfural de hasta un 90% a 200 °C, por lo que propusieron que la reacción transcurría a través de intermedios acíclicos. Zhang *et al.* [176] y Rong *et al.*



## CAPÍTULO I

[228] detectaron que la presencia de NaCl mejoraba significativamente la selectividad a furfural, y, además, Gravitis *et al.* [229] propusieron que la velocidad de la reacción de deshidratación de carbohidratos es proporcional al potencial de ionización de los cationes metálicos, por lo que, aunque el efecto que ejerce la sal no está aún claro, algunos trabajos publicados han demostrado que mejora el coeficiente de reparto del furfural en presencia de un co-disolvente orgánico. Así mismo, García-Sancho *et al.* [216] obtuvieron un rendimiento en furfural del 59.9 % a 170 °C después de 180 min de reacción, al añadir NaCl en el medio, utilizando un catalizador de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una sílice mesoporosa tipo MCM-41.

### 1.6. LA ALÚMINA COMO CATALIZADOR SÓLIDO ÁCIDO

El aluminio y el silicio son los componentes más importantes de las arcillas, y, además, la alúmina es la única forma del óxido sólido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Con el 8.13 % en peso, el aluminio, cuyo símbolo es Al y número atómico 13, es el tercer elemento químico, después del O y Si, más abundante en la corteza terrestre. Su ligereza, conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y bajo punto fusión le convierten en un material idóneo para multitud de aplicaciones, especialmente en aeronáutica. Sin embargo, la elevada cantidad de energía necesaria para su obtención dificulta su mayor utilización, aunque esto puede compensarse por su bajo coste de reciclado, su dilatada vida útil y la estabilidad de su precio. Se trata de un metal ligero, blando pero resistente, de aspecto gris plateado, y su densidad es aproximadamente un tercio de la del acero o el cobre. Es muy maleable y dúctil y es apto para el mecanizado y la fundición. Además, el aluminio tiene características anfóteras y se disuelve tanto en ácidos (formando sales de aluminio) como en bases fuertes (formando aluminatos con el anión [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, liberando hidrógeno. En 2018, según los datos del Instituto Internacional de Aluminio (IAI en inglés), la producción mundial de este metal fue de 64.3 millones de toneladas, siendo China el productor más destacado, con una producción de 35.8 millones. Una parte muy importante de la producción mundial de aluminio procede del reciclaje, y en 2005 ya suponía aproximadamente un 20% de la producción total [230].

La capa de valencia del aluminio posee tres electrones, por lo que su estado normal de oxidación es III y reacciona con el oxígeno de la atmósfera formando con rapidez una fina capa gris mate de óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 1.5), que recubre el material, protegiéndolo de la corrosión.

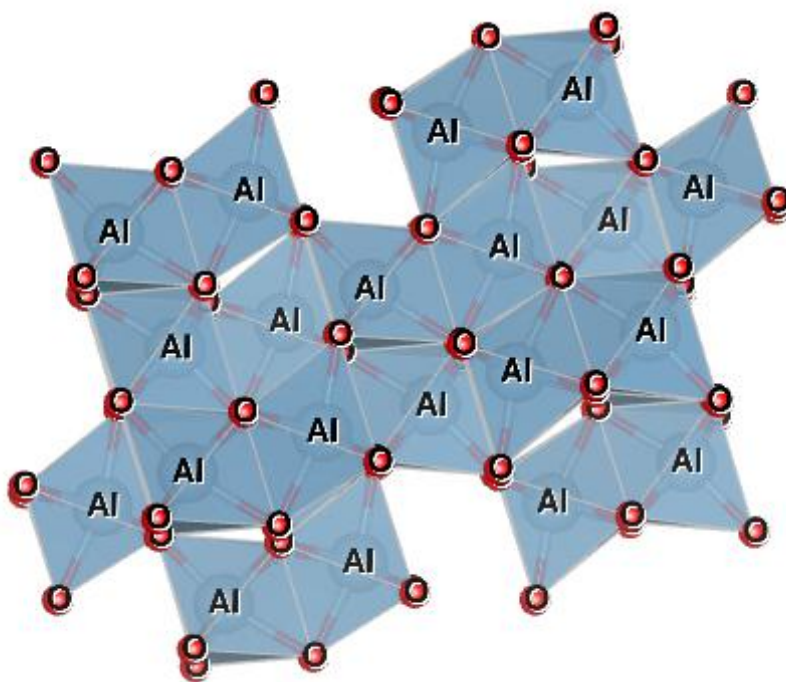


Figura 1.5. Estructura de la alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La alúmina se ha empleado como material cerámico a lo largo de la historia humana. Se utiliza ampliamente como adsorbente, catalizador o soporte para catalizadores en numerosas aplicaciones industriales debido a sus propiedades texturales favorables, alta estabilidad térmica y acidez de Lewis moderada. Destaca su uso generalizado como soporte para catalizadores de Ni o Co y Mo o W para reacciones de hidrotratamiento [231]. Entre las aplicaciones catalíticas más destacadas, se encuentra su uso en el proceso Claus para recuperar el azufre producido en la refinería a partir del  $\text{H}_2\text{S}$ , ya que posee una alta superficie y una adecuada distribución de poros que facilita la difusión del azufre líquido hacia el exterior de la partícula [232,233]. Además, la alúmina es muy activa en la deshidratación

## CAPÍTULO I

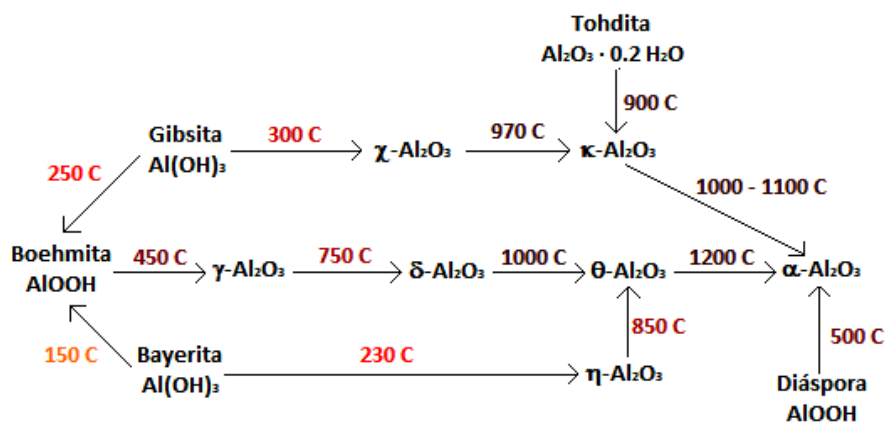
de alcoholes a olefinas y éteres [234], siendo utilizada para producir dimetil éter a partir de metanol [235], como primer paso en los procesos de transformación de metanol a propileno [236] y metanol a olefinas [237]. También se ha usado en el proceso de Fischer-Tropsch [238]. En particular, se utilizan tanto para incrementar el número de octano como para la isomerización de n-penteno a iso-penteno, así como para deshidratar alcoholes superiores a olefinas. Otro ejemplo es su uso como catalizador ácido comercial para alquilaciones de fenol con alcoholes, tales como la síntesis de o-cresol y 2,6-xilenol, usando metanol a 300-400 °C [239]. Se ha publicado, además, el uso de alúminas en la producción de clorometano a partir de metanol y cloruro de hidrógeno [240]. En todos estos casos, se considera que la acidez de Lewis, o las propiedades ácido-base de la superficie de la alúmina, ejercen un papel fundamental en estas reacciones.

Una de las principales aplicaciones de la alúmina es su uso en el campo de la catálisis, tanto como fase activa como soporte de otras fases. En particular, la alúmina es un soporte estándar para muchos catalizadores basados en metales y sulfuros metálicos. Así, se han empleado distintos tipos de alúmina,  $\gamma$ -,  $\delta$ - o  $\eta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con alta superficie específica, como soportes catalíticos para aplicaciones que requieren temperaturas de reacción relativamente bajas (<500 °C), tales como el hidrotratamiento con sulfuros metálicos soportados [241], o la hidrogenación utilizando metales como platino, paladio o níquel [242] como fases activas. Estas alúminas también se utilizan como soportes de cloruro de cobre para la oxiclación de etileno a dicloruro de etileno, en el proceso de producción de monómeros de cloruro de vinilo [243].

Por otro lado, estas alúminas se caracterizan también por poseer una elevada acidez y reactividad, por lo que no son aplicables cuando están presentes compuestos muy reactivos en la mezcla de reacción, además de ser inestables a temperaturas superiores a 500 °C. Por este motivo, se usan alúminas de menor superficie, menos reactivas y más estables. Un soporte común para los catalizadores de oxidación total es  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [244], como son los catalizadores basados en Pt y Pd, o como para algunos catalizadores de deshidrogenación [245] e hidrogenación [246]. Las fases con una baja superficie de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se utilizan en gran medida cuando

se necesita alta inercia y/o alta estabilidad térmica, como en el caso de los catalizadores de hidrogenación de 1,3-butadieno, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [247]. También un catalizador empleado en la oxidación del etileno a óxido de etileno es Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [248].

Las principales transformaciones polimórficas de la alúmina se recogen en el *Esquema 1.14* [249]. Al final de la transformación térmica de la alúmina siempre se forma  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón), y esta fase es el polimorfo más estable termodinámicamente si se considera la variación de energía libre de Gibbs. En dicha fase, los iones óxido se encuentran en un empaquetamiento hexagonal compacto y todos los cationes de Al están coordinados octaédricamente. Este polimorfo puede producirse por descomposición térmica de la diáspora, un oxi-hidróxido (habitualmente denominado  $\alpha$ -AlOOH), o por calcinación de cualquier otro óxido o hidróxido de aluminio, a una temperatura suficientemente alta. Los polimorfos de alúmina de “transición” más comunes que se aplican en el campo de catálisis son aquellos que pueden prepararse por descomposición térmica del oxi-hidróxido boehmita ( $\gamma$ -AlOOH) o del hidróxido bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>). A diferencia del corindón, estos polimorfos de alúmina se basan en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones óxido. El producto de calcinación de la boehmita se denomina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que el producto de calcinación de la bayerita se denomina  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambas fases se convierten a temperaturas superiores en  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuya estructura está bien definida, siendo tipo  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, mientras que  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se convierte directamente en  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las fases intermedias se observan normalmente (pero no siempre) en la conversión de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Esquema 1.14.** Principales transformaciones en estado sólido de las alúminas [249].

Por otra parte, es evidente que los estudios sobre la estabilidad termodinámica de la alúmina pueden, en cualquier caso, no ser determinantes. De hecho, existen fases metaestables, cuya transformación en fases más estables se dificulta cinéticamente.

La actividad catalítica de las alúminas “transicionales”, en particular  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\delta$ - y  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , está sin duda relacionada mayormente con la acidez de Lewis, asociada a una pequeña fracción de iones aluminio superficiales con baja coordinación [250]. La diferente actividad de estos polimorfos en las reacciones catalizadas por ácidos se debe principalmente a diferencias en su área superficial y morfología (por ejemplo,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es ligeramente menos activa que  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), siendo la naturaleza de los sitios ácidos muy similar [251].

La densidad de sitios de ácidos de Lewis más fuertes tiende a disminuir un poco al aumentar la temperatura de calcinación de la alúmina, es decir, sería la secuencia  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ , que es también la secuencia decreciente del área superficial. Ello conduce a que el número de sitios ácidos más fuertes por unidad de masa disminuye significativamente según esta secuencia, aunque la estabilidad del catalizador aumenta. Basándose en resultados espectroscópicos, la mayoría de los autores coinciden en que las alúminas de transición presentan al menos tres tipos diferentes de sitios ácidos de Lewis (débil,

medio, fuerte) [252]. El sodio (u otras impurezas alcalinas o alcalinotérreas contenidas en las alúminas) disminuye el número de sitios activos, además de su fortaleza, de acuerdo con los efectos de inducción [253], reduciendo así finalmente la actividad de la alúmina en reacciones catalizadas por ácido. Incluso cuando la concentración total de sitios ácidos es pequeña, los cationes de sodio, debido a su gran tamaño, no entran dentro de la estructura cúbica, por lo que se concentran en la superficie y tienen un efecto de envenenamiento relevante. Así, el dopaje voluntario con álcali se utiliza en gran medida para reducir la actividad de alúmina en catalizadores soportados. También se ha demostrado que el dopaje con cationes alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras aumenta la estabilidad de la alúmina frente a las transiciones de fase, así como frente a la pérdida de área superficial. En la práctica, para reducir la actividad superficial y aumentar la estabilidad de la alúmina, cuando se utiliza como soporte para fases metálicas, se necesitan estructuras evolucionadas ( $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con una superficie específica de moderada a baja ( $5$  a  $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), aunque el dopaje con metales alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras también puede ser útil.

Por tanto, se puede concluir que los materiales basados en óxido de aluminio resultan muy interesantes para su aplicación en catálisis, debido a la posibilidad de modular sus propiedades texturales y ácidas, aumentando así el interés para su empleo en diferentes procesos catalíticos, como las reacciones de deshidratación de azúcares. Así, Takagaki *et al.* [254] estudiaron la transformación en fase acuosa de azúcares C3 y C6 hacia productos intermedios valiosos, tales como ácido láctico y 5-hidroximetilfurfural (HMF), usando la boehmita,  $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ , que es abundante y barata. La técnica de resonancia magnética nuclear reveló que la boehmita no poseía sitios ácidos de Brønsted, y sólo una pequeña cantidad de sitios ácidos débiles de Lewis, cuyo incremento con la temperatura de calcinación provocó un aumento de la velocidad de reacción inicial para la síntesis de ácido láctico a partir de dihidroxiacetona, pero la selectividad hacia el ácido láctico permaneció sin cambios. Simultáneamente, la boehmita favoreció la producción tanto de ácido láctico como de HMF a partir de disoluciones acuosas de glucosa y fructosa, alcanzado rendimientos totales de ácido láctico y HMF del 40%.

## CAPÍTULO I

Además, se ha demostrado que la boehmita cataliza una gran variedad de procesos catalíticos, incluyendo isomerización, condensación retro-aldólica, deshidratación e hidratación en agua.

Por otro lado, García-Sancho *et al.* [128] encontraron que  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizada como soporte de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , incrementó los valores de conversión en la deshidratación de la xilosa, pero favoreció las reacciones secundarias, disminuyendo considerablemente la selectividad hacia furfural en sistemas monofásicos de agua y bifásicos de agua/tolueno, alcanzando con este último la máxima selectividad (60%), después de 8 h de reacción. Pfab *et al.* [255] estudiaron las reacciones de deshidratación catalizadas por ácido desde fructosa para dar HMF, utilizando como disolvente sólo agua, o con co-disolventes como etilacetato, benceno y tetrahidrofurano, entre otros, en presencia de dos catalizadores diferentes (Amberlita-15 y alúmina). Como resultado de la presencia de diferentes tipos de centros ácidos (Amberlita-15 es un ácido de Brønsted, mientras que la alúmina es un ácido de Lewis), el primero era mucho más activo que el segundo, aunque la reacción con Amberlita-15 conllevaba a la formación de una mayor cantidad de huminas debido a las reacciones secundarias. Por otro lado, recientemente, Torres-Olea *et al.* [256] estudiaron una serie de catalizadores basados en óxidos de aluminio y circonio para obtener HMF a partir de glucosa en un sistema bifásico agua-MIBK, al que adicionaron  $\text{CaCl}_2$ . Los mejores resultados se obtuvieron a 150 °C después de 120 min en presencia de un catalizador de  $\text{Al}(\text{Zr})\text{O}_x$  con una relación molar Al:Zr de 7:3, alcanzando un 97% de conversión de glucosa y un 47% de rendimiento en HMF, manteniendo dicho catalizador su actividad durante 4 ciclos catalíticos.

En lo que respecta al uso de biomasa como materia prima, Flores-Velázquez *et al.* [257] obtuvieron HMF a partir de celulosa triturada, utilizando un catalizador de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$  con un 5% en peso de Wolframio, y la máxima concentración de HMF se alcanzó a los 60 min de reacción, siendo entre 43 y 50  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Sin embargo, al someter la celulosa a 1.5 h de molienda y 5999 KDa MWt, se obtuvo la concentración más alta de HMF, que fue de 46  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  tras 120 min de reacción, manteniéndose constante hasta los 180 min de reacción, lo que demostró la formación de

oligómeros de celulosa con el tamaño de cadena más adecuado para facilitar su hidrólisis a glucosa y posterior deshidratación a HMF.



- [1] M. Stöcker. *Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials*. *Angewandte Chemie International Edition* (2008), **47**, pp. 9200-9211. DOI: 10.1002/anie.200801476.
- [2] T.A. Werpy, G. Petersen, O.Ridge. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*. Office of Scientific and Technical Information (OSTI).US Department of Energy. Oak Ridge, USA (2004). DOI: 10.2172/926125. ISBN: 00419907.
- [3] I. Hierro Ausin, J.I. Pérez Arriaga. *Informe anual del Observatorio de Energía y Desarrollo Sostenible en España 2004*. Cátedra BP de Desarrollo Sostenible. Universidad Pontificia de Comillas de Madrid, Madrid (2005).
- [4] *Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change*. Kyoto, Japan: United Nations, 1997. (Accedido 20 Septiembre, 2020, a <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>).
- [5] COM 772. *Communication from the Commission - Energy efficiency: delivering the 20% target*. Brussels: Commission of the European Communities, 2008. (Accedido 20 Septiembre, 2020, a <http://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2008/EN/1-2008-772-EN-F1-1.Pdf>).
- [6] ¿VAMOS A CUMPLIR LOS OBJETIVOS 20/20/20 EN 2020? Publicado 24 junio, 2019 en Consumo Responsable, Ecoinventos, Formación, Noticias. (Accedido 15 Junio 2020, a <https://formacionsostenible.org/vamos-a-cumplir-los-objetivos-20-20-20-en-2020/>, <https://www.ecointeligencia.com/2019/06/cumplimiento-objetivos-202020/>).
- [7] Directorate-General for Research and Innovation (European Commission). Publicado 21 julio 2021. *Europe's 2030 climate and energy targets. Research & innovation actions* (p. 3). (Recuperado de <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/1c8ab88a-e44d-11eb-895a-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF/source-219125747>)
- [8] D. Alonso, J. Bond, J. Dumesic. *Catalytic conversion of biomass to biofuels*. *Green Chemistry* (2010), **12 (9)**, pp. 1493-1513. DOI: 10.1039/c004654j.

- [9] 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*. Chemical Reviews (2013), **113** (3), pp. 1499-1597. DOI: 10.1021/cr300182k.
- [10] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López-Granados. *Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels*. Energy and Environmental Science (2016), **9**, pp. 1144-1189. DOI: 10.1039/c5ee02666k.
- [11] *Energía de la biomasa*. Madrid: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), 2007. ISBN: 978-84-96680-15-9 (Accedido 24 Septiembre 2020, [http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos\\_10374\\_Energia\\_de\\_la\\_biomasa\\_07\\_28e17c9c.pdf](http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10374_Energia_de_la_biomasa_07_28e17c9c.pdf)).
- [12] A. Demirbas. *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. Energy Conversion and Management (2001), **42**, pp. 1357-1378. DOI: 10.1016/S0196-8904(00)00137-0.
- [13] I. Fúnez, C. García, P.J. Maireles, L. Serrano. *Furfural Derivatives from Agricultural and Agri-Food Wastes by Heterogeneous Catalysis*. Biomass and Biowaste. New Chemical Products from Old (2020), pp. 1-30. Alina Mariana Balu, Araceli García Nuñez. De Gruyter. DOI: 10.1515/9783110538151-202. ISBN: 9783110537789.
- [14] P. De Wild, R. Van der Laan, A.Kloekhorst, E. Heeres. *Lignin valorization for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation*. Environmental Progress & Sustainable Energy (2009), **28** (3), pp. 461-469. DOI: 10.1002/ep.10391.
- [15] P. De Wild, H. Den Uil, H. Reith, A. Lunshof, C. Hendriks, E. Van Eck, H.J. Heeres. *Bioenergy II: Biomass valorisation by a hybrid thermochemical fractionation approach*. International Journal of Chemical Reactor Engineering (2009), **7**, Article A51, 1. DOI: 10.2202/1542-6580.1929.
- [16] T. Wang, M.W. Nolte, B.H. Shanks. *Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical*. Green Chemistry (2014), **16** (14), pp. 548-572. DOI: 10.1039/c3gc41365a.
- [17] G. Garrote, E. Falqué, H. Domínguez, J.C. Parajó. *Autohydrolysis of agricultural residues: Study of reaction byproducts*. Bioresource Technology (2007), **98** (10), pp. 1951-1957. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.07.049.

## CAPÍTULO I

- [18] S. Willför, K. Sundberg, M. Tenkanen, B. Holmbom. *Spruce-derived mannans - A potential raw material for hydrocolloids and novel advanced natural material*. Carbohydrate Polymers (2008), **72 (2)**, pp. 197-210. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.08.006.
- [19] F. Carrasco, C. Roy. *Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass*. Wood Science and Technology (1992), **26 (3)**, pp. 189-208. DOI: 10.1007/BF00224292.
- [20] S. Dumitriu. *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility, 2nd Edition*. CRC Press (2005). 1224 Marcel Dekker, NY, USA. ISBN: 1420030825.
- [21] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn. *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte Chemie International Edition (2005), **44**, pp. 3358-3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
- [22] Y. Roman-Leshkov, J. Chheda, J.A. Dumesic. *Phase modifiers promote efficient production of Hydroxymethylfurfural from fructose*. Science (2006), **312 (5782)**, pp. 1933-1937. DOI: 10.1126/science.1126337.
- [23] P. Gallezot, P.J. Cerino, B. Blanc, G. Flèche, P. Fuertes. *Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts*. Journal of Catalysis (1994), **146(1)**, pp. 93-102. DOI: 10.1016/0021-9517(94)90012-4.
- [24] G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic. *Renewable alkenes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates*. Angewandte Chemie International Edition (2004), **43 (81)**, pp. 1549-1551. DOI: 10.1002/anie.200353050.
- [25] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige. *Direct hydrogenolysis of glycerol in-to 1,3-propanediol over rhenium -modified iridium catalyst*. Journal of Catalysis (2010), **272 (2)**, pp. 191-194. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.04.009.
- [26] S. Gillet, M. Aguedo, L. Petitjean, A.R.C. Morais, A.M. Da Costa Lopes, R.M. Łukasik, P.T. Anastas. *Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry*. Green Chemistry (2017), **19**, pp. 4200-4233. DOI: 10.1039/c7gc01479a
- [27] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerijs, B.M. Weckhuysen. *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*. Chemical Reviews (2010), **110 (6)**, pp. 3552-3599. DOI: 10.1021/cr900354u.
- [28] E. Adler. *Lignin chemistry - past, present and future*. Wood Science and Technology (1977), **11 (3)**, pp. 169-218. DOI: 10.1007/BF00365615.

- [29] R.J.A. Gosselink, E. De Jong, B. Guran, A. Abächerli. *Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN)*. Industrial Crops and Products (2004), **20 (2)**, pp. 121-129. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.04.015.
- [30] N. Li, G.W. Huber. *Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification of reaction intermediates*. Journal of Catalysis (2010), **270 (1)**, pp. 48-59. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.12.006.
- [31] R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P.V. Walsum, H. Pendse, G.W. Huber. *Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions*. Green Chemistry (2010), **12 (11)**, pp. 1933-1946. DOI: 10.1039/c0gc00263a.
- [32] N. Sella Kapu, H.L. Trajano. *Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining (2014), **8**, pp. 857-870. DOI: 10.1002/bbb.1517
- [33] P. Peng, D. She. *Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review*. Carbohydrate Polymers (2014), **112**, pp. 701-720. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.068.
- [34] H. Scheller, P. Ulvskov. *Hemicelluloses*. Annual Review of Plant Biology (2010), **61**, pp. 263-89. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042809-112315.
- [35] L. Negahdar, I. Delidovich, R. Palkovits. *Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts: Insights into the kinetics and reaction mechanism*. Applied Catalysis B: Environmental (2016), **184**, pp. 285-298. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.11.039.
- [36] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektas. *A review of hydrothermal biomass processing*. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2014), **40**, pp. 673-687. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
- [37] D.O. Otieno, B.K. Ahring. *The potencial for oligosaccharide production from the hemicelluloses fraction of biomasses through pretreatment processes: xylooligosaccharides (XOS), arabinooligosaccharides (AOS), and mannoooligosaccharides (MOS)*. Carbohydrate Research (2012), **360**, pp. 84-92. DOI: 10.1016/j.carres.2012.07.017.
- [38] R. Sahu, P.L. Dhepe. *A one-pot method for the selective conversion of hemicellulose from crop waste into C<sub>5</sub> sugars and furfural by using solid acid catalysts*. ChemSusChem (2012), **5 (4)**, pp. 751-761. DOI: 10.1002/cssc.201100448.

## CAPÍTULO I

- [39] G.S. Yi, Y.G. Zhang. *One-Pot selective conversion of hemicellulose (Xylan) to xylitol under mild conditions*. ChemSusChem (2012), **5 (8)**, pp. 1383-1387. DOI: 10.1002/cssc.201200290.
- [40] J. Bian, F. Peng, X.P. Peng, P. Peng, F. Xu, R.C. Sun. *Structural features and antioxidant activity of xylooligosaccharides enzymatically produced from sugarcane bagasse*. Bioresource Technology (2013), **127**, pp. 236-241. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.112.
- [41] B.S. Weeks, P.P. Perez. *The hemicellulose preparation, Natramune™ (PDS-2865)®, increases macrophage phagocytosis and nitric oxide production and increases circulating human lymphocytes levels*. Medical Science Monitor (2009), **15**, pp. 43-46. ISSN: 12341010.
- [42] N.M. Hansen, D. Plackett. *Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review*. Biomacromolecules (2008), **9**, pp. 1493-1505. DOI: 10.1021/bm800053z.
- [43] E. De Jong, H. Langeveld, R. Van Ree. *IEA Bioenergy Task 42 biorefinery* (2009). (Accedido 15 Octubre 2020, ahttp://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com).
- [44] M.A.D.S. Bernardes. *Biofuel's Engineering Process Technology*. CRP Henri Tudor. Luxembourg, Intech (2012). DOI: 10.5772/961.
- [45] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali. *Biorefineries: Current status, challenges, and future direction*. Energy Fuels (2006), **20**, pp. 1727-1737. DOI: 10.1021/ef060097w.
- [46] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Willke, I. Skiadas, R. Van Ree, E. De Jong. *Toward a common classification approach for biorefinery systems*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining (2009), **3 (5)**, pp. 534-546. DOI: 10.1002/bbb.172.
- [47] E. De Jong, G. Jungmeier. *Biorefinery concepts in comparison to petrochemical refineries*. Industrial Biorefineries and White Biotechnology, 1st Ed. New York, USA, Elsevier (2015), pp. 3-33. DOI: 10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X.
- [48] B. Kamm, M. Kamm. *Principles of biorefineries*. Applied Microbiology and Biotechnology (2004), **64**, pp. 137-145. DOI: 10.1007/s00253-003-1537-7.
- [49] G.A. Martinez, S. Rebecchi, D. Decorti, J.M. Domingos, A. Natolino, D. Del Rio, L. Bertin, C. Da Porto, F. Fava. *Towards multi-purpose biorefinery platforms for the valorisation of red grape pomace: production of polyphenols, volatile*

- fatty acids, polyhydroxyalkanoates and biogas*. *Green Chemistry* (2016), **18** (1), pp. 261-270. DOI: 10.1039/c5gc01558h.
- [50] M. Yates, M.R. Gomez, M.A. Martin-Luengo, V.Z. Ibañez, A.M.M. Serrano. *MultivalORIZATION of apple pomace of towards materials and chemicals. Waste to wealth*. *Journal of Cleaner Production* (2017), **143**, pp. 847-853. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.036.
- [51] Agencia Andaluza de Promoción Exterior. *Estudio Del Sector Del Aceite de Oliva de Andalucía (2017)*. (Accedido 20 Octubre 2020, a <https://www.extenda.es/wp-content/uploads/2018/01/ESTUDIO-DEL-ACEITE-DE-OLIVA-EN-ANDALUCIA-2017.pdf>)
- [52] A.A. de la Energía. *La Biomasa En Andalucía (2017)* (Accedido 21 Octubre 2020, a <https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/la%20biomasa%20en%20andalucia.pdf>)
- [53] A. Schievano, F. Adani, L. Buessing, A. Botto, E.N. Casoliba, M. Rossoni, J.L. Goldfarbe. *An integrated biorefinery concept for olive mill waste management: supercritical CO<sub>2</sub> extraction and energy recovery*. *Green Chemistry* (2015), **17** (5), pp. 2874-2887. DOI: 10.1039/c5gc00076a.
- [54] A.A. de la Energía. *La Biomasa En Andalucía (2013)* (Accedido 21 Octubre 2020, a <https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/la%20biomasa%20en%20andalucia.pdf>)
- [55] M.C. Mccann, N.C. Carpita. *Biomass recalcitrance: A multi-scale, multi-factor, and conversion-specific property*. *Journal of Experimental Botany* (2015), **66**, pp. 4109-4118. DOI: 10.1093/jxb/erv267.
- [56] M.E. Himmel, S.Y. Ding, D.K. Johnson, W.S. Adney, M.R. Nimlos, J.W. Brady, T.D. Foust. *Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production*. *Science* (2007), **315**, pp. 804-807. DOI: 10.1126/science.1137016.
- [57] M.S. Mettler, D.G. Vlachos, P.J. Dauenhauer. *Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels*. *Energy and Environmental Science* (2012), **5**, pp. 7797-7809. DOI: 10.1039/c2ee21679e.
- [58] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve. *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* (2009), **48** (8), pp. 3713-3729. DOI: 10.1021/ie801542g

## CAPÍTULO I

- [59] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch. *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. *Bioresource Technology* (2005), **96 (6)**, pp. 673-686. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.06.025.
- [60] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic. *Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals*. *Angewandte Chemie- International* (2007), **46 (38)**, pp. 7164-7183. DOI: 10.1002/anie.200604274.
- [61] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*. *Green Chemistry* (2011), **13**, pp. 520-540. DOI:10.1039/COGC00639D.
- [62] S. Basudeb, M. M. Abu-Omar. *Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents*. *Green Chemistry* (2014), **16**, pp. 24-38. DOI: 10.1039/c3gc41324a.
- [63] S. Kowalski, M. Lukasiewicz, A. Duda-Chodak. *5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) - Heat-Induced Formation, Occurrence in Food and Biotransformation -A Review*. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*(2013), **63 (4)**, pp. 207-225. DOI: 10.2478/v10222-012-0082-4.
- [64] M. Murkovic, M.A. Bornik. *Formation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) and 5-hydroxymethyl-2-furoic acid during roasting of coffee*. *Molecular Nutrition and Food Research* (2007), **51 (4)**, pp. 390-394. DOI: 10.1002/mnfr.200600251.
- [65] J.J. Bozell, G.R. Petersen. *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited*. *Green Chemistry* (2010), **12 (4)**, pp. 539-554. DOI:10.1039/B922014C.
- [66] H. Schiweck, M. Munir, K. Rapp, M. Vogel. *New developments in the use of sucrose as an industrial bulk chemical*. *Zuckerindustrie* (Berlín, Alemania) (1990), **115 (7)**, pp. 555-565. ISSN: 0344-8657.
- [67] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic. *Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates*. *Nature* (2007), **447 (7147)**, pp. 982-985. DOI: 10.1038/nature05923.
- [68] B. C. Moreau, M. N. Belgacem, A. Gandini. *Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers*. *Topics in Catalysis* (2004), **27(1-4)**, pp. 11-30. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000013537.13540.0e.

- [69] G. Dull. *Action of oxalic acid on inulin*. Chemiker-Zeitung, Chemische Apparatur (1895), **19**, pp. 166, 216-217.
- [70] J. Kiermayer. *A derivative of furfuraldehyde from laevulose*. Chemiker-Zeitung, Chemische Apparatur (1895), **19**, pp. 1003-1005.
- [71] Middendorp. *Sur l'oxyméthylfurfurol*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique (2010), **38 (1)**, pp. 1-71. DOI: 10.1002/recl.19190380102.
- [72] T. Reichstein. *Notiz über 5-Oxymethyl-furfurol*. Helvetica Chimica Acta (1926), **9 (1)**, pp. 1066-1068. DOI: 10.1002/hlca.192600901141.
- [73] W. N. Haworth, W. G. M. Jones. *Some derivatives of glucosaccharic acid*. Journal of the Chemical Society (Resumido) (1944), pp. 65-67. DOI: 10.1039/jr9440000065.
- [74] H.E. van Dam, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum. *The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural*. Starch - Starke (1986), **38 (3)**, pp. 95-101. DOI: 10.1002/star.19860380308.
- [75] M.J. Antal Jr, T. Leesomboon, W.S. Mok, G.N. Richards. *Kinetic-studies of the reactions of ketoses and aldoses in water at high-temperature .3.mechanism of formation of 2-furaldehyde from d-xylose*. Carbohydrate Research (1991), **217**, pp. 71-85.
- [76] B.F.M. Kuster. *5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focusing on its Manufacture*. Starch- Starke (1990), **42 (8)**, pp. 314-321. DOI: 10.1002/star.19900420808.
- [77] P. Vinke, H. Van Bekkum. *The Dehydration of Fructose Towards 5-Hydroxymethylfurfural Using Activated Carbon as Adsorbent*. Starch-Stärke (1992), **44 (3)**, pp. 90-96. DOI: 10.1002/star.19920440303.
- [78] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai. *Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water*. Industrial & engineering chemistry research (1997), **36 (5)**, pp. 1552-1558. DOI: 10.1021/ie960250h.
- [79] E. Anet. *3-Deoxyglycosuloses (3-deoxyglycosones) and the degradation of carbohydrates*. Advances in Carbohydrate Chemistry, (1964), **19 (C)**, pp. 181-218. DOI: 10.1016/S0096-5332(08)60282-9.
- [80] H. Jadhav, C. M. Pedersen, T. Sjølling, M. Bols. *3-Deoxy-glucosone is an Intermediate in the Formation of Furfurals from D-Glucose*. ChemSusChem (2011), **4 (8)**, pp. 1049-1051. DOI: 10.1002/cssc.201100249.



