

Producción de Furfural a partir de Xilosa: Estudio comparativo de sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos basados en ácidos sólidos y líquidos iónicos

Liz Nayibe Martínez Saavedra

Tesis presentada como requisito parcial para optar el título de:

Doctora en Ciencias - Química

Director

Fernando Martínez Ortega

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Doctorado en Química

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

*Con amor para Camilo Salazar,
el señor que escucha, abraza y cuida.*

A mi mami y hermanos Piero y Hanna. Los amo.

*“Hoy me siento como un árbol
que se supiera mujer.*

*Ya no quebradiza rama
sino rotunda intuición,...”*

-Gioconda Belli

Agradecimientos

Los agradecimientos por medio de estas palabras permiten reconocer la implicación que tuvieron algunas personas y lugares para la culminación de este arduo y retador doctorado. Estas gentes quedan aquí, en este corazón que me habita, siendo luz que brilla o luz que se apaga.

A la inmensidad de mi cuerpo por la fuerza que persiste en este. A mi sensibilidad. A la vida, las noches y los sueños.

Camilo Salazar, ¡gratitud infinita! Porque literal viviste mis constantes emociones generadas a lo largo de este tiempo, las acogías casi tuyas y así reíamos, celebrábamos o nos entristecíamos juntos. Por tu amor, compañía y apoyo en este camino fangoso.

A mi mami Julia y hermanos Piero y Hanna, por confiar en esta hija y hermana mayor que sueña con ser científica. Ellos saben que son el eje de mi vida. Son mi amor más profundo (y mis gatxs).

Al Centro de Investigaciones en Catálisis CICAT, especialmente a Leonela, Rodrigo, Julieth y Marcos, desde el tinto con pan, la compañía en el almuerzo, las conversaciones y palabras, hasta la generosidad y amabilidad de todos tuvieron en brindarme su apoyo con todos los equipos, análisis, reactivos y materiales que necesité.

A Santiago (Santi), el pequeño gigante, tu corazón es tan generoso, tu compañía, apoyo y detalles en el laboratorio fueron como una caminata por las montañas viendo el amanecer.

Al grupo de investigación en Química Sostenible y Supramolecular del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaume I en España, especialmente al profesor Eduardo García Verdugo por abrirme las puertas de su laboratorio y por brindarme la oportunidad de conocer y trabajar en un entorno de alta calidad científica. A Julián Sánchez por haber sido guía

científica en ese espacio, por ayudarme tantísimo en el desarrollo final de esta investigación, le admiro mucho. Su capacidad de trabajo es impresionante.

Al mi director, el profesor Fernando Martínez por haber confiado en esta idea investigativa y aceptado la dirección de esta tesis doctoral, por el acompañamiento académico e institucional durante este proceso.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Química, a la Secretaría de Posgrados en Química, al Laboratorio de Rayos X, al Laboratorio de Ciencias de Superficies (Surflab) y al Grupo de Investigación Fisicoquímica Teórica y Experimental (GIFTEX), por el apoyo administrativo, académico, científico y de análisis brindado durante el desarrollo de este trabajo doctoral.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, por la financiación otorgada a través de la beca doctoral Bicentenario, Corte 2, de la cual fui beneficiaria, y que hizo posible el desarrollo del presente trabajo doctoral.

Finalmente, a la Batucada Guaricha porque sin ustedes saberlo, fueron el abrazo, el junte, el apapacho que alivió la incomodidad para seguir siendo árbol. Por acogerme (una foránea), en un colectivo lleno de brujas, yerbateras, punketas, lesbianas, fumonas, arrechas y guaraperas que indecentes y gritonas tocamos el tambor como resistencia porque siempre retumbará nuestro corazón.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	17
1. Objetivos	51
2. Metodología Experimental	53
2.1. Reactivos comerciales de partida	53
2.2. Extracción de Celulosa a partir de biomasa	54
2.2.1. Tratamiento de la cascarilla de arroz	55
2.2.2. Extracción y purificación de Celulosa	55
2.2.3. Tratamiento alcalino	55
2.2.4. Blanqueamiento	56
2.3. Síntesis de Catalizadores	57
2.3.1. Catalizadores heterogéneos	57
2.3.2. Catalizadores homogéneos	60
2.4. Técnicas de caracterización de los catalizadores	62
2.4.1. Caracterización estructural de catalizadores heterogéneos	62
2.4.2. Caracterización estructural de los líquidos iónicos ácidos AILs	67
2.4.3. Caracterización textural de catalizadores heterogéneos	68
2.4.4. Caracterización superficial de catalizadores heterogéneos	69
2.5. Medidas de Actividad catalítica	72
2.5.1. Producción de furfural mediante catalizadores heterogéneos	73
2.5.2. Producción de furfural mediante catalizadores homogéneos	75
2.5.3. Análisis de productos de reacción	75
2.5.4. Métodos de cálculo de rendimiento, conversión y selectividad.	78
3. Síntesis y caracterización de catalizadores ácidos sólidos obtenidos a partir de celulosa de cascarilla de arroz	80
3.1. Introducción	80

3.2.	Resultados y discusión	83
3.2.1.	Extracción y Caracterización de la celulosa	83
3.2.2.	Síntesis de Catalizadores	94
3.2.3.	Caracterización de Catalizadores	97
3.3.	Conclusiones del capítulo	123
4.	Evaluación de catalizadores ácidos – sólidos en la producción de furfural	125
4.1.	Introducción específica del capítulo	125
4.2.	Resultados y discusión	126
4.2.1.	Actividad de deshidratación de la xilosa para la producción de furfural	126
4.3.	Conclusiones del capítulo	152
5.	Evaluación de dos tipos de líquidos iónicos como catalizadores homogéneos en la producción de furfural	154
5.1.	Introducción específica del capítulo	154
5.2.	Resultados y discusión	156
5.3.	Conclusiones del capítulo	167
6.	Conclusiones y Recomendaciones	169
6.1.	Conclusiones	169
6.2.	Recomendaciones	169
	Referencias Bibliográficas	171
	Publicaciones y eventos	199
	Apéndice	201

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Resumen de los rendimientos a furfural obtenidos con diferentes catalizadores homogéneos. Tomado y adaptado de: Gen et al. 2024 _____	39
Tabla 2. Resumen de los rendimientos a furfural obtenidos con diferentes catalizadores heterogéneos. Tomado y adaptado de: Gen et al. 2024 _____	42
Tabla 3. Nomenclatura de los catalizadores heterogéneos sintetizados de acuerdo a su composición _____	58
Tabla 4. Resumen de las de las posiciones de los picos de los espectros FT-IR para los materiales mencionados. _____	90
Tabla 5. Tamaño medio de los cristales de cada uno de los catalizadores para cada fase. _____	103
Tabla 6. Acidez (TPD/NH ₃), área superficial y porosidad de los catalizadores. _____	106
Tabla 7. Porcentaje de elementos presentes en mapeo elemental - EDS _____	110
Tabla 8. Datos obtenidos del análisis por XPS para los catalizadores Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell _____	120
Tabla 9. Datos obtenidos del análisis por XPS para los catalizadores Mo/Cell500 y Mo_pTSA/Cell _____	121
Tabla 10. Rendimiento de Furfural y producción de Huminas con cada catalizador. _____	128

