UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

Campus Tuxpan

Maestría en Ciencias del Ambiente

“Obtención de hidroximetilfurfural, precursor de biocombustibles”

TRABAJO DE INTERVENCIÓN

Que para obtener el título de:
MAESTRO EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

P R E S E N T A:

Mario Jesús Juárez Barbosa

Director:
Dra. Carolina Solis Maldonado

Co-Director:
Dra. Aurora E. Galicia Badillo

TUXPAN, VERACRUZ 2018

El presente trabajo de intervención "**Obtención de hidroximetilfurfural, precursor de biocombustibles"**, realizado por el Ing. Ambiental Mario Jesús Juárez Barbosa, bajo la dirección de la Dra. Carolina Solis Maldonado y codirección de la Dra. Aurora Galicia Badillo, ha sido revisado y aprobado como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

Dra. Carolina Solis Maldonado
DIRECTORA

Dra. Aurora Galicia Badillo
CODIRECTORA

Universidad Veracruzana

UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

Revisión del Trabajo de Intervención del alumno: **I.A. Mario Jesús Juárez Barbosa.**

JURADO EXAMINADOR

NOMBRE	FECHA	DICTAMEN	FIRMA
Dra. Rebeca Rojas Ronquillo	16/02/18	Aprobado	
Dr. Pablo San Martin del Ángel	16/02/2018	Aprobado	
Mtro. Jordán Gutiérrez Vivanco	28/02/2018	Aprobado	

En la presente revisión se acordó que el Trabajo de Intervención denominado "Obtención de hidroximetilfurfural, precursor de biocombustibles" que presenta el sustentante para obtener el Grado de Maestro, está terminado por lo que puede proceder a su inmediata impresión.

AGRADECIMIENTOS

Durante el tiempo que realicé mis estudios de posgrado, conté con el apoyo de muchas personas, tanto familia, profesores y amigos, todos ellos contribuyeron a la realización de este trabajo con consejos, apoyo y enseñanzas.

Primeramente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada y darme la oportunidad de desarrollar este trabajo de investigación en uno de sus posgrados PNPC, espero que esta investigación sirva a futuros trabajos a realizar en el campo de la catálisis.

Agradezco a Dios por la vida y salud que me ha dado, así como permitirme superarme y hacer lo que me gusta; a mis abuelitos Ale, Ruth y Layo que tanto quiero y extraño, yo sé que desde arriba me cuidan y guían mi camino, y a mi abuelita Silvia, que aún tengo la dicha de tenerla en mi vida y me motiva seguir adelante.

También, agradezco infinitamente a mis padres que me aman sin importar qué y me apoyan en todas mis decisiones, siempre estando presentes en mi vida y guiando mi camino, les agradezco todo el esfuerzo que hacen conmigo y mis hermanos y que a pesar de que ya somos adultos, siempre nos cuidan como sus niños que somos, los amo.

A mis hermanos que me apoyan también y están conmigo en todo momento, que juntos hemos sabido apoyarnos y darnos la mano cuando lo necesitamos; también

a mi cuñada que llegó a hacer más grande nuestra familia, dándonos a mi hermosa y amada sobrina Sophia, mi niña hermosa que tantas alegrías me ha dado y sé que me hará sentir orgulloso de ella.

Especialmente, quisiera agradecer a una persona que, a pesar de tener poco tiempo de conocerlo, siempre ha estado a mi lado apoyándome en muchos sentidos y dándome su amor incondicional, mi Beto hermoso, gracias por ser parte de mi vida, te amo y admiro demasiado, tú me motivas a seguir superándome y ser mejor tanto profesionalmente como persona.

A mis amigos que desde hace años están conmigo haciéndome reír y relajarme, a mis compañeros de maestría que tuve la dicha de conocer durante esta etapa, con quienes compartí muchos momentos y conocimientos, y también, a mis compañeros del grupo de catálisis, que me ayudaron a pulir este trabajo.

Gracias Dra. Carolina, por la paciencia y toda la sabiduría que me transmitió, mostrándome un nuevo mundo de conocimientos que es la catálisis; a la Dra. Aurora, que desde hace años me guía en todo este camino y es una de mis más grandes motivaciones; también agradezco al Dr. Alanís, por darme la oportunidad de estudiar en este posgrado y a todos los maestros que tuve durante esta etapa, gracias por los conocimientos que me han otorgado, sepan que daré mi mayor esfuerzo por poner en alto el nombre la Universidad Veracruzana.

Muchas gracias a todos.

RESUMEN

Mario Jesús Juárez Barbosa

Universidad Veracruzana

Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias

Maestría en Ciencias del Ambiente

Título del estudio: Obtención de hidroximetilfurfural, precursor de biocombustibles.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de catalizadores ácidos soportados en alúmina en diferentes fases que van desde la fase boehmita (240 °C) hasta la fase gama alúmina (600 °C), a los cuales se les incorporaron grupos ácidos orgánicos (tiol y sulfónico) con la intención de mejorar su actividad catalítica y obtener más rendimiento hacia el HMF. Las funcionalizaciones se realizaron por el método de injerto. Las fases de los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X y la estabilidad del grupo tiol se determinó mediante análisis térmicos: análisis termogravimétrico y diferencia de temperatura (TGA/DTA). La obtención del hidroximetilfurfural y la actividad catalítica fue evaluada durante la reacción de deshidratación de la fructosa en un reactor tipo batch.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....vi
ÍNDICE DE FIGURAS ix
ABREVIATURAS......x
NOMENCLATURA. xi
CAPÍTULO I..... 1
INTRODUCCIÓN..... 1
CAPÍTULO II..... 5
ANTECEDENTES..... 5
CAPÍTULO III..... 10
OBJETIVOS..... 10
3.1 Objetivo general..... 10
3.2 Objetivos específicos: 10
CAPÍTULO IV 11
MATERIAL Y MÉTODOS..... 11
3.1 Síntesis de alúmina pura por método de sol-gel. 11
3.2 Funcionalización de alúmina con el grupo tiol, método de injerto. 11
3.3 Oxidación del grupo tiol para la obtención del grupo sulfónico..... 12
3.4 Caracterización de los catalizadores..... 12
3.5 Pruebas de actividad catalítica..... 13
CAPÍTULO V 14
RESULTADOS..... 14
5.1. Caracterización de catalizadores..... 14
5.1.1. Determinación de la fase cristalina..... 14
5.1.2. Análisis térmicos..... 16
5.2. Evaluación de la estabilidad de los grupos ácidos..... 18
CAPÍTULO VI 20
DISCUSIÓN 20
6.1. Determinación de la fase cristalina..... 20

6.2. Análisis térmicos. 20
6.3. Evaluación de la estabilidad de los grupos ácidos. 22
CAPÍTULO VII 25
CONCLUSIONES 25
BIBLIOGRAFÍA 27
ANEXOS. 33
Glosario. 33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Conversión de biomasa en HMF en presencia del catalizador. 4

Figura 2. DRX de catalizadores en fase boehmita (240 - 400 °C). 15

Figura 3. DRX de catalizadores en fase □-alúmina (500 - 600 °C)..... 15

Figura 4. TGA/DTA y sus derivadas de la alúmina pura sin funcionalizar..... 16

Figura 5. TGA/DTA de los catalizadores funcionalizados con grupo tiol..... 17

Figura 6. Porcentaje de rendimiento de HMF obtenido..... 19

ABREVIATURAS.