## CAPÍTULO I

- [81] 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*. Carbohydrate research (2008), **343 (18)**, pp. 3021-3024. DOI: 10.1016/j.carres.2008.09.008.
- [82] M. Bicker, D. Kaiser, L. Ott, H. Vogel. *Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub-and supercritical fluids*. Journal of supercritical fluids (2005), **36 (2)**, pp. 118-126. DOI: 10.1016/j.supflu.2005.04.004.
- [83] J.A.W.M. Beenackers, B.F.M. Kuster, H.S. van der Baan. *Physical properties of anion exchangers used as a catalyst in the isomerization of hexoses*. Applied Catalysis (1985), **16 (1)**, PP. 75-87. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)84071-3.
- [84] M. Mednick. *The Acid-Base-Catalyzed Conversion of Aldohexose into 5-(Hydroxymethyl)- 2-furfural*. Journal of Organic Chemistry (1962), **27 (2)**, pp. 398-403. DOI: 10.1021/jo01049a013.
- [85] B. F. Kuster, H. S. van der Baan. *The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of D-fructose*. Carbohydrate research (1977), **54**, pp. 165-176. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)84806-5.
- [86] J. Jow, G. L. Rorrer, M. C. Hawley, D. T. Lamport. *Dehydration of D-fructose to levulinic acid over LZV zeolite catalyst*. Biomass(1987), **14 (3)**, pp. 185-194. DOI: 10.1016/0144-4565(87)90046-1.
- [87] T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. M. R. Galletti, G. Sbrana. *Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2000), **151 (1-2)**, pp. 233-243. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00248-4.
- [88] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai. *Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics*. Industrial & Engineering Chemistry Research (1999), **38 (8)**, pp. 2888-2895. DOI: 10.1021/ie9806390.
- [89] J.N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J.A. Dumesic. *Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides*. Green Chemistry (2007), **9 (4)**, pp. 342-35. DOI: 10.1039/b611568c.
- [90] C. Fan, H. Guan, H. Zhang, J. Wang, S. Wang, X. Wang. *Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid*

- heteropolyacid salt*. Biomass and Bioenergy (2011), **35 (7)**, 2659-2665. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.03.004.
- [91] E. Nikolla, Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis. "One-pot" synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite. ACS Catalysis (2011), **1 (4)**, pp. 408-410. DOI: 10.1021/cs2000544.
- [92] V.V. Ordonsky, V.L. Sushkevich, J.C. Schouten, J. van der Schaaf, T.A. Nijhuis. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. Journal of Catalysis (2013), **300**, pp. 37-46. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.028.
- [93] S. Lima, P. Neves, M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. Valente. Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. Applied Catalysis A: General (2009), **363 (1-2)**, pp. 93-99. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.04.049.
- [94] J. Chan, Y. Zhang. Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Tungsten Salts at Low Temperatures. ChemSusChem (2009), **2 (8)**, pp. 731-734. DOI: 10.1002/cssc.200900117.
- [95] L. Rigal, A.Gaset. Direct preparation of 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde from polyholosides: a chemical valorisation of the Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.). Biomass (1983), **3 (2)**, pp. 151-163. DOI: 10.1016/0144-4565(83)90003-3.
- [96] S. De, S. Dutta, B. Saha. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. Green Chemistry (2011), **13**, pp. 2859-2868. DOI: 10.1039/C1GC15550D.
- [97] C. McNeff, D. Nowlan, L.McNeff, B. Yan, R. Fedie. Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates. Applied Catalysis A: General (2010), **384 (1-2)**, pp. 65-69. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.06.008.
- [98] C. Lansalot-Matras, C. Moreau. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. Catalysis Communications (2003), **4 (10)**, pp. 517-520. DOI: 10.1016/S1566-7367(03)00133-X.
- [99] C. Sievers, I. Musin, T. Marzioletti, M. B. Valenzuela Olarte, P. K. Agrawal, C. W. Jones. Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid

## CAPÍTULO I

- phase*. ChemSusChem (2009), **2** (7), pp. 665-671. DOI: 10.1002/cssc.200900092.
- [100] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani. *A one-pot reaction for biorefinery: Combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides*. Chemical Communications (2009), **41**, pp. 6276-6278. DOI: 10.1039/b914087e.
- [101] K. Lourvanij, G. Rorrer. *Reactions of Aqueous Glucose Solutions over Solid-Acid Y-Zeolite Catalyst at 110-160 °C*. Industrial & Engineering Chemistry Research (1993), **32** (1), pp. 11-19. DOI: 10.1021/ie00013a002.
- [102] K. Lourvanij, G. Rorrer. *Reaction rates for the partial dehydration of glucose to organic acids in solid-acid, molecular-sieving catalyst powders*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1997), **69** (1), pp. 35-44. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199705)69:1<35::AID-JCTB685>3.0.CO;2-9.
- [103] L. Hu, Z. Wu, J. Xu, Y. Sun, L. Lin, S. Liu. *Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid*. Chemical Engineering Journal (2014), **244**, pp. 137-144. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.057.
- [104] J. Zhang, S. Wu, H. Zhang, B. Li. *Conversion of glucose over  $SO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot TiO_2$  catalysts in an extremely low acid system*. Bioresources (2012), **7** (3), pp. 3984-3998. DOI: 10.15376/biores.7.3.3984-3998.
- [105] Y. Yang, X. Xiang, D. Tong, C. Hu, M. Abu-Omar. *One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural directly from starch over  $SO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot Al_2O_3$  solid catalyst*. Bioresource Technology (2012), **116**, pp. 302-306. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.03.081.
- [106] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata. *Catalytic glucose and fructose conversions with  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement*. Applied Catalysis A: General (2005), **295** (2), pp. 150-156. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- [107] X. Qi, M. Watanabe, T. Aida, R. Smith. *Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating*. Catalysis Communications (2008), **9** (13), pp. 2244-2249. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.04.025.

- [108] 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* (2010), **89 (10)**, pp. 2873-2880. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.03.015.
- [109] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, N. Laosiripojana. *Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and mixed-oxide TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> under hot compressed water (HCW) condition*. *Bioresource Technology* (2010), **101 (11)**, pp. 4179-4186. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.037.
- [110] X. Qi, M. Watanabe, T. Aida, R. Smith. *Synergistic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid-water mixtures*. *Bioresource Technology* (2012), **109**, pp. 224-228. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.034.
- [111] F. Yang, Q. Liu, X. Bai, Y. Du. *Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst*. *Bioresource Technology* (2011), **102 (3)**, pp. 3424-3429. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.10.023.
- [112] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. Kondo, S. Hayashi, M. Hara. *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites*. *Journal of American Chemical Society* (2011), **133 (12)**, pp. 4224-4227. DOI: 10.1021/ja110482r.
- [113] V. Ordonsky, J. van der Schaaf, J. Schouten, T. Nijhuis. *Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in a biphasic system over solid acid foams*. *ChemSusChem* (2013), **6 (9)**, pp. 1697-1707. DOI: 10.1002/cssc.201300017.
- [114] R. Weingarten, Y. Kim, G. Tompsett, A. Fernandez, K. Han, E. Hagaman, W. Conner, J. Dumesic, G. Huber. *Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal(IV) phosphate catalysts*. *Journal of Catalysis* (2013), **304**, pp.123-134. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.03.023.
- [115] F. Liang, D. Chen, H. Liu, W. Liu, M. Xian, D. Feng. *One-Pot Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Brønsted Acid-Free Bifunctional Porous Coordination Polymers in Water*. *ACS Omega* (2019), **4 (5)**, pp. 9316-9323. DOI: 10.1021/acsomega.9b00882.
- [116] S. Sansuk, M. Subsadsana. *Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using H-Beta catalyst treated with phosphoric acid in one-pot biphasic solvent system*. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and*

## CAPÍTULO I

- Environmental Effects (2019), **41**, pp. 2769-2777. DOI: 10.1080/15567036.2019.1576072.
- [117] S. Xu, C. Yin, D. Pan, F. Hu, Y. Wu, Y. Miao, L. Gao, G. Xiao. *Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using a bifunctional Fe<sup>3+</sup> modified Amberlyst-15 catalyst*. Sustain. Energy Fuels. (2019), **3**, pp. 390-395. DOI: 10.1039/C8SE00499D.
- [118] N.R. Peela, S.K. Yedla, B. Velaga, A. Kumar, A.K. Golder. *Choline chloride functionalized zeolites for the conversion of biomass derivatives to 5-hydroxymethylfurfural*. Applied Catalysis A: General (2019), **580**, pp. 59-70. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.05.005.
- [119] K. Wang, C.Liang, Q.Zhang, F. Zhang. *Synergistic Catalysis of Brønsted Acid and Lewis Acid Coexisted on Ordered Mesoporous Resin for One-Pot Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural*. ACS Omega (2019), **4 (1)**, pp. 1053-1059. DOI: 10.1021/acsomega.8b02982.
- [120] 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*. Applied Catalysis B: Environmental (2015), **164**, pp. 70-76. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.002.
- [121] Q. Wu, G. Zhang, M. Gao, S. Cao, L. Li, S. Liu, C. Xie, L. Huang, S. Yu, A.J. Ragauskas. *Clean production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose using a hydrothermal/biomass-based carbon catalyst*. Journal of Cleaner Production (2019), **213**, pp. 1096-1102. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.276.
- [122] L. Yan, R. Ma, H. Wei, L. Li, B. Zou, Y. Xu. *Ruthenium trichloride catalyzed conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system*. Bioresource Technology (2019), **279**, pp. 84-91. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.01.120.
- [123] X. Li, Y. Wang, X. Xie, C. Huang, S. Yang. *Dehydration of fructose, sucrose and inulin to 5-hydroxymethylfurfural over yeast-derived carbonaceous microspheres at low temperatures*. RSC Advances (2019), **9**, pp. 9041-9048. DOI: 10.1039/C8RA10465D.
- [124] S. Marullo, C. Rizzo, F. D'Anna. *Activity of a Heterogeneous Catalyst in Deep Eutectic Solvents: The Case of Carbohydrate Conversion into 5-*

- Hydroxymethylfurfural*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering (2019), **7 (15)**, pp. 13359-13368. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02605.
- [125] I. Jiménez-Morales, A. Teckchandani-Ortiz, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López. *Selective dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural on acidic mesoporous tantalum phosphate*. Applied Catalysis B: Environmental (2014), **144 (1)**, pp. 22-28. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.07.002.
- [126] 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 Catalysis B: Environmental (2014), **154-155**, pp. 190-196. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.024.
- [127] 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 (2014), **118**, pp. 265-271. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.10.079.
- [128] C. Garcia-Sancho, I. Agirrezabal-Tellería, M. Guemez, P. Maireles-Torres. *Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental (2014), **152-153**, pp. 1-10. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.01.013.
- [129] C. Song, H. Liu, Y. Li, S. Ge, H. Wang, W. Zhu, Y. Chang, C. Han, H. Li. *Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose in Ionic Liquid Efficiently Catalyzed by Cr(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*. Chinese Journal of Chemistry (2014), **32 (5)**, pp. 434-442. DOI: 10.1002/cjoc.201400054.
- [130] J. Kruger, V. Choudhary, V. Nikolakis, D. Vlachos. *Elucidating the roles of zeolite H-BEA in aqueous-phase fructose dehydration and HMF rehydration*. ACS Catalysis (2013), **3 (6)**, pp. 1279-1291. DOI: 10.1021/cs4002157.
- [131] W. Zeng, D. Cheng, F. Chen, X. Zhan. *Catalytic Conversion of Glucose on Al-Zr Mixed Oxides in Hot Compressed Water*. Catalysis Letters (2009), **133 (1-2)**, pp. 221-226. DOI: 10.1007/s10562-009-0160-3.
- [132] S. You, N. Park, E. Park, M. Park. *Partial least squares modeling and analysis of furfural production from biomass-derived xylose over solid acid catalysts*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2015), **21**, pp. 350-355. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.02.044.

## CAPÍTULO I

- [133] S. You, Y. Kim, E. Park. *Liquid-phase dehydration of D-xylose over silica–alumina catalysts with different alumina contents*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2014), **111 (2)**, pp. 521-534. DOI: 10.1007/s11144-013-0655-1.
- [134] S. Dutta, S. De, B. Saha, M. Alam. *Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels*. Catalysis Science & Technology (2012), **2**, pp. 2025-2036. DOI: 10.1039/C2CY20235B.
- [135] B. Pignataro. *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*. Wiley-VCH (2010). DOI: 10.1002/9783527630554.
- [136] Y. Roman-Leshkov, C. Barrett, Z. Liu, J. Dumesic. *Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates*. Nature (2007), **447 (7147)**, pp. 982-985. DOI: 10.1038/nature05923.
- [137] C. Rasrendra, J. N. M. Soetedjo, I. G. B. Makertihartha, S. Adisasmito, H. J. Heeres. *The Catalytic Conversion of D-Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural in DMSO Using Metal Salts*. Topics in Catalysis (2012), **55 (7-10)**, pp. 543-549. DOI: 10.1007/s11244-012-9826-y.
- [138] Y. Roman-Leshkov, J. Dumesic. *Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts*. Topics in Catalysis (2009), **52 (3)**, pp. 297-303. DOI: 10.1007/s11244-008-9166-0.
- [139] E. Combs, B. Cinlar, Y. Pagan-Torres, J. Dumesic, B. Shanks. *Influence of alkali and alkaline earth metal salts on glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural in an aqueous system*. Catalysis Communications (2013), **30**, pp. 1-4. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.10.011.
- [140] C. Rasrendra, I. Makertihartha, S. Adisasmito, H. Heeres. *Green chemicals from D-glucose: Systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions*. Topics in Catalysis (2010), **53 (15-18)**, pp. 1241-1247. DOI: 10.1007/s11244-010-9570-0.
- [141] G. Marcotullio, W. De Jong. *Chloride ions enhance furfural formation from d-xylose in dilute aqueous acidic solutions*. Green Chemistry (2010), **12 (10)**, pp. 1739-1746. DOI: 10.1039/b927424c.
- [142] G. Marcotullio, W. de Jong. *Furfural formation from D-xylose: The use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally*

- high yields*. Carbohydrate Research (2011), **346 (11)**, pp. 1291-1293. DOI: 10.1016/j.carres.2011.04.036.
- [143] C. Yang, X. Lu, W. Lin, X. Yang, J. Yao. *TG-FTIR study on corn straw pyrolysis-influence of minerals*. Chemical Research in Chinese Universities (2006), **22 (4)**, pp. 524-532. DOI: 10.1016/S1005-9040(06)60155-4.
- [144] S. Tyrlik, D. Szerszen, M. Olejnik, W. Danikiewicz. *Concentrated water solutions of salts as solvents for reaction of carbohydrates. Part 2. Influence of some magnesium salts and some ruthenium species on catalysis of dehydration of glucose*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (1996), **106 (3)**, pp. 223-233. DOI: 10.1016/1381-1169(95)00275-8.
- [145] J.J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld. *Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products*. Resources, Conservation and Recycling (2000), **28 (3-4)**, pp. 227-239. DOI: 10.1016/S0921-3449(99)00047-6.
- [146] M. Ropars, R. Marchal, J. Pourquié, J.P. Vandecasteele. *Large scale enzymatic hydrolysis of agricultural lignocellulose biomass, Part I: Pretreatment Procedures*. Bioresource Technology (1992), **42 (3)**, pp. 197-204. DOI: 10.1016/0960-8524(92)90023-Q.
- [147] K. Öhgren, R. Bura, J. Saddler, G.Zacchi. *Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover*. Bioresource Technology (2007), **98 (13)**, pp. 2503-2510. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.09.003.
- [148] A.S Mammen, J.Lee, Y.Kim, I.T.Hwang, N.Park, Y.Hwang, J.Chang, J.Hwang. *Furfural: Hemicellulose/Xylose-Derived Biochemical*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining (2008), **2**, pp. 438-454. DOI: 10.1002/bbb.95.
- [149] El Gürbüz, J.M.Gallo, D.M.Alonso, S.G.Wettstein, W.Y.Lim, J.A.Dumesic. *Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in  $\gamma$ -valerolactone*. Angewandte Chemie International Edition England (2013), **52 (4)**, pp. 1270-1274. DOI: 10.1002/anie.201207334.
- [150] G. Hilpmann, N. Becher, F.A. Pahner, B. Kusema, P. Mäki-Arvela, R. Lange, D.Y. Murzin, T. Salmi. *Acid hydrolysis of xylan*. Catalysis Today (2016), **259 (2)**, pp. 376-380. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.04.044.
- [151] T.Salmi, D.Y.Murzin, P.Mäki-Arvela, B.Kusema, B.Holmbom, S.Willför, J.Wärnå. *Kinetic modeling of hemicellulose hydrolysis in the presence of*



## CAPÍTULO I

- homogeneous and heterogeneous catalysts*. *AIChE Journal* (2014), **60** (3), pp. 1066-1077. DOI: 10.1002/aic.14311.
- [152] B.M. Matsagar, P.L. Dhepe. *Brønsted acidic ionic liquid-catalyzed conversion of hemicellulose into sugars*. *Catalysis Science and Technology* (2015), **5** (1), pp. 531-539. DOI: 10.1039/c4cy01047g.
- [153] D. Montané, J. Salvadó, C. Torras, X. Farriol. *High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production*. *Biomass and Bioenergy* (2012), **22** (4), pp. 295-304. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00007-7.
- [154] K.J. Zeitsch. *Furfural production needs chemical innovation*. *Chemistry Innovation* (2000), **30** (4), pp. 29-32. ISSN: 15274799.
- [155] J. Hensley, G. Burger. *Nematicidal properties of furfural and the development for nematode control in various crops for the United States markets*. *Journal of Nematology* (2006), **38** (2), pp. 274.
- [156] K.J. Zeitsch. *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. In: Sugar Series 13. Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science (2000).
- [157] J.P. Lange, E. Van Der Heide, J. Van Buijtenen, R. Price. *Furfural--a promising platform for lignocellulosic biofuels*. *ChemSusChem* (2012), **5**, pp. 150-66. DOI: 10.1002/cssc.201100648.
- [158] U.S. Department of Energy, 1977 (Accedido 20 Septiembre 2020, a <https://www.energy.gov/>).
- [159] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). *Safety evaluation of certain food additives: WHO food additives series 42. Glucono-delta-lactone and the calcium, magnesium, potassium, and sodium salts of gluconic acid*. World Health Organization (1999), **42**, pp. 203-212. Génova (Suiza). (Accedido 20 Septiembre 2020, a <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v042je12.htm>).
- [160] Y. Tachibana, S. Kimura, K.Kasuya. *Synthesis and verification of biobased terephthalic acid from furfural*. *Scientific Reports* (2015), **5**, pp. 8249-8253. DOI: 10.1038/srep08249.
- [161] M. Dashtban, A. Gilbert, P. Fatehi. *Production of furfural: overview and challenges*. *Journal of Science and Technology Forest Products and Processes* (2012), **2** (4), pp. 44-53. ISSN: 19276311.

- [162] L.T. Mika, E. Cséfalvay, Á. Németh. *Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability*. Chemical Reviews (2018), **118**, pp. 505-613. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00395.
- [163] C. Perego, D. Bianchi. *Biomass upgrading through acid-base catalysis*. Chemical Engineering Journal (2010), **161 (3)**, pp. 314-322. DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.036.
- [164] L. Serrano, I. Egües, M.G. Alriols, R. Llano-Ponte, J. Labidi. *Miscanthussinensis fractionation by different reagents*. Chemical Engineering Journal (2010), **156 (1)**, pp. 49-55. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.032.
- [165] M. Feather, D. Harris, S. Nichols. *Routes of conversion of D-xylose, hexuronic acids, and L-ascorbic acid to 2-furaldehyde*. Journal of Organic Chemistry (1972), **37 (10)**, pp. 1606-1608. DOI: 10.1021/jo00975a032.
- [166] T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, O. Theander. *The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by 1H NMR spectroscopy*. Carbohydrate Research (1995), **276 (2)**, pp. 309-320. DOI: 10.1016/0008-6215(95)00176-T.
- [167] M. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M. Himmel, D. Johnson. *Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling*. Journal of Physical Chemistry A (2006), **110 (42)**, pp. 11824-11838. DOI: 10.1021/jp0626770.
- [168] M. Antal, T. Leesomboon, W. Mok, G. Richards. *Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose*. Carbohydrate Research (1991), **217 (1)**, pp. 71-85. DOI: 10.1016/0008-6215(91)84118-X.
- [169] D.W. Harris, M.S. Feather. *Evidence for a C-2→C-1 intramolecular hydrogen-transfer during the acid-catalyzed isomerization of D-glucose to D-fructose ag*. Carbohydrate Research, (1973), **30 (2)**, pp. 359-365. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)81822-4.
- [170] J.B. Binder, J.J. Blank, A.V. Cefali, R.T. Raines. *Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan*. ChemSusChem (2010), **3**, pp. 1268-1272. DOI: 10.1002/cssc.201000181.
- [171] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemela. *Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural*. Chemsuschem (2011), **4 (8)**, pp. 1002-1016. DOI: 10.1002/cssc.201000375.

## CAPÍTULO I

- [172] A. Dias, M. Pillinger, A. Valente. *Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts*. Journal of Catalysis (2005), **229** (2), pp. 414-423. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.11.016.
- [173] A. Dias, M. Pillinger, A. Valente. *Liquid phase dehydration of d-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids*. Applied Catalysis A-General (2005), **285** (1-2), pp. 126-131. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.02.016.
- [174] H. Amiri, K. Karimi, S. Roodpeyma. *Production of furans from rice straw by single-phase and biphasic systems*. Carbohydrate Research (2010), **345** (15), pp. 2133-2138. DOI: 10.1016/j.carres.2010.07.032.
- [175] R. Weingarten, J. Cho, W. Conner, G. Huber. *Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating*. Green Chemistry (2010), **12** (8), pp. 1423-1429. DOI: 10.1039/c003459b.
- [176] J. Zhang, J. Zhuang, L. Lin, S. Liu, Z. Zhang. *Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase*. Biomass and Bioenergy (2012), **39**, pp. 73-77. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.07.028.
- [177] M. Molina, R. Mariscal, M. Ojeda, M. Granados. *Cyclopentyl methyl ether: A green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural*. Bioresource Technology (2012), **126**, pp. 321-327. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.049.
- [178] A. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A. Valente. *Acidic Cesium Salts of 12-Tungstophosphoric Acid as Catalysts for the Dehydration of Xylose into Furfural*. Carbohydrate Research (2006), **341** (18), pp. 2946-2953. DOI: 10.1016/j.carres.2006.10.013.
- [179] A. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A. Valente. *Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid phase dehydration of d-xylose into furfural*. Journal of Catalysis (2006), **244** (2), pp. 230-237. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.09.010.
- [180] I. Sadaba, S. Lima, A. Valente, M. Granados. *Catalytic dehydration of xylose to furfural: vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species*. Carbohydrate Research (2011), **346** (17), pp. 2785-2791. DOI:10.1016/j.carres.2011.10.001.
- [181] T. Sako, T. Sugeta, N. Nakazawa, T. Okubo, M. Sato, T. Taguchi, T. Hiaki. *Kinetic study of furfural formation accompanying supercritical carbon dioxide extraction*. Journal of Chemical Engineering of Japan (1992), **25** (4), pp. 372-377. DOI: 10.1252/jcej.25.372.

- [182] W. Sangarunlert, P. Piumsomboon, S. Ngamprasertsith. *Furfural production by acid hydrolysis and supercritical carbon dioxide extraction from rice husk*. Korean Journal of Chemical Engineering (2007), **24**, pp. 936-941. DOI: 10.1007/s11814-007-0101-z.
- [183] Y. Kim, H. Lee. *Selective Synthesis of Furfural from Xylose with Supercritical Carbon Dioxide and Solid Acid Catalyst*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2001), **7 (6)**, pp.424-429. ISSN: 1226086X.
- [184] I. Agirrezabal-Telleria, J. Requies, M. Guemez, P. Arias. *Furfural production from xylose+ glucose feedings and simultaneous N<sub>2</sub>-stripping*. Green Chemistry (2012), **14 (11)**, pp. 3132-3140. DOI: 10.1039/c2gc36092f.
- [185] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M. Guemez, P. Arias. *Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen*. Bioresource Technology (2011), **102**, pp. 7478-7485. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.015.
- [186] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P. Arias. *Production of furfural from pentosan-rich biomass: analysis of process parameters during simultaneous furfural stripping*. Bioresource Technology (2013), **143**, pp. 258-264. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.082.
- [187] L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, S. Liu. *Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes*. RSC Advances (2012), **2**, pp.11184-11206. DOI: 10.1039/c2ra21811a.
- [188] R. O'Neill, M. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache. *Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite*. Industrial & Engineering Chemistry Research (2009), **48 (9)**, pp. 4300-4306. DOI: 10.1021/ie801599k.
- [189] S. Lima, A. Fernandes, M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A. Valente. *Dehydration of xylose into furfural in the presence of crystalline microporous silicoaluminophosphates*. Catalysis Letters (2010), **135 (1-2)**, pp. 41-47. DOI: 10.1007/s10562-010-0259-6.
- [190] X. Shi, Y. Wu, H. Yi, G. Rui, P. Li, M. Yang, G. Wang. *Selective Preparation of Furfural from Xylose over Sulfonic Acid Functionalized Mesoporous Sba-15 Materials*. Energies (2011), **4 (4)**, pp. 669-684. DOI: 10.3390/en4040669.
- [191] J. Lessard, J.F. Morin, J.F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornet. *High yield conversion of residual pentoses into furfural via zeolite catalysis and*

## CAPÍTULO I

- catalytic hydrogenation of furfural to 2-methylfuran*. Topics in Catalysis (2010), **53 (15-18)**, pp.1231-1234. DOI: 10.1007/s11244-010-9568-7.
- [192] I. Agirrezabal-Telleria, J. Requies, M.B. Guémez, P.L. Arias. *Pore size tuning of functionalized SBA-15 catalysts for the selective production of furfural from xylose*. Applied Catalysis B: Environmental (2012), **145**, pp. 34-42. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.12.025.
- [193] L.R. Ferreira, S. Lima, P. Neves, M.M. Antunes, S.M. Rocha, M. Pillinger, I. Portugal, A.A. Valente. *Aqueous phase reactions of pentoses in the presence of nanocrystalline zeolite beta: Identification of by-products and kinetic modeling*. Chemical Engineering Journal (2013), **215-216**, pp. 772-783. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.022.
- [194] M.M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, A.A. Valente. *Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts*. Applied Catalysis A: General (2012), **417-418**, pp. 243-252. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.12.046.
- [195] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, A.A. Valente. *Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material*. Applied Catalysis A: General (2010), **388 (1-2)**, pp. 141-148. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.040.
- [196] S. Lima, M. Pillinger, A.A. Valente. *Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6 (1)*. Catalysis Communications (2008), **9 (11-12)**, pp. 2144-2148. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.04.016.
- [197] S.B. Kim, S.J.You, Y.T. Kim, S. Lee, H. Lee, K. Park, E.D. Park. *Dehydration of D-xylose into furfural over H-zeolites*. Korean Journal of Chemical Engineering (2011), **28 (3)**, pp. 710-716. DOI: 10.1007/s11814-010-0417-y.
- [198] V. Choudhary, A.B. Pinar, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, R.F. Lobo. *Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media*. ACS Catalysis (2011), **1 (12)**, pp. 1724-1728. DOI: 10.1021/cs200461t.
- [199] R. Weingarten, J. Cho, G.A. Tompsett, W.C. Conner Jr, G.W. Huber. *Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites*. Journal of Catalysis (2011), **279**, pp. 174-182. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.01.013.
- [200] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier. *Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts*.

- Industrial Crops and Products (1998), **7 (2-3)**, pp. 95-99. DOI: 10.1016/S0926-6690(97)00037-X.
- [201] M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, J. Candeias, M. Pillinger, S. Rocha, M. Ribeiro, A. Valente. *Catalytic dehydration of d-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr-(W,Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry*. Catalysis Today (2012), **195 (1)**, pp. 127-135. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.03.066.
- [202] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani. *One-pot Formation of Furfural from Xylose via Isomerization and Successive Dehydration Reactions over Heterogeneous Acid and Base Catalysts*. Chemistry Letters (2010), **39 (8)**, pp. 838-840. DOI: 10.1246/cl.2010.838.
- [203] I. Agirrezabal-Telleria, C. García-Sancho, P. Maireles-Torres, P.L. Arias. *Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N<sub>2</sub> stripping*. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis (2013), **34 (7)**, pp. 1402-1406. DOI: 10.1016/s1872-2067(12)60599-3.
- [204] J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani. *One-pot synthesis of furans from various saccharides using a combination of solid acid and base catalysts*. Bulletin of the Chemical Society of Japan (2012), **85 (3)**, pp. 275-281. DOI: 10.1246/bcsj.20110287.
- [205] E. Lam, E. Majid, A. Leung, J. Chong, K. Mahmoud, J. Luong. *Synthesis of furfural from xylose by heterogeneous and reusable nafion catalysts*. Chemsuschem (2011), **4 (4)**, pp. 535-541. DOI: 10.1002/cssc.201100023.
- [206] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, A.A. Valente. *Acid-catalysed conversion of saccharides into furanic aldehydes in the presence of three-dimensional mesoporous Al-TUD-1*. Molecules (2010), **15 (6)**, pp. 3863-3877. DOI: 10.3390/molecules15063863.
- [207] T. Suzuki, T. Yokoi, R. Otomo, J.N. Kondo, T. Tatsumi. *Dehydration of Xylose over Sulfated Tin Oxide Catalyst: Influences of the Preparation Conditions on the Structural Properties and Catalytic Performance*. Applied Catalysis A: General (2011), **408 (1-2)**, pp. 117-124. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.09.009.
- [208] J. Zhang, J. Li, L. Lin. *Dehydration of Sugar Mixture to HMF and Furfural over SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalyst*. BioResources (2014), **9 (3)**, pp. 4194-4204. DOI: 10.15376/biores.9.3.4194-4204.
- [209] I. Agirrezabal-Telleria, F. Hemmann, C. Jger, P.L. Arias, E. Kemnitz. *Functionalized Partially Hydroxylated MgF<sub>2</sub> as catalysts for the Dehydration*

## CAPÍTULO I

- of D-Xylose to Furfural*. Journal of Catalysis (2013), **305**, pp. 81-91. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.05.005.
- [210] P.A. Russo, S. Lima, V. Rebutini, M. Pillinger, M.G. Willinger, N. Pinna, A.A. Valente. *Microwave-assisted coating of carbon nanostructures with titanium dioxide for the catalytic dehydration of D-xylose into furfural*. RSC Advances (2013), **3 (8)**, pp. 2595-2603. DOI: 10.1039/c2ra22874b.
- [211] X. Shi, Y. Wu, P. Li, H. Yi, M. Yang, G. Wang. *Catalytic Conversion of Xylose to Furfural over the Solid Acid  $SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3/SBA-15$  Catalysts*. Carbohydrate Research (2011), **346 (4)**, pp. 480-487. DOI: 10.1016/j.carres.2011.01.001.
- [212] G.H. Jeong, E.G. Kim, S.B. Kim, E.D. Park, S.W. Kim. *Fabrication of sulfonic acid modified mesoporous silica shells and their catalytic performance with dehydration reaction of d-xylose into furfural*. Microporous and Mesoporous Materials (2011), **144 (1-3)**, pp. 134-139. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.04.002.
- [213] X. Wang, S. Cheng, J.C.C. Chan. *Propylsulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica Synthesized by in Situ Oxidation of Thiol Groups under Template-Free Condition*. Journal of Physical Chemistry C (2007), **111 (5)**, pp. 2156-2164. DOI: 10.1021/jp066924b.
- [214] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente. *Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of d-xylose*. Microporous and Mesoporous Materials (2006), **94 (1-3)**, pp. 214-225. DOI: 10.1021/cm051982f.
- [215] I. Agirrezabal-Telleria, J. Requies, M.B. Güemez, P.L. Arias. *Dehydration of d-xylose to furfural using selective and hydrothermally stable arenesulfonic SBA-15 catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental (2014), **145**, pp. 34-42. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.010.
- [216] C. García-Sancho, I. Sádaba, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, M. López-Granados, P. Maireles-Torres. *Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-supported niobium-oxide catalysts*. ChemSusChem (2013), **6 (4)**, pp. 635-642. DOI: 10.1002/cssc.201200881.
- [217] P.L. Dhepe, R. Sahu. *A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose*. Green Chemistry (2010), **12 (12)**, pp. 2153-2156. DOI: 10.1039/c004128a.