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Componentes estructurales de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina. Tomado y adaptado de: Abolore et al. 2024 _____	21
Figura 2. Métodos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica y sus productos. Tomado y adaptado de: Baidoo et al. 2025 y Wang et al. 2025 _____	24
Figura 3. Estructura generalizada de un xilano ramificado con arabinosa, ácido ferúlico y ácido glucurónico. Tomado de: Oliveira et al. 2019 _____	27
Figura 4. Vías para la conversión de furfural como molécula de plataforma en otros productos químicos. Tomado y modificado de: Bielski & Gryniewicz, (2021) _____	28
Figura 5. Reacción general de conversión de Xilosa a Furfural. Tomado y adaptado de: Luo et al. 2019 _____	29
Figura 6. Formación de furfural a través de intermedios acíclicos y cíclicos. Tomado y adaptado de: Fusaro et al. 2015 _____	31
Figura 7. Mecanismo de isomerización de xilosa catalizada por un ácido de Lewis (LA). Tomado y adaptado de: Gupta et al. 2017 _____	34
Figura 8. Posibles reacciones secundarias o laterales en el proceso de conversión de xilosa a furfural. Tomado y adaptado de: Zhu et al. 2017 _____	36
Figura 9. Fórmula general y nomenclatura de los IL a base de imidazolio. Tomado y adaptado de: Zhao et al. 2002 _____	49
Figura 10. Estructuras moleculares de los Líquidos iónicos usados en esta tesis doctoral _____	50
Figura 11. Cáscara de arroz lavada y molida _____	84

Figura 12. Evolución de la extracción y producción de celulosa: a) Con tratamiento alcalino, b) Secado tras tratamiento alcalino, c) - f) Primera y última etapa de blanqueo, g) Celulosa obtenida. _____	85
Figura 13. Caracterización de la celulosa extraída: a) espectrofotometría FTIR-ATR, b) Descomposición térmica-TGA y c) difracción de rayos X-DRX _____	89
Figura 14. Espectros FTIR-ATR para los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno. _____	100
Figura 15. Perfil de descomposición térmica (TGA/DTG) de los catalizadores sintetizados con presencia a) de Estaño y de b) Molibdeno _____	102
Figura 16. Difractogramas de rayos X de polvo para los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno _____	105
Figura 17. Gráficos obtenidos del análisis de las propiedades texturales y de acidez de cada catalizador. a) Isotermas de adsorción–desorción de N ₂ , b) Distribución de tamaño de poro, c) Desorción programada en temperatura de hidrógeno (TPD-NH ₃) de los catalizadores sintetizados con presencia de estaño y d) de molibdeno. _____	108
Figura 18. Micrografías TEM y SEM de los catalizadores sintetizados con presencia de estaño a) y c); y de molibdeno e) y g). Mapas elementales EDS de los catalizadores sintetizados con presencia de estaño b) y d); y de molibdeno f) y h). _____	111
Figura 19. Espectro general de XPS de los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno. _____	115
Figura 20. Espectros XPS de alta resolución de C1s a) y b); O1s c) y d); de los catalizadores sintetizados. _____	117

Figura 21. Espectros XPS de alta resolución de b) Sn3d y c) Mo3d de los catalizadores sintetizados. _____	119
Figura 22. Esquema general de la reacción de conversión catalítica de xilosa a furfural. ____	126
Figura 23. Mecanismo de reacción de la conversión de xilosa hacia furfural. Tomado y adaptado de Binder et al. (2010) _____	127
Figura 24. Rendimiento de Furfural y producción de huminas para cada catalizador. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 6 mL MIBK, 2 mL H ₂ O, 170 °C durante 60 min. _____	130
Figura 25. Influencia del solvente en la producción del furfural para cada catalizador. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 6 mL de solvente, 2 mL H ₂ O, 170 °C durante 60 min. _____	132
Figura 26. Serie de reacciones para la deshidratación catalizada por ácido de xilosa a furfural. Tomado y adaptado de: Mellmer et al. (2014). _____	137
Figura 27. Efecto de la relación de volumen agua:MIBK usado en la conversión de xilosa y rendimiento del furfural con el catalizador a) Sn_pTSA/Cell500 y b) Mo_pTSA/Cell550. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H ₂ O, 170 °C durante _	139
Figura 28. Evaluación de efecto del tiempo de reacción en la conversión de xilosa y rendimiento de furfural para los catalizadores a) Sn/Cell500; b) Sn_pTSA/Cell500 y c) Mo_pTSA/Cell550. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H ₂ O, 6 mL MIBK, 170 °C. _____	140
Figura 29. Influencia de la temperatura en la conversión de xilosa y producción de furfural para los catalizadores: a) Sn/Cell500; b) Sn_pTSA/Cell500 y c) Mo_pTSA/Cell550. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H ₂ O, 6 mL MIBK, 60 min _____	144

Figura 30. Rutas de conversión de la xilosa promovida por la adición de NaCl. Tomado de: Guo et al. (2022) y Marcotullio et al. (2010) _____ 147

Figura 31. Influencia en la adición de NaCl al sistema de reacción en la conversión de xilosa y el rendimiento de furfural para a) Sn/Cell500; b) Sn_pTSA/Cell500 y c) Mo_pTSA/Cell550.

Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H₂O, 6 mL _____ 149

Figura 32. Rendimiento cíclico y estabilidad de los catalizadores a) Sn/Cell500; b) Sn_pTSA/Cell500 y c) Mo_pTSA/Cell550. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H₂O, 6 mL MIBK, 60 min, 170 °C. _____ 151

Figura 33. Estructuras de los líquidos iónicos utilizados en la conversión de xilosa a furfural. 156

Figura 34. Formación de los líquidos iónicos ácidos AILs por la adición de HCl in situ a) AIL_0 y b) AIL_C4 _____ 157

Figura 35. Efecto de a) la relación agua y solvente orgánico; b) la cantidad de xilosa y c) diferentes condiciones de reacción en la conversión de xilosa y rendimiento del furfural con el líquido iónico AIL_0. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 160 °C, 60 min. _____ 160

Figura 36. Rendimiento de Furfural y producción de huminas para cada líquido iónico. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 160 °C, 60 min. _____ 161

Figura 37. Influencia de la temperatura en la conversión de xilosa y producción de furfural para los catalizadores: a) AIL_0 y b) AIL_C4. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 160 °C, 60 min. _____ 163