°C	Grados Celsius
K	Grados Kelvin
kJ	Kilojoules
g/L	Gramos por litro
h	Horas
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
nm	Nanómetros
psi	Libra-fuerza por pulgada cuadrada
%p	Porcentaje en peso

NOMENCLATURA.

A	Alúmina pura
AT	Alúmina con grupo tiol
ATS	Alúmina con grupos tiol y sulfónico
Al_2O_3	Oxido de aluminio
ATB	Tri-secbutóxido de aluminio
DMF	2,5 – dimetilfurano
HCl	Ácido clorhídrico
HMF	Hidroximetilfurfural
MPTMS	3 – mercaptopropil-trimetoxisilano
N_2	Nitrógeno
NaH	Hidruro de sodio
PET	Tereftalato de polietileno
SBA-15	Sílice microporosa
THF	Tetrahidrofurano

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, el mundo ha sufrido diversos cambios que han afectado directa e indirectamente a la sociedad, economía y medio ambiente. El crecimiento poblacional es el principal factor que influye en la demanda energética, por lo cual, se ha generado una sobre explotación de recursos. Actualmente el petróleo es la base de muchas fuentes de energía, por lo que la dependencia de este recurso cada día aumenta y sus fuentes son menos o de difícil acceso. Los combustibles fósiles, que incluyen petróleo, carbón y gas natural, son la fuente del 86 % de la energía total y el 96 % de los productos químicos orgánicos producidos (Saval, 2012).

Debido a los problemas de escasez de reservas y las numerosas desventajas medioambientales que genera el uso de estos recursos fósiles, se ha desarrollado un importante esfuerzo por impulsar el uso de nuevas materias primas y técnicas como alternativa al petróleo y sus derivados (Quesada *et al*., 2014). La bioenergía es una de las fuentes de energía renovables que puede reemplazar en parte el uso de los combustibles fósiles, fabricados a partir de una amplia variedad de materias primas de origen biológico que, a través de una conversión, pueden usarse para producir calor, electricidad, combustibles y gases.

La biomasa, tiene el potencial de servir como plataforma para la bioenergía, debido a su abundancia, renovabilidad y la neutralidad de carbono (World Energy Council, 2013), se compone de una amplia clase de compuestos, incluyendo hidratos de carbono, ligninas, proteínas y grasas, por lo que representan una alternativa viable para la elaboración de biocombustibles. La fructosa es uno de los hidratos de carbono que la componen, de ella se pueden obtener compuestos furanos como el hidroximetilfurfural (HMF), que es un precursor de diversos productos que actualmente son utilizados en la industria química.

Uno de los compuestos que se pueden obtener del HMF es el dimetilfurano (DMF), el cual es un biocombustible con una densidad energética de 30 kJ cm^{-3} y un numero de octanaje de 119, siendo propiedades similares a las de la gasolina pero que tiene como ventaja que no se solubiliza en agua, por lo que en un futuro podría reemplazar a los combustibles fósiles (Xiang *et al.,* 2016). Sin embargo, los procesos de conversión de la biomasa y sus componentes aun presentan retos, debido al bajo rendimiento y a los diversos subproductos no deseados que se generan durante el proceso y que hacen que el recurso no sea aprovechado en su totalidad; para esto, se ha implementado el uso de catalizadores que sean capaces de lograr una selectividad hacia un producto deseado.

Estudios recientes (Li *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2015; Andersen *et al*., 2013; Alonso *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2011) demuestran que los catalizadores heterogéneos presentan resultados favorables en reacciones para conversión de fructosa y

muestran un beneficio ambiental y económico, puesto que pueden ser reutilizados y su separación es más sencilla a comparación de los catalizadores homogéneos; para esto, se debe tener en cuenta que el catalizador debe ser estable y presentar ciertas propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

La alúmina, es un material mesoporoso y sus principales ventajas además de su bajo costo, es la buena estabilidad térmica y química, una gran área de superficies específicas, por lo que es usado ampliamente como soporte catalítico. Se ha reportado que la alúmina cuando es acidificada presenta una mejor actividad catalítica en la reacción de deshidratación de la fructosa, favoreciendo la selectividad hacia el HMF (Gallo *et al.*, 2016).

Diversos trabajos han utilizado compuestos orgánicos como el grupo tiol (-SH) y sulfónico (SO_3H^-) para modificar la acidez del soporte (alúmina y sílice) con resultados prometedores (Solis *et al.,* 2016; Rane *et al.,* 2016; Yu *et al.*, 2016; Gonzáles *et al.*, 2012). En este trabajo se lleva a cabo la síntesis de catalizadores ácidos soportados en alúmina en diferentes fases que van desde boehmita a la gamma alúmina, modificados con grupos ácidos orgánicos (tiol y sulfónico), con la intención de mejorar el proceso catalítico y obtener mayor rendimiento hacia el HMF, y se evaluará la estabilidad de los grupos funcionales tiol y sulfónico (*Figura 1*).

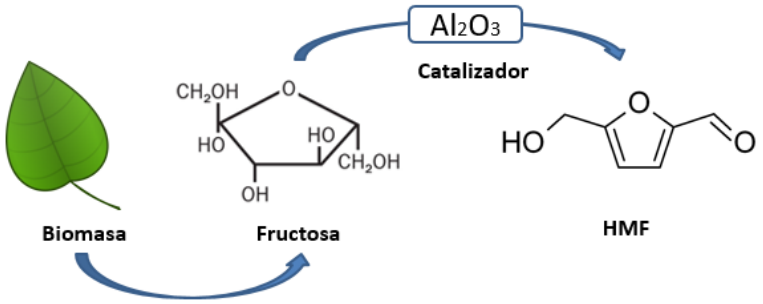

Figura 1. Conversión de biomasa en HMF en presencia del catalizador.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

En la actualidad, el petróleo representa cerca del 95 % de materia prima de los productos químicos utilizados (Thapa *et al.,* 2017), lo que indica una fuerte dependencia a este bien en la vida cotidiana. Sin embargo, el impacto ambiental ocasionado por la contaminación, producto de su extracción y procesos de conversión, hacen necesaria la implementación de nuevas tecnologías y el uso de nuevas fuentes de materia prima como lo es la biomasa que, debido a su riqueza en hidratos de carbono, se ha convertido en objeto de interés para ser transformada en energéticos.

Una gran cantidad de sustancias que son precursoras para la producción de biocombustible o biodiésel se pueden obtener a partir de biomasa, tal es el caso del hidroximetilfurfural, que se obtiene de la deshidratación de compuestos de hidratos de carbono (celulosa, fructosa, glucosa) (Rothamer *et al.*, 2012). A partir del HMF se pueden obtener diversos productos químicos, como resinas, plásticos, tereftalato de polietileno (PET) y el 2,5-dimetilfurano (DMF), que es considerado un biocombustible líquido con propiedades óptimas y similares a las de la gasolina para el uso en los motores de combustión y que podría reemplazar el consumo de derivados del petróleo (Deng *et al.,* 2015)

El HMF, es un compuesto clave como alternativa de mayor proyección para la obtención de biocombustible renovable a partir de hidratos de carbono provenientes de biomasa, sin embargo, su síntesis comprende problemas asociados con la formación de subproductos, por lo que su producción aun depende de muchos factores tales como el tiempo, los tipos de solventes, la temperatura, el carbohidrato utilizado y, la cantidad y tipo de catalizador; siendo este último aspecto el tema de estudio debido a que aún se continua investigando la estabilidad y efectividad de estos para un buen rendimiento y selectividad hacia el HMF (Yu *et al.,* 2017).