- [218] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic. *Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals*. Chemical Society Reviews (2012), **41** (24), pp. 8075-8098. DOI: 10.1039/c2cs35188a.
- [219] A.S. Dias, S. Lima, P. Brandao, M. Pillinger, J. Rocha, A.A. Valente. *Liquid-phase Dehydration of D-xylose over Microporous and Mesoporous Niobium Silicates*. Catalysis Letters (2006), **108** (3-4), pp. 179-186. DOI: 10.1007/s10562-006-0046-6.
- [220] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, R. Richards, M.L. Granados. *Mg-Zr mixed oxides for aqueous aldol condensation of furfural with acetone: Effect of preparation method and activation temperature*. Catalysis Today (2011), **167** (1), pp. 77-83. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.059.
- [221] P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux. *Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction*. Catalysis Today (2006), **118** (3-4 SPEC. ISS.), pp. 373-378. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.07.024.
- [222] P. Carniti, A. Gervasini, M. Marzo. *Silica-niobia oxides as viable acid catalysts in water: Effective vs. intrinsic acidity*. Catalysis Today (2010), **152** (1-4), pp. 42-47. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.111.
- [223] C. García-Sancho, J.M. Rubio-Caballero, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres. *Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural*. Catalysis Today (2014), **234**, pp. 119-124. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.02.012.
- [224] I. Agirrezabal-Telleria, Y. Guo, F. Hemmann, P.L. Arias, E. Kemnitz. *Dehydration of xylose and glucose to furan derivatives using bifunctional partially hydroxylated MgF<sub>2</sub> catalysts and N<sub>2</sub>-stripping*. Catalysis Science and Technology (2014), **4** (5), pp. 1357-1368. DOI: 10.1039/c4cy00129j.
- [225] B. Pholjaroen, N. Li, Z. Wang, A. Wang, T. Zhang. *Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system*. Journal of Energy Chemistry (2013), **22** (6), pp. 826-832. DOI: 10.1016/S2095-4956(14)60260-6.
- [226] A.C. Doiseau, F. Rataboul, L. Burel, N. Essayem. *Synergy effect between solid acid catalysts and concentrated carboxylic acids solutions for efficient furfural production from xylose*. Catalysis Today (2014), **226**, pp. 176-184. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.034.



## CAPÍTULO I

- [227] V. Choudhary, S. Sandler, D. Vlachos. *Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media*. ACS Catalysis (2012), **2** (9), pp. 2022-2028. DOI: 10.1021/cs300265d.
- [228] C. Rong, X. Ding, Y. Zhu, Y. Li, L. Wang, Y. Qu, X. Ma, Z. Wang. *Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts*. Carbohydrate Research (2012), **350**, pp. 77-80. DOI: 10.1016/j.carres.2011.11.023.
- [229] J. Gravitis, N. Vedernikov, J. Zandersons, A. Kokorevics. *Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes*. ACS Symposium Series (2001), **784**, pp. 110-122. DOI: 10.1021/bk-2001-0784.ch009.
- [230] U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries (2007). DOI:10.3133/mineral2007.
- [231] S. Badoga, K.C. Mouli, K.K. Soni, A.K. Dalai, J. Adjaye. *Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil*. Applied Catalysis B: Environmental (2012), **125**, pp. 67-84. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.015.
- [232] A.N. Zagoruiko, V.V. Shinkarev, S.V. Vanag, G.A. Bukhtiyarova. *Catalytic processes and catalysts for production of elemental sulfur from sulfur-containing gases*. Catalysis in Industry (2010), **2** (4), pp. 343-352. DOI: 10.1134/S2070050410040082.
- [233] P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang, O. Okemona, G.D. Butlin, R. Hou, W.S. Kijlstra. *Studies on sulfate formation during the conversion of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> to sulfur over activated alumina*. Applied Catalysis A: General (2002), **235** (1-2), pp. 61-69. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00235-1.
- [234] H. Pines, J. Manassen. *The Mechanism of Dehydration of Alcohols over Alumina Catalysts*. Advances in Catalysis and Related Subjects (1966), **16** (C), pp. 49-93. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60351-X.
- [235] P. JuulDahl, O. Stahl, WIPO Patent Application WO/2011/095270 (Accedido 25 Octubre 2020, a <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2011095270>)
- [236] W. Liebner, R.A. Meyers. LURGI MTP® TECHNOLOGY. *Handbook of Petrochemicals Production Processes*. McGraw Hill (2005), 10.3-10.14. ISBN: 9780071410427.

- [237] Z. Liu, C. Sun, G. Wang, Q. Wang, G. Cai. *New progress in R&D of lower olefin synthesis*. Fuel Processing Technology (2000), **62 (2-3)**, pp. 161-172. DOI: 10.1016/S0378-3820(99)00117-4.
- [238] A. de Klerk. *Key catalyst types for the efficient refining of Fischer-Tropsch syncrude: alumina and phosphoric acid*. Catalysis (2011), **23**, pp. 1-49. DOI: 10.1039/9781849732772-00001.
- [239] H.G. Franck, J.W. Stadelhofer. *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials, Processes, Products*. Springer Berlin Heidelberg. (1988). ISBN-13:978-3-642-73434-2. DOI:10.1007/978-3-642-73432-8.
- [240] S.A. Schmidt, N. Kumar, B. Zhang, K.D. Eränen, Yu. Murzin, T. Salmi. *Preparation and characterization of alumina-based microreactors for application in methyl chloride synthesis*. Industrial & Engineering Chemistry Research (2012), **51 (12)**, pp. 4545-4555. DOI: 10.1021/ie202922x.
- [241] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth. *Hydrotreating catalysis*. Catalysis Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg (1996), **11**, 1-269. DOI: 10.1007/978-3-642-61040-0\_1.
- [242] W.D. Tao Yuan, Marshall. *Catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over palladium/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under mild conditions*. Journal of Hazardous Materials (2005), **126 (1-3)**, 149-157. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.022.
- [243] S.A. Kurta. *Investigating active centers of industrial catalysts for the oxidative chlorination of ethylene on a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface*. Catalysis in Industry (2011), **3**, pp. 136-143. DOI: 10.1134/S2070050411020085.
- [244] P. Hurtado, S. Ordóñez, A. Vega, F. Diez. *Catalytic combustion of methane over commercial catalysts in presence of ammonia and hydrogen sulphide*. Chemosphere (2004), **55 (5)**, pp. 681-689. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.068.
- [245] F. Tahriri Zangeneh, S. Mehrzama, S. Sahebdehfar. *The influence of solvent on the performance of Pt-Sn/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propane dehydrogenation catalyst prepared by co-impregnation method*. Fuel Processing Technology (2013), **109**, pp. 118-123. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.046.
- [246] M.B.I. Choudhury, S. Ahmed, M.A. Shalabi, T. Inui. *Preferential methanation of CO in a syngas involving CO<sub>2</sub> at lower temperature range*. Applied Catalysis A: General (2006), **314 (1)**, pp. 47-53. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.08.008.

## CAPÍTULO I

- [247] D. Seth, A. Sarkar, F.T.T. Ng, G.L. Rempel. *Selective hydrogenation of 1, 3-butadiene in mixture with isobutene on a Pd/ $\alpha$ -alumina catalyst in a semi-batch reactor*. Chemical Engineering Science (2007), **62 (17)**, pp. 4544-4557. DOI: 10.1016/j.ces.2007.05.029.
- [248] N. Macleod, J.M. Keel, R.M. Lambert. *The Effects of Catalyst Aging Under Industrial Conditions: Ethylene Oxide Conversion over Ag-Cs/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Catalysis Letters (2003), **86 (1-3)**, pp. 51-56. DOI: 10.1023/A:1022602807322.
- [249] I. Levin, D. Brandon. *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*. Journal of the American Ceramic Society (1998), **81 (8)**, pp. 1995-2012. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
- [250] G. Busca. *The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization*. Physical Chemistry Chemical Physics (1999), **1 (5)**, pp. 723-726. DOI: 10.1039/a808366e.
- [251] D.M. Sung, Y. Ha Kim, E.D. Park, J.E. Yie. *Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides*. Research on Chemical Intermediates (2010), **36 (6-7)**, pp. 653-660. DOI: 10.1007/s11164-010-0201-y.
- [252] C. Morterra, G. Magnacca. *A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*. Catalysis Today (1996), **27 (3-4)**, pp. 497-532. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00163-8.
- [253] A.B. Mohammed Saad, V.A. Ivanov, J.C. Lavalley, P. Nortier, F. Luck. *Comparative study of the effects of sodium impurity and amorphisation on the Lewis acidity of  $\gamma$ -alumina*. Applied Catalysis A: General (1993), **94 (1)**, pp. 71-83. DOI: 10.1016/0926-860X(93)80046-S.
- [254] A. Takagaki, J. ChulJungb, S. Hayashi. *Solid Lewis acidity of boehmite  $\gamma$ -AlO(OH) and its catalytic activity for transformation of sugars in water*. RSC Advances (2014), **4 (82)**, pp. 43785-43791. DOI: 10.1039/c4ra08061k.
- [255] E. Pfab, L. Filiciotto, R. Luque. *The Dark Side of Biomass Valorization: A Laboratory Experiment To Understand Humin Formation, Catalysis, and Green Chemistry*. Journal of Chemical Education (2019), **96 (12)**, pp. 3030-3037. DOI: 10.1021/acs.jchemed.9b00410.
- [256] B. Torres-Olea, S. Mérida-Morales, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, P. Maireles. *Catalytic Activity of Mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Oxides for Glucose Conversion into 5-*

*Hydroxymethylfurfural*. *Catalysts* (2020), **10** (8), pp. 1-21. DOI: 10.3390/catal10080878.

- [257] V. Flores-Velázquez, G. Córdova-Pérez, A. Silahua-Pavón, J. Torres-Torres, U. Sierra, S. Fernández, S. Godavarthi, F. Ortiz-Chi, C. Espinosa-González. *Cellulose obtained from banana plant waste for catalytic production of 5-HMF: Effect of grinding on the cellulose properties*. *Fuel* (2020), **265**, pp. 116857. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116857



# CAPÍTULO II

---

## PUBLICACIONES DE CALIDAD



## ***PUBLICACIÓN #1***

*Chapter 1: Furfural Derivatives from Agricultural and Agri-Food Wastes by Heterogeneous Catalysis. Biomass and Biowaste. New Chemical Products from Old*

*I. Fúnez Núñez, C. García Sancho, P. J. Maireles Torres, L. Serrano Cantador (2020), pp. 1-30. DOI: 10.1515/9783110538151-202, ISBN: 9783110537789, ISSN: 0210-1963.*



La primera publicación que avala esta Tesis Doctoral, titulada *Furfural derivatives from agricultural and agri-food wastes by heterogeneous catalysis*, la cual corresponde al primer capítulo del libro *Biomass and Biowaste: New chemical products from old* publicado recientemente por De Gruyter, analiza la composición química de residuos lignocelulósicos, como recursos renovables para aplicaciones avanzadas, dentro del marco de la valorización de la biomasa como foco de investigación para transformar sus componentes en productos químicos de interés, ya que, hoy en día, la biomasa se presenta como una fuente renovable e inagotable de productos que acapara un gran interés por parte de la comunidad científica. Es por lo que, considerando el concepto de biorrefinería, su desarrollo es más favorable en una economía circular, donde se fomente la reutilización y valorización de los residuos, considerados no rentables, procedentes de actividades agrícolas, pesqueras, o del consumo humano, tales como residuos urbanos e industriales.

En este sentido, se realiza una descripción detallada de la biomasa lignocelulósica, donde se indica su composición y se justifica su carácter renovable como materia prima para la obtención de productos químicos de alto valor añadido, en el contexto de las biorrefinerías. Se propone un uso integral de los carbohidratos presentes en las fracciones hemicelulósica y celulósica de la lignocelulosa, pero su utilización como materia primase estudiará con más detenimiento en los siguientes capítulos de esta Tesis Doctoral, centrándonos, en este primer punto, en los diferentes procesos termoquímicos, bioquímicos, químicos y mecánicos, previos a la producción catalítica de furfural y sus derivados más importantes, como alcohol furfurílico (FOL), furano y 2-metilfurano (MF). Muchos residuos agrícolas, tales como la paja de trigo, bagazo de maíz, el orujo de la uva o la pulpa de manzana, debido a las grandes cantidades generadas anualmente, han adquirido en los últimos tiempos un gran interés por su

potencial dentro de lo que se conoce como Química Verde, puesto que pueden utilizarse para obtener compuestos de alto valor funcional, como polifenoles, vitaminas, aceites esenciales o proteínas. Por otro lado, si nos centramos en la producción de aceite de oliva, se generan cuatros veces más residuos que el volumen de aceite vegetal comercializable obtenido, lo que supone un gran impacto, tanto industrial como medioambiental. Ello ha provocado que exista un interés creciente por la valorización de estos residuos, entre los que se encuentra el alperujo, como una alternativa sostenible para la producción de biodiésel y otros bio-productos. Entre los componentes del alperujo se encuentran los huesos de aceituna, que, debido a su alto contenido en hemicelulosa, se han seleccionado como materia prima para la producción de furfural (publicación IV de la Tesis Doctoral).



## **PUBLICACIÓN #2**

*Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst*

C. García Sancho, I. Fúnez Núñez, R. Moreno Tost, J. Santamaría González, E. Pérez Inestrosa, J. L. G. Fierro, P. J. Maireles Torres. *Applied Catalysis. B: Environmental*. (2017), **206**, pp. 617-625. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.065.

La publicación titulada *Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 206 (2017) 617-625, se centra en el estudio de la influencia de la adición de  $\text{CaCl}_2$  y un catalizador ácido heterogéneo, como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sobre la producción de una molécula plataforma derivada de la biomasa, con elevado potencial, como es el caso del 5-hidroximetilfurfural (HMF), a partir de glucosa, presente principalmente en la celulosa.

La reacción de deshidratación de glucosa a HMF se ha evaluado utilizando tres tipos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial (ácida, neutra y básica), con diferentes propiedades ácido-base, para elucidar su efecto sobre el comportamiento catalítico. Asimismo, se han optimizado diferentes parámetros experimentales, tales como el tiempo de reacción, la cantidad de catalizador y su posible reutilización, con el objetivo de maximizar la producción de HMF. El uso generalizado de disolventes que pueden resultar perjudiciales, tanto para la salud como para el medio ambiente, ha llevado a la búsqueda de alternativas no tan agresivas, dentro del marco de la Química Verde. El medio de reacción empleado en este trabajo es un sistema bifásico agua-metilisobutilcetona (MIBK) que, junto con la actividad de la alúmina como catalizador y la adición de sales inorgánicas, como  $\text{NaCl}$  o  $\text{CaCl}_2$ , mejora los resultados en lo que a rendimiento en HMF se refiere, ya que se desfavorecen las reacciones secundarias que decrecen este rendimiento. Así pues, en este trabajo, se ha encontrado una mejora considerable del rendimiento en HMF en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , con respecto al uso de  $\text{NaCl}$ , alcanzando un 52% a  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , en solo 15 minutos de reacción. Esta mejora se ha atribuido a la interacción entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y las moléculas de glucosa, ya que se ha demostrado, mediante Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H-RMN}$ ), que se favorece la formación del anómero  $\alpha$ -glucopiranosas, descartándose, por tanto, un efecto del anión cloruro. Esta interacción facilita el proceso catalítico de deshidratación de

las moléculas de glucosa, acelerando considerablemente la producción de HMF en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida y  $\text{CaCl}_2$ . Así, el  $\text{CaCl}_2$  modifica el equilibrio anomérico hacia la forma  $\alpha$ , cuya deshidratación tiene lugar de manera más eficiente, mientras que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  actúa como catalizador ácido que promueve la transformación de glucosa a HMF. Por último, este catalizador se reutilizó durante 3 ciclos sin pérdida de su actividad catalítica y sin necesidad de regeneración, lo cual lo hace idóneo para su empleo, tanto en este proceso como en otras reacciones de deshidratación de azúcares. El excelente comportamiento catalítico de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se debe a su naturaleza mesoporosa y a la existencia de sitios ácidos de Lewis.



### **PUBLICACIÓN #3**

*Synergistic effect between  $\text{CaCl}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for furfural production by dehydration of hemicellulosic carbohydrates*

*I. Fúnez Núñez, C. García Sancho, J. A. Cecilia, R. Moreno Tost, E. Pérez Inestrosa, L. Serrano Cantador, P. J. Maireles Torres. Applied Catalysis A.: General. (2019), **585**, pp. 117-188. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117188.*



La tercera publicación de esta Tesis Doctoral se titula *Synergistic effect between  $\text{CaCl}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for furfural production by dehydration of hemicellulosic carbohydrates*, Applied Catalysis A: General 585 (2019) 117-188. En este trabajo se recogen los resultados del estudio de la reacción de deshidratación de pentosas, en este caso xilosa, para la obtención de furfural. Para ello, se ha empleado xilosa comercial como materia prima, aunque también se ha realizado un estudio preliminar a partir de licores ricos en pentosas procedentes de biomasa. Al igual que se hizo en el anterior trabajo, se ha evaluado la influencia de parámetros experimentales, tales como el tiempo de reacción, la temperatura, la cantidad de catalizador y su reutilización, utilizando también una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mesoporosa con carácter ácido, en un medio bifásico agua-tolueno. Además, se ha estudiado el efecto de la adición de sales inorgánicas al medio de reacción, tales como  $\text{CaCl}_2$ , previamente empleada en la deshidratación de glucosa a HMF, y  $\text{MgCl}_2$ , con el objetivo de minimizar las posibles reacciones secundarias que conducen a una disminución en el rendimiento en furfural. Estas sales inorgánicas mejoraron el coeficiente de partición entre las fases acuosa y orgánica, lo que facilitó la extracción de furfural del medio de reacción en el co-disolvente orgánico, evitando su degradación en el medio acuoso. Asimismo, el efecto que ejercen dichas sales de metales alcalinotérreos sobre el mecanismo de reacción se ha estudiado mediante  $^1\text{H}$ -RMN, confirmándose el efecto sinérgico entre el catalizador sólido y los cationes alcalinotérreos, de tal manera que el mejor resultado catalítico, con un rendimiento en furfural del 55%, se obtuvo en presencia de  $\text{CaCl}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 150 °C, tras 50 minutos de reacción, con conversión completa de xilosa. En dicho estudio, se ha demostrado que el  $\text{CaCl}_2$  también desplaza el equilibrio anomérico  $\alpha$ -xilopiranosas/ $\beta$ -xilopiranosas hacia el anómero  $\alpha$ , lo que favorece la reacción de deshidratación, mientras que el catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promueve la producción de furfural. Posteriormente, se ha confirmado la estabilidad del catalizador sólido ácido en un estudio de reutilización durante diez ciclos

## CAPÍTULO II

catalíticos, sin ningún tratamiento de regeneración tras cada ciclo. Finalmente, se ha realizado un estudio preliminar sobre el comportamiento catalítico de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{CaCl}_2$  para la producción de furfural partiendo de licores obtenidos mediante tratamiento hidrotermal de huesos de aceituna, como biomasa lignocelulósica de partida. Así, se logró un rendimiento del 83%, después de 50 minutos de reacción a 175 °C, en presencia del catalizador sólido y cloruro de calcio, lo que demuestra el efecto sinérgico entre ambos.



## **PUBLICACIÓN #4**

*Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversion into furfural in the presence of solid acid catalysts*

*I. Fúnez Núñez, C. García Sancho, J. A. Cecilia, R. Moreno Tost, L. Serrano Cantador, P. J. Maireles Torres. Process and Safety Environmental. Protection (2020), 143, pp. 1-13. DOI: 10.1016/j.psep.2020.06.033.*

Considerando todos los aspectos expuestos y los resultados obtenidos anteriormente, el principal objetivo de esta última publicación, que lleva por título *Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversion into furfural in the presence of solid acid catalysts*, Process Safety and Environmental Protection 143 (2020) 1-13, es la obtención de furfural a partir de licores obtenidos mediante autohidrólisis de huesos de aceituna, como biomasa lignocelulósica de partida, optimizando dicho proceso para maximizar la producción de furfural.

El tratamiento de la biomasa lignocelulósica residual seleccionada (huesos de aceituna) para la producción de furfural se ha realizado en dos etapas, con el fin de disminuir las reacciones secundarias que provocan las pérdidas de rendimiento: i) autohidrólisis de huesos de aceituna en agua, optimizando tanto la temperatura como el tiempo de reacción, para maximizar la presencia en disolución de carbohidratos, principalmente xilosa, derivados de la hemicelulosa presente en los huesos de aceituna, y ii) producción de furfural a partir de dichos licores, en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ , optimizando parámetros experimentales como temperatura y tiempo de reacción, y evaluando la reutilización del catalizador. Así pues, el uso combinado de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial y  $\text{CaCl}_2$  condujo a la hidrólisis total de aquellos pentosanos no hidrolizados tras la primera etapa de autohidrólisis, y a su posterior deshidratación a furfural, alcanzando el máximo rendimiento y eficiencia de furfural (23% y 96%, respectivamente) a 150 °C después de 60 minutos de reacción, utilizando como fuente de pentosas el licor obtenido por autohidrólisis a 180 °C y 30 minutos (L5.1). Dicho licor proporcionó los mejores resultados catalíticos, a diferencia de otros con mayor concentración de xilosa después de la autohidrólisis, debido a que estos últimos presentaban también una mayor concentración de ácidos orgánicos, tales como ácidos acético y láctico, que favorecen las reacciones secundarias no deseadas, que disminuyen el rendimiento en furfural. Por otro lado, tanto la fracción sólida (huesos de aceituna) como

la líquida (licores) se caracterizaron mediante normas estandarizadas, con el fin de conocer cómo sus propiedades y composición influyen en la producción de furfural. Finalmente, otros catalizadores sólidos ácidos, tales como sílices mesoporosas dopadas con heteroátomos (sílices de tipo SBA-15 dopada con Nb y de tipo HMS dopada con Zr) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mesoporoso, que previamente habían demostrado ser activos para la deshidratación de diferentes carbohidratos, también se evaluaron para la producción de furfural a partir de licores hemicelulósicos. En este estudio se ha demostrado que  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , es más efectiva para la producción de furfural a 150 °C que el resto de catalizadores evaluados, alcanzando valores de eficiencia en furfural cercanos al 100% después de 1 hora de reacción, debido a que la alúmina presenta una mayor cantidad de sitios ácidos disponibles. Además, el efecto sinérgico entre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  no se ha observado cuando se utiliza esta sal con otro catalizador de los mencionados anteriormente, ya que las eficiencias de furfural alcanzadas fueron, en todos los casos, inferiores al 50%. El catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  demostró su estabilidad durante cinco ciclos catalíticos, en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , utilizando el licor L5.1, como fuente de pentosas, a 150 °C y tras 15 minutos de reacción.



# CAPÍTULO III

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

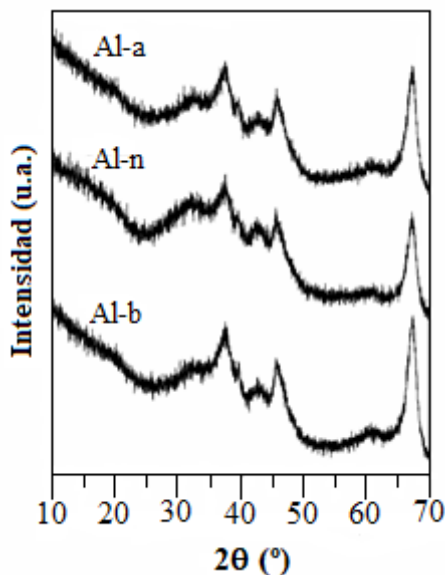




### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES: $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (ácida, básica, neutra)

En primer lugar, se realizó la caracterización de las propiedades texturales y ácido-base de tres alúminas mesoporosas, ya que son parámetros clave para maximizar los rendimientos en 5-hidroximetilfurfural y furfural en las reacciones de deshidratación de hexosas y pentosas respectivamente [1].

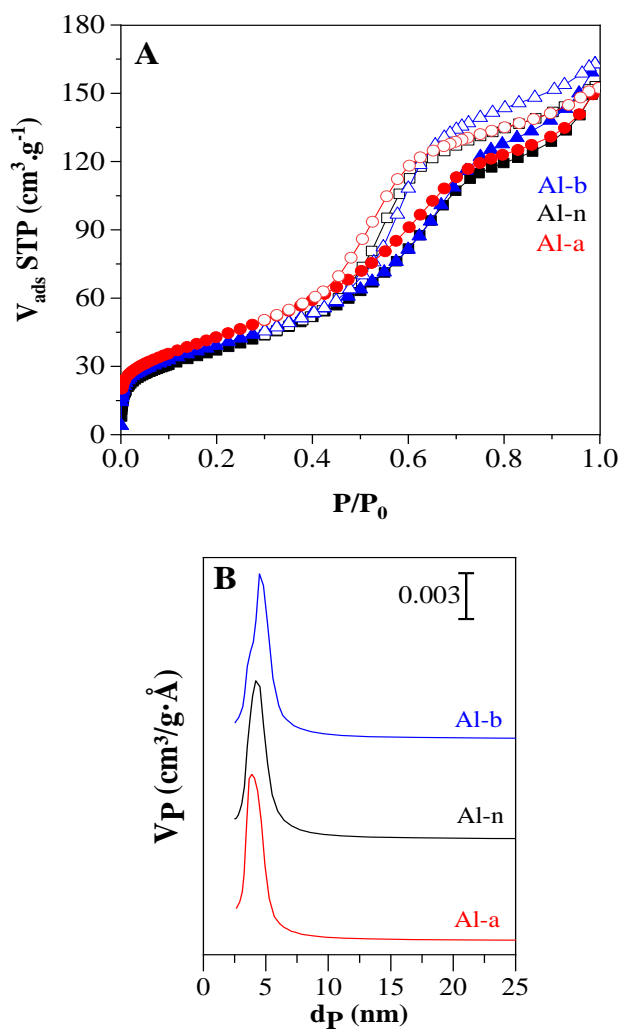
Las propiedades estructurales y texturales son similares, ya que, en todos los casos, mediante difracción de rayos X, se ha detectado la existencia de la fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 37.71, 45.87$  y  $66.89^\circ$ , JCPDS No 01-074-2206) (Figura 3.1). Además, todas ellas presentan valores similares de áreas superficiales BET ( $137$ - $158 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), volúmenes de poros ( $0.236$ - $0.252 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) y distribuciones de tamaño de poros (Tabla 3.1 y Figura 3.2). Estas propiedades texturales de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se dedujeron a partir de los datos de adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  (Figura 3.2). Presentaron isothermas Tipo IV que tienden a Tipo II, según la clasificación IUPAC, lo que demuestra que estamos ante catalizadores de naturaleza mesoporosa (Figura 3.2A).



**Figura 3.1.** Difractogramas de rayos X de los tres tipos de alúminas (ácida, básica y neutra).

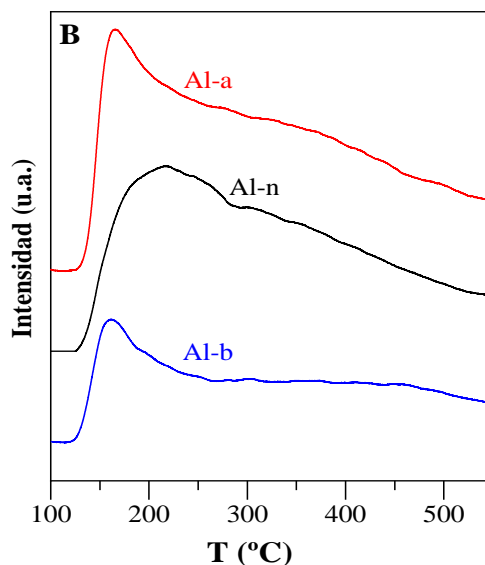
**Tabla 3.1.** Parámetros texturales y acidez total de los catalizadores de alúmina.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)	$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
Al-a	158	0.236	4.7	478
Al-n	137	0.237	4.8	401
Al-b	143	0.252	5.1	232



**Figura 3.2.** Isothermas de adsorción (símbolo sólido)-desorción (símbolo abierto) de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  (A) y curva de distribución de tamaños de poros (B) de los catalizadores Al-x.

Sin embargo, presentan diferentes valores de acidez total, calculados por  $\text{NH}_3$ -TPD (Tabla 3.1 y Figura 3.3), que pueden explicar su distinto comportamiento catalítico en la reacción de deshidratación de carbohidratos. Las curvas presentan un máximo de desorción de amoníaco a 180 °C, lo que demuestra la existencia de sitios ácidos débiles, mientras que la desorción a más altas temperaturas se asocia a sitios ácidos de fortaleza media y fuerte [2].



**Figura 3.3.** Curvas de  $\text{NH}_3$ -TPD de los catalizadores de alúmina mesoporosa.

Por otro lado, mediante XPS se han detectado pequeñas cantidades de sodio en la superficie de los tres tipos de alúminas (Tabla 3.2), además de cloro. La alúmina básica es la que presenta el mayor contenido en sodio, y la concentración superficial de cloro es más alta en la alúmina ácida. Esto puede explicarse en base a los posibles tratamientos con HCl y NaOH para proporcionarles el carácter ácido o básico, respectivamente, tal y como señalaron Nassar *et al.* [3]. Los valores de energía de ligadura (BE) encontrados para Al  $2p_{3/2}$  y O  $1s$ , en todas las alúminas mesoporosas, son característicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [4–6], y la relación atómica Al/O superficial es similar en todos los casos (0.454-0.471), aunque algo inferior al valor teórico (0.666), lo que pudiera deberse a la existencia de una superficie más hidroxilada, lo que hace aumentar su contenido en oxígeno.

**Tabla 3.2.** Datos de XPS para los distintos tipos de alúminas mesoporosas.

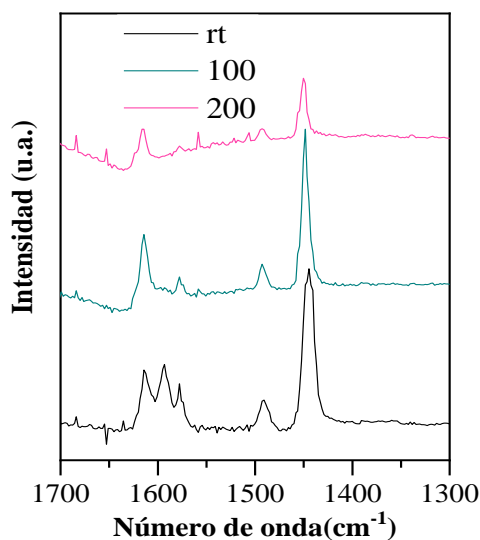
Muestra	Energía de ligadura (eV)		Relación Atómica	Concentración atómica (%)				
	Al 2p <sub>3/2</sub>	O 1s		Al/O	Al	O	C	Na
Al-a	73.7	530.7	0.464	29.78	64.19	3.84	0.45	1.74
Al-n	73.5	530.4	0.454	28.49	62.62	7.95	0.24	0.71
Al-b	73.8	530.7	0.471	29.73	63.07	6.47	0.73	0

Como se ha comentado previamente, la alta superficie BET ( $158 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) y acidez total ( $478 \text{ } \mu\text{moles NH}_3\cdot\text{g}\cdot\text{cat}^{-1}$ ) que presenta la alúmina ácida (Al-a), hacen que la densidad de sitios ácidos sea de  $3.02 \text{ } \mu\text{moles NH}_3\cdot\text{m}^{-2}$ , lo que permite alcanzar una mayor conversión de glucosa y rendimiento en HMF (Ver Figura 3.5).

Para completar la caracterización físico-química de este catalizador ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida) se ha determinado la naturaleza de sus centros ácidos mediante adsorción de piridina acoplada a espectroscopia FTIR (Figura 3.4). En los espectros obtenidos, después de desgasificar a diferentes temperaturas, aparecen bandas de absorción a  $1613$  y  $1449 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de vibración 8a y 19b de piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis fuertes (s-LAS) [7]. Se puede observar que, al aumentar la temperatura de desgasificación, la señal característica de la piridina adsorbida sobre estos centros ácidos de Lewis disminuye ligeramente su intensidad, pero no desaparece, lo que corrobora la fortaleza de los sitios ácidos de Lewis. Por otro lado, la banda ubicada en  $1578 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la piridina coordinada en sitios ácidos débiles de Lewis (w-LAS) [7] y su intensidad disminuye con la temperatura de desgasificación, lo que confirma la debilidad de estos sitios ácidos.

Por otra parte, no se observan bandas de absorción alrededor de  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , lo que demuestra que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida no posee sitios ácidos de Brönsted (BAS) (Figura 3.4). Se detecta, además, otra banda en  $1491 \text{ cm}^{-1}$  que normalmente se asocia al modo de vibración 19a de la piridina, asociado a los sitios ácidos de Brönsted y Lewis [8], aunque en este caso sólo es debido a LAS. Finalmente, también se observa una banda centrada en  $1594 \text{ cm}^{-1}$  al evacuar la piridina a temperatura ambiente, que puede asignarse al modo de vibración 8a de la piridina unida por enlace de hidrógeno a los grupos hidroxilo de la superficie del catalizador [9]. Sin embargo, esta banda

desaparece prácticamente con el tratamiento térmico a 100 °C, lo que hace evidente la débil interacción de la piridina con los grupos hidroxilo de la superficie.

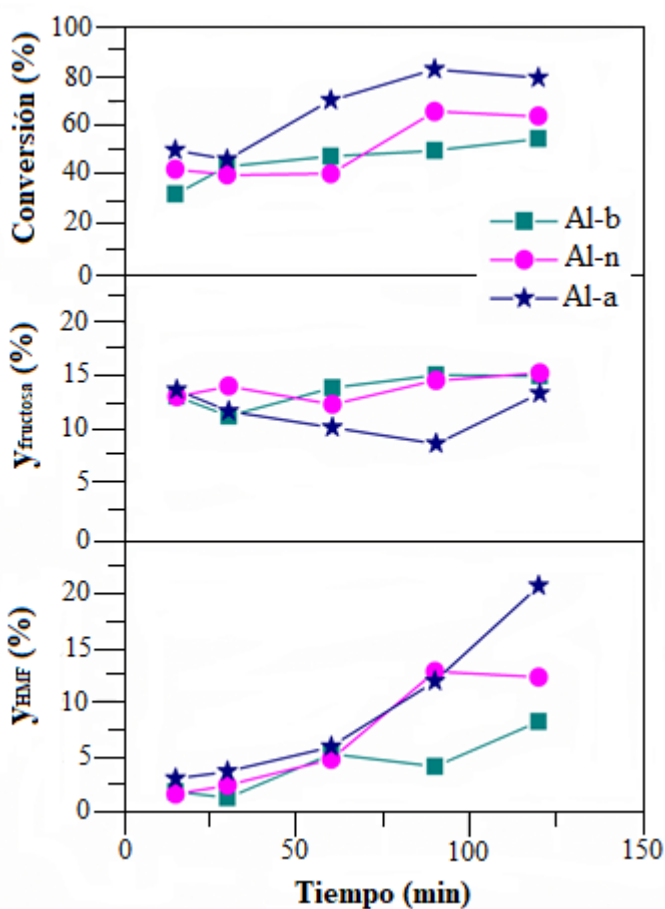


**Figura 3.4.** Espectros FTIR de piridina adsorbida sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ácida, después de desgasificar a diferentes temperaturas.