Figura 38. Evaluación de la influencia del tiempo en la conversión de xilosa y rendimiento de furfural para los AILs: a) AIL_0 y b) AIL_C4. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H ₂ O, 160 °C	164
Figura 39. Rendimiento cíclico y estabilidad de los AILs, a) AIL_0 y b) AIL_C4. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H ₂ O, 160 °C, 60 min.	165
Figura 40. Espectros FTIR-ATR para los líquidos iónicos a) AIL_0 y b) AIL_C4	201
Figura 41. Espectros NMR a) ¹ H-NMR, b) ¹³ C-NMR para el líquido iónico AIL_0 en CDCl ₃ y c) ¹ H-NMR, d) ¹³ C-NMR para el líquido iónico AIL_C4 en D ₂ O/CD ₃ CN	201
Figura 42. Representación esquemática de la síntesis de furfural a partir de xilosa.	204
Figura 43. Crudos obtenidos después de la reacción de conversión de xilosa. a) Solución bifásica obtenida después de la reacción, b) Fases acuosas y c) Fase orgánica después de rotaevaporación	204
Figura 44. Curva de calibración de patrones de xilosa para HPLC	205
Figura 45. Curva de calibración de patrones de furfural para GC	206
Figura 46. Cromatograma obtenido del análisis por GC de la fase orgánica con la presencia de furfural de una de las reacciones	206
Figura 47. Cromatograma obtenido del análisis por HPLC de la fase acuosa con la presencia de xilosa de una de las reacciones.	207
Figura 48. Espectro de RMN ¹ H (CDCl ₃) de la fase orgánica utilizando Sn_pTSA/Cell550 como catalizador.	208
Figura 49. Espectro de RMN ¹³ C (CDCl ₃) de la fase orgánica utilizando Sn_pTSA/Cell550 como catalizador.	208

Figura 50. Espectro de RMN ^1H (D_2O) de la fase acuosa utilizando Sn_pTSA/Cell550 como catalizador	209
Figura 51. Comparación de los espectros de RMN ^1H (CDCl_3) de la fase orgánica con Sn_pTSA/Cell550 como catalizador con el blanco.	209
Figura 52. Espectros XPS de alta resolución de Sn3d a); y Mo3d b) de los catalizadores sintetizados después de reacción.	210
Figura 53. Difractogramas de rayos X para los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno post reacción.	211

Lista de Apéndices

	Pág.
<u>Apéndice A.</u> _____	201
<u>Apéndice B.</u> _____	204
<u>Apéndice C.</u> _____	205
<u>Apéndice D.</u> _____	207
<u>Apéndice E.</u> _____	210

Resumen

Título: Producción de Furfural a partir de Xilosa: Estudio comparativo de sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos basados en ácidos sólidos y líquidos iónicos.**

Autor: Liz Nayibe Martínez Saavedra††

Palabras Clave: xilosa, furfural, biomasa, catálisis.

Descripción:

La presente tesis doctoral aborda el desarrollo de tecnologías catalíticas sostenibles para la producción selectiva de furfural a partir de xilosa derivada de biomasa lignocelulósica, proponiendo una alternativa verde frente a los sistemas ácidos homogéneos convencionales. La investigación se estructuró en dos vertientes principales: el diseño de catalizadores sólidos bifuncionales y la optimización de las variables operacionales en sistemas de reacción bifásicos.

En la etapa de síntesis, se prepararon materiales carbonosos mediante carbonización hidrotermal y calcinación de celulosa, funcionalizados con óxidos de estaño (Sn) o molibdeno (Mo) y ácido *p*-toluenosulfónico (pTSA). Las caracterizaciones demostraron que el control de la acidez superficial (relación de sitios de Lewis y Brønsted) y la preservación del área microporosa resultan más determinantes para la selectividad química que la densidad ácida bruta.

Posteriormente, se evaluó el impacto de la temperatura, el tiempo de residencia y la configuración del solvente en la deshidratación de la pentosa. El empleo de un sistema bifásico reactivo agua:MIBK probó ser mandatorio para el blindaje cinético del proceso. La equilibrada hidrofobicidad y polaridad del MIBK permitieron la extracción instantánea del furfural desde la fase acuosa ácida, desplazando el equilibrio termodinámico y minimizando su polimerización consecutiva hacia huminas. Asimismo, la adición estratégica de NaCl potenció la transferencia de masa interfacial mediante el efecto *salting-out*.

Los resultados experimentales demostraron que los catalizadores modificados con Sn promueven la isomerización concertada de xilosa a xilulosa gracias a sus centros de Lewis cristalinos, alcanzando rendimientos óptimos de furfural superiores al 80% en relaciones volumétricas agua:MIBK de 1:3. Finalmente, a pesar de registrarse fenómenos parciales de lixiviación metálica bajo condiciones hidrotérmicas severas 170 °C, los soportes funcionalizados mantuvieron una notable estabilidad y capacidad de reutilización durante ciclos consecutivos.

** Tesis doctoral

†† Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Doctor en Química.

Abstract

Title: Furfural Production from Xylose: A comparative study of heterogeneous and homogeneous catalytic systems based on solid acids and ionic liquids^{‡‡}

Author: Liz Nayibe Martínez Saavedra^{§§}

Key Words: xylose, furfural, biomass, catalysis

Description:

This doctoral dissertation addresses the development of sustainable catalytic technologies for the selective production of furfural from lignocellulosic biomass-derived xylose, proposing a green alternative to conventional homogeneous acid systems. The research was structured into two main fronts: the design of bifunctional solid catalysts and the optimization of operational variables in biphasic reaction systems.

During the synthesis stage, carbonaceous materials were prepared via hydrothermal carbonization and calcination of cellulose, functionalized with tin (Sn) or molybdenum (Mo) oxides and *p*-toluenesulfonic acid (pTSA). Structural characterizations demonstrated that controlling surface acidity (the balance between Lewis and Brønsted sites) and preserving microporous surface area are more critical factors for chemical selectivity than bulk acid density alone.

Subsequently, the impact of temperature, residence time, and solvent configuration on pentose dehydration was evaluated. The use of a reactive water:MIBK biphasic system proved mandatory for the kinetic shielding of the process. The balanced hydrophobicity and polarity of MIBK allowed for the instantaneous extraction of furfural from the acidic aqueous phase, shifting the thermodynamic equilibrium and minimizing consecutive polymerization into humins. Furthermore, the strategic addition of NaCl enhanced interfacial mass transfer via the salting-out effect.

Experimental results demonstrated that Sn-modified catalysts promote the concerted isomerization of xylose to xylulose due to their crystalline Lewis centers, achieving optimal furfural yields above 80% at a 1:3 water:MIBK volumetric ratio. Finally, despite recording partial metal leaching under severe hydrothermal conditions 170 °C, the functionalized supports maintained remarkable stability and reusability over consecutive cycles.

^{‡‡} Doctoral thesis

^{§§} Faculty of Science. School of Chemistry. Supervisor: Fernando Martínez Ortega. PhD in Chemistry.

Introducción

Escenario Energético

Durante el siglo XX, la humanidad llegó a depender en gran medida de combustibles fósiles como el carbón, el gas natural y el petróleo para la generación de energía y la producción de compuestos químicos (N. Kumar et al., 2024). Sin embargo, desde hace algunas décadas se han evidenciado problemas específicos y críticos, como la emisión de dióxido de carbono (CO_2) durante la combustión de estos recursos fósiles e impactos ambientales asociados que han contribuido de manera significativa al cambio climático. A esto se suma el hecho de que el suministro de petróleo, anteriormente abundante y de “bajo costo”, se encuentra en un proceso de reserva en este país (Bilgen, 2014; Feng & Hicks, 2023).