De Melo *et al.* 2014, proponen el empleo de líquidos iónicos en la deshidratación de la fructosa para producir HMF, utilizando cloruro de 1-H-3-metilimidazolio (HMI.Cl), obteniendo un rendimiento del 92 % a los 45 minutos de reacción, transformándose rápidamente en HMF con alto rendimiento y sin la formación de subproductos. Por otra parte, Li *et al.* 2013, utilizaron líquidos iónicos, funcionalizados con ácido sulfónico para la producción de HMF, el cual presentó un 98.3 % de conversión de fructosa con un rendimiento de 88.3 % en un tiempo de 60 minutos. La reacción se llevó a cabo a temperatura controlada a 0.1 °C en una solución de dimetilsulfoxido manteniéndose en agitación constante. Los catalizadores homogéneos, como los son los líquidos iónicos, aunque son eficaces, llevan implícitos una serie de problemas que hacen esencial la implementación de métodos de separación y purificación, lo que se traduce en costes de producción más elevados (Medlin, 2011), así como la corrosión que estos provocan y, por tanto, son perjudiciales al medio ambiente.

Los catalizadores heterogéneos, constituyen la alternativa ideal a los materiales empleados en la actualidad para la producción de HMF.

Diversos estudios (Rane *et al.*, 2016; Gallo *et al.*, 2016; Jackson *et al.*, 2013; Crisci *et al*.,2010) han demostrado la efectividad de los catalizadores heterogéneos por encima de los homogéneos para la producción de HMF, siendo más fáciles de reciclar y separar de la reacción, generando menor contaminación del producto, así como de productos no deseados. Para que un catalizador sea más eficiente, es decir tenga mejor actividad catalítica y selectividad, se puede realizar el diseño de la síntesis de los soportes y centros activos para la reacción deseada. Algunos materiales que pueden brindar estas cualidades son los materiales mesoporosos (sílices, zeolitas, SBA-15, alúminas) (Fillali, 2015), que permiten el control de su estructura y sirven de buen soporte catalítico. La acidez de los materiales juega un papel importante en algunas reacciones tales como la de la deshidratación de carbohidratos (Gallo *et al.*, 2012).

Yang *et al.,* 2011, utilizaron como catalizador el óxido de niobio acidificado con H_3PO_4, en una reacción en un sistema bifásico de agua y butanol a 160 °C, obteniendo 89 % de rendimiento en la conversión de carbohidratos a HMF. Gallo *et al.,* 2016, utilizó la hidrotalcita como soporte que posteriormente fue acidificado durante la funcionalización con un grupo ácido sulfónico, para llevar a cabo la deshidratación de fructosa utilizando solventes provenientes de biomasa como

tetrahidrofurano, obteniendo una conversión y selectividad de 91 y 85 %, respectivamente.

Li *et al.,* 2016, utilizó diversos catalizadores solidos ácidos y diversas fuentes de carbohidrato para la producción de HMF en un medio acuoso de γ-Valerolatoma, obteniendo mejores resultados con un copolímero compuesto por paraformaldehído y p-toluenosulfónico mostrando una conversión del 96.5 %, selectividad de 65 % y rendimiento de 78.1 % hacia HMF que fue convertido a partir de fructosa, en el caso de la glucosa o celulosa, su efectividad disminuye.

La acidez es fundamental para desarrollar la reacción adecuadamente y obtener los resultados deseados en la deshidratación de la fructosa, por lo que se deben incorporar grupos ácidos si es que el soporte no cuenta con la acidez necesaria, mejorando la conversión y selectividad hacia el HMF, siendo los ácidos Brönsted – Lewis la opción más viable para incorporar al soporte; los tipos ácidos de Brönsted catalizan la hidrolisis y la deshidratación, mientras que los Lewis facilitan la isomerización.

Liu *et al.,* 2015, utilizaron catalizadores de Al_2O_3-B_2O_3 con diferentes relaciones de Al/B, para la conversión de fructosa a HMF, donde la concentración de ácido bórico modifica la acidez del material favoreciendo los sitios de Lewis y no tanto los de Brönsted, lo que le confiere un 41 % de rendimiento en la reacción.

Lopes *et al.,* 2017, evaluó la conversión a HMF en presencia de catalizadores con diferentes fases de alúmina y acidificados con ácidos inorgánicos (H_2SO_4) con resultados de conversión menores al 25 % y 19 % de rendimiento de glucosa a HMF. Solis *et al.,* 2016, utilizaron gamma alúminas comercial y sintética, ambas acidificadas con grupos ácidos orgánicos (tiol y sulfónico), obteniendo un 72 % y 55 % de conversión y selectividad, respectivamente en la alúmina sintética, mientras que en la alúmina comercial se reportó un más bajo desempeño, por lo que el control de la síntesis de los materiales es importante en el diseño de catalizadores.

Otro aspecto importante en la reacción de deshidratación de fructosa para HMF, es el tipo de solvente a utilizar, ya que este disuelve los sustratos y cataliza la reacción, estabiliza intermediarios y productos para mejorar el equilibrio termodinámico y mejorar el rendimiento de los productos (Yu *et al.,* 2017).

En este estudio, se sintetizó el soporte (alúmina) para obtener la fase boehmita (240 °C) hasta la fase gama alúmina (600 °C), a los cuales se les incorporaron los grupos ácidos orgánicos (tiol y sulfónico). Las funcionalizaciones se realizaron por el método de injerto. Las fases de los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X y la estabilidad del grupo tiol se determinó mediante análisis térmicos: análisis termogravimétrico y diferencia de temperatura (TGA/DTA). La actividad catalítica fue evaluada durante la reacción de deshidratación de la fructosa en un reactor tipo batch.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

3.1 Objetivo general.

Diseñar un catalizador bi-funcionalizado con grupos ácidos para la obtención de hidroximetilfurfural a partir de fructosa.

3.2 Objetivos específicos:

1. Elaborar un catalizador soportado en alúmina con grupos ácidos orgánicos estables anclados en la superficie.
2. Caracterizar las propiedades de los catalizadores.
3. Llevar a cabo la reacción de deshidratación de fructosa en presencia de los catalizadores para la obtención de HMF.
4. Evaluar la estabilidad de los grupos ácidos orgánicos en la reacción de deshidratación de la fructosa.

CAPÍTULO IV

MATERIAL Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de alúmina pura por método de sol-gel.

En un matraz de tres bocas se agregó tri-secbutóxido de aluminio (ATB) por goteo constante que fue disuelto en 1-butanol a 80 °C usando reflujo durante 3 horas. Posteriormente, se llevó a temperatura ambiente y se adicionó agua desionizada para completar la hidrólisis; se dejó agitar por 2 horas. El gel obtenido, fue añejado por 7 días y secado a 100 °C durante 36 horas. Finalmente, se calcinó a 240, 300, 400, 500 y 600 °C. Las relaciones molares utilizadas fueron de 60:1 para ATB-1 butanol y de 1:1 para ATB:H_2O. El material obtenido fue etiquetado como “A1” a “A9” de acuerdo al número de muestra.

3.2 Funcionalización de alúmina con el grupo tiol, método de injerto.

Se agregó 1 g de alúmina sintetizada en 50 mL de tolueno; después se agregaron 0.9 mL de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) y se dejó en agitación con reflujo por 36 horas. Al finalizar, se filtró la mezcla y se lavó 3 veces el sólido obtenido con 15 mL de etanol y fue secado a 80 °C en una estufa de bajo vacío a 15 psi durante 12 horas. El material obtenido se etiquetó como “AT-01” a “AT-05”.