## 3.2. REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE GLUCOSA EN PRESENCIA DE $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3.2.1. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DE $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Una vez caracterizados los catalizadores de alúmina mesoporosa con diferente naturaleza ácido-base, se estudiaron en la reacción de deshidratación de glucosa, a 175 °C, utilizando una relación en peso glucosa/catalizador de 3 (Figura 3.5).



**Figura 3.5.** Conversión de glucosa y rendimiento en fructosa y HMF en función del tiempo de reacción a 175 °C, en presencia de alúminas mesoporosas (relación mástica glucosa/catalizador= 3, 0.15 g de glucosa, 1.5 mL H<sub>2</sub>O, 3.5 mL MIBK).

Se puede observar que la alúmina ácida (Al-a) es la que alcanza una mayor conversión de glucosa y mejores rendimientos en HMF, lo que es de esperar de acuerdo con su alta acidez total ( $478 \mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g} \cdot \text{cat}^{-1}$ ) (Tabla 3.1). Así, la conversión de glucosa aumenta del 50%, a los 15 min de reacción, hasta el 83% después de 90 min, aunque los valores de rendimiento de HMF no son demasiado altos, siendo el máximo alcanzado del 21%. La explicación de estos bajos rendimientos puede deberse a que el catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  favorece las reacciones secundarias que conducen a la formación de especies poliméricas solubles e insolubles (huminas), como ya se ha observado en la reacción de deshidratación de otros carbohidratos como la xilosa [10],

disminuyendo así el rendimiento en HMF. Por ello es necesario el desarrollo de otras alternativas para minimizar las reacciones indeseadas, así como para mejorar el comportamiento catalítico de estas alúminas mesoporosas.

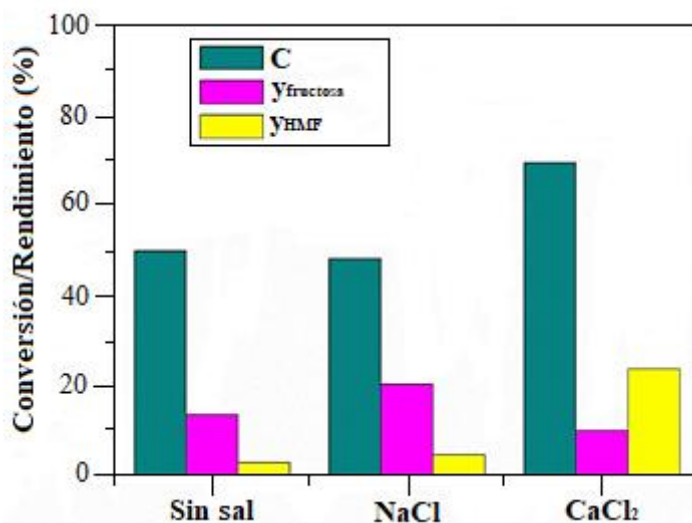
A diferencia de la alúmina ácida, la alúmina básica (Al-b) no supera el 55% de conversión de glucosa, incluso después de 120 min de reacción, debido a su menor acidez ( $232 \mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g} \cdot \text{cat}^{-1}$ ) (Tabla 3.1). Por el contrario, la alúmina neutra (Al-n) presenta un comportamiento intermedio entre las dos anteriores, con una conversión en torno al 70%, acorde con su acidez total intermedia ( $401 \mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g} \cdot \text{cat}^{-1}$ ) (Tabla 3.1). Además, se midió el pH de la suspensión de alúmina en el medio de reacción para comprobar el carácter ácido de cada una, y se pudo ver cómo disminuye dicho pH conforme aumenta la acidez del catalizador, alcanzando valores de 4.5, 6.4 y 8.9 para Al-a, Al-n y Al-b, respectivamente. Estos valores de pH pueden deberse a los grupos ácidos y básicos presentes sobre la superficie del catalizador, generados mediante los pretratamientos para obtener alúminas con un determinado carácter ácido-base. Por lo que, aunque todos los catalizadores posean sitios ácidos con un amplio rango de fortalezas, como se puede deducir de las curvas de desorción térmica programada de amoníaco (Figura 3.3) [2], la alúmina ácida y neutra exhiben una mayor cantidad de sitios ácidos más fuertes, que conducen a mejores resultados catalíticos. Por lo tanto, el comportamiento catalítico de estas alúminas parece que se encuentra influenciado por su carácter ácido, ya que todas mostraron similares propiedades texturales, pero se diferenciaron unas de otras principalmente en sus propiedades ácidas. Por ello se seleccionó la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida para llevar a cabo todos los restantes estudios catalíticos de este trabajo de Tesis Doctoral.

### 3.2.2. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE SALES INORGÁNICAS

En estudios previos, García Sancho *et al.* mejoraron el rendimiento en furfural en la deshidratación de xilosa, mediante la adición de cloruro de sodio, alcanzando un rendimiento máximo cuando se emplearon  $0.2 \text{ g} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$  [11]. Por ello, en la presente Tesis Doctoral, para la reacción de deshidratación de glucosa a HMF se ha utilizado inicialmente esta misma concentración de NaCl, y, además, se ha comparado con otra sal,  $\text{CaCl}_2$ , para estudiar el efecto de la naturaleza del catión metálico, usando la misma

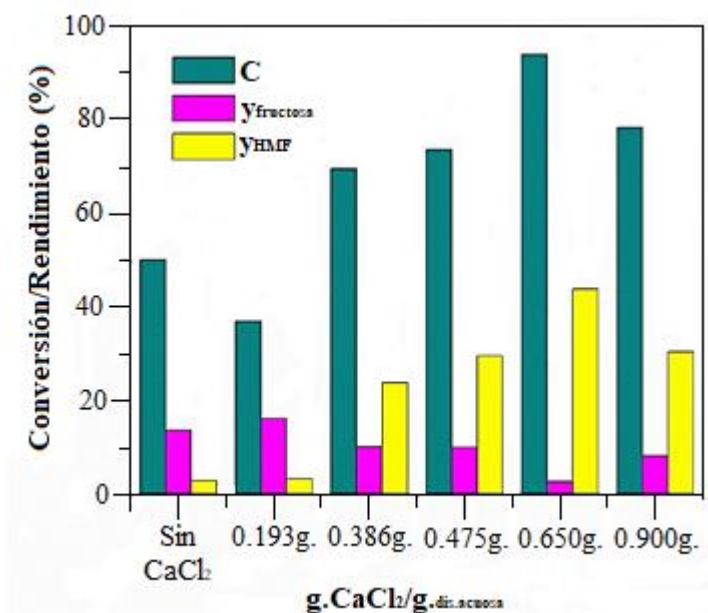


concentración molar del catión (*Figura 3.6*). Los resultados catalíticos reflejan una clara diferencia, ya que en el caso de NaCl, a 175 °C y 15 minutos de reacción, solo se observa un ligero aumento del rendimiento en HMF, a diferencia de cuando se añade CaCl<sub>2</sub>, en cuyo caso mejora tanto la conversión de glucosa como el rendimiento en HMF.



**Figura 3.6.** Influencia de la adición de NaCl ( $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ ) o CaCl<sub>2</sub> ( $0.386 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ ) sobre la conversión de glucosa y rendimientos en fructosa y HMF con el catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida (175 °C, 15 minutos, relación másica glucosa/catalizador=3, 0.15 g de glucosa, 1.5 mL H<sub>2</sub>O, 3.5 mL MIBK).

Por tanto, se ha elegido CaCl<sub>2</sub> como sal inorgánica a adicionar en el medio de reacción con el fin de mejorar los resultados catalíticos, y se ha optimizado la cantidad adicionada (*Figura 3.7*).



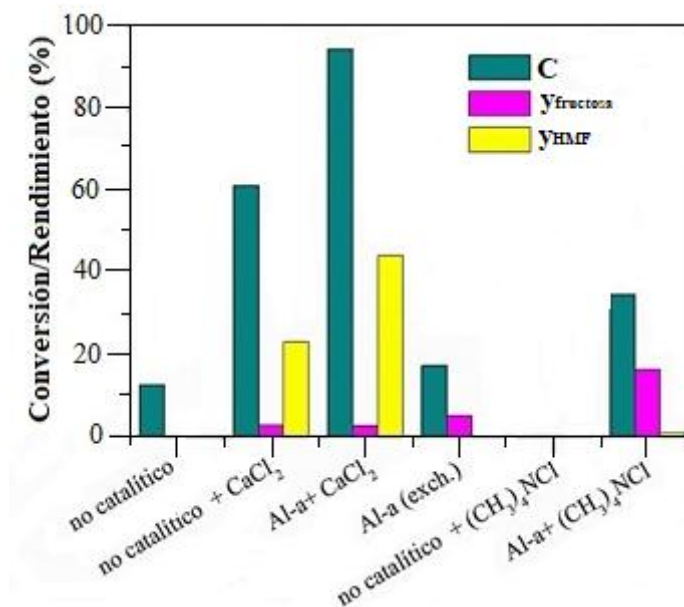
**Figura 3.7.** Efecto de la cantidad de CaCl<sub>2</sub> añadida sobre la conversión de glucosa y los rendimientos en fructosa y HMF para el catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida (175 °C, 15 minutos, relación másica glucosa/catalizador=3, 0.15 g de glucosa, 1.5 mL H<sub>2</sub>O, 3.5 mL, MIBK).

Una vez observado que la adición conjunta de CaCl<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida mejora los resultados catalíticos obtenidos, se ha procedido a estudiar la influencia de la cantidad de cloruro de calcio, a tiempos cortos de reacción, con el objetivo de minimizar las reacciones secundarias (Fig. 3.7). Se puede comprobar cómo a mayores concentraciones de CaCl<sub>2</sub> se alcanza un mejor comportamiento catalítico, tanto de conversión de glucosa como de rendimiento en HMF, siendo máximos dichos valores con una cantidad de 0.65 g de CaCl<sub>2</sub> por gramo de disolución acuosa, aumentando la conversión de glucosa del 50%, en la reacción llevada a cabo sin sal, hasta el 94% en presencia de esta cantidad óptima de CaCl<sub>2</sub>; asimismo, el rendimiento en HMF se incrementó desde un 3% hasta un 44%. En las condiciones de reacción elegidas, se observa que la adición de CaCl<sub>2</sub> promueve considerablemente la producción de HMF, incluso después de sólo 15 minutos de reacción, mejorando a su vez el comportamiento catalítico de la alúmina ácida. Sin embargo, cuando la cantidad de cloruro cálcico en disolución es muy alta (0.9 g<sub>CaCl2</sub> g<sub>aq.sol</sub><sup>-1</sup>), cerca del valor de saturación, los

resultados catalíticos empeoran. Se ha comprobado que la presencia de cloruro cálcico influye en el coeficiente de reparto del proceso catalítico,  $R$ , definido como la relación de concentraciones de HMF en las fases orgánica y acuosa. Así pues, se observa un aumento de  $R$  cuando se emplea  $\text{CaCl}_2$ , obteniendo valores entre 1.2-1.8, con respecto al ensayo catalítico en ausencia de sal ( $R= 1.01$ ). Sin embargo, no existe una tendencia clara en esta relación, ya que el valor de  $R$  aumenta conforme más baja es la concentración de  $\text{CaCl}_2$  utilizada, siendo  $R= 1.8$  para  $0.386 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \text{ g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ , mientras que disminuye dicho valor para concentraciones más altas de sal ( $R= 1.2$  para  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \text{ g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ ) a pesar de que el comportamiento catalítico fue mejor a mayores concentraciones de dicha sal. No obstante, para  $\text{NaCl}$  y  $\text{CaCl}_2$ , en las condiciones de reacción utilizadas, se ha encontrado un coeficiente de reparto similar, siendo éste de  $R = 1.8$ , a pesar de que la presencia de  $\text{NaCl}$  no mejora el rendimiento catalítico, por lo que el hecho de que la adición de  $\text{CaCl}_2$  mejore el rendimiento en HMF no se puede explicar sólo con el coeficiente de partición, ya que los valores máximos de conversión y rendimiento en HMF no se alcanzan para los valores  $R$  más altos.

Una vez se hicieron los ensayos catalíticos con sales inorgánicas con el fin de elegir la que mejor resultado daba en presencia de Al-a como catalizador ácido, se procedió a comparar dichos resultados con el proceso no catalizado (en ausencia de catalizador), con y sin sal ( $\text{CaCl}_2$ ) (Fig. 3.8). Así, se puede observar que en las condiciones de operación empleadas hasta ahora ( $175 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $15 \text{ min}$ ), para el proceso no catalizado en ausencia de  $\text{CaCl}_2$  se obtienen valores relativamente bajos, tanto de conversión de glucosa como de rendimiento en HMF, siendo un 12% y 0.2%, respectivamente. Sin embargo, cuando se realiza esta misma reacción en presencia de  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \text{ g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ , incluso sin catalizador en el medio, experimenta un aumento considerable, tanto de la conversión de glucosa como del rendimiento en HMF (61 y 23%, respectivamente), lo que demuestra que el cloruro cálcico utilizado juega un papel clave durante la reacción de deshidratación. En este sentido, previamente se ha demostrado que las sales son capaces de modificar la fuerza iónica del medio [12], variando así el coeficiente de actividad de la disolución y el pH efectivo, el cual disminuye, lo que facilita la reacción de deshidratación de la glucosa. Así pues, con el objetivo de demostrar si existe el efecto denominado *salting-out*, otra sal con el mismo

anión, como  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ , se ha estudiado, manteniendo la misma fuerza iónica para poder compararla con el cloruro de calcio (Figura 3.8).

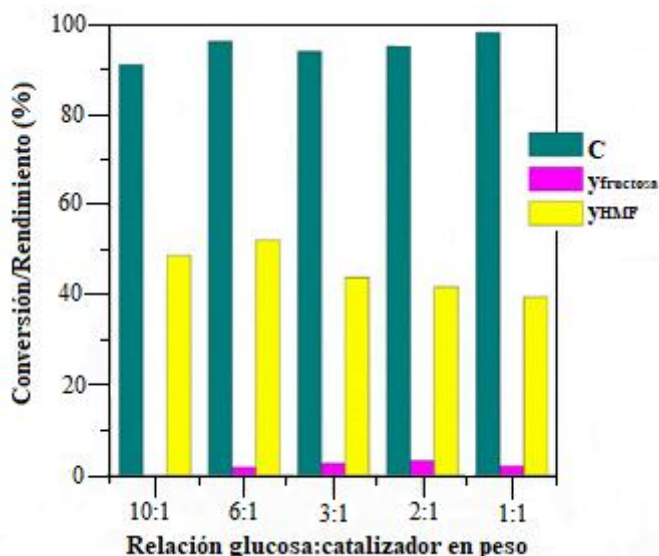


**Figura 3.8.** Comparación entre los procesos no catalizados y catalizados en presencia de  $\text{CaCl}_2$  o  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  y estudio del comportamiento catalítico de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida de intercambio (Al-a (exch.)) (175 °C, 15 minutos, relación másica glucosa/catalizador=3, 0.15 g de glucosa, 1.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.5 mL MIBK).

Se puede observar que, a diferencia del  $\text{CaCl}_2$ , con el cloruro de tetrametilamonio no se detecta actividad alguna en ausencia de catalizador en el medio, experimentándose sólo una leve mejoría en el rendimiento catalítico cuando añadimos el catalizador Al-a, por debajo de los propios valores alcanzados por dicho catalizador. En bibliografía se ha propuesto que los aniones haluro promueven la formación de 1,2-enediol, favoreciendo así las etapas posteriores de deshidratación de los carbohidratos [13,14]. Sin embargo, en nuestro caso, no hemos encontrado una conexión clara entre la presencia de aniones cloruro y la mejora del rendimiento catalítico, puesto que el uso de otras sales de haluro como  $\text{NaCl}$  o  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  proporciona peores resultados que en el caso de  $\text{CaCl}_2$ , lo cual está de acuerdo con el estudio publicado por Rasrendra *et al.* [15] donde se pone de manifiesto la escasa influencia que tienen los aniones sobre la conversión de glucosa, a diferencia del efecto de los cationes. Por otro lado, Wu *et al.* [16]

encontraron que las sales de haluro no aceleraban la velocidad de descomposición de la glucosa de forma significativa ni la selectividad hacia HMF, por lo que, como se venía observando, parece que los cationes de calcio juegan un papel clave en la reacción de deshidratación de glucosa a HMF, mejorando el rendimiento catalítico de la reacción. Sin embargo, para demostrar que dicha mejora no se debe a la incorporación de estos cationes a la alúmina ácida, se ha tratado el catalizador Al-a con una disolución de  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \text{ g}_{\text{aq.sol}}^{-1}$  en las mismas condiciones usadas hasta el momento (175 °C y 15 min), pero sin la presencia de glucosa en el medio. Este catalizador se ha denominado como Al-a (exch), y después de este tratamiento se recuperó, secó y utilizó como en la deshidratación de glucosa (0.15 g de glucosa, 1.5 mL de agua desionizada sin  $\text{CaCl}_2$  y 3.5 mL de MIBK), para poder comprobar si, efectivamente, el intercambio catiónico ocurre en la superficie del catalizador y es responsable directo de aumentar tanto la conversión de glucosa como el rendimiento en HMF. Así pues, mediante XPS se detectó la presencia de iones calcio en la superficie, concretamente 0.06%, pero, tal y como podemos observar en la *Figura 3.8*, el catalizador Al-a (exch) apenas mejora el proceso llevado a cabo en ausencia de catalizador y sal, con resultados peores que los obtenidos con el propio catalizador Al-a, por lo que se puede concluir que la mejora de resultados catalíticos en presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  no se debe a la interacción de éstos con el catalizador, puesto que la alúmina ácida es prácticamente inactiva cuando se trata previamente con la disolución de  $\text{CaCl}_2$  (*Figura 3.8*), ya que dicho tratamiento neutraliza sitios ácidos disponibles sobre la superficie del catalizador.

Una vez estudiada la influencia de la adición de  $\text{CaCl}_2$  sobre la actividad catalítica, se ha evaluado el efecto de la relación másica glucosa:catalizador, utilizando  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \text{ g}_{\text{aq.sol}}^{-1}$  y variando dicha relación de 10:1 a 1:1 manteniendo constante la cantidad de glucosa, tal y como muestra la *Figura 3.9*. Se puede observar que la conversión de glucosa es superior al 90% en todos los casos, alcanzando un valor máximo del 98% cuando se emplea una relación másica glucosa:catalizador de 1:1. Sin embargo, no se detecta una tendencia clara con la cantidad de catalizador empleada.



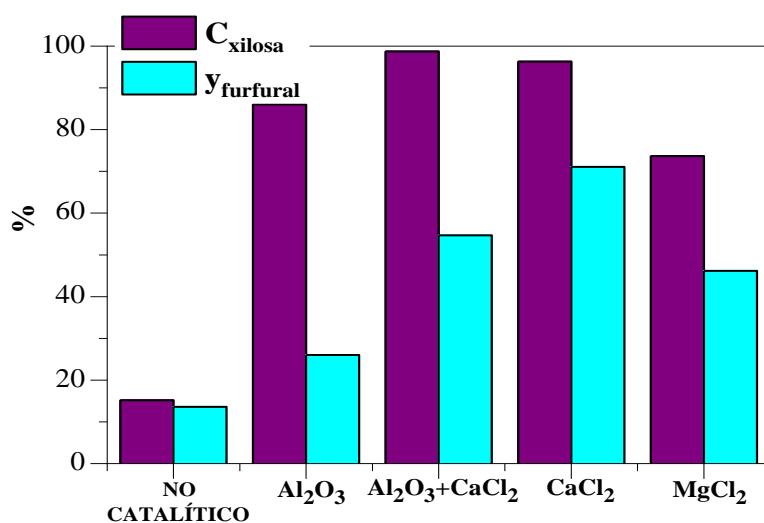
**Figura 3.9.** Conversión de glucosa y rendimiento de fructosa y HMF en función de la relación másica glucosa:catalizador, para el catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida (175 °C, 15 minutos, 0.65 g<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>·g<sub>dis.aq.</sub><sup>-1</sup>, 0.15 g de glucosa, 1.5 mL H<sub>2</sub>O, 3.5 mL MIBK).

Al mismo tiempo, se puede observar cómo disminuye el rendimiento en HMF conforme mayor cantidad de catalizador se utiliza, siendo el máximo rendimiento de un 52% para una relación másica glucosa:catalizador de 6:1, por lo que, aunque se requiera usar el catalizador Al-a junto con CaCl<sub>2</sub> como sal inorgánica en el medio para mejorar tanto la conversión de glucosa como el rendimiento en HMF (Figura 3.8), también la relación másica glucosa:catalizador debe ser entre 10:1 y 6:1, ya que una mayor carga de alúmina podría favorecer las reacciones secundarias que puedan producirse, como ya se ha visto anteriormente, lo que provoca una disminución considerable del rendimiento en HMF.

### 3.3. REACCIONES DE DESHIDRATACIÓN DE XILOSA

Al igual que se hizo para la reacción de deshidratación de glucosa a HMF, el catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida se utilizó también para la deshidratación de xilosa a furfural, puesto que era el que mejor resultados catalíticos proporcionaba en la deshidratación de azúcares C6, debido a la presencia de sitios ácidos de Lewis, tanto débiles como fuertes, tal y como se pudo deducir de los estudios por NH<sub>3</sub>-TPD y adsorción de piridina acoplada a

espectroscopía FTIR (*Figuras 3.3 y 3.4*). Sin embargo, aunque los sitios ácidos de Lewis sean más activos que los de Brönsted, son también menos selectivos, lo que puede ocasionar reacciones secundarias indeseadas, disminuyendo así la selectividad hacia furfural [10]. Por ello, en la presente Tesis Doctoral se han optimizado también las condiciones experimentales para maximizar el rendimiento en furfural, recurriendo también al uso de sistemas bifásicos que permitan extraer en la fase orgánica de forma continua el furfural formado en la fase acuosa, para que el tiempo de residencia en esta fase sea mínimo, y así evitar la reacción con xilosa y con los intermedios de reacción [17–19]. El sistema bifásico utilizado es una mezcla agua-tolueno, que junto con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador ácido sólido, favorece la formación de furfural a partir de la deshidratación de xilosa a 175 °C y 50 min de reacción (*Figura 3.10*).



**Figura 3.10.** Influencia de la adición de sales en la deshidratación de xilosa a furfural (175 °C, 50 minutos,  $\text{CaCl}_2$  (0.65 g·g<sub>aq.sol.</sub><sup>-1</sup>),  $\text{MgCl}_2$  (0.39 g·g<sub>aq.sol.</sub><sup>-1</sup>), relación másica xilosa:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ , 0.15 g de xilosa, 1.5 mL H<sub>2</sub>O, 3.5 mL tolueno).

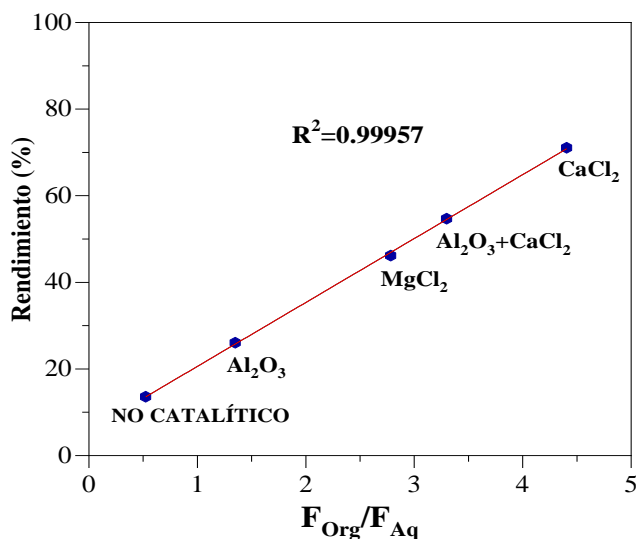
Dicho proceso se ha comparado además con el proceso no catalizado, en las mismas condiciones de reacción, y se puede observar cómo al añadir  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al medio de reacción se produce una mejora considerable, tanto de la conversión de xilosa como del rendimiento en furfural, aumentando de 15 a 86%, y de 14 a 26%, respectivamente, tal y como se puede observar en la

*Figura 3.10.* Sin embargo, el incremento del rendimiento en furfural no es muy alto, ya que, como antes se ha mencionado, los sitios ácidos de Lewis de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pueden favorecer las reacciones secundarias, provocando una disminución de la selectividad hacia furfural, a pesar de que se trata de un catalizador con alta actividad catalítica. Por ello, se han optimizado otros parámetros de reacción con el objetivo de inhibir dichas reacciones secundarias y alcanzar mejores resultados. Al igual que se hizo anteriormente para la deshidratación de glucosa a HMF [20], una de las soluciones propuestas en bibliografía para aumentar el rendimiento en furfural [12,14,21–24] es la adición de sales inorgánicas. En el caso de la glucosa, el rendimiento en HMF mejoró considerablemente (*ver Figura 3.7*) al añadir  $\text{CaCl}_2$ , alcanzando su máximo valor en presencia de  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \text{ g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ , por lo que para la xilosa se utilizó la misma concentración de cloruro cálcico para favorecer así la producción de furfural, así como una cantidad equimolar de otra sal de metal alcalinotérreo, como es el  $\text{MgCl}_2$  ( $0.39 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ ) manteniendo los moles de catión para evaluar el efecto de la naturaleza del mismo (*Figura 3.10*) [20]. En un sistema sin catalizador en el medio, ambas sales mejoraron el rendimiento catalítico, pero sobre todo en el caso del  $\text{CaCl}_2$ , con el que se logró una conversión de xilosa y un rendimiento en furfural del 96% y 71%, respectivamente. Sin embargo, cuando se añade  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  junto a  $\text{CaCl}_2$  disminuye el rendimiento en furfural hasta 51%, a pesar de que usando tolueno como codisolvente en el medio se obtienen valores muchos más altos.

Al igual que se hizo anteriormente para el estudio de la deshidratación de glucosa a HMF, se ha determinado el coeficiente de partición, o de reparto,  $R$  en cada caso, para elucidar el efecto de la adición de sales al medio de reacción, definido dicho coeficiente como la concentración de furfural existente en la fase orgánica con respecto a la concentración de furfural en la fase acuosa. En este caso (*Figura 3.11*), se puede observar que, en presencia del catalizador alúmina y/o sales alcalinotérreas,  $R$  aumenta de forma lineal, siendo el valor más bajo para el proceso no catalizado ( $R=0.52$ ). El máximo valor de  $R$  se alcanza cuando sólo  $\text{CaCl}_2$  está presente en el medio de reacción,  $R=4.4$ , lo que coincide a su vez con el mayor rendimiento en furfural (71%). Este hecho parece establecer una clara relación entre el rendimiento en furfural y el coeficiente de partición, en estas condiciones

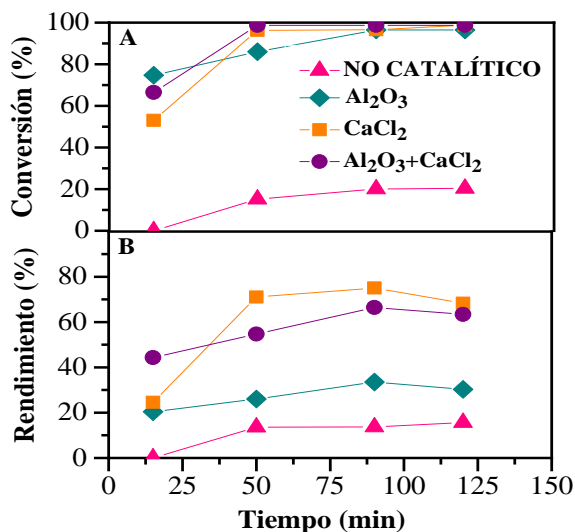


experimentales, aunque cabe señalar que esa disminución en el coeficiente de partición cuando se utilizan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  podría deberse, como se ha comentado anteriormente, a que la alúmina favorece las reacciones secundarias. Para el caso de  $\text{MgCl}_2$ , el coeficiente de partición es menor que cuando se utilizan conjuntamente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ , o sólo  $\text{CaCl}_2$ , siendo  $R=2.8$ , aunque es considerablemente mayor para el caso en el que se usa sólo el catalizador.



**Figura 3.11.** Rendimiento en furfural en función del coeficiente de partición del furfural en ambas fases (175 °C, 50min,  $\text{CaCl}_2$  (0.65g·g·dis.aq.),  $\text{MgCl}_2$  (0.39 g·g·dis.aq.), relación másica xilosa:catalizador=3:1, 0.15 g de xilosa, 1.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.5 mL tolueno).

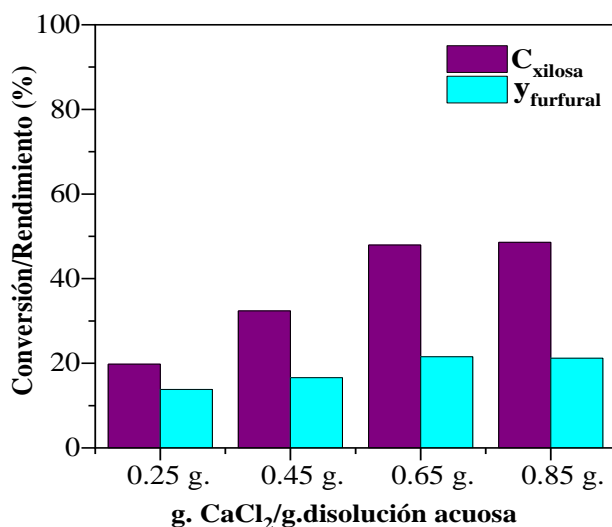
Una vez demostrado que la combinación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  mejora la producción de furfural, se realizó un estudio de la influencia del tiempo de reacción y se compararon los procesos no catalizado (sin catalizador en el medio) y catalizados, con y sin  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{CaCl}_2$  (Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Conversión de xilosa (A) y rendimiento en furfural (B) en función del tiempo de reacción en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{CaCl}_2$  (175 °C,  $\text{CaCl}_2$  (0.65 g·g<sub>aq.sol.</sub><sup>-1</sup>), relación másica xilosa:catalizador=3:1, 0.15 g de xilosa, 1.5 mL H<sub>2</sub>O, 3.5 mL tolueno).

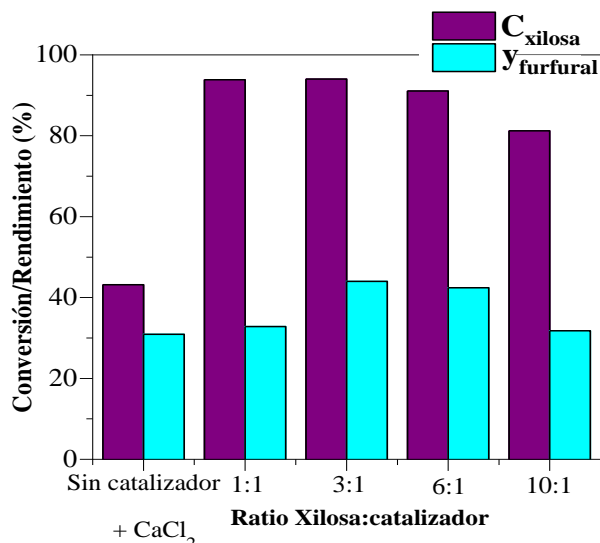
Así pues, se puede observar que, a diferencia del proceso no catalizado, se alcanzan valores más altos de conversión de xilosa y rendimiento en furfural, a 175 °C, cuando se usa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con cloruro de calcio, incluso a tiempos cortos de reacción. Así, tras 50 minutos de reacción, se alcanzan valores de conversión y rendimiento en furfural de 97 y 55%, respectivamente. Sin embargo, el rendimiento en furfural cuando se utiliza sólo  $\text{CaCl}_2$ , sin catalizador sólido ácido, es el más elevado de los encontrados, 71%, a 175 °C y 50 min de reacción (Figura 3.12A), lo que demostraría que efectivamente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promueve las reacciones secundarias a elevadas temperaturas, disminuyendo así el rendimiento en furfural (Figura 3.12B), tal y como ya encontraron anteriormente García Sancho *et al.* [10]. No obstante, es destacable que, tras sólo 15 minutos de reacción, tanto la conversión de xilosa como el rendimiento en furfural son mayores usando conjuntamente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  (66 y 44%, respectivamente), por lo que la disminución en el rendimiento en furfural podría atribuirse a reacciones secundarias que ocurren a largos tiempo de reacción. Por ello, con el objetivo de minimizar estas reacciones indeseadas y mejorar así la selectividad del furfural, se ha procedido a seguir con el resto de estudios con una temperatura y tiempos de reacción más bajos, siendo estas nuevas condiciones 150 °C y 30 minutos.

Con el objetivo de minimizar las reacciones secundarias indeseadas y así aumentar la selectividad del furfural, como se comentó anteriormente, se procedió a operar a menor temperatura de reacción desde xilosa, por lo que se optimizaron diferentes parámetros de reacción para esta temperatura, al igual que se hizo para la deshidratación de glucosa a HMF, a 175 °C. Para ello, primero se ha optimizado la concentración de  $\text{CaCl}_2$  en ausencia del catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 3.13). Como se puede observar, conforme aumenta la concentración de sal se incrementa tanto la conversión de xilosa como el rendimiento en furfural, alcanzándose los máximos valores en presencia de  $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis. aq}}^{-1}$ , siendo del 48 y 21%, respectivamente, a 150 °C, tras 30 minutos de reacción, cantidad de  $\text{CaCl}_2$  que coincide con la encontrada anteriormente en la reacción de deshidratación de glucosa a HMF [20]. Por lo tanto, es un hecho evidente que la presencia de  $\text{CaCl}_2$  en el medio de reacción mejora considerablemente los resultados catalíticos, aunque si la cantidad de sal está próxima al valor de saturación ( $0.85\text{g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis. aq}}^{-1}$ ), el rendimiento disminuye, por lo que la cantidad óptima de  $\text{CaCl}_2$  a utilizar es  $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis. aq}}^{-1}$ .