La creciente emisión de dióxido de carbono (CO_2), que para el año 2024 alcanzó un nuevo máximo de 37,8 Gt (IEA - International energy agency, 2025), y la elevada demanda de recursos no renovables han generado una profunda preocupación a nivel internacional, lo que ha impulsado la formulación de acuerdos y medidas orientadas a mitigar y controlar el uso de combustibles fósiles. En respuesta al impacto ambiental y climático asociado al consumo intensivo de estos recursos, se han establecido diversos acuerdos globales y políticas regulatorias con un enfoque en la sostenibilidad. Uno de los más destacados es el Acuerdo de París (2015), que compromete a las naciones a limitar el calentamiento global por debajo de los 2 °C, promoviendo una transición hacia fuentes de energía limpias y sostenibles (Naciones Unidas, 2015). Asimismo, se han implementado estrategias como la fijación de precios al carbono, incentivos fiscales para energías renovables, normativas de eficiencia energética y la prohibición progresiva de tecnologías altamente contaminantes (Naciones Unidas, 2013, 2023b, 2023a).

A nivel nacional, en el 2023 Colombia emitió 0,1009 Gt de CO₂, lo que representa el 0,27 % del total mundial (International Energy Agency, 2023), esto ha implicado que el país adopte diversas políticas y compromisos para reducir la dependencia de los combustibles fósiles y avanzar hacia una economía baja en carbono. Entre los principales instrumentos se encuentra la adhesión al Acuerdo de París (García Arbeláez et al., 2016), en donde el país se comprometió a reducir en un 51 % sus emisiones de gases de efecto invernadero para 2030, según lo establecido en su Contribución Determinada a Nivel Nacional (NDC) actualizada en 2020 (Naciones Unidas, 2020). A nivel interno, el Gobierno ha implementado medidas como el Plan Energético Nacional - UPME (2020-2050), que promueve la diversificación de la matriz energética sostenible mediante fuentes renovables no convencionales como la biomasa, la energía solar, eólica y geotérmica.

La energía sostenible se refiere a la generación de energía térmica y eléctrica a partir de fuentes ambientalmente favorables, como el agua, la energía solar, el viento o la biomasa vegetal. A diferencia de los combustibles fósiles como el petróleo y el carbón, estas fuentes renovables generan bajas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero durante su operación, lo que contribuye a una reducción significativa de la huella de carbono en diversos sectores productivos (Roy et al., 2025).

Entre los recursos renovables disponibles, la biomasa lignocelulósica ha despertado un creciente interés como fuente de energía verde, especialmente para la producción de biocombustibles y bioproductos. En este contexto, los cultivos energéticos, caracterizados por su alto rendimiento, bajo requerimiento de insumos y mínima demanda de mantenimiento, se destacan por su elevada densidad energética y su potencial para integrarse de manera eficiente en sistemas agrícolas sostenibles (Roy et al., 2025; Velvizhi, Balakumar, et al., 2022).

La lignocelulosa, compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, es una fuente renovable ampliamente disponible y distribuida. No obstante, su aprovechamiento eficiente enfrenta importantes desafíos, particularmente debido a la presencia de lignina, un polímero complejo y estructuralmente más intrincado que la celulosa y la hemicelulosa. Esta complejidad le confiere una alta resistencia a la degradación química y enzimática, lo que limita su conversión en productos de alto valor agregado. En este sentido, reducir dicha resistencia y mejorar la eficiencia de los procesos de conversión constituyen aspectos clave para el desarrollo y la optimización de las biorrefinerías (Arshad et al., 2025; A. Patel & Shah, 2021).

Biorrefinería lignocelulósica: fundamentos, recursos y rutas de conversión

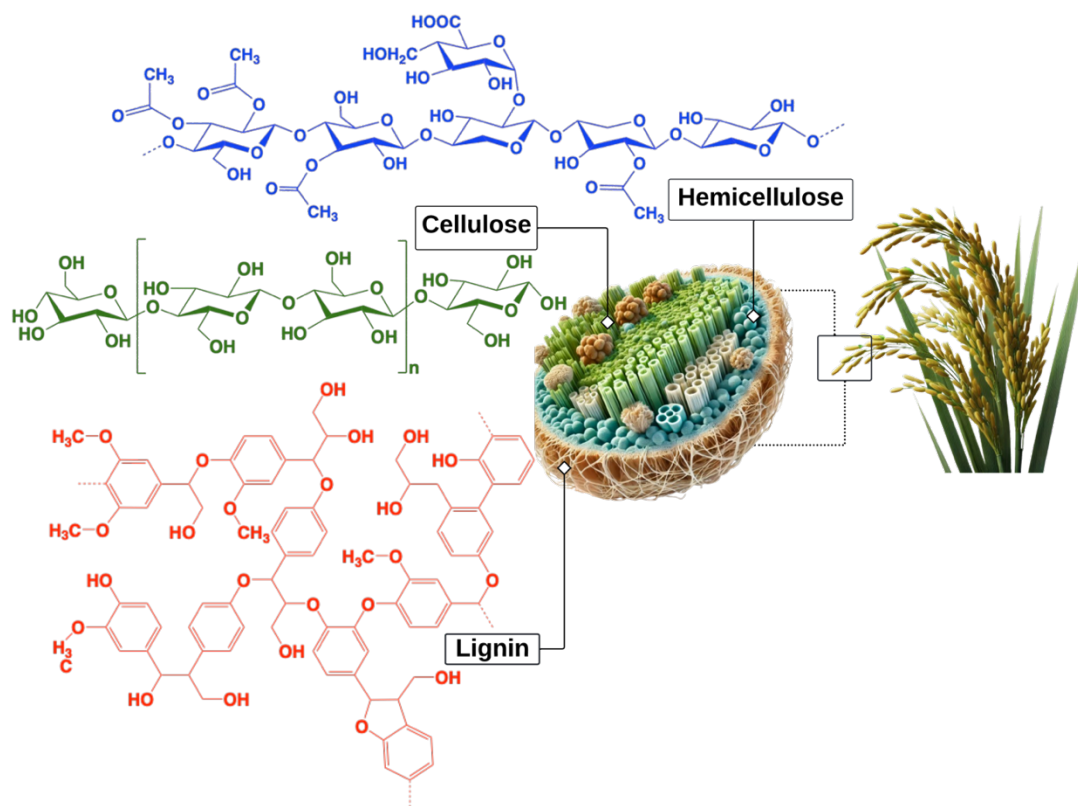
El desarrollo del concepto de biorrefinería se orienta al aprovechamiento integral y eficiente de los recursos lignocelulósicos, con el objetivo de obtener de manera sostenible compuestos de alto valor añadido mediante procesos físicos, químicos, bioquímicos y termoquímicos (Brandt et al., 2013; R. Patel et al., 2025). Este enfoque se fundamenta en el principio de utilización en cascada o "biorrefinería integrada", el cual busca maximizar el aprovechamiento de todos los componentes de la biomasa, minimizando así la generación de residuos y optimizando la eficiencia global del sistema.