3.3 Oxidación del grupo tiol para la obtención del grupo sulfónico.

El grupo tiol fue oxidado con peróxido de hidrogeno (H_2O_2, 50 wt %), se colocó 1 g de catalizador, se agregó 20 mL de H_2O_2, se dejó en agitación y reflujo a temperatura ambiente durante 24 horas la reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas sostenido por un soporte universal con ayuda de un refrigerante y una parrilla eléctrica, posteriormente se filtró y se lavó con 500 mL de agua destilada, finalmente se secó a 60 °C por 24 horas. El material obtenido fue etiquetado como “ATS-01” a “ATS-05”.

3.4 Caracterización de los catalizadores.

La caracterización de los catalizadores se lleva a cabo por los métodos de difracción de rayos X para determinar la fase cristalina de los materiales, las condiciones en que se corrieron fueron escala 2 teta, empezando en 5° y finalizando en 110°, tamaño de paso 0.020° y tiempo de paso 4 segundos a 25 °C. También, se realizaron análisis termogavimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA), con la finalidad de conocer la estabilidad del grupo funcional tiol en las muestras. Las condiciones en que se llevó a cabo fueron 5 °C/min a 1000 °C en una atmosfera de aire extra seco 100 mL/min.

3.5 Pruebas de actividad catalítica.

En un reactor de vidrio tipo batch se agregaron 50 mg de catalizador y 10 mL de solución de fructosa que consistió en disolver 2 % en peso de fructosa (>99%, Aldrich) en una mezcla de tetrahidrofurano (THF, 99.9 %, Aldrich) y agua nanopura (tipo I) en una relación 4:1 respectivamente, la reacción se mantuvo en agitación por 30 minutos a 80 °C. Posteriormente, la concentración del HMF fue determinada en un espectrofotómetro UV-Vis marca Jenway modelo 7305, a una longitud de onda de 284 nm. El rendimiento (Y) fue calculado con la ecuación 1.

Ecuación 1

$$\%Y_{HMF} = \frac{Moles\ de\ HMF\ producidos}{Moles\ iniciales\ de\ fructosa}\ x\ 100$$

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1. Caracterización de catalizadores.

La difracción de rayos x se llevó a cabo para conocer la fase cristalina de los soportes y así conocer si los soportes se encuentran en las fases de la alúmina deseadas, mientras que los análisis térmicos se hicieron para observar los múltiples eventos térmicos que suceden dentro de los catalizadores y poder relacionarlos con cambios en su estructura, adherencia o pérdida de compuestos, etc.; también, se muestran los valores obtenidos en la reacción de deshidratación de fructosa y así conocer que catalizador presenta mejores resultados y estabilidad.

5.1.1. Determinación de la fase cristalina.

El difractograma de los catalizadores ATS-01, ATS-02 y ATS-03 que presenta picos en 13°, 28°, 38°, 49°, 65° y 72°, se muestra en la figura 2.

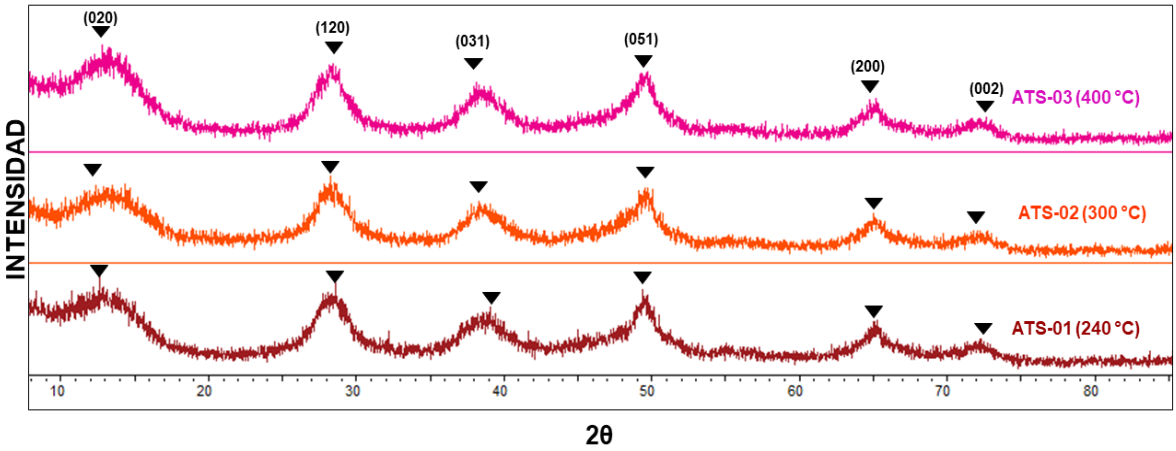

Figura 2. DRX de catalizadores en fase boehmita (240 - 400 °C).

El análisis de DRX para los catalizadores ATS-04 y ATS-05 presenta picos en 31°, 37°, 46° y 67° (figura 3).

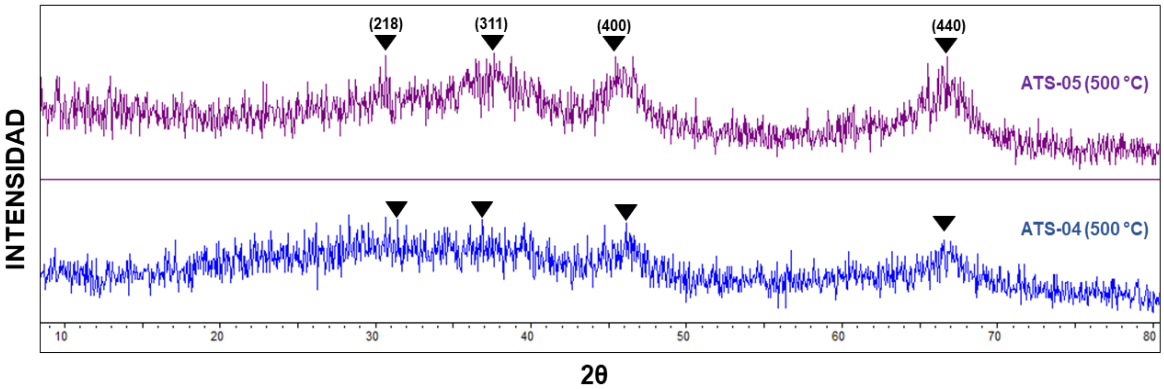

Figura 3. DRX de catalizadores en fase γ-alúmina (500 - 600 °C).

5.1.2. Análisis térmicos.

En el análisis de TGA/DTA de la alúmina pura (figura 4), se observan diversos eventos que ocurren en el soporte sin grupos funcionales, mismos que servirán como referencia para conocer los cambios de fase de los soportes y de perdidas de compuestos que hayan intervenido en su síntesis, así como verificar que dentro de este no ocurren eventos relacionados al grupo funcional tiol y poder servir como comparación de los soportes que si cuentan con los grupos ácidos.