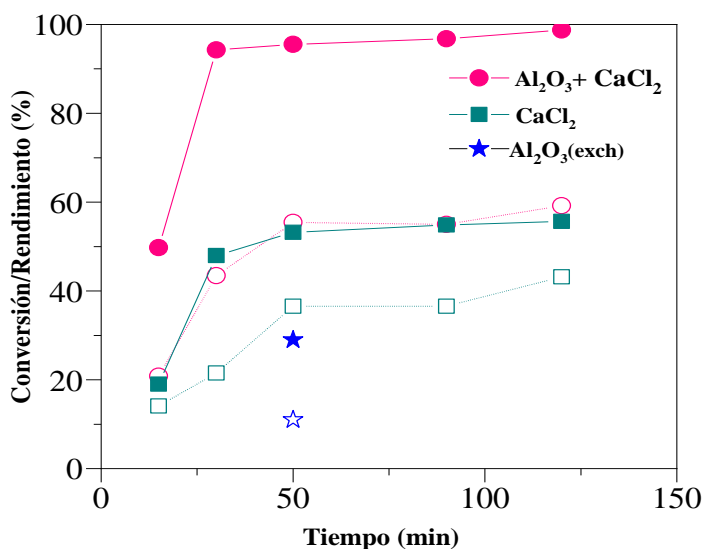
**Figura 3.13.** Efecto de la concentración de  $\text{CaCl}_2$  sobre la conversión de xilosa y rendimiento en furfural, sin catalizador, a 150 °C después de 30 min (relación mástica xilosa:catalizador=3, 0.15 g de xilosa, 1.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.5 mL tolueno).

A continuación, se ha estudiado también la influencia de la concentración de catalizador respecto a la cantidad de xilosa, manteniendo constante la concentración de xilosa (0.15 g en 1.5 mL de agua), y aumentando la cantidad de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida, variando así la relación másica xilosa:catalizador entre 10:1 y 1:1 (Figura 3.14), en presencia de la cantidad optimizada de  $\text{CaCl}_2$  ( $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ ). Se puede observar que, al añadir  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida como catalizador, aumenta considerablemente la conversión de xilosa, por encima del 80%, alcanzando un valor en torno al 94% para relaciones másicas xilosa:catalizador entre 1:1 y 6:1. No ocurre lo mismo, sin embargo, con el rendimiento en furfural, el cual apenas cambia, sufriendo una leve disminución cuando se añade más cantidad de catalizador, lo que evidencia que, aunque  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  favorece la conversión de xilosa, también promueve posibles reacciones secundarias, que decrecen el rendimiento en furfural (Figura 3.14), pues para relaciones másicas xilosa:catalizador entre 3:1 y 6:1 se logran rendimientos del 44%, mientras que para una relación más baja, 1:1, el rendimiento obtenido fue del 33%, aunque se alcanzara en este caso la conversión de xilosa más alta. Por lo que se puede concluir que la cantidad óptima de catalizador a usar sería la correspondiente a una relación másica xilosa: catalizador entre 3: 1 y 6:1, para minimizar en la medida de lo posible las reacciones secundarias cuando aumenta la carga de alúmina.



**Figura 3.14.** Conversión de xilosa y rendimiento en furfural en función de la relación másica xilosa:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (150 °C, 30 minutos,  $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ , 0.15 g de xilosa, 1.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.5 mL tolueno).

A esta nueva temperatura de reacción (150 °C), también se estudió la influencia del tiempo de reacción en el proceso de deshidratación de xilosa a furfural, en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida con una relación mástica xilosa:catalizador de 3:1, y con una concentración de sal de  $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2}\cdot\text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$  (Figura 3.15). En este caso, a diferencia de los resultados catalíticos obtenidos anteriormente a temperatura más alta (175 °C), que eran mejores utilizando únicamente cloruro de calcio sin catalizador en el medio, se puede apreciar cómo han aumentado considerablemente, tanto la conversión de xilosa como el rendimiento en furfural, en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ , siendo dichos valores del 94 y 44%, respectivamente, tras sólo 30 minutos de reacción, y se alcanza una conversión de xilosa prácticamente completa si se continúa hasta 50 minutos, con un aumento del rendimiento al 55% (Figura 3.15).



**Figura 3.15.** Evolución de la conversión de xilosa (símbolo sólido) y rendimiento en furfural (símbolo abierto) con el tiempo de reacción, en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (exch) (150 °C,  $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2}\cdot\text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ ,  $0.05\text{g}$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , relación mástica xilosa:catalizador=3:1,  $0.15\text{g}$  de xilosa,  $1.5\text{mL H}_2\text{O}$ ,  $3.5\text{mL}$  tolueno)

Este resultado llevó a determinar el grado de lixiviación de la alúmina ácida en el medio de reacción, mediante el análisis del aluminio por ICP-MS, después de realizar el proceso catalítico a 150°C, durante 50min, para poder descartar la contribución de especies de aluminio solubles al proceso

catalítico (catálisis homogénea). Se encontró que sólo el 1.5% en peso del Al total, inicialmente presente en el catalizador, se encontraba en la fase acuosa, por lo que dicha contribución de las especies de aluminio solubles a la reacción de deshidratación de xilosa a furfural es prácticamente inexistente. Ello demostraría que el  $\text{CaCl}_2$  juega un papel clave en la deshidratación de azúcares, ya que mejora la actividad catalítica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida a baja temperatura, posiblemente debido a un efecto sinérgico entre sal y catalizador que minimiza las posibles reacciones secundarias.

El coeficiente de partición (R) calculado anteriormente para una temperatura de reacción de  $175\text{ }^\circ\text{C}$  (*Figura 3.11*), después de 50 minutos de reacción, era de 3.3 cuando se utilizaban conjuntamente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ , y mayor cuando se usaba sólo  $\text{CaCl}_2$  (4.4). Sin embargo, a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y tras 30 minutos de reacción, ocurre justamente lo contrario, pues el coeficiente de partición es mayor si se combinan el catalizador y la sal ( $R=2.4$ ) que si se utiliza la sal sola ( $R=1.7$ ). Este aumento del coeficiente de partición provocó un incremento en el rendimiento en furfural, ya que se mejoró la producción del mismo, mediante su extracción rápida con tolueno como co-disolvente.

Así pues, dado que los cationes de calcio podrían interferir con los sitios ácidos más fuertes del catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  favoreciendo la aparición de las reacciones secundarias no deseadas que provocan pérdidas en el rendimiento en furfural, se procedió a poner en contacto dicho catalizador con  $\text{CaCl}_2$  ( $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis. aq.}}^{-1}$ ), en las mismas condiciones de reacción ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  y 50 minutos), sin xilosa en el medio, y se denominó  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (exch). Después de este tratamiento, dicho catalizador se recuperó y se caracterizó mediante XPS, y se pudo comprobar la baja concentración atómica de Ca que existía en la superficie del catalizador, siendo ésta de 0.35%. El catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (exch) se usó para llevar a cabo un ensayo catalítico a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y 50 minutos de reacción, pero sin añadir sal al medio de reacción, pero en presencia de xilosa (*Figura 3.15*). Se puede observar cómo se obtuvieron valores muchos más bajos, tanto de conversión de xilosa como de rendimiento en furfural, siendo estos de un 29 y 11%, respectivamente, a diferencia de los resultados catalíticos obtenidos en presencia de  $\text{CaCl}_2$  y/o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que fueron mucho mayores, tal y como se ha comentado anteriormente. Ello indicaría que el intercambio catiónico no se traduce en una mejora del comportamiento catalítico del catalizador. Este hecho nos llevó a realizar un estudio mediante

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  en fase líquida, para elucidar el efecto de la adición de sal sobre la actividad catalítica.

### 3.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$

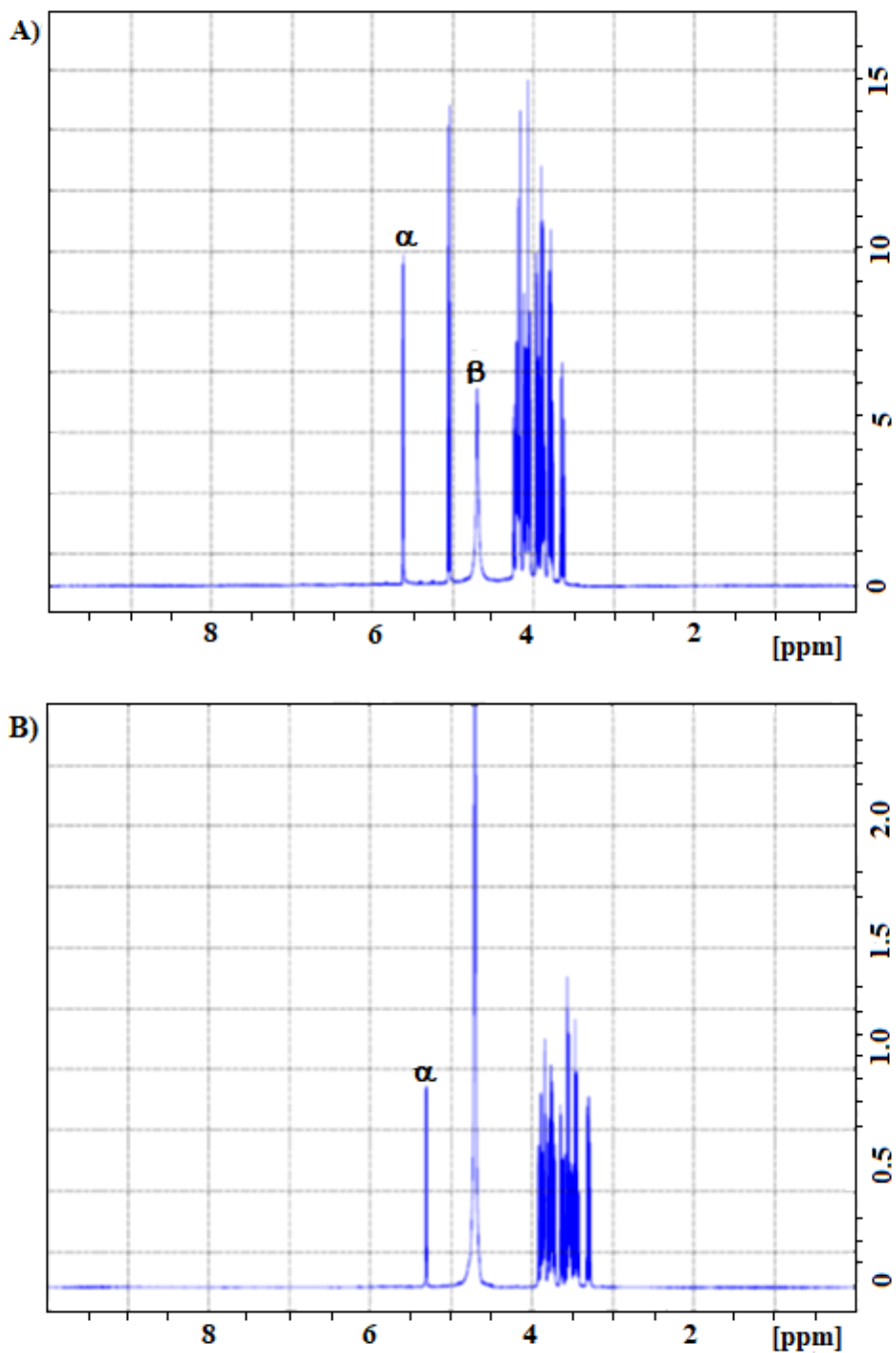
Estos resultados catalíticos han demostrado que la sal  $\text{CaCl}_2$  participa de forma directa en las reacciones de deshidratación de azúcares, por lo que se procedió a su análisis mediante espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ .

En el caso de la deshidratación de glucosa a HMF, previamente, Combs *et al.* [12] reportaron que las sales de metales alcalinotérreos presentes en el medio de reacción aceleraban la descomposición de la glucosa, formando complejos con dichas sales, siendo el ion  $\text{Ca}^{2+}$  más selectivo hacia el HMF que el  $\text{Mg}^{2+}$ , que conducía a la formación de mayores cantidades de ácido levulínico. Aunque estos investigadores usaban HCl como catalizador, se lograron valores muy bajos, tanto de conversión de glucosa como de rendimiento en HMF para todas las sales que estudiaron, en comparación con los datos obtenidos en esta Tesis Doctoral (*Figura 3.6*).

Los cationes alcalinotérreos son capaces de formar complejos bidentados con diferentes sacáridos, incluso con celulosa [25–28], aunque en el caso del calcio es necesario que haya en la molécula del azúcar, en su forma cíclica, tres grupos hidroxilo en una secuencia axial-ecuatorial-axial para que pueda formar complejos estables, ya que si no posee esta secuencia, como la D-glucosa, formará complejos lábiles. En bibliografía se ha publicado que la formación de complejos con cationes provoca menores desplazamientos de las señales de algunos protones en sus espectros de RMN  $^1\text{H}$  [29], no siendo el caso de la glucosa, aunque sea perfectamente capaz de formar complejos uniéndose a los cationes a través de su forma anomérica  $\alpha$  [30]. Ello provoca un desplazamiento del equilibrio entre las formas anoméricas  $\alpha$  y  $\beta$  hacia la forma  $\alpha$ , en presencia de un catión metálico [29]. Por ello, sería posible que la formación de estos complejos facilitara la conversión de glucosa a HMF [12]. Así mismo, también se ha publicado que el ion  $\text{Ca}^{2+}$  forma complejos con dos átomos de oxígeno mucho más fácilmente que el ion  $\text{Na}^+$  [27], de acuerdo con los resultados de Pallagi *et al.* [29], lo que explicaría por qué el rendimiento en HMF no mejora en presencia de NaCl, a diferencia de cuando hay  $\text{CaCl}_2$  en el medio de reacción (*ver Figura 3.6*).

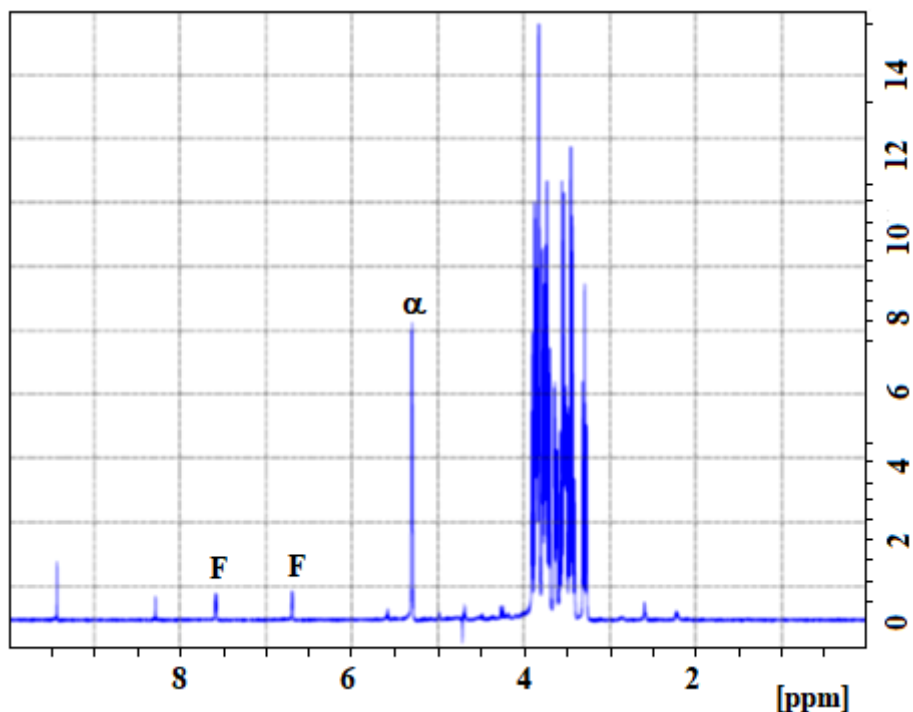
Todo esto se ha estudiado mediante RMN  $^1\text{H}$  (*Figura 3.16*), donde, en primer lugar, se ha analizado una solución de D-glucosa en  $\text{D}_2\text{O}$ , que presenta una relación anomérica  $\alpha/\beta$  característica de la glucosa a temperatura ambiente (*Fig. 3.24A*). En medio acuoso suele favorecerse la forma  $\beta$ -glucopiranososa sobre la forma  $\alpha$  [31,32], pero, al añadir  $\text{CaCl}_2$  al medio, se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la conformación  $\alpha$  (*Figura 3.16B*), ya que el anómero  $\beta$ -D-glucopiranosilo no presenta grupos C-H y C-OH adyacentes en la formación antiperiplanar, a diferencia del anómero  $\alpha$ -D-glucopiranosilo donde el grupo hidroxilo anomérico C2-H es antiperiplanar. Por ello, es evidente que el desplazamiento del equilibrio  $\alpha/\beta$  hacia el anómero  $\alpha$  es la preferida para la deshidratación catalítica de glucosa en HMF.





**Figura 3.16.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  de glucosa en  $\text{D}_2\text{O}$  antes (A) y después (B) de añadir  $\text{CaCl}_2$ .

En la *Figura 3.17* se presenta el espectro de RMN de la mezcla D-glucosa y  $\text{CaCl}_2$  tratada térmicamente en un tubo de RMN sellado a  $115\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h, donde se observa la aparición de señales de resonancia que corresponden al anillo de furano de HMF.



**Figura 3.17.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de una solución de glucosa y  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{D}_2\text{O}$ , después de 24h a  $115\text{ }^\circ\text{C}$ .

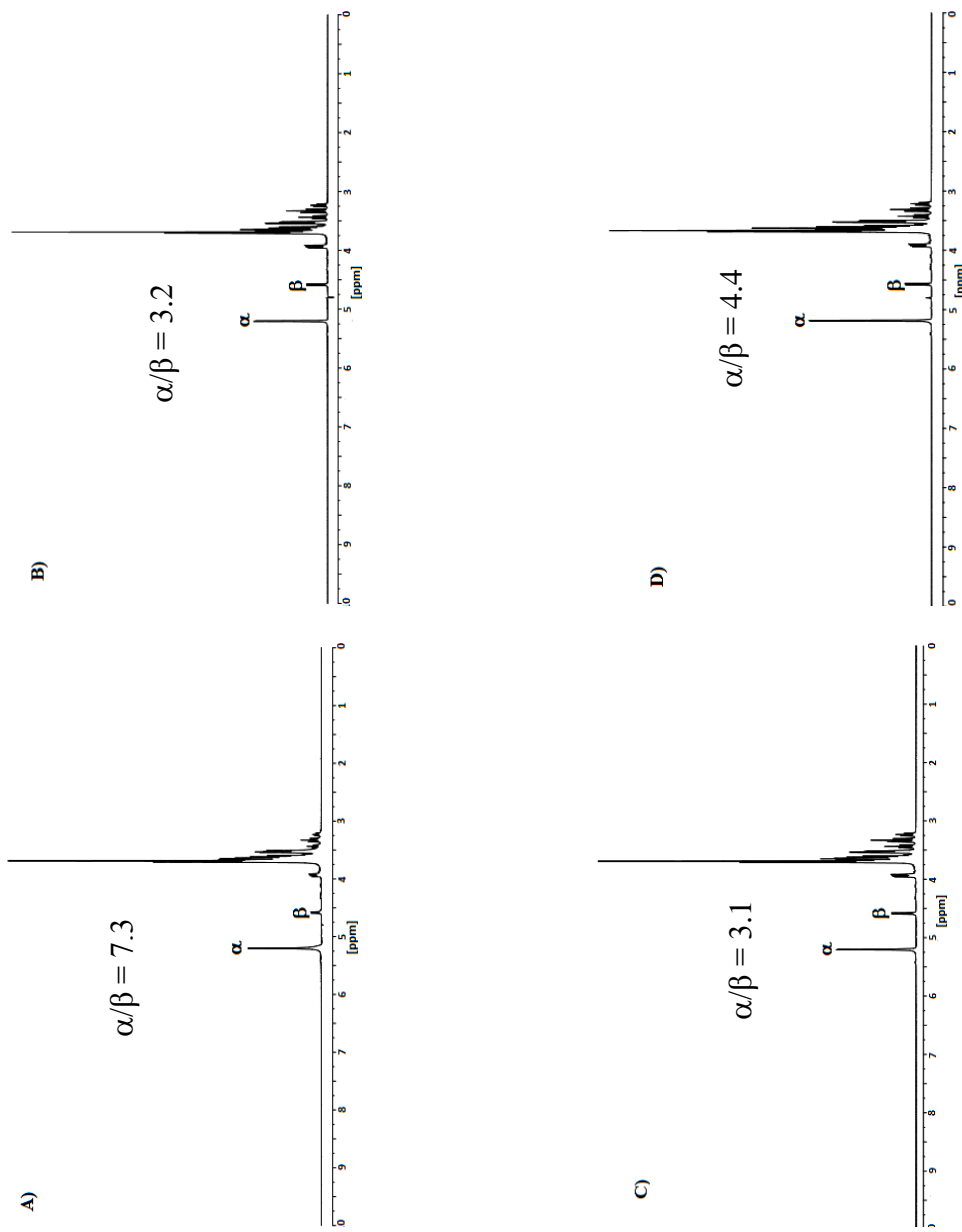
Por lo que se puede deducir una actividad cooperativa entre el  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la reacción de deshidratación de D-glucosa: el  $\text{CaCl}_2$  favorece la formación del anómero  $\alpha$ , mediante un desplazamiento del equilibrio anomérico hacia esta forma, y la alúmina actúa como catalizador ácido para la conversión de este anómero  $\alpha$  de la D-glucosa en HMF.

Teniendo en cuenta el estudio anterior, en la presente Tesis Doctoral se estudió la influencia del catión  $\text{Ca}^{2+}$  en la distribución anomérica de la xilosa, ya que podría ser similar a la encontrada en el caso de la glucosa [33] Como se ha mencionado, la formación de complejos se produce principalmente por interacción de los cationes metálicos con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo [34], por lo que en este caso, el  $\text{CaCl}_2$  podría

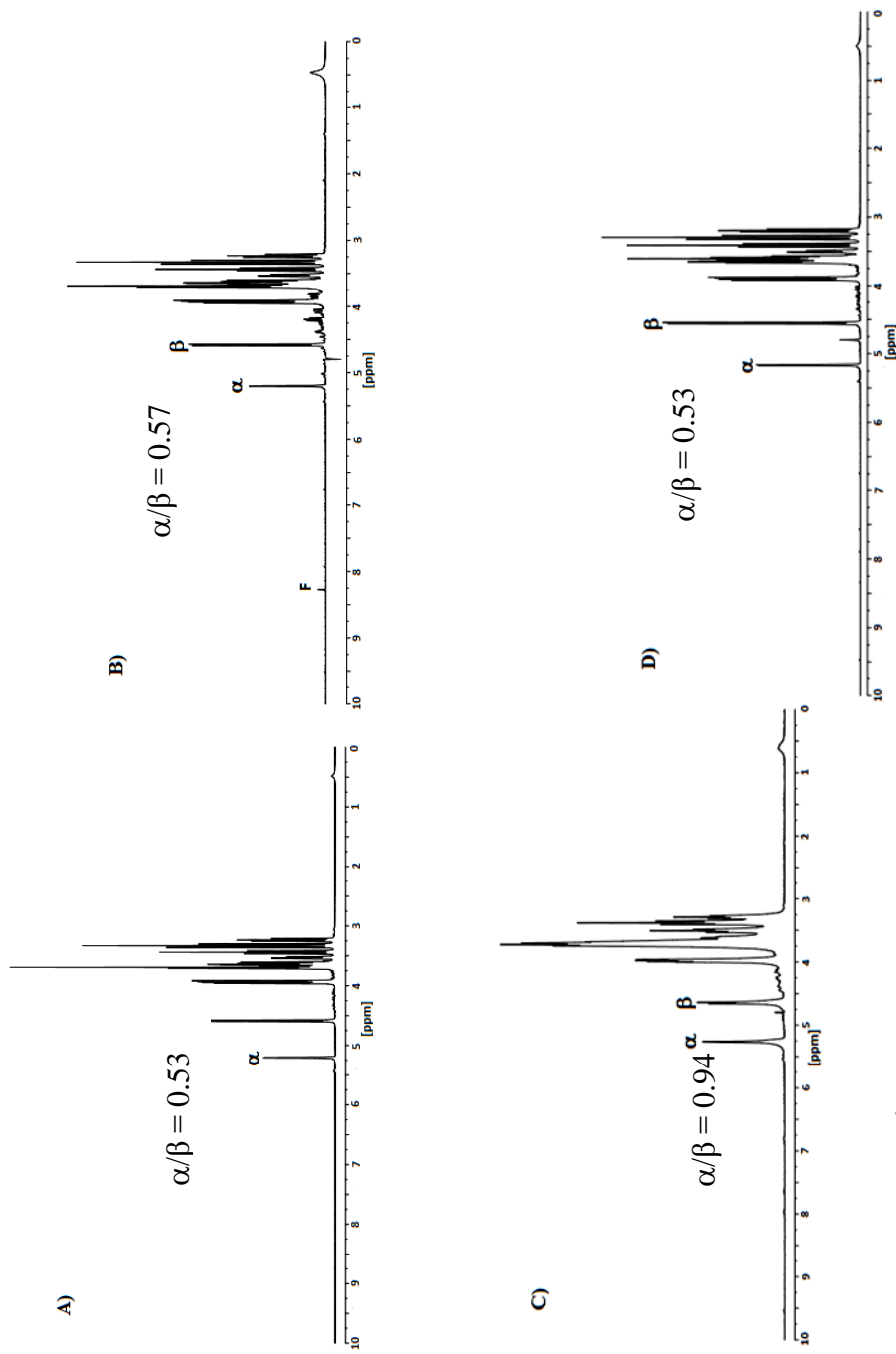
acelerar también la reacción de deshidratación de xilosa mediante la formación de complejos Ca-xilosa, al igual que pasó con la glucosa, desplazando la forma  $\beta$  del anómero hacia la forma  $\alpha$ .

Así pues, se analizaron diferentes disoluciones de D-xilosa con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y cloruros de metales alcalinotérreos en agua deuterada a temperatura ambiente (*Figura 3.18*). Se puede observar que en el espectro de RMN <sup>1</sup>H de D-xilosa en D<sub>2</sub>O (*Figura 3.18A*) aparecen las señales de los confómeros  $\alpha$  y  $\beta$ , en equilibrio, siendo la intensidad de  $\alpha$ -xilopiranososa mucho mayor. Lo mismo ocurre cuando añadimos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> o MgCl<sub>2</sub> a la disolución de xilosa (*Figuras 3.18B, C y D*). En todos los casos, la relación  $\alpha$ -xilopiranososa/ $\beta$ -xilopiranososa es superior a 1, por lo que se favorece el anómero  $\alpha$ -xilopiranososa a temperatura ambiente, a pesar de añadir tanto el catalizador como las sales alcalinotérreas, debido a que es más débil la interacción entre la xilosa y los cationes por poseer los grupos hidroxilos de la forma  $\beta$ -xilopiranososa en orientación eq.-eq.-eq., mientras que en la  $\alpha$ -xilopiranososa es ax.-eq.-eq., a diferencia de la encontrada para otros carbohidratos que poseen la configuración ax.-eq.-ax., como la ribosa o la galactosa.

Al igual que se hizo para la glucosa, las disoluciones que previamente se han analizado a temperatura ambiente se calentaron en un tubo de RMN sellado a 110 °C durante 24 h (*Figura 3.19*), ya que Mikkola *et al.* encontraron que la relación entre los anómeros  $\alpha$ -xilopiranososa/ $\beta$ -xilopiranososa aumentaba con la temperatura [35].



**Figura 3.18.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  de una disolución de xilosa en  $\text{D}_2\text{O}$ , antes (A) y después de añadir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B),  $\text{CaCl}_2$  (C) y  $\text{MgCl}_2$  (D) a temperatura ambiente.



**Figura 3.19.** Espectros RMN $^1\text{H}$  de una disolución de xilosa en  $\text{D}_2\text{O}$ , antes (A) y después de añadir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B),  $\text{CaCl}_2$  (C) y  $\text{MgCl}_2$  (D), después de 24h a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ .

Sin embargo, en nuestro caso, la forma  $\beta$  se ve favorecida sobre la forma  $\alpha$  en todos los casos, a diferencia de lo que reportaron Mikkola *et al.*, aunque no se utilizaron las mismas condiciones experimentales. Se puede observar que, después del tratamiento térmico, la relación  $\alpha$ -xilopiranososa/ $\beta$ -xilopiranososa es distinta en todos los casos, siendo mayor para el caso de la xilosa disuelta en  $D_2O$  con  $CaCl_2$  (Figura 3.19C). Por lo que, a alta temperatura, la presencia de  $CaCl_2$  favorece la formación del anómero  $\alpha$  en comparación con el resto de condiciones experimentales. Además, en la Figura 3.19B donde se utiliza xilosa y  $\gamma-Al_2O_3$ , podemos observar cómo empiezan a aparecer los picos correspondientes a la señal del anillo furánico.

Nimlos *et al.* indicaron que el reordenamiento intramolecular es más favorable para la formación de furfural que la apertura del anillo de piranososa y que la reacción de deshidratación se favorece en la posición C2OH de la xilopiranososa con respecto a C1OH, aumentando los productos de fragmentación cuando se inicia la deshidratación en C3OH o C4OH [36].

Por otro lado, Enslowy Bell establecieron que la reacción de deshidratación de la  $\beta$ -xilopiranososa era mucho más favorable en la posición C2 que en la posición C1, pero que, en el caso de la  $\alpha$ -xilopiranososa, tanto C1OH como C2OH iniciaron la deshidratación debido al grupo hidroxilo en la posición axial del anómero  $\alpha$  [21]. También observaron que, cuando se añaden haluros alcalinos al medio de reacción, la deshidratación inicial en el grupo C1OH ocurre más rápido que en el grupo C2OH. Por lo que, teniendo en cuenta todo esto, en nuestro caso es posible que la presencia de  $CaCl_2$  potencie de forma considerable la deshidratación de xilosa, ya que esta sal aumenta la relación entre los anómeros  $\alpha$ -xilopiranososa/ $\beta$ -xilopiranososa, de modo que la reacción de deshidratación puede tener lugar a través de las rutas C1OH y C2OH, siendo mucho más rápida la primera.

Enslowy Bell encontraron también un efecto similar para los haluros alcalinos, lo que pudiera explicar el hecho de que el  $CaCl_2$  mejore tanto la conversión de xilosa como el rendimiento en furfural (Ver Figura 3.10), aunque no se encontró lo mismo en el caso de  $MgCl_2$ , ya que esta sal no aumentó la relación  $\alpha$ -xilopiranososa/ $\beta$ -xilopiranososa, tal y como podemos observar en su espectro  $RMN^1H$  (Figura 3.19D).

Por lo tanto, podemos justificar la mejora del comportamiento catalítico de la reacción de deshidratación de xilosa a furfural en presencia de  $\text{CaCl}_2$  a 175 °C, ya que, una vez realizada esa primera deshidratación, la alta temperatura de reacción favorece las siguientes etapas de deshidratación y, por tanto, la producción de furfural. No ocurre lo mismo a temperatura más baja, 150 °C, ya que los mejores resultados catalíticos se debieron a la acción conjunta de  $\text{CaCl}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Dado que los espectros de RMN  $^1\text{H}$  han demostrado que el uso de  $\text{CaCl}_2$  aumenta la relación  $\alpha$ -xilopiranosal/ $\beta$ -xilopiranosal, y que sólo podemos detectar furfural cuando añadimos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , existe para este caso también un efecto sinérgico entre un catalizador ácido de Lewis y la sal metálica, de forma que  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  acelera y promueve la reacción de transformación a 150 °C de D-xilosa hacia furfural para minimizar así las reacciones secundarias que puedan darse que conlleven una disminución del rendimiento en furfural, mientras que el  $\text{CaCl}_2$  favorece la formación del anómero más propenso a sufrir deshidratación.

### 3.5. ANÁLISIS DE LICORES E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS

Dado el potencial de la xilosa como carbohidrato C5 para obtener furfural, se procedió a la obtención de licores de azúcares C5 desde biomasa real, rica en hemicelulosa (*Ver Esquema A1.1. Proceso experimental para el tratamiento de huesos de aceituna del Anexo I*), para su posterior utilización como materia prima para la producción de furfural. La biomasa utilizada fue el hueso de aceituna, que puede originar una alta concentración de xilosa en los licores, tras el fraccionamiento y despolimerización de la hemicelulosa.

Estos huesos de aceituna, suministrados por la Orujera Interprovincial de Fuente de Piedra en la provincia de Málaga, se sometieron a un proceso inicial de autohidrólisis con agua, con una relación másica agua:sólido de 10:1, a diferentes temperaturas (160-200 °C) y tiempos (30-75 minutos). Dependiendo de las condiciones de este tratamiento, la concentración de pentosas varió entre 0.13 y 16.76  $\text{g}_{\text{xilosa}} \cdot \text{L}^{-1}$  (*Ver TABLA 1S de la Supplementary de la Publicación #4: Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversión into furfural in the presence of solid acid catalysts*). En total, se prepararon 18 licores distintos (LX.1, X=1-18), que se analizaron mediante HPLC, y en cuya composición aparecen mayoritariamente xilosa, arabinosa,

glucosa, furfural, ácido acético y ácido fórmico (*Figura 3.20*). Se puede observar que, conforme aumenta el tiempo de tratamiento para la primera serie de licores obtenidos a 160 °C (licores L1.1 a L4.1), se incrementa la concentración de xilosa. Este aumento también tiene lugar a mayores temperaturas de tratamiento (180 y 190 °C). Sin embargo, comienza a decaer si seguimos aumentando la temperatura, por lo que los valores máximos de concentración de xilosa alcanzados en esta primera etapa de autohidrólisis se obtuvieron para los licores L7.1 y L10.1, siendo dichas concentraciones de 16.76 y 16.48  $\text{g}_{\text{xilosa}} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente.