La sustitución del petróleo por biomasa ha generado un debate sustancial en el ámbito científico e industrial, impulsado por factores como los costos de producción, la viabilidad tecnológica y la competencia con la producción de alimentos. En este escenario, entre las diversas configuraciones de biorrefinerías industriales, aquellas basadas en biomasa lignocelulósica se posicionan como la opción con mayor potencial, debido a su capacidad para aprovechar materias primas no comestibles, abundantes y de bajo costo.

La biomasa lignocelulósica (LCB) representa el recurso renovable más abundante del planeta, con un potencial energético estimado equivalente a 64.000 millones de toneladas de petróleo, lo que la posiciona como una alternativa prometedora frente a los recursos fósiles a nivel mundial (Y. Lu et al., 2021). En el caso de Colombia, el aprovechamiento de la biomasa muestra un alto potencial, sustentado en la considerable generación de residuos agrícolas y forestales. De acuerdo con la Unidad de Planeación Minero-Energética (UPME), se estima una capacidad energética cercana a los 12.000 MWh/año, derivada del aprovechamiento de biomasa residual agrícola como la pulpa de palma de aceite, cascarilla de arroz, bagazo de caña, pulpa de café, entre otros subproductos (Robles & Rodríguez, 2018). Además, se ha estimado que el aprovechamiento de este recurso podría generar una reducción de hasta 11 mil millones de dólares anuales en el costo del sistema energético. Además, permitiría disminuir en un 62 % el costo marginal de reducción de emisiones, es decir, el costo adicional necesario para evitar la emisión de una tonelada más de dióxido de carbono (CO₂). Este enfoque también contribuiría a reducir significativamente la dependencia futura de las importaciones de petróleo y productos químicos (Younis et al., 2021).

La biomasa lignocelulósica (Figura 1) está compuesta principalmente por tres biopolímeros estructurales: celulosa, hemicelulosa y lignina, que en conjunto representan cerca del 90 % de la materia seca. De estos, la celulosa y la hemicelulosa aportan una fracción significativa de carbohidratos fermentables, permitiendo que la biomasa lignocelulósica contenga entre un 60 % y 70 % en peso de azúcares potencialmente convertibles mediante procesos bioquímicos (A. Patel & Shah, 2021).

Figura 1. Componentes estructurales de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina. Tomado y adaptado de: Abolore et al. 2024



La celulosa es el componente principal de las paredes celulares de las plantas, es un polisacárido lineal, no ramificado e insoluble en agua, compuesto por microfibrillas de 15-20 nm de ancho que contienen cientos de moléculas de β -glucosa ($C_6H_{10}O_5$) enlazadas a través de enlaces β -1,4 glucosídicos (Preethi et al., 2021). La disposición de las microfibrillas de celulosa proporciona resistencia estructural a la pared celular y a la planta, utilizando una estructura cristalina rígida que causa importantes redes de puentes de hidrógeno intramolecular (Hurst et al., 2025).

La hemicelulosa superada solo por la celulosa en abundancia representa aproximadamente entre el 20 % y el 30 % del peso total de esta biomasa. Es caracterizada por una estructura amorfa, ya que está compuesta principalmente de xilosa, pero también incluye una variedad de otros

azúcares, incluyendo galactosa, glucosa, manosa y arabinosa, así como ácido acético y pequeñas cantidades de unidades de L-ramnosa y L-fucosa (Y. Lu et al., 2021). Su función principal en la pared celular es unir la celulosa a la lignina y es intrínsecamente amorfa, con muy pocos grupos protectores en los enlaces glicosídicos. El contenido de hemicelulosa y la composición de azúcares de las plantas varían significativamente entre especies, como por ejemplo las plantas herbáceas que presentan valores cercanos al 30 % en comparación con las maderas, que suelen contener menos del 10 % (Hurst et al., 2025). La xilosa, su constituyente primario es un azúcar de cinco carbonos (C5); la cual puede separarse de la biomasa lignocelulósica mediante hidrólisis secuencial o explosión de vapor (Qaseem et al., 2021). Actualmente, la mayor aplicación de la xilosa es para la producción del furfural, un bioproducto plataforma. A pesar de eso, debido a la abundancia relativamente pequeña en comparación con la celulosa, su valorización no se prioriza en las biorrefinerías actuales (Kabbour & Luque, 2019).

La lignina es un polímero aromático tridimensional con unidades fenilpropanoides que proporciona rigidez y resistencia a la degradación microbiana. Está compuesta principalmente por una estructura no repetitiva, derivada principalmente de alcoholes p-cumárico, coniferílico y sinapílico (Cesarino et al., 2012). La lignina se clasifica en dos tipos: lignina Klason (o lignina insoluble en ácido) y lignina soluble en ácido. La lignina puede liberarse en monómeros aromáticos mediante procesos oxidativos. Estos compuestos aromáticos son de gran interés para su uso en la producción de vainillina, biocombustibles y estirenos (Jeffries, 1994). Se han desarrollado otros métodos para aumentar la accesibilidad de la lignina, entre ellos procesos catalíticos, con líquidos iónicos y enzimáticos (Da Silva et al., 2020).

Del recurso a los bioproductos: Transformación de la biomasa lignocelulósica

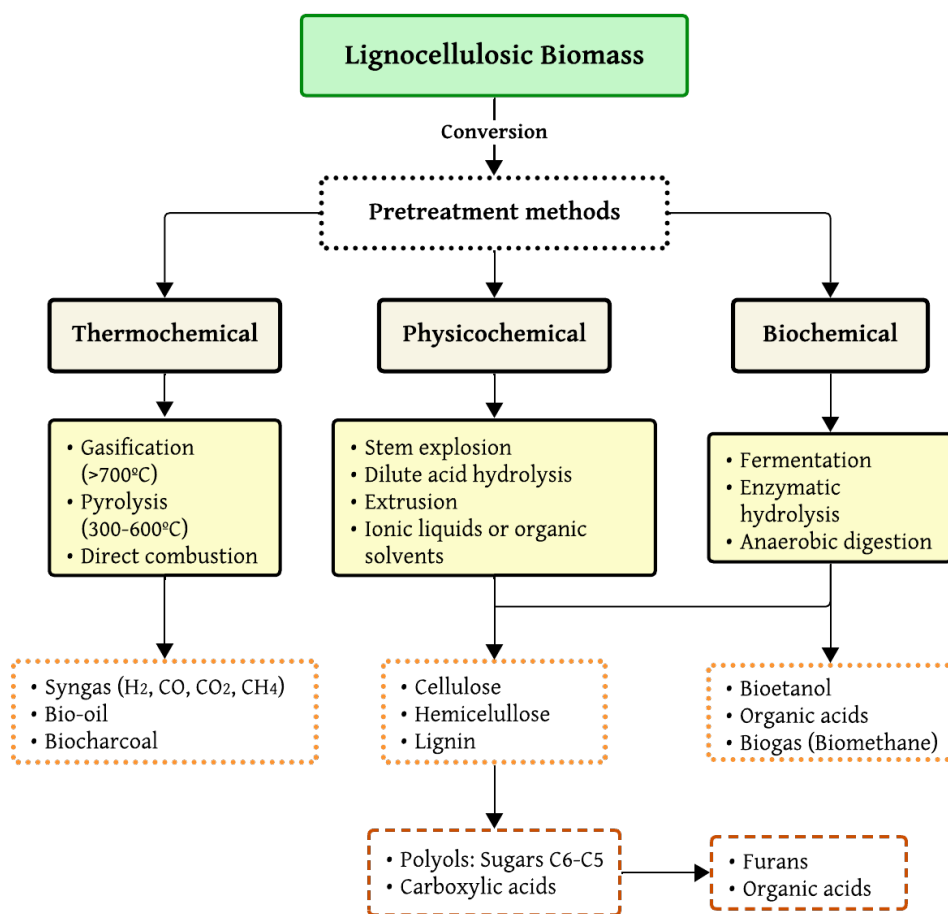
La conversión de biomasa en plataformas bioquímicas depende fundamentalmente del fraccionamiento de sus componentes estructurales: celulosa, hemicelulosa y lignina. No obstante, la lignina representa un reto considerable debido a su elevada resistencia a la degradación, derivada de su estructura compleja y altamente entrelazada mediante enlaces covalentes y de hidrógeno (Khemthong et al., 2021). Esta resistencia estructural, dificulta significativamente la hidrólisis de la matriz lignocelulósica, lo cual exige la aplicación de pretratamientos específicos y severos. Adicionalmente, el alto contenido de oxígeno en la biomasa (40–60 %) representa una limitación para la síntesis directa de hidrocarburos, ya que implica una mayor demanda energética y tecnológica en los procesos de desoxigenación (Velvizhi, Balakumar, et al., 2022). El pretratamiento de la biomasa se configura así como una etapa de gran importancia en las biorrefinerías lignocelulósicas, ya que permite mejorar la accesibilidad de la celulosa mediante la remoción parcial de hemicelulosa y lignina, facilitando su posterior hidrólisis en azúcares fermentables (Pinales-Márquez et al., 2021).