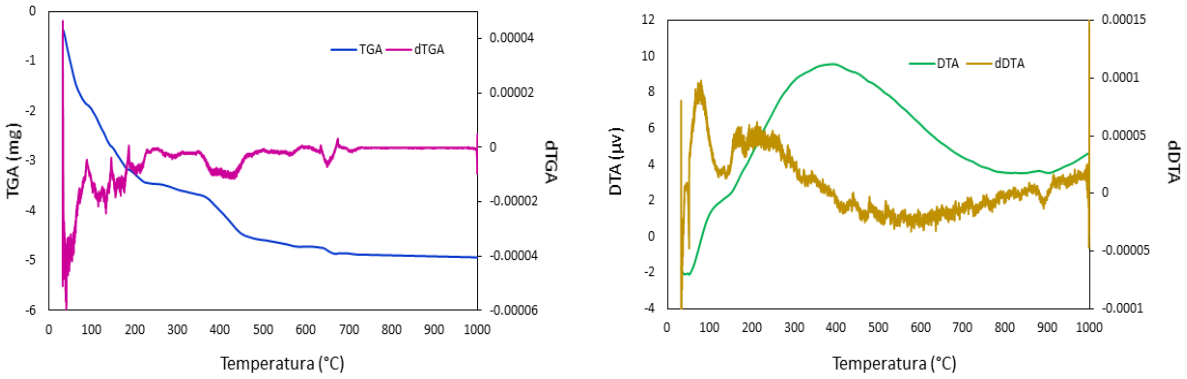

Figura 4. TGA/DTA y sus derivadas de la alúmina pura sin funcionalizar.

Los eventos térmicos que se llevaron a cabo en los catalizadores modificados con el grupo tiol se presentan en la figura 5, donde a los 200 y 300 °C se observan eventos diferentes a los de la alúmina pura, los cuales pudieran ser debido al MPTMS y su descomposición para dar paso al grupo tiol.

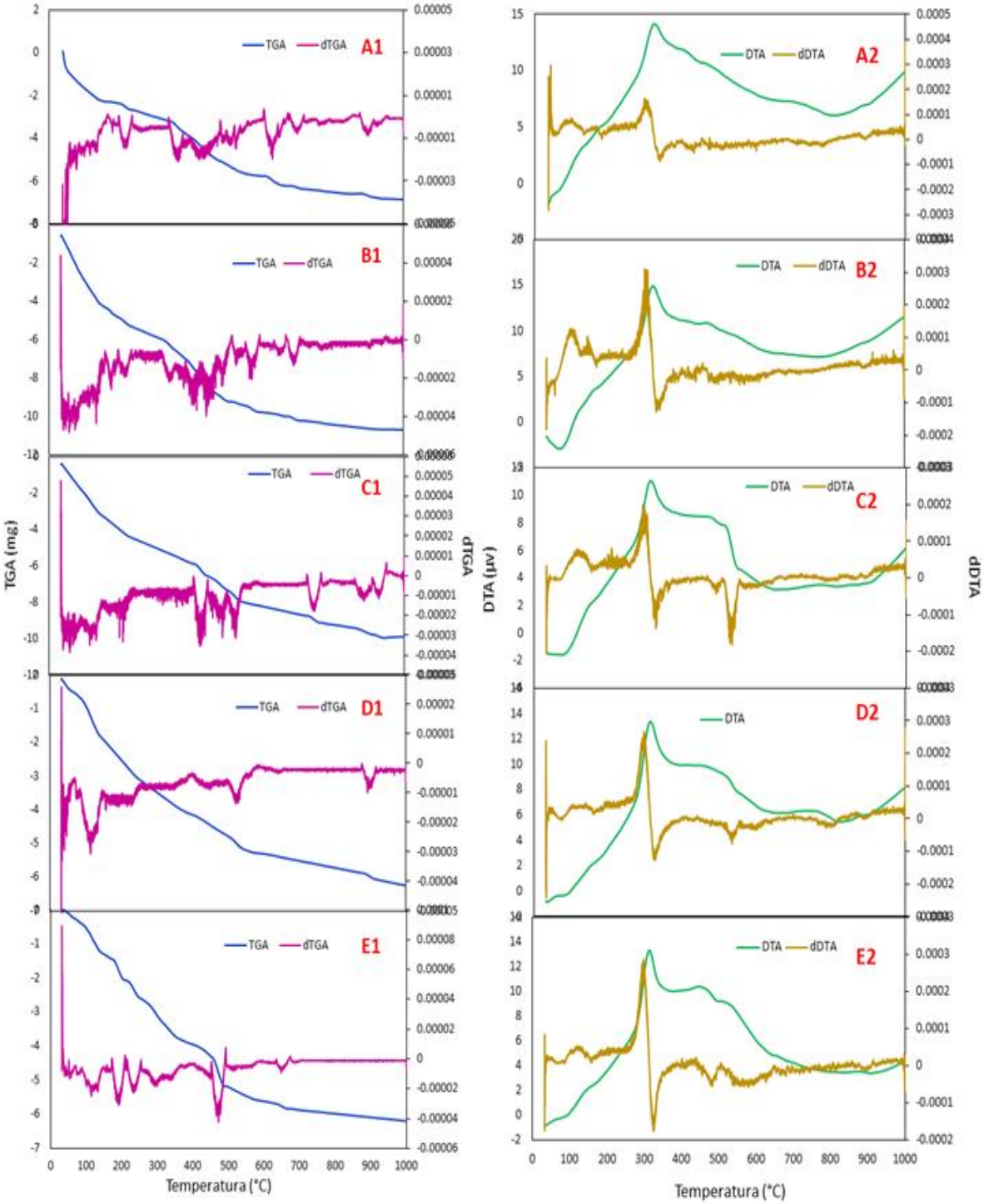

Figura 5. TGA/DTA de los catalizadores funcionalizados con grupo tiol, donde 1 representa TGA/dTGA y 2 el DTA/dDTA de A) AT-01, B) AT-02, C) AT-03, D) AT-04 y E) AT-05.

El cuadro 1, contiene los eventos térmicos más importantes que se presentan en los catalizadores, así como las pérdidas de peso que se registran en cada uno.

Cuadro 1. Eventos térmicos en los catalizadores.

	Condensación de solventes			**Cambios de fase**			**Presencia del grupo tiol (-SH)**			**Perdida de grupo silanol**		
Catalizador	TGA (°C)	DTA (°C)	PP (%)	TGA (°C)	DTA (°C)	PP (%)	TGA (°C)	DTA (°C)	PP (%)	TGA (°C)	DTA (°C)	PP (%)
Alúmina pura	30-100	40-150	28	100-230*[1] y 400-500*[2]	100-250	30*[1] 10*[2]	-	-	-	-	-	-
AT-01	40-140	40-140	28	400-550*[2], 700-800*[3] y 850-900*[4]	400, 700 y 900	13*[2] 3*[3] 1*[4]	270-320	300	4	-	-	-
AT-02	40-140	30-160	28				260-310	320	5	-	-	-
AT-03	30-140	30-150	28				260-310	290	6	510-550	530	5
AT-04	30-140	30-150	21	600-700*[3] y 880-950*[4]	550 y 900	4*[3] 1*[4]	270-310	300	8	510-540	525	4
AT-05	30-140	30-140	20				270-310	300	8	-	-	-

PP= Pérdida de peso, *[1]Fase boehmita, *[2]Fase Gamma alúmina, *[3]Fase Delta alúmina, *[4]Fase Theta alúmina.

5.2. Evaluación de la estabilidad de los grupos ácidos.

El rendimiento obtenido en la deshidratación de la fructosa en presencia de los catalizadores cuando se encontraban funcionalizados con el grupo tiol (AT) y bifuncionalizados con el grupo sulfónico (ATS) se presenta en la figura 6.