Cada experimento lleva asociado un factor de severidad, definido como la combinación de tiempo y temperatura del tratamiento,  $\log R_0$ , y el cual se recoge en la *Tabla A1.1. Condiciones experimentales de autohidrólisis para la obtención de los licores hemicelulósicos del Anexo I*. En ella podemos ver cómo L7.1 y L10.1 llevan asociados un factor de severidad de 4.13 y 4.30, respectivamente, siendo evidente que para valores de  $\log R_0 > 4.3$ , correspondientes a concentraciones más bajas de xilosa, debido a la severidad de las condiciones de tratamiento, se produce la degradación de algunos monosacáridos presentes, de acuerdo con los datos publicados por Cuevas *et al.* [37], por lo que en estos dos licores no se produjo la hidrólisis total de xilanos como veremos más adelante en la segunda etapa de hidrólisis.

Además de xilosa, se detectó también arabinosa para esta primera serie de licores fabricados a 160 °C, y en menor cantidad para L5.1 que fue preparado a 180 °C y 30 minutos de reacción. Siguiendo con el estudio de Cuevas *et al.* [38], estos autores demostraron que la hidrólisis de las cadenas de arabinosa requiere un factor de severidad mucho menor que para los xilanos. Así, la concentración más alta de arabinosa se alcanza para el licor L4.1, preparado a 160 °C y 75 minutos.

En cuanto a las hexosas, sólo presentan monómeros de glucosa los licores preparados a 190 °C (L12.1-L16.1), y en menor medida los que se fabricaron a una temperatura de autohidrólisis de 200 °C, lo cual concuerda con lo publicado por Gao *et al.* [39]. Estos investigadores encontraron que la degradación de celulosa se produce a temperaturas superiores a los 200 °C debido a su cristalinidad. Para los licores fabricados a menor temperatura, la

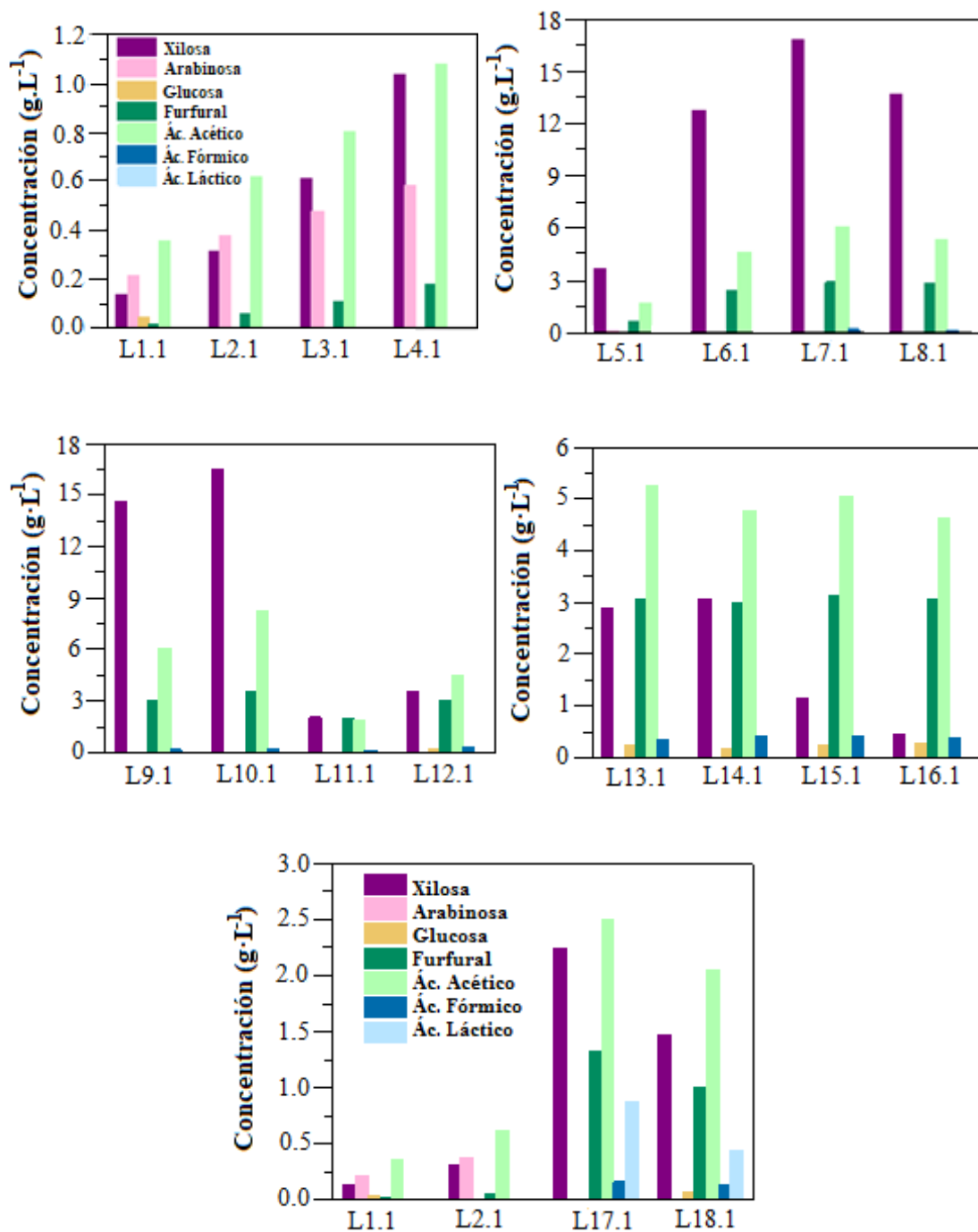


concentración de glucosa es mínima (L1.1), pudiendo proceder esta glucosa de la propia hemicelulosa. Para el resto de licores (L2.1-L11.1), estos monómeros van desapareciendo, tal y como puede observarse en la *Figura 3.20*, para originar otros productos químicos de gran interés como son HMF (no incluido en la *Figura 3.20*, porque apenas se detecta), ácido acético (AA) y ácido fórmico (AF) [40], o ácido láctico (AL) [41], que sólo aparece para los licores L17.1 y L18.1, preparadas a 160 °C durante 30 y 45 minutos, respectivamente, pero añadiendo 0.65 g<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>·g<sub>dis.ac.</sub><sup>-1</sup>, lo que explicaría que dichos licores presenten un pH muy ácido.

Por otro lado, en las reacciones de deshidratación, tanto de glucosa (*Publicación #2: Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst* de la presente Tesis Doctoral) como de xilosa (*Publicación #3: Synergistic effect between CaCl<sub>2</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for furfural production by dehydration of hemicellulosic carbohydrates*), se ha visto que los cationes calcio pueden interactuar con las moléculas de carbohidratos formando complejos, favoreciendo así la producción de HMF y furfural [20,33]. Así pues, se procedió a comprobar si la adición de cloruro de calcio podría influir en la primera etapa de autohidrólisis mediante su interacción con los carbohidratos presentes en la hemicelulosa.

De acuerdo con los estudios realizados a lo largo de toda la Tesis Doctoral, donde la cantidad óptima de sal que nos ha permitido obtener una mejora considerable en los resultados catalíticos fue 0.65 g<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>·g<sub>dis.aq.</sub><sup>-1</sup>, esta misma cantidad se usó para la autohidrólisis de huesos de aceitunas, para preparar los licores L17.1 y L18.1, y con las condiciones utilizadas para fabricar L1.1 y L2.1, los cuales presentaron la menor concentración de pentosas [42]. Después de la autohidrólisis, se observó que L17.1 y L18.1 eran licores muy oscuros, con pH muy bajo y densidades muy altas (Ver *Tabla 1S* del *Supplementary Data* de la *Publicación #4: Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversion into furfural in the presence of solid acid catalysts*), casi llegando a la saturación con la sal, con bastante concentración de residuos sólidos en el medio. Además, como se puede ver en la *Figura 3.20*, también poseen concentraciones, tanto de xilosa como de furfural, mucho más altas que la de sus licores de partida (L1.1 y L2.1), aunque se recuperó una menor cantidad de pentosas (*Figura 3.21*). La presencia de

ácido láctico (AL) en dichos licores, suponiendo que procede de la degradación de xilosa, podría indicar que el  $\text{CaCl}_2$  utilizado en la preparación de estos licores favorece tanto la reacción de degradación de la xilosa como la de otros productos, dificultando la producción de furfural. En este caso, la presencia de ácido acético (AA) en el medio de reacción contribuye tanto a la hidrólisis de la hemicelulosa como a la deshidratación de xilosa, pero al haber también ácido láctico (AL) se producen más reacciones secundarias indeseadas, responsables de la formación del residuo sólido observado en dichos licores.

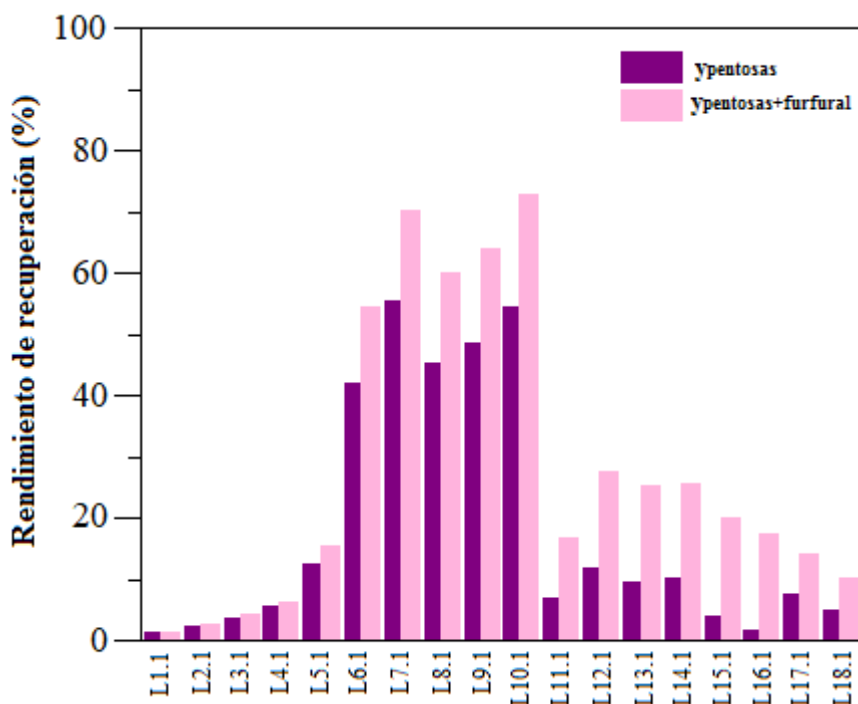


**Figura 3.20.** Distribución de productos detectados para los licores LX.1 en función de la temperatura y tiempo de autohidrólisis (relación másica agua:huesos de aceituna= 10:1)

Si nos fijamos en la concentración de ácido acético (AA) (*Figura 3.20*), se alcanza su máxima concentración en el licor L10.1 y va disminuyendo conforme las condiciones son más severas, es decir, para factores de severidad superiores a 4.4, de acuerdo con los resultados obtenidos por Cuevas *et al.* [38]. Estos investigadores encontraron que valores de  $\log R_0=3.5-4.5$  favorecían la formación de ácido acético. Así mismo, al tiempo que aumenta el ácido acético, lo hace también de forma paralela la concentración de xilosa, presentando ambos productos una tendencia similar, salvo para el caso de los licores obtenidos por autohidrólisis a 200 °C (L13.1-L16.1), en los que disminuye la cantidad de xilosa, por lo que podemos concluir que la presencia de una mayor concentración de ácido acético proporciona mayor acidez en el medio, que favorece las reacciones de autohidrólisis [43]. Aunque si dichas concentraciones de ácido acético son muy altas afecta de forma negativa a la recuperación de los monómeros de xilosa, los cuales, según Padilla-Rascón *et al.* [44], se degradan a furfural, siendo éste otro de los productos observados mediante el análisis por HPLC, con una tendencia similar a la del ácido acético, obteniéndose la mayor concentración a tiempos cortos y altas temperaturas, tal y como podemos ver en la *Figura 3.20* [45].

Una vez identificados los productos presentes en cada uno de los licores de esta primera etapa de autohidrólisis, se procedió a calcular la recuperación de pentosas contenidas en los huesos de aceituna utilizados como biomasa de partida respecto a su contenido en hemicelulosa, siendo éste el 30.3% en peso, para poder así conocer las condiciones de autohidrólisis para un mayor grado de recuperación de carbohidratos C5. Para ello, se consideró el contenido de azúcares C5,  $y_{Pentosas}$ , como la suma conjunta de los monómeros de xilosa y arabinosa respecto al contenido de hemicelulosa total (huesos de aceituna) (*Ecuación 3.1*), y se obtuvieron los siguientes resultados representados en la *Figura 3.21*. Así pues, se puede ver cómo la mayor concentración de pentosas está presente en los licores L7.1 y L10.1, para los que se obtuvo una recuperación de pentosas del 55.3 y 54.4%, respectivamente.

$$y_{Pentosas} (\%) = \frac{M_{Xilosa} + M_{Arabinosa}}{M_{Hemicelulosa}} \text{ [Ecuación 3.1]}$$



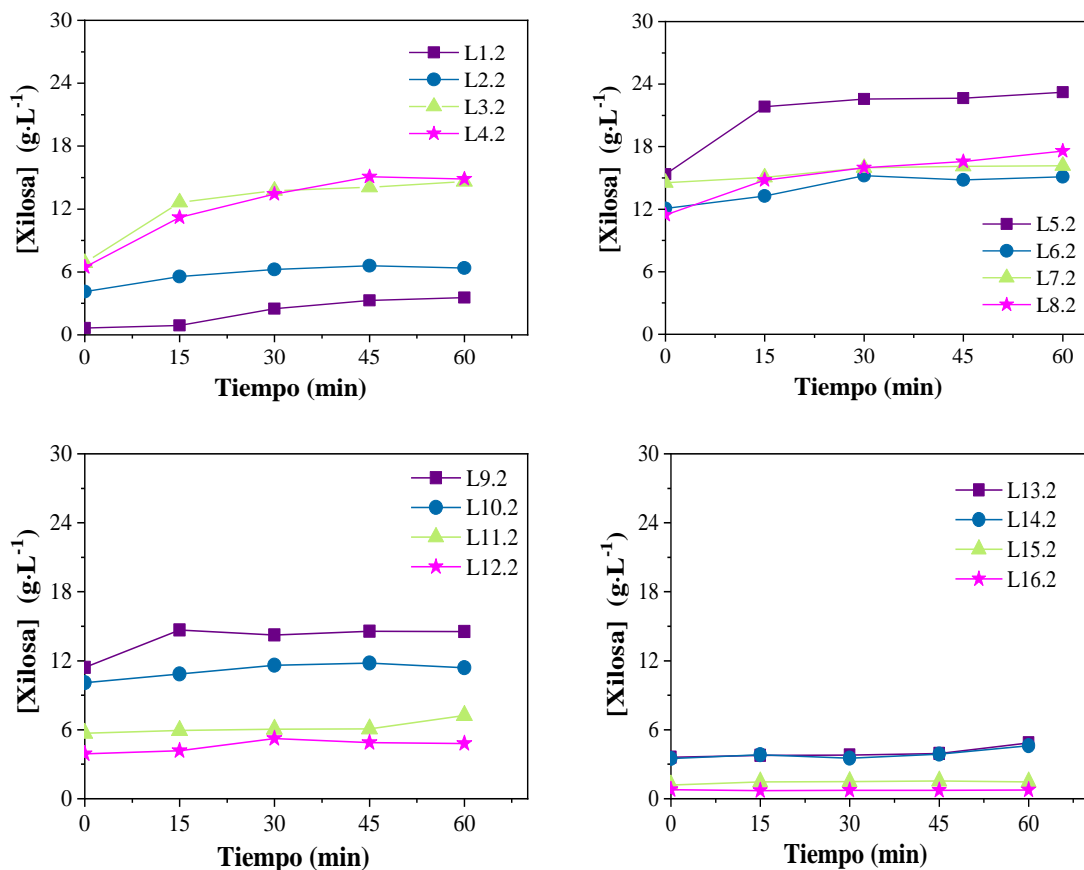
**Figura 3.21.** Recuperación de pentosas y pentosas+furfural para los licores LX.1 en función de la temperatura y tiempo de autohidrólisis (relación másica agua:huesos de aceituna de 10:1)

Para los licores L1.1-L6.1, un tiempo de tratamiento inferior a 60 minutos no fue suficiente para recuperar la máxima cantidad de pentosas, aunque por HPLC se ha encontrado la presencia de picos pertenecientes a otros productos no identificados que pueden ser cadenas de oligosacáridos procedentes de la despolimerización parcial de los polisacáridos presentes en la hemicelulosa, de acuerdo con los resultados publicados por Cuevas *et al.* [37]. En este trabajo, el mayor contenido de oligosacáridos se encontró en los licores obtenidos con un factor de severidad de  $\log R_0=3.67$ , que, en nuestro caso, corresponde a un licor entre L4.1 y L5.1, con valores de  $\log R_0$  de 3.64 y 3.83, respectivamente, por lo que uno de estos dos licores presentará la mayor concentración de oligosacáridos. Sin embargo, podemos ver cómo la máxima recuperación de pentosas es para el licor L10.1, obtenido a 190 °C y 45 minutos de autohidrólisis, después del cual disminuye considerablemente dicha cantidad de pentosas recuperadas, sobre todo para los licores L13.1-L16.1, debido a que las condiciones más drásticas favorecen de manera

considerable las reacciones secundarias. Además de la recuperación de pentosas ( $y_{\text{Pentosas}}$ ), también se determinó la cantidad de furfural producido procedente de dichas pentosas, incluida dentro de los carbohidratos C5 recuperados ( $y_{\text{Pentosas+Furfural}}$ ) (Ecuación 3.2) (Figura 3.14). Se puede observar que, al igual que para el caso anterior, la tendencia es similar, siendo los licores L7.1 y L10.1 los que presentan mayor cantidad recuperada de pentosas y furfural, con valores del 70 y 73%, respectivamente.

$$y_{\text{Pentosas +Furfural}} (\%) = \frac{M_{\text{Xilosa}} + M_{\text{Arabinosa}} + M_{\text{Xilosa Furfural}}}{M_{\text{Hemicelulosa}}} \quad [\text{Ecuación 3.2}]$$

Una vez obtenida y analizada la primera serie de licores, se procedió a someter a estos licores L1.1-16.1 a una segunda etapa de hidrólisis ácida (Ver Esquema A1.1. *Proceso experimental para el tratamiento de huesos de aceituna del Anexo I*), para así conocer la evolución de la concentración de xilosa en presencia de un catalizador ácido homogéneo y poder calcular la xilosa potencial contenida de los huesos de aceituna por hidrólisis total. Así pues, a los licores L1.1-L16.1 se añadió una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 4% en peso, en un sistema a reflujo durante 1h a 100 °C, y durante ese tiempo se fueron extrayendo cada 15 minutos diferentes alícuotas de la disolución. Una vez obtenidos estos segundos 16 licores (LX.2, X=1-16), se analizaron mediante HPLC, y se obtuvieron las gráficas incluidas en la Figura 3.22, donde se puede observar que la concentración de xilosa va aumentando gradualmente, en casi todos los casos, para tiempos cortos de hidrólisis, hasta llegar a estabilizarse para mayores tiempos de tratamiento ácido.



**Figura 3.22.** Concentración de xilosa de los licores LX.2 en función del tiempo de hidrólisis ácida.

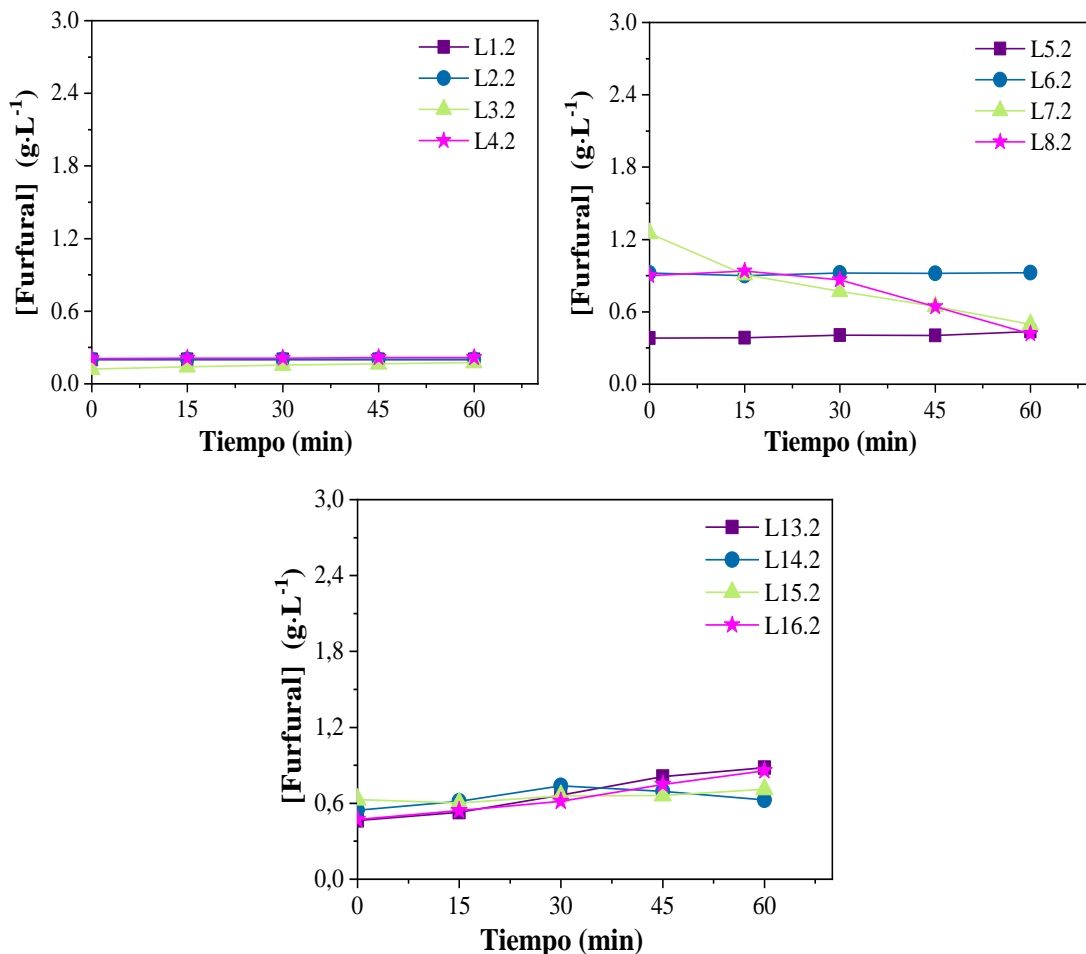
A diferencia de la primera etapa de hidrólisis, en este caso, la cantidad de xilosa recuperada fue mayor para los licores de la primera etapa cuya autohidrólisis se hizo a 160 °C, durante tiempos largos (60 y 75 minutos). Así, fue máxima la concentración de xilosa recuperada,  $23.6 \text{ g}_{\text{xilosa}} \cdot \text{L}^{-1}$ , para L5.2 obtenido a partir de la posthidrólisis ácida de L5.1 fabricado a 180 °C durante 30 minutos, lo cual se estableció como el valor de xilosa potencial de huesos de aceituna.

Como se comentó anteriormente, aquellos licores que poseen mayor contenido de oligosacáridos son los que tienen un factor de severidad alrededor de  $\log R_0=3.67$ , de acuerdo con el estudio publicado por Cuevas *et al.* [37] y, en este caso, se asemeja al valor presentado por el licor L5.1,  $\log$

$R_0=3.83$ , tal y como se muestra en la *Tabla A1.1. Condiciones experimentales de autohidrólisis para la obtención de los licores hemicelulósicos del Anexo I*. Es por ello que es probable que el licor L5.2 presentase una mayor recuperación de pentosas, al maximizarse el contenido en oligosacáridos. A partir de este licor, los siguientes que se sometieron al proceso de posthidrólisis, L6.2-L8.2, presentaron una disminución en la concentración de xilosa, a pesar de que el factor de severidad que se obtuvo para los licores de partida en la hidrólisis fue superior.

Además de xilosa, también aparece furfural en esta segunda serie de licores, cuya concentración se mantuvo estable en todos los casos durante el tiempo de posthidrólisis, siendo únicamente los licores L7.1 y L10.1 los que presentaban un aumento de la concentración de furfural a tiempos cortos, disminuyendo conforme avanzaba la reacción (*Figura 3.23*). Sin embargo, se detectaron concentraciones muy bajas de furfural para aquellos licores cuya autohidrólisis (primera etapa) se había llevado a cabo a altas temperaturas y tiempos largos (licores L11.2-L16.2). Al igual que ocurrió en los licores de la primera etapa, también se detectó la presencia de ácido acético (AA), lo que lleva a pensar que dicha concentración aumenta conforme las condiciones de autohidrólisis son más severas. Así pues, la composición de todos estos licores, una vez obtenidos de la primera etapa de autohidrólisis, juega un papel clave en los pasos posteriores, sobre todo a la hora de obtener furfural que es uno de los productos buscados en la presente Tesis Doctoral.





**Figura 3.23.** Concentración de furfural detectada en la hidrólisis ácida para los licores LX.2 en función del tiempo de hidrólisis (Condiciones experimentales: temperatura= 100 °C y 4% en peso H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Una vez obtenidos los licores ricos en xilosa a partir de biomasa real como materia prima de partida (huesos de aceituna), se procedió a realizar un ensayo catalítico para evaluar la actividad del catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida, en presencia de CaCl<sub>2</sub>, para la producción de furfural. En estos estudios catalíticos, se hizo una primera prueba a 175 °C y 50 minutos de reacción, con un licor preparado en condiciones ya optimizadas por Serrano *et al.* (180 °C, 60min) [46] para ver si el uso conjunto de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub> proporcionaba buenos resultados debido al efecto sinérgico, como se ha concluido en las publicaciones II y III que avalan esta memoria de Tesis Doctoral. A esta

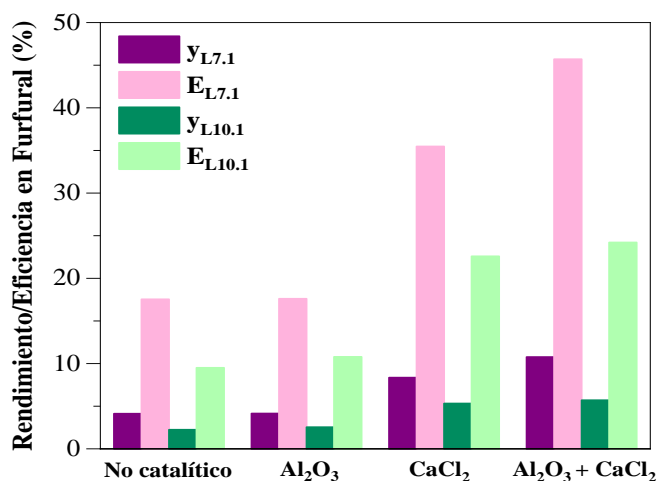
elevada temperatura (175 °C) facilitamos la reacción de hidrólisis de la hemicelulosa que no se completó en la primera etapa para obtener los licores. Así pues, obtuvimos el máximo valor de rendimiento en furfural usando conjuntamente catalizador y sal, con un 85%, a diferencia del proceso no catalizado, donde el rendimiento fue solo del 53%. Es evidente, pues, que, utilizando biomasa lignocelulósica como materia prima de partida, también se da el comentado efecto sinérgico entre el catalizador sólido ácido y el cloruro de calcio.

Una vez realizado este estudio, se procedió a seleccionar los licores de nuestra primera serie que mayor concentración de xilosa presentaban, para llevar a cabo las reacciones de deshidratación. Estos licores fueron L7.1 y L10.1, con concentraciones de 16.76y 16.48  $\text{g}_{\text{xilosa}} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente (Ver *Tabla A1.1. Condiciones experimentales de autohidrólisis para la obtención de los licores hemicelulósicos del Anexo I y Figura 3.13*). Además, a partir de ahora presentaremos los resultados en función del rendimiento en furfural, expresado con respecto a la masa total de hueso de aceituna [Ecuación 3.3], y de la eficiencia en furfural, es decir, en función de la cantidad máxima de pentosas detectada en los licores [Ecuación 3.4], que corresponde a la xilosa potencial obtenida en el licor L5.2, que fue del 23.6% en peso.

$$y_{\text{Furfural}} (\%) = \frac{M_{\text{Furfural obtenido}}}{\text{Masa Total}_{\text{Huesos aceituna}}} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación 3.3}]$$

$$E_{\text{Furfural}} (\%) = \frac{M_{\text{Furfural obtenido}}}{\text{Masa Máxima}_{\text{pentosas}}} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación 3.4}]$$

Así pues, el ensayo catalítico se realizó ahora a 150 °C, en vez de 175 °C (*Figura 3.24*), con el fin de minimizar las posibles reacciones secundarias y poder mejorar el rendimiento en furfural.

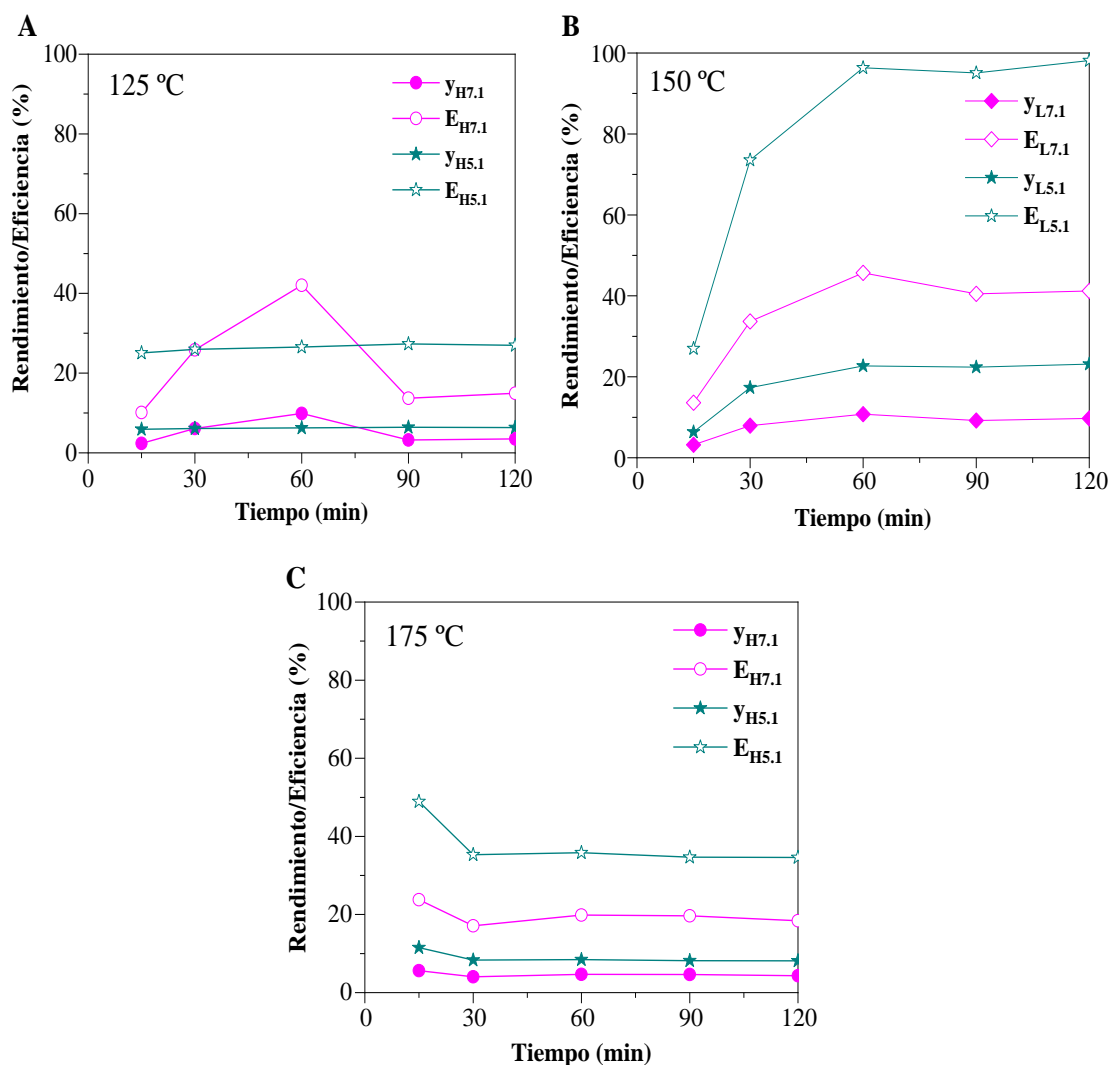


**Figura 3.24.** Influencia de la adición de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o CaCl<sub>2</sub> sobre el rendimiento y la eficiencia en furfural a partir de licores obtenidos de huesos de aceituna (150 °C, 50 minutos, 0.65 g<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>·g<sub>dis.aq.</sub><sup>-1</sup>, 1.5 mL licor, 3.5 mL tolueno, 0.05g. de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relación másica xilosa:catalizador=3:1).