Los pretratamientos aplicados a la biomasa lignocelulósica se agrupan en tres grandes categorías: termoquímicos, fisicoquímicos y bioquímicos (Figura 2). Cada enfoque se caracteriza por mecanismos específicos, diferentes productos intermedios y aplicaciones particulares, lo que permite su adaptación a distintas demandas energéticas e industriales (Hou et al., 2021).

Dentro de los métodos termoquímicos, se destacan la gasificación, la pirólisis y la combustión directa. La gasificación se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 700 °C bajo condiciones de oxígeno limitado, transformando la biomasa en un gas de síntesis (*syngas*) compuesto principalmente por H₂, CO, CO₂ y CH₄ (Pinales-Márquez et al., 2021). En cuanto a la pirólisis, este proceso descompone la biomasa en ausencia de oxígeno, generando tres fracciones

principales: bioaceite (fase líquida), biocarbón (sólido) y gases no condensables. Esta conversión ocurre a temperaturas moderadas, generalmente entre 300 y 600 °C. A diferencia de la gasificación, que busca maximizar la producción de gas de síntesis, la pirólisis se orienta a la obtención de productos intermedios con potencial como combustibles o materias primas para procesos químicos (Dharmaraja et al., 2023).

Figura 2. *Métodos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica y sus productos. Tomado y adaptado de: Baidoo et al. 2025 y Wang et al. 2025*



Por su parte, los pretratamientos fisicoquímicos combinan efectos físicos y reacciones químicas suaves para desestructurar la matriz lignocelulósica y mejorar su accesibilidad en etapas posteriores. Entre los más utilizados se encuentran la explosión por vapor (*steam explosion*), la hidrólisis ácida diluida, la extrusión y el uso de líquidos iónicos o disolventes orgánicos (Saravanan et al., 2022; Velvizhi, Goswami, et al., 2022). Estos métodos permiten la disolución parcial de hemicelulosa, una reducción significativa de la cristalinidad de la celulosa, y en algunos casos, la redistribución o disolución parcial de la lignina, mejorando así la eficiencia de la hidrólisis enzimática subsecuente (H. Chen, 2015).

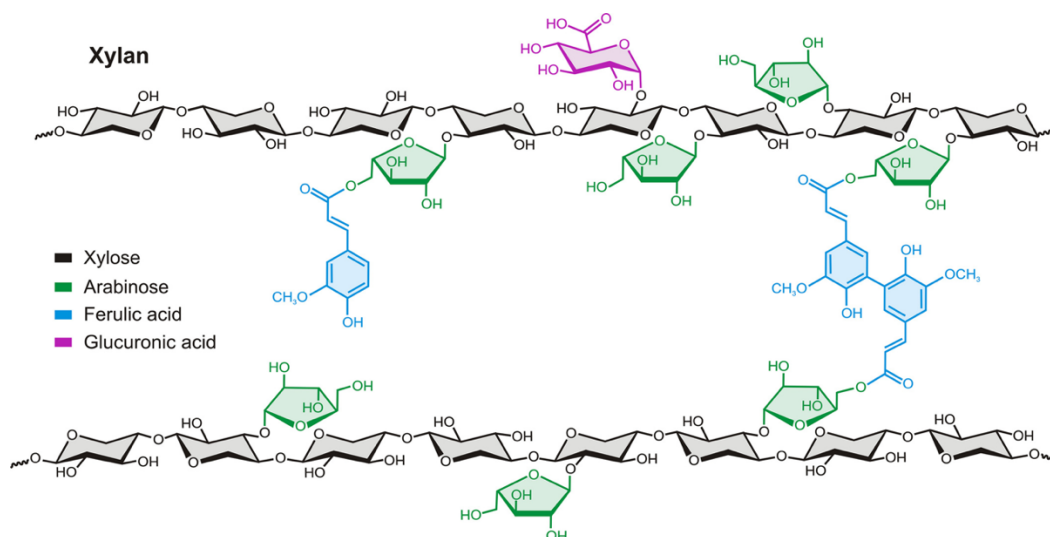
Los procesos biológicos más relevantes en el procesamiento bioquímico de biomasa son la fermentación y la digestión anaeróbica. En la fermentación, los microorganismos y enzimas transforman los componentes fermentables de la biomasa en productos como alcoholes (principalmente etanol) y ácidos orgánicos, que pueden emplearse como biocombustibles o precursores químicos (Dharmaraja et al., 2023; Preethi et al., 2021). Por su parte, la digestión anaeróbica produce biogás como subproducto principal, compuesto típicamente por un 50–65 % de metano (CH_4), un 35–45 % de dióxido de carbono (CO_2) y trazas de otros contaminantes. Las materias primas más comunes para este proceso incluyen aguas residuales, residuos sólidos urbanos, desechos alimentarios y orgánicos de vertederos. Mediante procesos de purificación, el CO_2 puede ser eliminado del biogás para obtener biometano, un combustible renovable que puede ser utilizado en el transporte o inyectado en redes de distribución energética (Preethi et al., 2021; Velvizhi, Goswami, et al., 2022).