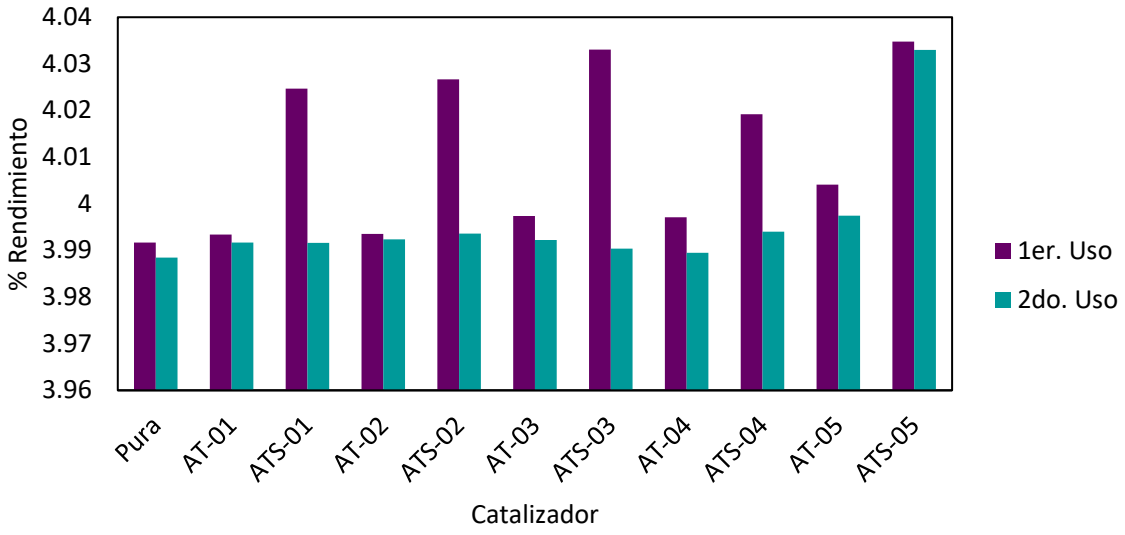

Figura 6. Porcentaje de rendimiento de HMF obtenido.

Se muestran dos resultados por cada catalizador, ya que se reutilizaron para evaluar la estabilidad de los mismos; los porcentajes más altos de rendimiento se observan por parte de los catalizadores bifuncionalizados, siendo mayores a 4 %, mientras que los obtenidos por los funcionalizados, son similares a los mostrados por la alumina pura, siendo el catalizador ATS-05 quien presenta mejores porcentajes de rendimiento.

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN

6.1. Determinación de la fase cristalina.

En la Figura 2, se observan picos en 13°, 28°, 38°, 49°, 65° y 72°, que, de acuerdo al estudio realizado por Chagas *et al.,* 2014, fueron relacionados con los planos (020), (120), (031), (051), (200) y (002), característicos de una boehmita. La figura 3, muestra bandas anchas en 31°, 37°, 46° y 67°, situándose en los planos (219), (311), (400) y (440), que confirman la fase γ-alúmina de acuerdo a los difractogramas obtenidos por Li *et al.*, 2017. Así mismo, las fases y los planos que se relacionan a estas, fueron confirmadas con la base de datos elaborada por el Institute of Experimental Mineralogy.

6.2. Análisis térmicos.

En el TGA de la alúmina pura (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), se observa un evento a los 50 °C, relacionado con la evaporación del agua y el solvente, mismos que provocan una pérdida de peso del 28 %, posteriormente, entre 100 y 250 °C, se muestran eventos exotérmicos que se relacionan con el cambio de fase de hidróxido de aluminio a boehmita, mientras que un nuevo evento

exotérmico se presenta entre 400 y 500 °C, relacionados con la deshidratación y transición de boehmita a γ-alúmina, registrando pérdidas de peso del 30 % para el cambio de fase a boehmita y de 10 % para gamma alúmina (Bokhimi *et al.,* 2001).

En el TGA de los cinco catalizadores funcionalizados (Figura 5), entre 50 y 140 °C se presenta una pérdida de peso del 28 % para las boehmitas y de 20 % para las gamma alúminas, que pueden ser relacionadas con la condensación de los restos de tolueno que fue utilizado como solvente en la funcionalización; posteriormente, se observa un evento exotérmico que se sitúa entre los 260 y los 320 °C, el cual, se ha relacionado con la descomposición del MPTMS para la formación del grupo tiol, la cual fue observada por Jackson *et al.*, 2013 dentro de ese margen, con pérdidas de peso de 4, 5 y 6 % para AT-01, AT-02 y AT-03, respectivamente, mientras que para AT-04 y AT-05, es de 8 %, lo que indica que el grupo tiol se encuentra en mayor cantidad en los soportes en fase gamma alúmina.

En los catalizadores AT-01, AT-02 y AT-03, se observan eventos después de los 400 °C, que indica el cambio de fase de boehmita a gamma alúmina con pérdidas de peso del 13 %, a 700 °C se presenta un evento que se relaciona con el cambio de fase de gamma alúmina a la fase delta con una pérdida del 3 % de peso y, a los 900 °C, se presenta el cambio de delta a la fase theta alúmina con una pérdida del 1 % de peso (Tenorio *et al.,* 2018), estos eventos también pudieran estar relacionados con la descomposición de los puentes etano del MPTMS, que pueden presentarse entre 400 y 750 °C de acuerdo a Wu *et al.,* 2009. En AT-03 también se observa, un evento exotérmico a los 525 °C, que se infiere es debido a la

condensación de los grupos silanol (Nuntang *et al.,* 2014), indicando que el grupo tiol es menos estable en este catalizador en comparación con el resto que no presentan la perdida de estos grupos, observándose que a mayor temperatura se encuentren calcinados los soportes, más seguros se encuentran los sitios -OH, asegurando así que los sitios ácidos no se desprendan del soporte. En los catalizadores AT-04 y AT-05, se presentan pérdidas de peso entre 450 y 550 °C, que de acuerdo a Abdollahi *et al.,* 2017, puede tratarse de acomodo estructural del soporte, estos eventos son típicos cuando los materiales son calcinados a más de 500 °C, también, entre 600 y 700 °C se observa una pérdida de peso del 4 % que pudiera ser relacionada con el cambio de fase a delta alúmina, dicho evento es más evidente en AT-04, sugiriendo también perdida de grupos silanol, finalmente, entre 880 y 950 °C, se presenta otro evento que pudiera ser por el cambio de fase de delta a theta alúmina, con una pérdida del 1 % de peso.

6.3. Evaluación de la estabilidad de los grupos ácidos.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 6, la alúmina pura (sin grupos ácidos) durante su primera corrida muestra 3.9 % de rendimiento, posteriormente al ser reutilizada, su actividad no se afectó, manteniéndose en un 3.98 %. Los catalizadores que tiene un solo grupo funcional (tiol) AT-01 y AT-02, presentan un rendimiento de 3.93 % durante su primer corrida, y durante su reutilización presenta un 3.91 %, es decir disminuyen un 5 %; AT-03 y AT-04, presentan porcentajes de

3.99 % con una disminución del 12 y 20 % en su segunda vuelta, mostrando un 3.92 y 3.8 %; AT-05 presenta un resultado de 4 % con una disminución del 17 % al ser reutilizado, dichos valores se encuentran muy cercanos a los obtenidos con la alúmina pura, por lo que se deduce que el grupo tiol no es suficiente para llevar a cabo la reacción.

Al incorporar el grupo sulfónico al soporte, se observa un aumento en el porcentaje obtenido de HMF en comparación a los resultados obtenidos con los catalizadores con únicamente grupo tiol. Los catalizadores ATS-01, ATS-02 y ATS-03, inicialmente muestran resultados de 4.01, 4.01 y 4.02 %, sin embargo, al ser reutilizados su actividad decae a 3.91, 3.93 y 3.9 % respectivamente, lo que se traduce en un 30 % de disminución para los primeros dos y un 40 % en el caso de ATS-03 , ya que, de acuerdo a los análisis térmicos, el grupo tiol se ancló a estos en menor cantidad, por lo que al ser oxidado la formación del grupo sulfónico fue menor.