Se puede observar en la *Figura 3.24* que la alúmina no mejora por sí sola los resultados catalíticos, si lo comparamos con el proceso no catalizado, lo que sí ocurre cuando se adiciona la sal. Esto provoca un aumento considerable, tanto del rendimiento como de la eficiencia en furfural, siendo máximos cuando se combinan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub>, poniéndose de manifiesto que el efecto sinérgico también se da en los licores hemicelulósicos, al igual que para las disoluciones acuosas de glucosa y xilosa. Además, partiendo del licor L7.1, la reacción va bastante mejor que si utilizamos L10.1, a pesar de que presentaban inicialmente similares concentraciones máximas de xilosa (16.76 y 16.48 g<sub>xilosa</sub>·L<sup>-1</sup>), puesto que con el licor L7.1 alcanzamos el máximo rendimiento y eficiencia en furfural (11 y 46%, respectivamente), en comparación con los resultados logrados partiendo de L10.1, donde se logra un 6% de rendimiento en furfural y 24% de eficiencia en furfural. Esto se puede deber a que el licor L10.1 presentaba la mayor concentración de ácidos orgánicos, como son los ácidos fórmico y acético, debido a que se ha obtenido en unas condiciones de autohidrólisis más severas (*Figura 3.24*), lo que pudo provocar la formación de huminas insolubles que influyen negativamente en los resultados catalíticos, tal y como concluyeron Fu *et al.* [47].

Así pues, teniendo en cuenta que la mayor concentración de xilosa (xilosa potencial) se encontró para el licor L5.2 ( $23.6 \text{ g}_{\text{xilosa}} \cdot \text{L}^{-1}$ ) obtenido mediante hidrólisis ácida (*Figura 3.22*), se eligió su licor de partida, L5.1, el cual presentaba una concentración de ácidos orgánicos menor que L7.1, y su factor de severidad debería originar una mayor cantidad de oligosacáridos, a partir de los que se puede recuperar una elevada cantidad de xilosa. Por ello se decidió emplear el licor L5.1 obtenido a la misma temperatura que L7.1, pero a distinto tiempo (30 minutos y 60 minutos, respectivamente), para comparar los resultados catalíticos en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida y  $\text{CaCl}_2$ . Cabe señalar que el licor L5.1, al haber sido obtenido en menos tiempo que L7.1, puede tener parte de la hemicelulosa sin despolimerizar, por lo que hay que tener en cuenta que el furfural que se produzca procede en su mayoría de dicha despolimerización de pentosanos que no ha tenido lugar en la primera etapa de autohidrólisis. Dado que en el experimento anterior con L10.1 y L7.1 (*Figura 3.24*) se bajó la temperatura a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , con el fin de minimizar las posibles reacciones secundarias, en este caso se procedió a evaluar primero cómo influía la temperatura de reacción sobre el rendimiento en furfural (*Figura 3.25*) [48,49]. Asimismo, se llevó a cabo la reacción de deshidratación de licores a furfural usando conjuntamente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ , a tres temperaturas distintas:  $125$ ,  $150$  y  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  (*Figura 3.25*).

Como se puede observar en la *Figura 3.25A*, a  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  se alcanzan los máximos valores de rendimiento y eficiencia en furfural tras 60 minutos de reacción, partiendo del licor L7.1, siendo estos del 10 y 42%, respectivamente. Conforme avanza la reacción, dichos valores disminuyen hasta 3 y 15% de rendimiento y eficiencia en furfural (120 minutos), a diferencia del licor L5.1 que presenta una tendencia totalmente contraria. En este último caso, los máximos valores alcanzados son 6% de rendimiento en furfural y 27% de eficiencia en furfural, mucho más bajos que en el caso del licor L7.1, pero constantes a lo largo de todo el tiempo de reacción, lo que evidencia que para L5.1 las reacciones no deseadas no fueron tan relevantes como para L7.1 a tan baja temperatura, ya que L5.1 era el licor que menos cantidad de ácidos orgánicos presentaba.



**Figura 3.25.** Rendimiento y eficiencia en furfural en función del tiempo de reacción, a partir de los licores L5.1 y L7.1, en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  a: A) 125 °C, B) 150 °C y C) 175 °C ( $0.05 \text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ , 1.5 mL licor, 3.5 mL tolueno).

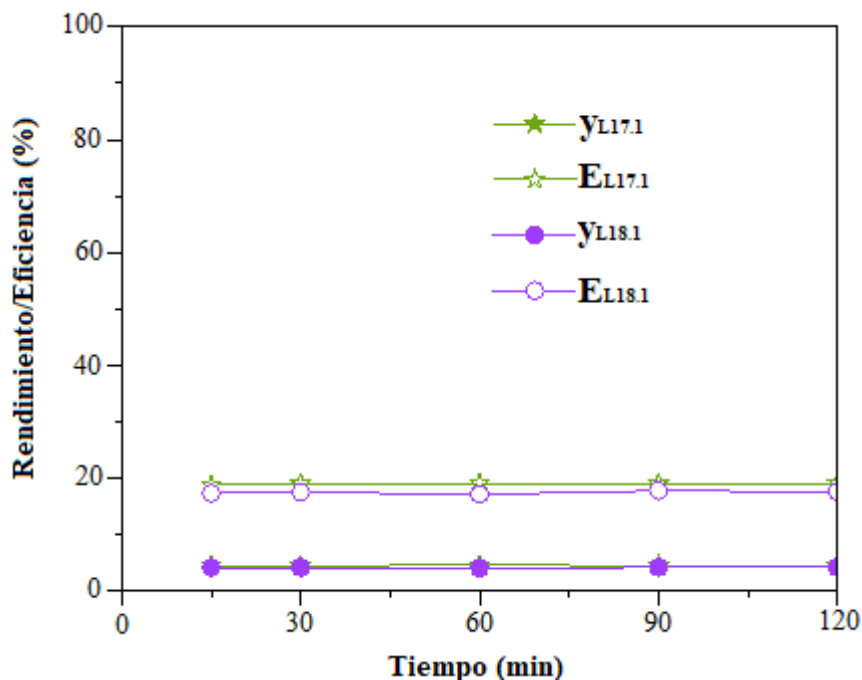
A 150 °C (Figura 3.25B), se obtuvieron mejores resultados catalíticos a partir de L5.1, con valores máximos de rendimiento y eficiencia en furfural, después de 60 minutos de reacción (23 y 96%, respectivamente) que se mantuvieron incluso después de 120 minutos de reacción. Sin embargo, para L7.1, los resultados fueron muy inferiores, similares a los obtenidos a 125 °C,

por lo que es evidente que la presencia de mayor cantidad de ácidos orgánicos favorece las reacciones secundarias no deseadas.

Dado que los mejores resultados requieren un tiempo mínimo de 60 minutos de reacción, se ha intentado alcanzar valores mayores de rendimiento y eficiencia en furfural para tiempos cortos, aumentando la temperatura de reacción, para así favorecer la deshidratación de pentosas. Sin embargo, a 175 °C (*Figura 3.25C*), los valores disminuyen para ambos licores, aunque encontramos que la eficiencia en furfural es mayor para L5.1 a los 15 minutos de reacción, alcanzando 49%, con respecto a L7.1 que sólo origina un 24%. Dichos valores disminuyen después de 30 minutos de reacción, siendo la eficiencia en furfural para L5.1 de 35%, y 17% para L7.1, que se mantienen estables para tiempos superiores a 120 minutos.

Por tanto, se pudo establecer 150 °C como la temperatura óptima de operación, ya que proporcionó mejores resultados para el licor L5.1, que se seleccionó como materia prima para obtener furfural, debido, por una parte, a la baja concentración de ácidos orgánicos que presentaba y, por otra, a que la despolimerización de los pentosanos necesitaba una temperatura superior a 125 °C, pero inferior a 175 °C, para no favorecer las reacciones secundarias, las cuales incluso a baja temperatura se daban para L7.1. Por lo tanto, la concentración de ácidos orgánicos y la temperatura de reacción son dos factores que influyen a la hora de obtener una alta eficiencia en furfural.

Además de las reacciones llevadas a cabo a partir de los licores L7.1 y L5.1 a 150 °C, también se intentó obtener furfural mediante la deshidratación catalítica de los licores L17.1 y L18.1 a esta temperatura (*Figura 3.26*), ya que estos licores, al ser obtenidos en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , presentaban una baja concentración de xilosa debido a que la sal precisamente había acelerado la despolimerización de la misma. Como ya se añadió la sal en el proceso de autohidrólisis, en la misma proporción ( $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ ) usada para la reacción de deshidratación, no se realizó ninguna adición más, asumiendo que dicha concentración ya estaba presente en los licores obtenidos.



**Figura 3.26.** Rendimiento y eficiencia en furfural a partir de los licores L17.1 y L18.1 en función del tiempo de reacción en presencia de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ácida (150 °C, 0.05g.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.5mL de licor, 3.5 mL tolueno).

Se observó que el uso de  $\text{CaCl}_2$  en la preparación de los licores no mejora el resultado catalítico, ya que se obtuvieron valores muy bajos, prácticamente iguales, tanto para el rendimiento como para la eficiencia en furfural a partir de ambos licores, siendo para el L18.1 y L17-1 del 5 y 20%, respectivamente. Esto se pudiera deber a que la sal añadida en la etapa de autohidrólisis promueve la formación de ácido láctico, disminuyendo a su vez la recuperación de los carbohidratos que están en los huesos de aceituna, provocando menos formación de furfural y más reacciones secundarias no deseadas como la formación de huminas.

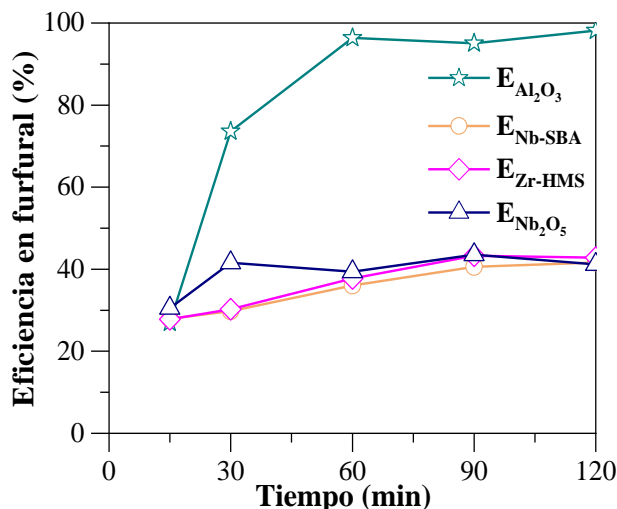
Finalmente, se ha comparado la actividad catalítica de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ácida en la reacción de deshidratación de xilosa a furfural con otros catalizadores ácidos sólidos mesoporosos, tales como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sílice SBA-15 dopada con Nb y sílice HMS dopada con Zr, empleándose en todos los casos  $\text{CaCl}_2$  para mejorar el rendimiento en furfural (Figura 3.27). Previamente se caracterizaron dichos catalizadores, al igual que se hizo con  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ácida

(Tabla 3.3), y se pudo observar que, a pesar de que la acidez total de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida fue menor a la de los catalizadores Zr-HMS y Nb-SBA, presentó, sin embargo, la mayor densidad de sitios ácidos, muy superior al del resto de catalizadores. Ello es una consecuencia de las propiedades ácidas y texturales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida, adecuadas para obtener tanto HMF como furfural.

**Tabla 3.3.** Comparación de las propiedades texturales y ácidas de diferentes catalizadores.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)	$\mu\text{moles}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$	$\mu\text{moles}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^{-2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	158	0.236	4.7	478	3.02
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	123	0.152	3.9	199	1.62
Nb-SBA	539	0.420	3.9	588	1.09
Zr-HMS	909	0.528	11.9	501	0.55

Dado que la actividad catalítica de la alúmina junto con  $\text{CaCl}_2$  mejora considerablemente los resultados obtenidos a partir de L5.1 (Figura 3.25), se decidió comparar dicho catalizador con estos catalizadores sólidos ácidos mesoporosos en el proceso de deshidratación de la xilosa presente en el licor L5.1 a 150 °C, utilizando  $\text{CaCl}_2$  junto con el catalizador para mejorar el rendimiento en furfural (Figura 3.27).



**Figura 3.27.** Eficiencia en furfural en función del tiempo de reacción a partir del licor L5.1, en presencia de  $\text{CaCl}_2$  y los catalizadores ácidos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Nb-SBA, Zr-HMS y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (150 °C, 0.05g catalizador,  $0.65\text{g}_{\text{CaCl}_2}\cdot\text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ , 1.5 mL licor, 3.5 mL tolueno).

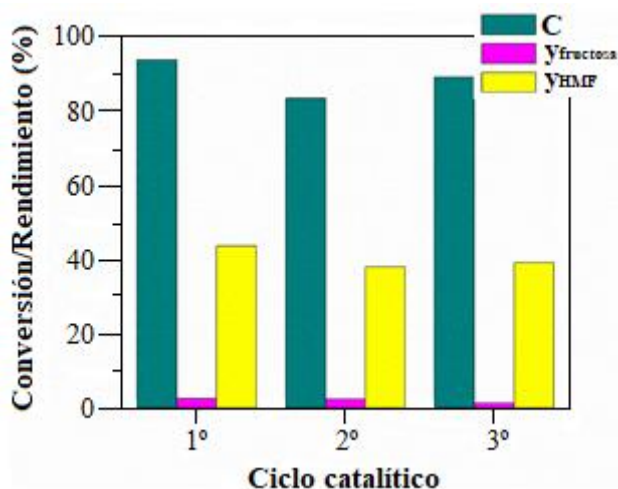


En todos los casos, la eficiencia en furfural fue similar después de 15 minutos de reacción, aumentando de forma gradual para Nb-SBA, Zr-HMS y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pero sin superar el 45% de eficiencia en furfural, a diferencia de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que alcanzó valores cercanos al 100% tras 60 minutos de reacción. Este resultado demuestra que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida es mucho más activa, a pesar de poseer una acidez total,  $478 \mu\text{moles}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , inferior a la de los catalizadores mesoporosos Nb-SBA y Zr-HMS (*Tabla 3.3*). Sin embargo, presentaba la mayor densidad de sitios ácidos, por lo que se puede establecer una relación entre las propiedades texturales y ácidas del catalizador empleado y la producción de furfural, además del efecto sinérgico entre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub> previamente comentado [42]. Este efecto del CaCl<sub>2</sub> se debe a que promueve la formación del anómero  $\alpha$  de la xilosa, pero no se da, sin embargo, para los catalizadores Nb-SBA, Zr-HMS y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ya que al presentar una menor cantidad de sitios ácidos se produce menos furfural, siendo de los tres el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesoporoso el que mayor eficiencia en furfural presentó a 150 °C y 30 minutos de reacción, debido a su mayor densidad de sitios ácidos, pero, conforme transcurre la reacción, estos tres catalizadores exhiben valores similares. Las sílices mesoporosas dopadas con heteroátomos, Nb-SBA y Zr-HMS, debido quizás a sus similares morfologías, muestran un comportamiento parecido.

### 3.6. REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ÁCIDA

Por último, se procedió a estudiar la reutilización del catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida para cada una de las reacciones y condiciones estudiadas, ya que en todos los casos fue el catalizador que mejores resultados proporcionó. La reutilización de los catalizadores sólidos usados en los procesos catalíticos heterogéneos es una de sus principales ventajas respecto a la catálisis homogénea, y, además, de este estudio se puede obtener información sobre la estabilidad de los catalizadores sólidos.

Primeramente, se evaluó la reutilización de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida para la reacción de deshidratación de glucosa a HMF, en presencia de  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ , a 175 °C y 15 minutos de reacción (*Figura 3.28*). Este estudio se realizó durante 3 ciclos catalíticos consecutivos, entre los cuales el catalizador permaneció en el interior del reactor, sin tratamiento previo antes de adicionar una nueva mezcla de reacción (glucosa, CaCl<sub>2</sub>, agua y MIBK) para llevar a cabo el siguiente ciclo.

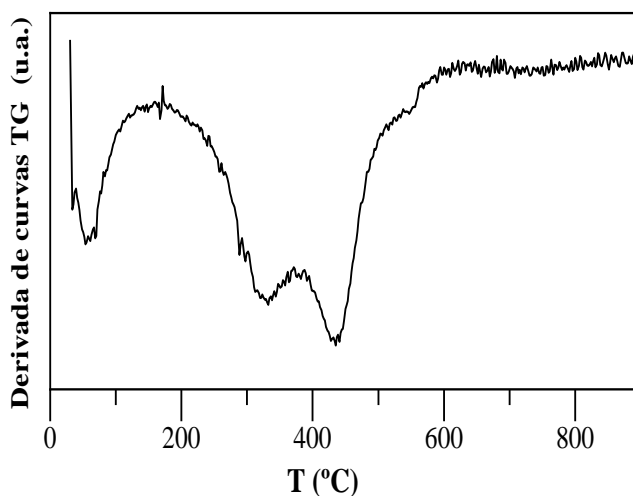


**Figura 3.28.** Estudio de reutilización para el catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida (175 °C, 15 minutos, 0.65 g<sub>CaCl2</sub>·g<sub>dis.aq.</sub><sup>-1</sup>, 0.15 g glucosa, 1.5 mL agua, 3.5 mL MIBK, 0.05g. de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relación másica glucosa:catalizador=3:1).

Como se puede observar,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mantiene su actividad a lo largo de estos 3 ciclos catalíticos, pasando de una conversión de glucosa y rendimiento en HMF en el primer ciclo de 94 y 44%, respectivamente, a 89% y 39% en el último ciclo, lo que demuestra que el catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida puede ser reutilizado durante al menos 3 ciclos consecutivos, sin necesidad de tratamiento de regeneración entre ciclos. El catalizador recuperado del último ciclo (RAI-a) se caracterizó por diferentes técnicas físico-químicas para explicar el leve descenso de actividad catalítica en el estudio de reutilización. Así pues, mediante análisis de CHN se confirmó la presencia de materia orgánica (principalmente, huminas), ya que el contenido en carbono fue del 8.3%. Esta presencia de compuestos carbonáceos se confirmó por XPS, ya que se encontró un alto contenido en carbono superficial en el catalizador usado (66.53%), así como una disminución en la relación atómica superficial Al/O, lo que pudiera explicarse por la presencia de oxígeno de los compuestos orgánicos depositados. Esta materia orgánica se localiza preferentemente sobre los sitios ácidos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida, lo que puede explicar la pérdida de actividad catalítica después del primer ciclo.

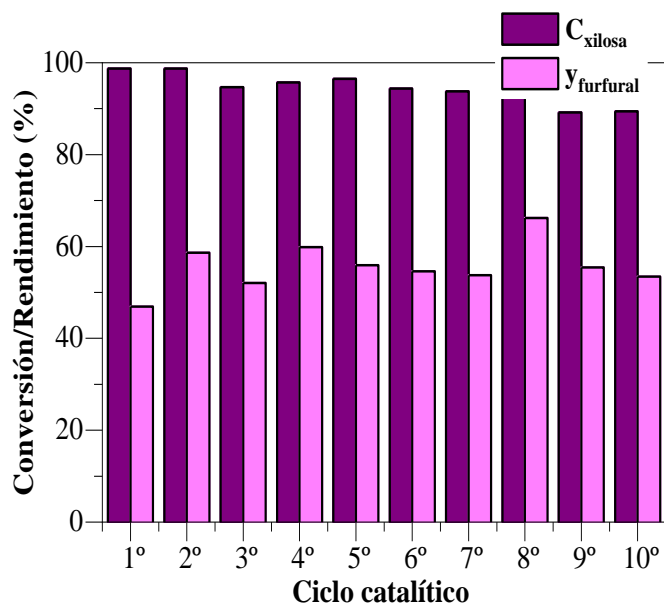
Además, también se detecta una pequeña cantidad de calcio sobre la superficie del catalizador después de la reacción. A pesar de que el catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida es activo durante al menos 3 ciclos, sería necesario una

regeneración posterior debido a las huminas presentes que hacen que disminuya el rendimiento en HMF, tal y como se ha comentado antes, por lo que se procedió a estudiar también la estabilidad térmica de dichos depósitos de huminas mediante análisis termogravimétrico realizado en aire (Figura 3.29). Se observa que un tratamiento térmico entre 500 °C y 600 °C podría permitir la regeneración del catalizador, ya que los depósitos carbonosos se eliminan por calcinación.



**Figura 3.29.** Análisis termogravimétrico (en forma de derivada de la pérdida de peso) del catalizador Al-a usado.

Por otra parte, en el caso de la deshidratación de xilosa para la producción de furfural, en presencia del catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida, se realizó un estudio similar, salvo que las condiciones experimentales fueron diferentes: 150 °C y 50 minutos, con 0.65 g<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>·g<sub>dis.aq.</sub><sup>-1</sup> en el medio de reacción y una relación másica xilosa:catalizador de 3: 1 (Figura 3.30). Así pues, el catalizador pudo reutilizarse durante diez ciclos catalíticos seguidos, sin necesidad de tratamiento después de cada ciclo, y añadiendo una mezcla nueva de reacción (xilosa, CaCl<sub>2</sub>, agua y tolueno) después de cada uso, sin extraerlo del reactor.

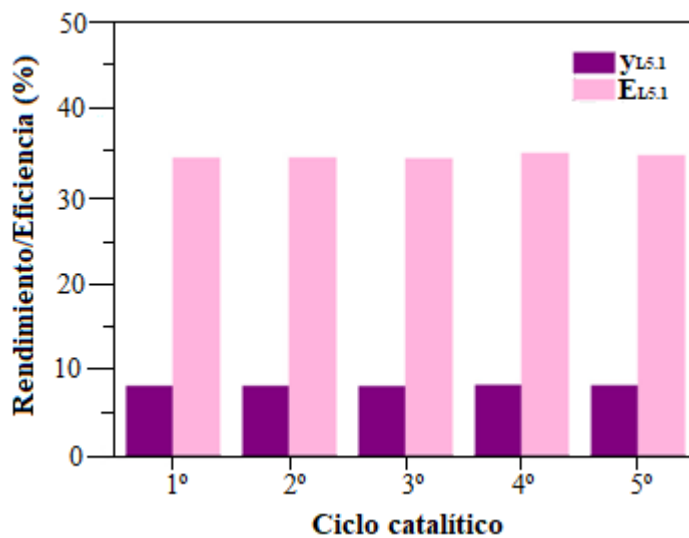


**Figura 3.30.** Reutilización del catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida en la deshidratación de xilosa a furfural (150 °C, 50 minutos,  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ , 0.15 g xilosa, 1.5 mL agua, 3.5 mL tolueno, 0.05 g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , relación másica xilosa:catalizador=3:1).

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida mantiene su actividad catalítica, alcanzando valores de conversión de xilosa del 98% que solo disminuyen en el décimo ciclo al 89%, manteniéndose el rendimiento en furfural entre 47 y 66% en todo el proceso, aunque se pueden observar incrementos de dicho rendimiento entre el 2º y 8º ciclos, en comparación con los ciclos previos. Este incremento se puede atribuir a la existencia de una pequeña fracción del furfural adsorbido sobre la superficie del catalizador tras la reacción, que podría desorberse después de adicionar una nueva mezcla de reacción y calentar, lo que mejoraría el rendimiento en furfural del siguiente ciclo. Por ello, para desorber ese furfural adsorbido en la superficie del catalizador, se lavó la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usada en el primer ciclo, inicialmente con tolueno y después con agua, filtrando a vacío, y se recogió cada uno de los disolventes de filtrado para analizarlo mediante HPLC, para analizar la presencia de furfural, tanto en la fase acuosa como en la orgánica. La ausencia de xilosa en la fase acuosa indica que no se adsorbe sobre la superficie del catalizador, o que el lavado es insuficiente para su desorción, mientras que en los cromatogramas de los líquidos de lavado se detectaron señales asociadas al furfural, lo que indica que queda

retenido en la superficie del catalizador. El análisis de CHN del propio catalizador usado confirma la presencia de materia orgánica, con un contenido en carbono muy superior al de la alúmina fresca, 5.98% frente a 0.05% en peso. Por otro lado, se han caracterizado tanto el catalizador recuperado del primer ciclo sin lavar como el catalizador lavado con tolueno y agua, y se ha comprobado que, para el primero, disminuyen tanto el área superficial BET como el volumen de poros ( $35.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $0.057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), mientras que el diámetro de poros aumenta, por lo que los poros más pequeños se encuentran bloqueados por las especies adsorbidas. En cambio, para el catalizador lavado no ocurre lo mismo ( $122.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $0.126 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ya que el tolueno y el agua extraen las especies adsorbidas, entre ellas el furfural.

Por último, se completaron los estudios de reutilización del catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  llevando a cabo la reacción catalítica con el licor L5.1, obtenido mediante autohidrólisis de hueso de aceituna, para la producción de furfural [42]. Para ello, este proceso de deshidratación de azúcares C5 presentes en la fracción hemicelulósica del hueso de aceituna se realizó a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min (*Figura 3.31*), para minimizar las reacciones secundarias indeseadas, ya que el licor presenta en su composición otros productos como ácidos orgánicos, que podrían favorecer su producción, además de dificultar la reutilización del catalizador. Se puede observar en la *Figura 3.31* que el catalizador pudo ser reutilizado durante al menos cinco ciclos catalíticos, manteniendo un rendimiento en furfural en torno a 8.2%, y una eficiencia en furfural de aproximadamente 35%, sin ser extraído del reactor y añadiendo una mezcla de reacción nueva tras cada ciclo (L5.1,  $\text{CaCl}_2$ , agua y tolueno), sin necesidad de tratamiento de regeneración entre ciclos.



**Figura 3.31.** Reutilización del catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida para la producción de furfural a partir del licor L5.1 (150 °C, 15 minutos,  $0.65 \text{ g}_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{g}_{\text{dis.aq.}}^{-1}$ , 1.5 mL licor, 3.5 mL tolueno, 0.05 g.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Estos resultados demuestran que el  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida es un catalizador sólido ácido estable en el medio de reacción, que, en sinergia con el cloruro de calcio, favorece la producción de furfural a partir de los licores de hemicelulosa obtenidos por autohidrólisis de huesos de aceituna.

- [1] M.J. Campos Molina, M. López Granados, A. Gervasini, P. Carnit. *Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural*. *Catalysis Today* (2015), **254**, pp. 90-98. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.01.018.
- [2] P. Berteau, B. Delmon, A. Crucaq, A. Frennet. *Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH<sub>3</sub>-TPD*. *Catalysis Today* (1989), **5 (2)**, pp. 121-137. DOI: 10.1016/0920-5861(89)80020-3.
- [3] N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao. *Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation*. *Journal of Colloid and Interface Science* (2011), **360 (1)**, pp. 233–238. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.04.056.
- [4] C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. M. P. C. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (1979) (P. E. Division, Ed.), **3 (4)**, pp. 190. ISSN: 01422421.
- [5] C. Wagner, D. Passoja, H. Hillery, T. Kinisky, H. Six, W. Jansen, J. Taylor. *Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds*. *Journal of Vacuum Science and Technology* (1982), **21 (4)**, pp. 933-944. DOI:10.1116/1.571870.
- [6] T. Barr. *Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides*. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* (1991), **9(3)**, pp. 1793-1805. DOI: 10.1116/1.577464.
- [7] J. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H. Pastore. *Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis*. *Langmuir* (2010), **26 (8)**, pp. 5791-5800. DOI:10.1021/la903661q.
- [8] A. Ramírez, B. López, L.J. Sierra. *Study of the acidic sites and their modifications in mesoporous silica synthesized in acidic medium under quiescent conditions*. *Journal of Physical Chemistry B* (2003), **107 (35)**, pp. 9275-9280. DOI:10.1021/jp0351472.
- [9] C. García-Sancho, J.A. Cecilia, A. Moreno-Ruíz, J.M. Mérida Robles, J. Santamaría González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres. *Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein*. *Applied Catalysis B: Environmental* (2015), **179**, pp. 139-149. DOI:10.1016/j.apcatb.2015.05.014.

- [10] C. García Sancho, I. AguerriabalTellería, M. Guemez, P. Maireles Torres. *Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental (2014), **152-153**, pp. 1-10. DOI:10.1016/j.apcatb.2014.01.013.
- [11] C. García Sancho, I. Sádaba, R. Moreno Tost, J. Mérida Robles, J. Santamaría González, M. López Granados, P. Maireles Torres. *Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-supported niobium-oxide catalysts*, ChemSusChem (2013), **6 (4)**, pp. 635-642. DOI:10.1002/cssc.201200881.
- [12] E. Combs, B. Cinlar, Y. Pagan-Torres, J. Dumesic, B. Shanks. *Influence of alkali and alkaline earth metal salts on glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural in an aqueous system*. Catalysis Communications (2013), **30**, pp. 1-4. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.10.011.
- [13] G. Marcotullio, W. De Jong. *Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions*. Green Chemistry (2010), **12 (10)**, pp. 1739-1746. DOI: 10.1039/b927424c.
- [14] G. Marcotullio, W. de Jong. *Furfural formation from D-xylose: The use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields*. Carbohydrate Research (2011), **346 (11)**, pp. 1291-1293. DOI: 10.1016/j.carres.2011.04.036.
- [15] C. Rasrendra, I. Makertihartha, S. Adisasmito, H. Heeres. *Green chemicals from D-glucose: Systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions*. Topics in Catalysis (2010), **53 (15-18)**, pp. 1241-1247. DOI: 10.1007/s11244-010-9570-0.
- [16] X. Wu, J. Fu, X. Lu. *Hydrothermal decomposition of glucose and fructose with inorganic and organic potassium salts*. Bioresource Technology (2012), **119**, pp. 48-54. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.05.113.
- [17] J.N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J.A. Dumesic. *Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides*. Green Chemistry (2007), **9 (4)**, pp. 342-350. DOI: 10.1039/b611568c.
- [18] J. Chan, Y. Zhang. *Selective conversion of fructose to 5-Hydroxymethylfurfural catalyzed by tungsten salts at low temperatures*. ChemSusChem (2009), **2 (8)**, pp. 731-734. DOI: 10.1002/cssc.200900117.
- [19] C. McNeff, D. Nowlan, L. McNeff, B. Yan, R. Fedie. *Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates*. Applied



- Catalysis A: General (2010), **384 (1-2)**, pp. 65-69. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.06.008.
- [20] C. García-Sancho, I. Fúnez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestrosa, J.L.G. Fierro, P. Maireles-Torres. *Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental (2017), **206**, pp. 617-625. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.065.
- [21] K.R. Enslow, A.T. Bell. *The role of metal halides in enhancing the dehydration of xylose to furfural*. ChemCatChem (2015), **7 (3)**, pp. 479-489. DOI: 10.1002/cctc.201402842.
- [22] Y. Roman-Leshkov, J. Dumesic. *Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts*. Topics in Catalysis (2009), **52 (3)**, pp. 297-303. DOI: 10.1007/s11244-008-9166-0.
- [23] J. Teychene, H. Roux-De Balmann, S. Galier. *Role of the triple solute/ion/water interactions on the saccharide hydration: A volumetric approach*. Carbohydrate Research (2017), **448**, pp. 118-127. DOI: 10.1016/j.carres.2017.06.006.
- [24] P.K. Banipal, A.K.C.N. Hundal, T.S. Banipal. *Effect of magnesium chloride (2:1 electrolyte) on the aqueous solution behavior of some saccharides over the temperature range of 288.15-318.15 K: A volumetric approach*. Carbohydrate Research (2010), **345 (15)**, pp. 2262-2271. DOI: 10.1016/j.carres.2010.07.021.
- [25] C. Yang, X. Lu, W. Lin, X. Yang, J. Yao. *TG-FTIR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals*. Chemical Research in Chinese Universities (2006), **22 (4)**, pp. 524-532. DOI: 10.1016/S1005-9040(06)60155-4.
- [26] S. Tyrlik, D. Szerszen, M. Olejnik, W. Danikiewicz. *Concentrated water solutions of salts as solvents for reaction of carbohydrates. Part 2. Influence of some magnesium salts and some ruthenium species on catalysis of dehydration of glucose*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (1996), **106 (3)**, pp. 223-233. DOI: 10.1016/1381-1169(95)00275-8.
- [27] J. Song, H. Fan, J. Ma, B. Han. *Conversion of glucose and cellulose into value-added products in water and ionic liquids*. Green Chemistry (2013), **15**, pp. 2619-2635. DOI: 10.1039/c3gc41141a.
- [28] H. Tajmir-Riahi. *Sugar interaction with calcium ion. Synthesis and vibrational spectra of crystalline  $\beta$ -D-fructose and its calcium halide adducts*. Journal of

- Inorganic Biochemistry (1986), **27 (2)**, pp. 123-131. DOI: 10.1016/0162-0134(86)80013-7.
- [29] A. Pallagi, C. Dudas, Z. Csendes, P. Forgo, I. Palinko, P. Sipos. *Structure and equilibria of Ca<sup>2+</sup> complexes of glucose and sorbitol from multinuclear (1H, 13C and 43Ca) NMR measurements supplemented with molecular modelling calculations*. Journal of Molecular Structure (2011), **993 (1-3)**, pp. 336-340. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.11.038.
- [30] H. Tajmir-Riahi. *Interaction of d-glucose with alkaline-earth metal ions. Synthesis, spectroscopic, and structural characterization of Mg(II)- and Ca(II)-d-glucose adducts and the effect of metal-ion binding on anomeric configuration of the sugar*. Carbohydrate Research (1988), **183 (1)**, pp. 35-46. DOI: 10.1016/0008-6215(88)80043-0.
- [31] X. Lin, Y. Qu, Y. Lv, Y. Xi, D. Phillips, C. Liu. *The first dehydration and the competing reaction pathways of glucose homogeneously and heterogeneously catalyzed by acids*. Physical Chemistry Chemical Physics. (2013), **15 (8)**, pp. 2967-2982. DOI: 10.1039/c2cp43644b.
- [32] A. Kosaka, M. Aida, Y. Katsumoto. *Reconsidering the activation entropy for anomerization of glucose and mannose in water studied by NMR spectroscopy*. Journal of Molecular Structure (2015), **1093**, pp. 195-200. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.03.038.
- [33] I. Fúnez-Núñez, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, E. Pérez-Inestrosa, L. Serrano-Cantador, P.J. Maireles-Torres. *Synergistic effect between CaCl<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for furfural production by dehydration of hemicellulosic carbohydrates*. Applied Catalysis A: General (2019), **585**, pp. 117-188. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117188.
- [34] A. Rendleman. *Complexes of Alkali Metals and Alkaline-Earth Metals with Carbohydrates*. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry (1966), **21 (C)**, pp. 209-271. DOI: 10.1016/S0096-5332(08)60318-5.
- [35] J.P. Mikkola, R. Sjöholm, T. Salmi, P. Maki-Arvela. *Xylose hydrogenation: Kinetic and NMR studies of the reaction mechanisms*. Catalysis Today (1999), **48 (1-4)**, pp. 73-81. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00360-5.
- [36] M.R. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M.E. Himmel, D.K. Johnson. *Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling*. Journal of Physical Chemistry A (2006), **110 (42)**, pp. 11824-11838. DOI: 10.1021/jp0626770.