Como se mencionó anteriormente, el pretratamiento es la etapa inicial en la conversión de biomasa lignocelulósica en combustibles y productos químicos. En esta fase, los carbohidratos presentes en la celulosa y la hemicelulosa se transforman en monosacáridos como glucosa, fructosa

y xilosa, así como en compuestos intermedios solubles, mediante reacciones de despolimerización que emplean hidrólisis enzimática o ácida (Baidoo et al., 2025b). Entre estos compuestos, el furfural destaca por su relevancia industrial y su obtención a partir de xilosa, uno de los principales azúcares derivados de la hemicelulosa. En este contexto, la presente investigación se enfocó en evaluar la conversión catalítica de la xilosa en furfural, debido a que la conversión de xilosa representa una de las reacciones clave en la transformación de la fracción hemicelulósica de la biomasa lignocelulósica.

La hemicelulosa es un biopolímero compuesto por cadenas principales de 500 a 3000 unidades de pentosas (β -D-xilosa, α -L-arabinosa), hexosas (β -D-manosa, β -D-glucosa, α -D-galactosa) y ácidos (ácidos α -D-glucurónico α -D-4-O-metilgalacturónico y α -D-galacturónico) (Arzami et al., 2022). Dentro de su estructura se encuentran los xilanos, los cuales son sus principales componentes. El xilano se compone de unidades de xilosa enlazadas a través de enlaces $\beta(1\rightarrow4)$, sustituidas con diversos grupos como las arabinofuranosas, que se encuentran unidas al esqueleto de xilano por enlaces $\alpha(1\rightarrow2)$ o $\alpha(1\rightarrow3)$, formando arabinoxilanos, que pueden sustituirse con residuos de ácido ferúlico, ácido cumárico y/o ácido glucurónico (Gírio et al., 2010). Los xilanos (Figura 3), al ser despolimerizados e hidrolizados, generan oligómeros de xilosa denominados xilooligosacáridos, así como xilosa en su forma monomérica. Entre los principales derivados de la xilosa se destacan el xilitol, utilizado como edulcorante alternativo a la sacarosa, y el furfural, un bioproducto reconocido como una de las plataformas verdes más relevantes en el desarrollo de productos químicos sostenibles (Panjiar et al., 2020).

Figura 3. Estructura generalizada de un xilano ramificado con arabinosa, ácido ferúlico y ácido glucurónico. Tomado de: Oliveira et al. 2019

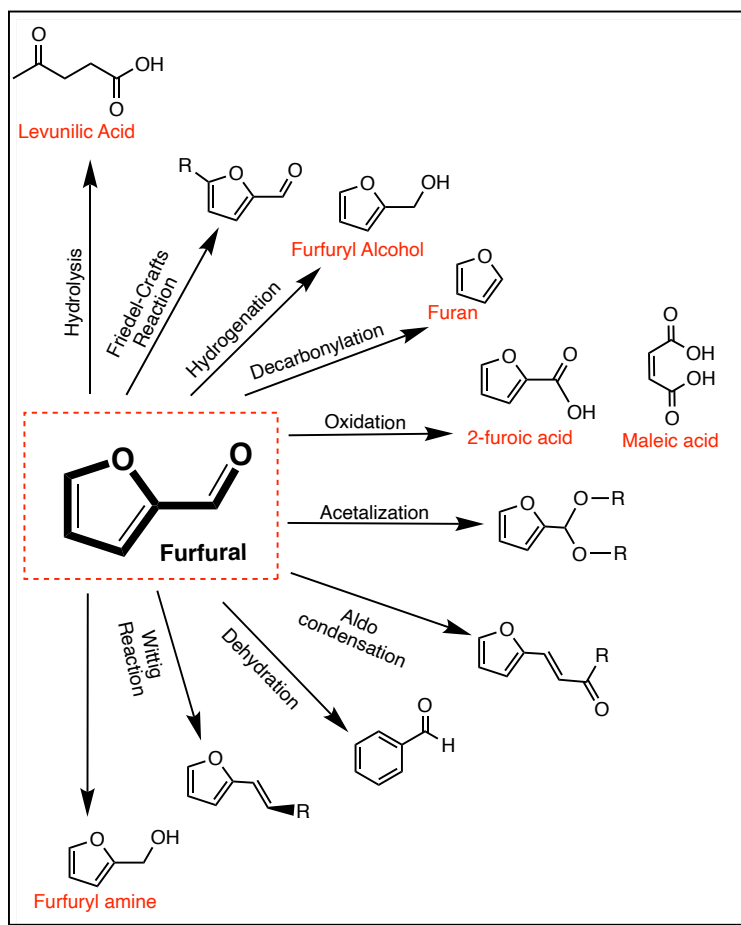


Furfural: Un Camino hacia la Química Sostenible

El furfural es un bioproducto que se describe como un recurso renovable capaz de reemplazar derivados del petróleo. La presencia de dos grupos funcionales activos: un anillo aromático y un radical formilo en su estructura, le ofrecen una alta reactividad química logrando convertirse en una amplia cantidad de productos químicos con alto valor agregado (Cai et al., 2022; L. Ye et al., 2021). En 2004, el furfural fue reconocido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos como uno de los compuestos químicos de origen biológico más prometedores y estratégicos (Werpy & Petersen, 2004), una clasificación que fue revisada y actualizada posteriormente por Bozell y Petersen en 2010 (Lam et al., 2012a; Raman & Gnansounou, 2015).

Si bien es posible obtener cerca de 100 compuestos químicos, tanto de forma directa como indirecta a partir del furfural, algunos de los principales derivados fabricados a escala comercial son el alcohol furfurílico (FAL), el tetrahydrofurano (THF), el anhídrido maleico (MA), el 2-metiltetrahydrofurano (MTHF) y el 1,5-pentanodiol (1,5-PeOL) (C. Xu et al., 2020) (Figura 4).

Figura 4. Vías para la conversión de furfural como molécula de plataforma en otros productos químicos. Tomado y modificado de: Bielski & Gryniewicz, (2021)



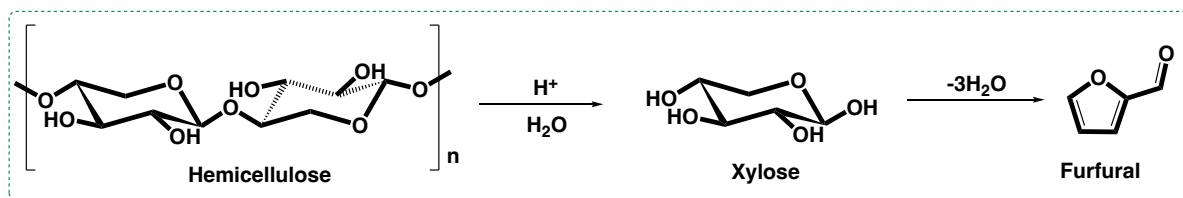
China es actualmente el principal productor mundial de furfural, concentrando aproximadamente el 70 % de la capacidad de producción global. Otros países con una producción significativa incluyen República Dominicana, donde la empresa Central Romana Corporation alcanza una capacidad de 32 kTon/año, siendo el mayor productor individual del mundo, y Sudáfrica, con una producción de 20 kTon/año. En conjunto, estos tres países representan alrededor del 90 % de la capacidad total de producción mundial de furfural, estimada en 280 kTon anuales (Kabbour & Luque, 2019; Mariscal et al., 2016).