Los catalizadores ATS-04 y ATS-05 presentan resultados de 4.01 y 4.03 % respectivamente, mientras que en su reutilización sus resultados fueron de 3.9 y 4.02 %, siendo este último el que presenta niveles más altos de producción de HMF incluso al ser reutilizado, disminuyendo su actividad un 3 %, debido a que el grupo tiol se encuentra en mayor cantidad, y al oxidarse, se forma en mayor cantidad el grupo sulfónico, lo que indica que dicho catalizador es el más estable. El incremento en los resultados de rendimiento se debe a que los catalizadores están bifuncionalizados, ya que al contar con ácidos tipo Brönsted (grupo sulfónico) y

Lewis (grupo tiol), se cataliza la deshidratación de la fructosa y se isomerizan los compuestos presentes para dar paso al HMF (Yu *et al.,* 2017).

Los porcentajes obtenidos son bajos comparados con los reportados por Liu *et al.,* 2015 y Solis *et al.,* 2016, quienes obtuvieron 41 y 55 % de rendimiento y selectividad respectivamente, sin embargo, existen diferencias en cuanto al método utilizado para la detección de las concentraciones entre dichos trabajos y este, que influyen en la obtención de datos para realizar los cálculos correspondientes para rendimiento, siendo mas precisos los valores que proporciona un equipo como lo es un HPLC a comparación de un espectrofotómetro UV-vis, el cual, a pesar de ser ampliamente utilizado para diversas determinaciones, se concluye que para trabajos de esta índole, es necesario un equipo con mayor sensibilidad, ya que los catalizadores cuentan con las propiedades físicas y químicas óptimas para un buen funcionamiento, cumpliendo así dos de las tres características de un catalizador, dichas propiedades son observadas en las pruebas de difracción de rayos X y análisis térmicos, que contribuyen a la investigación de trabajos de esta índole, y que no se han reportado actualmente más que en una fase de la alúmina o con otro precursor u ácidos, por lo que constituyen también un comparativo entre la misma alúmina con diferentes tratamientos térmicos y de cómo los grupos ácidos tiol y sulfónico interactúan en cada una, presentando buenos resultados.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

Se elaboraron 5 diferentes catalizadores en fases boehmita y gamma alúmina por medio del método de sol-gel, las fases fueron comprobadas en el DRX y mediante los análisis térmicos, se observó que el grupo tiol se ancló a la superficie de los soportes, siendo más fuerte en AT-05, mientras que en AT-03 y AT-04, se presentan perdidas de los grupos silanol, indicando que el grupo ácido es menos estable.

En la reacción de deshidratación de la fructosa, los catalizadores bifuncionalizados presentaron mejores resultados que los funcionalizados, siendo necesaria la presencia de un segundo grupo acido que ayude a llevar a cabo la reacción. El catalizador ATS-05 presenta mejores resultados (4.034 %) y estabilidad, produciendo una mayor cantidad de HMF incluso al ser reutilizado, lo que indica que su estructura y propiedades ácidas se conservan aun después de cada reacción.

A pesar de que los resultados obtenidos en este trabajo no compiten contra los reportados por otros autores, el uso de catalizadores ácidos es una alternativa viable para la producción de sustancias de interés provenientes de biomasa, convirtiendo así posibles residuos en materia prima; sin embargo, se sugiere el uso de equipos de medición más sensibles para las concentraciones obtenidas y que puedan brindar resultados más certeros, ya que en este trabajo, se demostraron dos de los tres puntos importantes de las características de un catalizador, que son

propiedades físicas y químicas, más las catalíticas no pudieron ser corroboradas con total exactitud.

BIBLIOGRAFÍA

Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Mellmer, M. A., Gurbuz, E. F. y Dumesic, J. A. 2013. Integrated conversion of hemicellulosic and cellulose from lignosellulosic biomass. Rev. Energy and environmental Science. 6: 76-80.

Álvarez M., C. UNAM. 2009. Página electronica (http://www.economia.unam.mx)

Andersen, F. E., Moreno, M. S. y Díaz, M. S. 2013. Producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica: estimación dinámica de parametros con enfoque simultáneo. Rev. Iberoamericana de Ingeniería Industrial. 5: 219-231.

Araujo, A. P. y Rodrigues, M. G. 2012. Síntesis de una membrana zeolítica de tipo y soportada en a-Alúmina: Efecto del tratamiento térmico sobre la estructura. Avances en ciencias e ingeniería. 3: 51-58.

Arauzo, J., Bimbela, F., Ábrego, J., Sánchez, J. L., y Gonzalo, A. 2014. Introducción a las tecnologías de aprovechamiento de biomasa. Bol. Grupo Español Carbón 33: 2-4.

Bozell, J. J. 2007. Alternative Feedstocks for Bioprocessing. Encyclopedia of Plant and Crop Science.

Chagas, L. H., De Carvalho, G. S., San Gil, R., Chiaro, S., Leitao, A., Diniz, R. 2014. Obtaining aluminas from the thermal decomposition of their different precursors: An 27Al MAS NMR and X-ray powder diffraction studies. 49: 216-222.

Colín-Luna, J. A., Medina-Mendoza, A. K., De los Reyes, J. A., Escobar, J., Montoya de la Fuente, J. A., y Suárez P. R. 2013. Efecto de la relación Si/Al en la hidrodesulduración profunda de catalizadores Pt/Al-MCM41. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 12: 271-282.

Crisci, J. A.,Tucker, H., M.,Dumesic, A. J.,Scott, S. 2010. Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. Top Catal (53): 1185-1192.

De Melo, F., F. de Souza, R., La Coutinho, P., & O. de Souza, M. 2014. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids. Chem. Soc., 25(12).

Deng, W., Zhang, Q., Wang, Y. 2015. Catalytic transformations of cellulose and its derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and lactic acid. Sience China, 58: 29-46.

Dimas Rivera, G. L. 2015. Sintesis y aplicación de catalizadores bimetálicos Pt y Pd con Fe sobre alúmina en la desorción del furfural y la hidrogenación del 2-metilfurano. Universidad Autonoma de Nuevo León , Nuevo León.

Fernández Ruiz, C. 2015. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de zeolitas de tamaño de poro medio en la reacción de redicción de NOx. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

Fillali, L. 2015. Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.

Gallo, J. M., Alonso, D. M., Mellmer, M. A., Dumesic, J. A. 2012. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents. Green Chemistry.

Gallo, J. M., Alamillo, M., Dumesic, J. A. 2016. Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural. Journal of molecular catalysis a: chemical. 422: 13-17.

Guzmán Castañeda, J. I. 2008. Obtención y caracterización de la capa de óxido crecida sobre la aleación Fe22%wtCr5%wtAl. Instituto Politecnico Nacional, México, D.F.

Huacuz Villamar, J. M. 2015. La biomasa en la transición energética de México. Boletin de energía en México IIE, 56-62.

Jackson, H. K. D., Wang, D., R. Gallo, J. M., J. Crisci, A., L. Scott, S., Dumesic, J. A., Kuech, T. F. 2013. Amine Catalyzed Atomic Layer Deposition of (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane for the Production of Heterogeneous Sulfonic Acid Catalysts. American Chemical Society (25): 3844-3851.