- [37] M. Cuevas, S. Sánchez, V. Bravo, N. Cruz, J.F. García. *Fermentation of enzymatic hydrolysates from olive stones by *Pachysolentannophilus**. Journal of Chemical Technology & Biotechnology (2009), **84 (3)**, pp. 461-467. DOI: 10.1002/jctb.2064.
- [38] M. Cuevas, J.F. García, G. Hodaifa, S. Sánchez. *Oligosaccharides and sugars production from olive stones by autohydrolysis and enzymatic hydrolysis*. Industrial Crops and Products (2015b), **70**, pp. 100-106. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.03.011.
- [39] Y.Gao, X. Wang, H. Yang, H. Chen. *Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose*. Energy (2012), **42 (1)**, pp. 457-46. DOI: 10.1016/j.energy.2012.03.023.
- [40] J.L.C. dos Santos, M.C. Fernandes, P.M.L. Lourenço, L.C. Duarte, F. Carvalheiro, J.G. Crespo. *Removal of inhibitory compounds from olive stone auto-hydrolysis liquors by nanofiltration*. Desalination and Water Treatment (2011), **27 (1-3)**, pp. 90-96. DOI: 10.5004/dwt.2011.2063.
- [41] H. Lyu, J. Zhang, J. Zhou, X. Shi, C. Lv, Z. Geng. *A subcritical pretreatment improved by self-produced organic acids to increase xylose yield*. Fuel Processing Technology (2019), **195**, pp. 106-148. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106148.
- [42] H. Lu, S. Liu, M. Zhang, F. Meng, X. Shi, L. Yan. *Investigation of the Strengthening Process for Liquid Hot Water Pretreatments*. Energy Fuels (2016), **30 (2)**, pp. 1103-1108. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02658.
- [43] C. Padilla-Rascón, E. Ruiz, I. Romero, E. Castro, J. Oliva, I. Ballesteros, P. Manzanares. *Valorisation of olive stone by-product for sugar production using a sequential acid/steam explosion pretreatment*. Industrial Crops and Products (2020), **148**, pp. 112-279. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112279.
- [44] D. Montané, J. Salvadó, C. Torras, X. Farriol. *High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production*. Biomass and Bioenergy (2002), **22 (4)**, pp. 295-304. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00007-7.
- [45] C. Sánchez, L. Serrano, M.A. Andrés, J. Labidi. *Furfural production from corncobs autohydrolysis liquors by microwave Technology*. Industrial Crops and Products (2013), **42 (1)**, pp. 513-519. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.06.042.
- [46] X. Fu, Y. Hu, Y. Zhang, Y. Zhang, D. Tang, L. Zhu, C. Hu. *Solvent Effects on Degradative Condensation Side Reactions of Fructose in Its Initial Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural*. ChemSusChem. (2019), **13**, pp. 501-512. DOI: 10.1002/cssc.201902309.

- [47] J.K. Raman, E. Gnansounou. *Furfural production from empty fruit bunch - A biorefinery approach*. *Industrial Crops and Products* (2015), **69**, pp. 371-377. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.02.063.
- [48] G. Gómez-Millán, S. Hellsten, A.W.T. King, J.P. Pokki, J. Llorca, H.J. Sixta. *A comparative study of water-immiscible organic solvents in the production of furfural from xylose and birch hydrolysate*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* (2019), **72**, pp. 354-363. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.12.037.



# *CAPÍTULO IV*

---

## CONCLUSIONES



En la presente Tesis Doctoral se ha demostrado que existe un efecto sinérgico entre la alúmina y el  $\text{CaCl}_2$  en la obtención de productos de alto valor añadido, como el HMF y el furfural, mediante deshidratación catalítica de carbohidratos presentes en la biomasa lignocelulósica, tales como glucosa y xilosa, respectivamente, así como de licores procedentes de huesos de aceituna. Inicialmente, se han utilizado tres tipos de alúminas mesoporosas con propiedades texturales similares y diferente carácter ácido-base (ácida, básica y neutra) para su uso como catalizadores sólidos ácidos en la deshidratación de glucosa a HMF, siendo la alúmina ácida la que mejores resultados ha proporcionado, alcanzándose una conversión de glucosa y rendimiento en HMF de 96 y 52%, respectivamente, tras 15 minutos a 175 °C. Asimismo, este catalizador ha proporcionado un 100% de conversión de xilosa y 55% de rendimiento en furfural a 150 °C, tras 50 minutos de reacción. En ambos casos, las reacciones se llevaron a cabo en presencia de  $\text{CaCl}_2$  para minimizar las reacciones secundarias ( $0.65\text{g}\cdot\text{g}_{\text{dis.ac}}^{-1}$ ). Así, se ha demostrado que el hecho de añadir cloruros de metales alcalinotérreos al medio de reacción provoca un aumento del coeficiente de reparto, tanto del HMF como del furfural, entre ambas fases usadas en el sistema bifásico agua:disolvente orgánico, viéndose además favorecida la formación del anómero  $\alpha$  en el equilibrio  $\alpha/\beta$  tanto para la glucopiranososa como para la xilopiranososa, debido a la presencia de los iones calcio, según se ha verificado mediante  $^1\text{H}$  RMN, lo que facilita la reacción de deshidratación en ambos casos. Esta sinergia entre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  se puede explicar, por tanto, por el aumento de la relación entre los anómeros  $\alpha/\beta$  de la glucopiranososa o la xilopiranososa debido a la interacción de los cationes calcio con estos carbohidratos, mientras que la alúmina actúa como catalizador ácido acelerando la producción de HMF o furfural, minimizando las reacciones secundarias.

Dicho efecto sinérgico se ha comprobado también usando licores hemicelulósicos fabricados a partir de huesos de aceituna, como materia prima derivada de biomasa real sostenible rica en carbohidratos,



principalmente xilosa, muy interesantes para la producción de furfural. Para ello, se prepararon licores con distintas concentraciones de xilosa, obtenidos en una primera etapa mediante la autohidrólisis de huesos de aceituna, a diferentes condiciones experimentales de temperatura (160-200 °C) y tiempo de tratamiento (15-60 minutos), que se usaron en una etapa posterior para llevar a cabo la deshidratación de las pentosas a furfural. Así, se alcanzaron valores de rendimiento y eficiencia en furfural del 23 y 96%, respectivamente, a 150 °C y 60 minutos de reacción, utilizando el licor de L5.1 (180 °C y 30 min) como materia prima y el efecto sinérgico entre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  para la producción de furfural. Este licor, que posee la mayor concentración de xilosa potencial tras su completa hidrólisis con ácido sulfúrico, ha resultado ser mejor materia prima para la obtención de furfural que otros que presentaron mayor concentración de xilosa tras la autohidrólisis, tales como L7.1 (180 °C y 60 min) y L10.1 (190 °C y 45 min) debido a que estos últimos poseen una mayor concentración de ácidos orgánicos, principalmente ácido acético, que promueven reacciones secundarias. Por lo tanto, la presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  permitió obtener una eficiencia en furfural cercana al 100%, promoviendo tanto la hidrólisis de los polisacáridos que no se habían hidrolizado por completo, como la posterior deshidratación de pentosas para la formación de furfural. Además de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se han estudiado otros catalizadores sólidos ácidos para tratar el licor L5.1 junto con  $\text{CaCl}_2$ , tales como sílices mesoporosas (SBA-15 dopada con Nb y HMS dopada con Zr) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mesoporoso. Sin embargo, la alúmina proporcionó los mejores resultados catalíticos en comparación con el resto de catalizadores mesoporosos, debido, en parte, a que presentaba mayor densidad de sitios ácidos superficiales, que facilitaban el acceso de las pentosas a los sitios activos para su transformación en furfural.

Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de  $\text{CaCl}_2$  en la etapa de autohidrólisis, no solo no mejora la producción de furfural, sino que la inhibe, debido a la formación de ácido láctico por degradación de la

xilosa, lo que favorece las reacciones secundarias y disminuye la producción de furfural. Es por ello que la composición de los licores hemicelulósicos fabricados mediante autohidrólisis juega un papel importante a la hora de obtener furfural, ya que su producción disminuye a altas concentraciones de ácido acético, y, sobre todo, de ácido láctico.

Por último, se ha demostrado la estabilidad del catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida en presencia de  $\text{CaCl}_2$  en los diferentes medios de reacción estudiados en la presente Tesis Doctoral, siendo activo durante al menos tres ciclos catalíticos para el caso de la deshidratación de glucosa a HMF, diez ciclos en el caso de la deshidratación de xilosa a furfural, y mínimo cinco ciclos catalíticos en la producción de furfural a partir de licores hemicelulósicos obtenidos mediante autohidrólisis de huesos de aceituna. En ninguno de estos estudios de reutilización se ha realizado tratamiento de regeneración del catalizador previo a cada ciclo, lo que lo demuestra que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ácida es un catalizador idóneo para estudios de escalado para la producción de HMF y furfural.



# CAPÍTULO V

---

ANEXOS

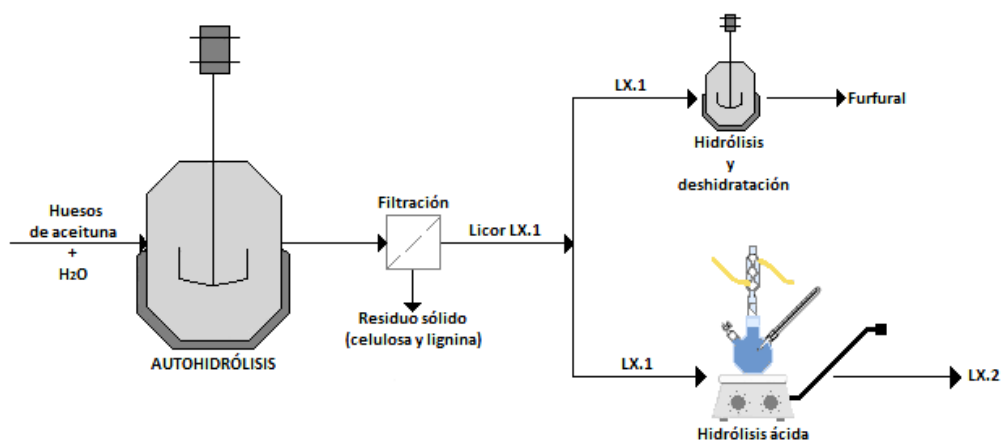


# ANEXO I

## NORMAS DE CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA

## I.1. SÍNTESIS DE LICORES HEMICELULÓSICOS

Los huesos de aceituna que se han utilizado como biomasa de partida se secaron al aire hasta alcanzar una humedad relativa inferior al 10%, y se emplearon para obtener licores hemicelulósicos ricos en xilosa. El proceso consta de diferentes etapas: una primera etapa de autohidrólisis (*Esquema A1.1*), en la que se obtienen licores ricos en carbohidratos, que se emplearon posteriormente para la producción de furfural a partir de la deshidratación de pentosas. Asimismo, estos licores hemicelulósicos se sometieron a una hidrólisis ácida para realizar la hidrólisis de carbohidratos oligoméricos en azúcares simples y de esta manera conocer su composición real mediante HPLC.



**Esquema A1.1.** Procedimiento experimental para el tratamiento de huesos de aceituna.

Previamente a la etapa de autohidrólisis, se determinó la humedad de los huesos de aceituna. Para realizar la autohidrólisis se pusieron en contacto 100 g (en base seca) de dichos huesos de aceituna con agua desionizada, utilizando una relación en peso sólido:líquido de 1:10. Esta etapa se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable a presión, con un volumen de 2 L (Parr 4836), equipado con manta calefactora, agitador mecánico y manómetro. Con el fin de optimizar las condiciones de autohidrólisis, se usaron diferentes temperaturas y tiempos de hidrólisis (160-200 °C y 30-75 min) para maximizar la hidrólisis de pentosanos y la concentración de pentosas, principalmente xilosa, en dichos licores.

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA

Después de la autohidrólisis, las fracciones líquida y sólida se separaron por filtración y se caracterizaron según los métodos estandarizados correspondientes, dando lugar a 16 licores obtenidos a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento, los cuales se denotaron como LX.1, donde X= 1-16 hace referencia a las condiciones experimentales, y 1 que se refiere al primer paso de autohidrólisis (*Tabla A1.1*). Asimismo, se prepararon otros dos licores (L17.1 y L18.1) adicionando  $\text{CaCl}_2$  ( $0.65 \text{ g}\cdot\text{CaCl}_2 \text{ g}\cdot\text{dis.aq.}^{-1}$ ) en esta etapa de autohidrólisis. Todos los licores obtenidos se analizaron mediante HPLC para identificar y cuantificar sus principales componentes: xilosa, arabinosa, glucosa, furfural, HMF, ácido acético (AA), ácido fórmico (FA) y ácido láctico (LA).

**Tabla A1.1.** Condiciones experimentales de autohidrólisis para la obtención de los licores hemicelulósicos

LICOR	T (°C)	t (min)	Factor de Severidad
L1.1	160	30	3.24
L2.1	160	45	3.42
L3.1	160	60	3.54
L4.1	160	75	3.64
L5.1	180	30	3.83
L6.1	180	45	4.01
L7.1	180	60	4.13
L8.1	180	75	4.23
L9.1	190	30	4.12
L10.1	190	45	4.30
L11.1	190	60	4.43
L12.1	190	75	4.52
L13.1	200	30	4.42
L14.1	200	45	4.60
L15.1	200	60	4.72
L16.1	200	75	4.82
L17.1 *	160	30	3.24
L18.1 *	160	45	3.42

\* Estos licores fueron preparados en presencia de  $0.65 \text{ g}\cdot\text{CaCl}_2 \text{ g}\cdot\text{dis.aq.}^{-1}$

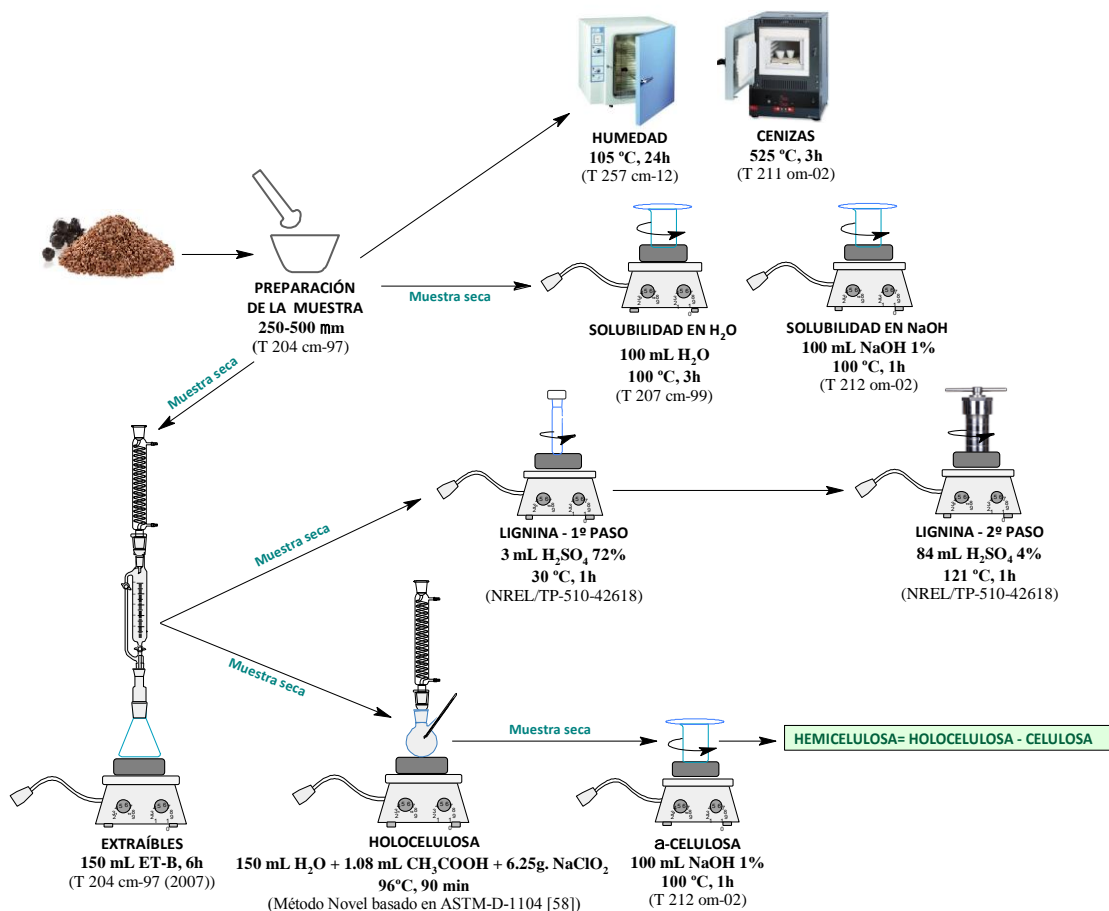


## **I.2 MÉTODOS ANALÍTICOS. CARACTERIZACIÓN DE HUESOS DE ACEITUNA.**

En el estudio sobre la preparación de licores a partir de huesos de aceituna, se han caracterizado tanto la biomasa de partida como las fracciones líquida y sólida obtenidas tras hidrólisis.

### **I.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA**

Un primer paso fue la molienda y tamizado de los huesos de aceituna utilizados en el proceso de obtención de los licores, hasta obtener un tamaño de partícula entre 250-500  $\mu\text{m}$ , según TAPPI T 204 cm-97 [1]. Para determinar la composición estructural de dichos huesos, se siguieron diferentes métodos, tal y como se representa en el *Esquema A1.2*. Los datos del presente estudio se expresan en base seca, libre de cenizas y extracto, y cada experimento se realizó dos veces para comprobar su reproducibilidad.



Esquema A1.2. Procesos de caracterización de los huesos de aceituna.

➤ DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD Y FRACCIÓN DE CENIZAS

La humedad de la muestra molida, cuyo valor ha de ser menor del 10%, se determinó en un horno a  $105 \pm 3$  °C durante 24 h [Ecuación A1.1] [2]. Asimismo, la cuantificación de cenizas se llevó a cabo de acuerdo con la norma TAPPI T 211-om-02 mediante un tratamiento térmico a  $575 \pm 25$  °C durante 3 h, utilizando un horno de mufla (Esquema A1.2) [Ecuación A1.2] [3].

$$\%HUMEDAD = \frac{P_i - P_f}{P_i} \cdot 100 \quad [Ecuación A1.1]$$

$$\%CENIZAS = \frac{P_f}{P_i \cdot \left( \frac{100 - \%HUMEDAD}{100} \right)} \cdot 100 \quad [Ecuación A1.2]$$

Donde  $P_i$  y  $P_f$  son los pesos de la muestra inicial y final tras secar en estufa, respectivamente. El porcentaje de humedad calculado para cada muestra se usará para el resto de experimentos.

### ➤ SOLUBILIDAD EN AGUA CALIENTE E HIDRÓXIDO SÓDICO

El agua caliente solubiliza algunos componentes de la biomasa, tales como sales minerales, almidón y proteínas, y da como resultado la hidrólisis de polisacáridos o azúcares. Para ello,  $2 \pm 0.0001$  g de muestra molida seca de huesos de aceituna se calentaron en un baño de silicona con 100 mL de agua durante 3 h, agitando esporádicamente (*Esquema A1.2*) (*Ecuación A1.3*) [4].

$$\%SOLUBILIDAD EN AGUA CALIENTE = \frac{P_i \cdot \left( \frac{100 - \%HUMEDAD}{100} \right) - P_f}{P_i \cdot \left( \frac{100 - \%HUMEDAD}{100} \right)} \cdot 100 \quad [Ec. A1.3]$$

Asimismo, para determinar la solubilidad en hidróxido de sodio, el procedimiento seguido fue similar, pero se usaron 100 mL de NaOH al 1% durante 1 h (*Ecuación A1.4*) [5]. La solución alcalina caliente es capaz de extraer carbohidratos de bajo peso molecular, los cuales consisten principalmente en hemicelulosa y celulosa degradada.

$$\%SOLUBILIDAD EN SOSA 1\% = \frac{P_i \cdot \left( \frac{100 - \%HUMEDAD}{100} \right) - P_f}{P_i \cdot \left( \frac{100 - \%HUMEDAD}{100} \right)} \cdot 100 \quad [Ec. A1.4]$$

### ➤ FRACCIÓN DE EXTRAÍBLES CON ETANOL-BENCENO

Los huesos de aceituna molidos y libres de humedad se sometieron a un proceso de extracción (*Esquema A1.2*) con el fin de conocer la cantidad de ciertas sustancias insolubles en agua, como resinas, ceras, esteroides, grasas y ácidos grasos, así como compuestos volátiles que sean solubles en disolventes orgánicos [1]. Esta extracción se llevó a cabo en un extractor Soxhlet durante 5 h, hasta que no se observó coloración en la mezcla, utilizando como disolvente de extracción una mezcla de etanol-benceno con una relación en volumen 1:2 (*Ecuación A1.5*). Una vez que los huesos de aceituna estuvieron libres de extractos, se secaron a temperatura ambiente para reducir su contenido de humedad y se utilizaron para realizar el resto de estudios de caracterización que se exponen a continuación.

$$\%EXTRAÍBLES \text{ EN ETANOL} - \text{BENCENO} = \frac{P_i \cdot \left( \frac{100 - \%HUMEDAD}{100} \right) - P_l}{P_i \cdot \left( \frac{100 - \%HUMEDAD}{100} \right)} \cdot 100 \quad [\text{Ec. A1.5}]$$

### ➤ DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN DE LIGNINA

Estos huesos de aceituna libres de extractos, obtenidos de la etapa anterior, se sometieron a una hidrólisis ácida en dos etapas para cuantificar la fracción de lignina (*Ecuación A1.6*), según el método NREL / TP-510-42618 [6]. Para ello, primero se utilizó una disolución concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72%) en un reactor de vidrio tipo *batch* calentado en un bloque de aluminio a 30 ± 3°C durante 1 h, agitando esporádicamente. Posteriormente, se puso en contacto con una disolución más diluida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4%) en un reactor revestido de teflón colocado en autoclave a 121 °C, durante 1 h (*Esquema A1.2*).

$$\%LIGNINA = \frac{P_f}{P_i \text{ Libre de extractos}} \cdot (100 - \%EXTRAÍBLES) \quad [\text{Ecuación A1.6}]$$

### ➤ FRACCIÓN DE HOLOCELULOSA

La holocelulosa, expresada como el contenido de celulosa y hemicelulosa (*Ecuación A1.7*), se determinó utilizando clorito de sodio (NaClO<sub>2</sub>), que ataca y disuelve la lignina de la muestra, dejando intactos los carbohidratos de la celulosa y la hemicelulosa. Para este tratamiento, 2 ± 0.0001 g de una muestra de biomasa molida y seca, sin extractos, se trataron con clorito sódico y ácido acético glacial a 90 °C, en una única etapa, durante 90 min con un sistema de enfriamiento acoplado (*Esquema A1.2*), siguiendo el novedoso método propuesto por Álvarez et al. [7], basado en el método ASTM D-1104 con algunas modificaciones (*Ecuación A1.8*) [8].

$$\%HOLOCELULOSA = \%CELULOSA + \%HEMICELULOSA \quad [\text{Ec. A1.7}]$$

$$\%HOLOCELULOSA = \frac{P_f}{P_i \text{ Libre de extractos}} \cdot (100 - \%EXTRAÍBLES) \quad [\text{Ec. A1.8}]$$

### ➤ FRACCIÓN DE α-CELULOSA Y HEMICELULOSA

A partir de la fracción sólida de holocelulosa obtenida en la etapa anterior, se pudo determinar el contenido de celulosa de los huesos de

aceituna según la norma TAPPI T 212 om-02 (*Ecuación A1.9*) [5]. Para ello, este sólido se trató con una disolución de hidróxido sódico al 1% en peso, en un baño de silicona, durante 1 h a 97-100°C, para disolver la fracción de hemicelulosa (*Esquema A1.2*). Así, la fracción de hemicelulosa contenida en la muestra se obtuvo por diferencia entre las fracciones de holocelulosa y celulosa, como se refleja en la *Ecuación A1.10*.

$$\%CELULOSA = \frac{P_f}{P_i \text{ Holocelulosa}} \cdot (\%HOLOCELULOSA) \quad [\text{Ec. A1.9}]$$

$$\%HEMICELULOSA = \%HOLOCELULOSA - \%CELULOSA \quad [\text{Ec. A1.10}]$$

## I.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL LICOR HEMICELULÓSICO

La fracción líquida recuperada después de la autohidrólisis (L1.1-1.16) se empleó también para realizar la hidrólisis total de estos licores en presencia de ácido sulfúrico, con el fin de conocer la composición en carbohidratos, obteniendo los licores LX.2, donde X indica el licor del primer paso empleado (X = 1-16) y 2 que se le ha realizado la hidrólisis total en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para ello, se trataron 100 mL de licor LX.1 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4% en peso) en un sistema a reflujo a 100 °C durante 1 h, como se muestra en el *Esquema A1.1*. Durante este proceso, se tomó una muestra cada 15 minutos, una vez alcanzada la temperatura de ebullición (t<sub>0</sub>), y se analizaron por HPLC para determinar el contenido en carbohidratos.

Así pues, ambas fracciones líquidas obtenidas en las dos etapas de obtención de los licores, LX.1 y LX.2, se caracterizaron antes de iniciar el estudio catalítico. Para ello, se analizaron los licores puros a temperatura ambiente mediante HPLC, para cuantificar la cantidad de xilosa y furfural existentes en los mismos, así como para estudiar la variación de estos productos en función de las condiciones de hidrólisis. Asimismo, también se detectaron otros productos, tales como arabinosa, glucosa, AA, LA, FA y HMF.

Para completar esta caracterización físico-química, se utilizaron 10 mL de cada licor y se midieron diferentes parámetros como densidad, pH y porcentaje de sólidos totales disueltos (en horno a 105 °C durante 24 h), siendo éstos la suma total de materia inorgánica (MI) y materia orgánica (MO) que constituyen la muestra libre de agua (*Ecuación A1.11*). Asimismo,

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA

el porcentaje de materia orgánica (principalmente, lignina y celulosa) se determinó mediante calcinación de la muestra en un horno a 525 °C durante 3 h, tras calcular la materia total, y finalmente se determinó el porcentaje en materia inorgánica (silicatos y sales) por diferencia (*Ecuación A1.12*).

$$\%MT = \%H_2O + \%MI + \%MO \quad [Ec. A1.11]$$

$$\%MI = \%MT - \%H_2O - \%MO \quad [Ec. A1.12]$$

## REFERENCIAS

- [1] Test Methods: TAPPI T. 204 cm-97. *Solvent extractives of wood and pulp (proposed revision of T 204 cm-97)*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (1997), pp. 7-10, T 204 cm-97.
- [2] Test Methods: TAPPI T. 257 cm-12. *Sampling and preparing wood for analysis*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2012), pp. 1-5, T 257 cm-12.
- [3] Test Methods: TAPPI T. 211-om-02. *Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2002a), pp. 1-5, T 211 om-02.
- [4] Test Methods: TAPPI T. 207 cm-99. *Water solubility of wood and pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (1999), pp. 6-8, T 207 cm-99.
- [5] Test Methods: TAPPI T 212 om-02. *One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2002b), pp. 3-6, T 212 om-02.
- [6] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker. NREL/TP-510-42618. *Analytical procedure - Determination of structural carbo-hydrates and lignin in Biomass*. Laboratory Analytical Procedure (LAP) (2008), pp. 1-14. DOI: NREL/TP-510-42618.
- [7] A. Álvarez, S. Cachero, C. González-Sánchez, J. Montejo-Bernardo, C. Pizarro, J. Bueno. *Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes*. *Carbohydrate Polymers* (2018), **189**, pp. 250-256. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.043.
- [8] ASTM D1104-56. *Standards Test Method for Holocellulose in Wood*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International (1978), pp. 1-9.



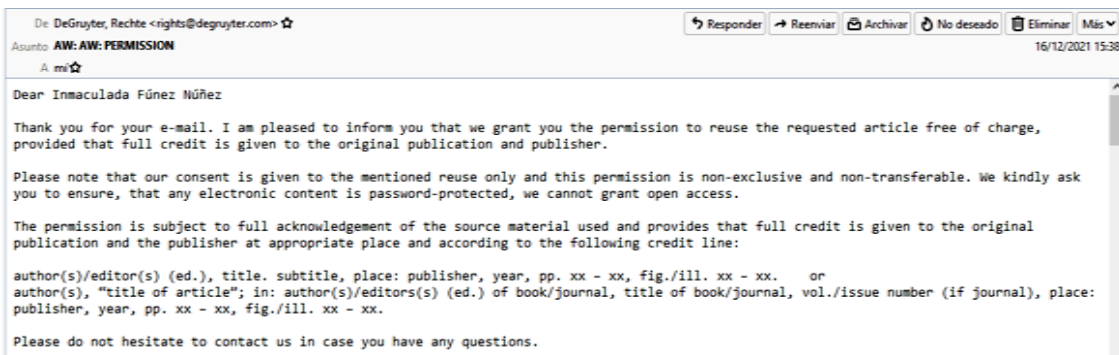


# ANEXO II

## PERMISOS DE PUBLICACIONES

*Publicación #1*








I.Fúnez Núñez, C.García Sancho, P. J. Maireles Torres, L. Serrano Cantador. *Furfural Derivatives from Agricultural and Agri-Food Wastes by Heterogeneous Catalysis. Biomass and Biowaste. New Chemical Products from Old.* (2020), pp. 1-30. DOI: 10.1515/9783110538151-202, ISBN: 9783110537789, ISSN: 0210-1963.




## ANEXO II

### Publicación #2

C. García Sancho, I. Fúnez Núñez, R. Moreno Tost, J. Santamaría González, E. Pérez Inestrosa, J. L. G. Fierro, P. J. Maireles Torres. *Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst*. Appl. Catal. B: Environ. (2017), **206**, pp. 617-625. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.065.



Home Help Email Support Sign In Create Account



**Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst**  
Author: C. García-Sancho, I. Fúnez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestrosa, J. L. G. Fierro, P. Maireles-Torres  
Publication: Applied Catalysis B: Environmental  
Publisher: Elsevier  
Date: 5 June 2017  
© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

[BACK](#) [CLOSE WINDOW](#)

*Publicación #3*

I. Fúnez Núñez, C. García Sancho, J. A. Cecilia, R. Moreno Tost, E. Pérez Inestrosa, L Serrano Cantador, P. J. Maireles Torres. *Synergistic effect between CaCl<sub>2</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for furfural production by dehydration of hemicellulosic carbohydrates*. Appl. Catal. A.: General. (2019), **585**, pp. 117-188. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117188.



The screenshot displays the RightsLink interface for an Elsevier article. At the top, there are navigation links: Home, Help, Email Support, Sign in, and Create Account. The main content area shows the article title, author list, publication information, and publisher details. A red 'Catalysis' journal cover is visible on the left. At the bottom, there is a disclaimer and two buttons: 'BACK' and 'CLOSE WINDOW'.

**Copyright Clearance Center** | **RightsLink®**

Home | Help | Email Support | Sign in | Create Account

**Synergistic effect between CaCl<sub>2</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for furfural production by dehydration of hemicellulosic carbohydrates**

Author: I. Fúnez-Núñez, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, E. Pérez-Inestrosa, L. Serrano-Cantador, P. Maireles-Torres

Publication: Applied Catalysis A: General

Publisher: Elsevier

Date: 5 September 2019

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK | CLOSE WINDOW

## ANEXO II

### Publicación #4

I. Fúnez Núñez, C. García Sancho, J. A. Cecilia, R. Moreno Tost, L. Serrano Cantador, P. J. Maireles Torres. *Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversion into furfural in the presence of solid acid catalysts*. *Process Saf. Environ. Prot.* (2020), **143**, pp. 1-13. DOI: 10.1016/j.psep.2020.06.033.

The screenshot shows the RightsLink interface for an Elsevier article. At the top, there are logos for Copyright Clearance Center and RightsLink, along with navigation links: Home, Help, Email Support, Sign In, and Create Account. The main content area displays the article title: "Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversion into furfural in the presence of solid acid catalysts". Below the title, it lists the author: "Author: I. Fúnez-Núñez, C. García-Sancho, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, L. Serrano-Cantador, P. Maireles-Torres", the publication: "Publication: Process Safety and Environmental Protection", the publisher: "Publisher: Elsevier", and the date: "Date: November 2020". A copyright notice at the bottom of the article information reads: "© 2020 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved." Below this, a disclaimer states: "Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>". At the bottom of the interface, there are two buttons: "BACK" and "CLOSE WINDOW".