Julio-Julio, J.J., Brito, J., y Puello-Polo, E. 2016. Síntesis y caracterización de heteropolioxometalatos tipo anderson de Ni-Mo(w) soportados sobre alúmina: actividad de. ITECKNE, 13 (1): 36-42.

Li, H., Zhang, Q., Liu, X., Chang, F., Hu, D., Zhang, Y., Xue, W., Yang, S. 2013. $InCl_3$-ionic liquid catalytic system for efficient and selective conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural. RSC Advances. 3: 3648-3654.

Li, Y., Su, J., Li, R. 2017. Preparation and characterization of super-microporous alumina with crystalline structure. Microporous and mesoporous materials. 243: 9 - 15.

Li, W., Xu, Z., Zhang, T., Li, G., Jameel, H., Chang, H., y Longlong, M. 2016. Catalytic Conversion of Biomass-derived Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural using a Strong Solid Acid Catalyst in Aqueous γ-Valerolactone. Rev. BioResources. 11 (3): 5839-5853.

Liu, J., Li, H., Liu, Yan-Cai., Lu, Ye-Min., He, J., Liu, Xiao-Fang., Wu, Zhi-Bing., y Yang, S. 2015. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over nano-sized mesoporous Al_2O_3–B_2O_3 solid acids. Rev. Catalysis Communications. 62: 19-23.

Lopes, M., Dussan, K., Leahy, J.J., y da Silva, V.T. 2017. Conversion of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al_2O_3 - promoted sulphated tin oxide as catalyst. Rev. Catalysis Today. 279: 233-243.

Lynn, K. 2013. Developing platform chemicals from renewable resources. University of Agricultur and applied science.

Martínez, E., Raghavan, V., Gonzalez Andrés, F., y Gomez, X. 2012. New biofuel alternatives: Integrating waste management and single cell oil production. International Journal of Molecular Sciences.

Medlin, J. W. 2011. Understanding and controlling reactivity of unsaturated oxygenates and polyols on metal catalysts. American Chemical Society. 1: 1284-1297.

Morales Leal, Francisco. 2016. Estabilidad en catalizadores modificados de alúmina y sintetizados por sol-gel para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la deshidratación de fructosa en un reactor continuo. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México.

Nuntang, S., Poompradub, S., Butnark, S., Yokoi, T., Tatsumi, T., Ngamcharussrivichai, C. 2014. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous composites bassed on natural rubber and hexagonal mesoporous silica. Materials chemistry and physics. 147: 583-593.

Pineda Pineda, A. 2013. Silicatos y aluminosilicatos mesoporosos funcionalizados como catalizadores en reacciones de interés en química Fina. Universidad

de Córdoba. Córdoba: Servicio de publicaciones de la Universidad de Córdoba, España.

Quesada, J., Faba, L., Díaz, E., y Ordoñez, S. 2014. La biomasa como alternativa al petróleo para la obtención de productos químicos: acetona y etanol como moleculas plataforma. Rev. Avances en ciencias e igeniería. 5 (2): 31-49.

Rane, S. A., Pudi, S. M., y Biswas, P. 2016. Esterification of glycerol with acetic acid over highly active and stable alumina-based catalysts: Areaction kinetics study. Biochem Eng. Q., 30 (1): 33-45.

Rojas, H. A., Borda, G., Brijaldo, M. H., Valencia, J. S., y Reyes, P. 2012. Hidrogenación de m-Dinitrobenceno mediante el uso de catalizadores de platino soportados en silice, titanio y alúmina. Ingeniería de materiales, 14 (1): 43-49.

Rothamer, D. A., y Jennings, J. H. 2012. Study of the knocking propensity of 2,5-dimethylfuran gasoline and ethanol–gasoline blends. Fuel, 98, 203-212.

SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación). 2011. Página electrónica (http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios)

Salinas Rodriguez, J. 2015. Síntesis y caracterización de materiales híbridos metal-orgánico cristalinos como catalizadores en reacciones de interés industrial. Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, España.

Saval, S. 2012. Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro. Revista de la sociedad mexicana de Biotecnología y bioingeniería A.C., 16 (2): 14-46.

SENER. (2012). Secretaría de Energía. Página electrónica (www.sener.gob.mx)

Solis Maldonado, C., Rivera de la Rosa, J., Lucio-Ortiz, C., S. Valente, J., J. Castaldi, J. 2017. Synthesis and characterization of functionalized alumina catalysts with thiol and sulfonic groups and their performance in producing 5-hydroxymethylfurfural from fructose. Fuel. 198. 134-144.

Sreevedi, Priyanca, Babitha, Sabu, A., y Varghese, T. 2015. Chemical synthesis, structural characterization and optical properties of nanophase a-Ag2WO4. Indian J Phys.

Suárez Marcos, I. 2010. Transesterificación de aceites vegetales con metanol utilizando catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.

Tenorio, M. J., Morére, J., Carnenero, C., Torralvo, M. J., Pando, C., Cabañas, A. 2018. Thiol group functionalization of meosporous SiO_2 SBA-15 using supercritical CO_2. Microporous and mesoporous materials. 256: 147 - 154.

Thapa, I., Mullen, B., Saleem, A., Leibig, C., Baker, R., Giorgi, J. 2017. Efficient green catalysis for the conversion of fructose to levulinic acid. Applied Catalysis A: General. 539: 70-79.

Van Putten, R. J., C. van der Waal, J., De Long, E., B. Rasrendra, C., J. Heeres, H., y G. de Vries, J. 2013. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. American Chemical Society.

Vargas Hernández, J. M. 2014. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Página electrónica (http://www2.inecc.gob.mx)

Villavicencio Cevallos, J. G. 2016. Obtención de alúmina activada y su aplicación como soporte de catalizador. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

World Energy Council. 2013. World energy Resources: bioenergy.

Wu, H., Liao, C., Pan, Y., Yeh, C., Kao, H. 2009. Synthesis and characterization of cubil thiol-functionalized periodic mesoporous organosilicas as effective mercury ion adsorbents. Microporous and mesoporous materials. 119: 109 - 116.

Xian, X., Cui, J., Ding, G., Zheng, H., Zhu, Y., y Ying, Y. 2016. One-step continuous conversion of fructose to 2,5 dihydroxymethilfuran and 2,5-dimethylfuran. ACS Sustainable chemistry and engineering. 4: 4506-4510

Yang, L. M., Wang, Y. J., Luo, G. S. y Dai, Y. Y. 2011. Functionalization of SBA-15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions. Microporous and mesoporous materials. 84: 275-282

Yu, I., Tsang, M. 2017. Conversion of biomass to hydromethylfurfural: a review of catalytic systems and underlying mechanisms. Bioresource technology. 238: 716-732.

Yu, X., Xin, X., Xu, B., Wu, T., y Wang, P. 2016. Sinthesys and characterization of alumina Sol-modified Polyacrylate emulsion. En Y. Ouyang, Adavanced

graphic communications, packaging technology and mateials. Singapore: Springer science.

Zhou, L., Liang, R., Ma, Z., Wu, T., Wu, Y. 2013. Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids. Bioresource Technology. 129: 450 - 455.

ANEXOS.

Glosario.

Catalizador. Sustancia que da velocidad y selectividad a un producto en una reacción química sin participar en ella.

Fase activa. es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas

Funcionalización. Proceso mediante el cual se crean grupos funcionales necesarios para que se pueda fijar un elemento químico a la superficie de un soporte, otorgándole diferentes propiedades físicas y químicas.

Precursor. Substancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

Soporte. Matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.