La producción comercial a gran escala de furfural comenzó en 1922, impulsada por la empresa Quaker Oats, utilizando como materia prima mazorcas de maíz y bagazo de caña, con ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalizador y vapor como agente de separación. Este proceso alcanzaba rendimientos promedio de ~50 % a 153 °C. Sin embargo, presentaba varias limitaciones, como una velocidad de reacción lenta con tiempos de operación de hasta 5 horas por lote, un alto consumo de ácido sulfúrico y la necesidad de incorporar medidas para evitar la corrosión en las paredes del reactor (Zhou et al., 2024). A pesar de los avances tecnológicos en las últimas décadas, la producción comercial actual de furfural aún se basa en gran medida en la tecnología tradicional desarrollada por Quaker Oats.

Actualmente, el furfural se obtiene mediante un proceso catalizado por un sistema que contiene un ácido tipo Brønsted, el cual se da a partir de los azúcares pentosanos presentes en la biomasa lignocelulósica. En esta vía, los polisacáridos se hidrolizan con H_2SO_4 para generar monosacáridos C5, los cuales se deshidratan posteriormente para formar furfural (Figura 5). El producto se recupera de la fase líquida mediante arrastre con vapor, con el fin de evitar su degradación térmica, y finalmente se purifica mediante un proceso de doble destilación (Kabbour & Luque, 2019).

El furfural y sus derivados se utilizan ampliamente en disolventes orgánicos, la industria farmacéutica, la química agrícola, la industria del perfume, los biocombustibles o aditivos para combustibles, y la fabricación de resinas sintéticas/caucho (Jaswal et al., 2022).

Figura 5. *Reacción general de conversión de Xilosa a Furfural. Tomado y adaptado de: Luo et al. 2019*



Fundamentación y análisis de las reacciones en el desarrollo de la Investigación

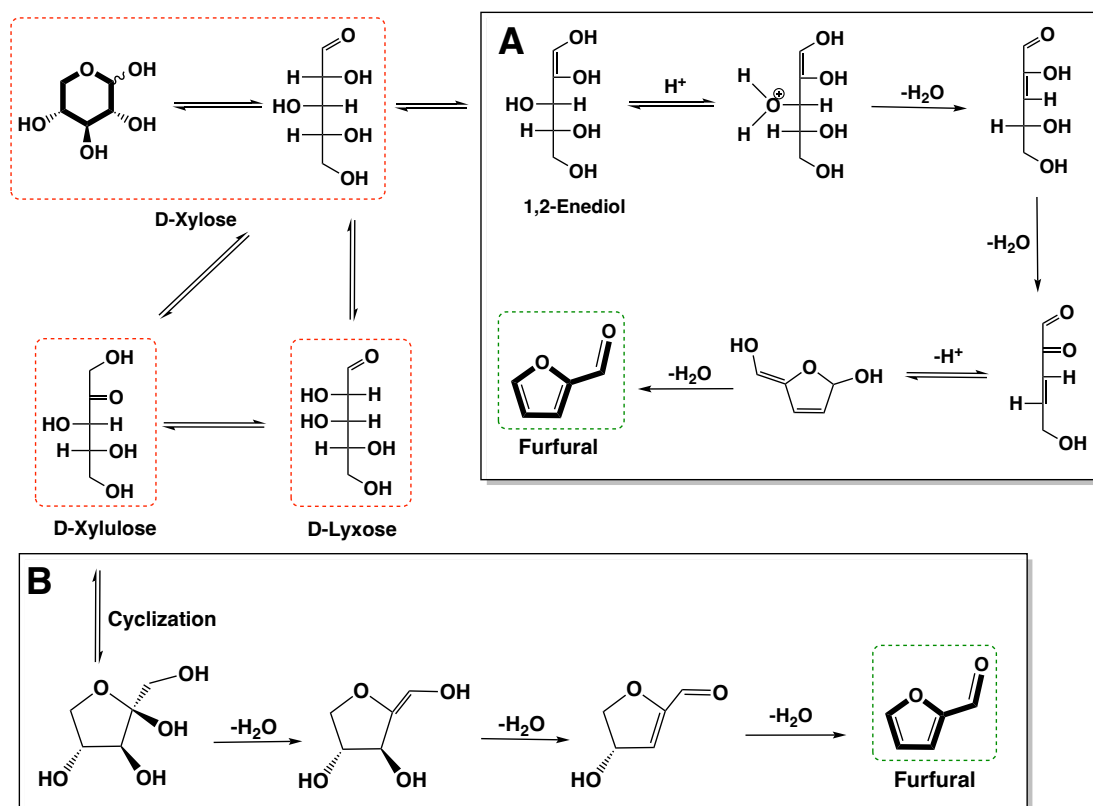
Deshidratación catalítica de xilosa: vía hacia el furfural

Convencionalmente, el furfural se obtiene mediante la deshidratación de azúcares pentosa derivados de la hemicelulosa, en un proceso catalizado por ácidos y llevado a cabo en un rango de temperatura típico entre 160 y 240 °C. Este método, vigente desde hace décadas, es el más comúnmente empleado a escala industrial. Independientemente del origen de la hemicelulosa —ya sea bagazo de caña, cascarilla de arroz, mazorca de maíz u otros residuos agrícolas—, los mecanismos de reacción para la conversión son esencialmente los mismos. Sin embargo, el rendimiento del proceso puede variar significativamente en función de la composición química de la biomasa utilizada.

El mecanismo de formación de furfural ha sido objeto de considerable interés científico a lo largo del tiempo. En este contexto, se proponen dos esquemas para describir el proceso de deshidratación de pentosas: (1) un mecanismo que involucra intermedios de cadena abierta, del tipo enediol, y (2) un mecanismo alternativo basado en la participación de intermedios cíclicos.

El primer mecanismo propuesto implica la contracción del anillo de seis miembros de la D-xilopiranososa a un anillo de cinco miembros, acompañada de la pérdida de tres moléculas de agua lo que produce finalmente el furfural (Figura 6) (Garrett & Dvorchik, 1969).

Figura 6. Formación de furfural a través de intermedios acíclicos y cíclicos. Tomado y adaptado de: Fusaro et al. 2015



Este mecanismo implica la formación de un intermediario acíclico de xilosa, lo que facilita la conversión del anillo de piranosa al anillo furano. Hu y colaboradores (2023), demostraron que la contracción del anillo requiere de una alta energía de activación (320-350 kJ/mol), mientras que la apertura del anillo requiere de una energía de activación significativamente menor (170 a 190 kJ/mol) (Huang et al., 2016; Wang et al., 2015), lo que explica la vía del mecanismo. Este mecanismo depende en gran medida de la formación del intermediario 1,2-enediol. La formación de este intermediario se inicia a través de la transformación de *Lobry De Bruyn-Alberda Van Ekenstein* (Fonseca-Santanilla, 2009; Kobayashi et al., 2024). Posteriormente, se produce una doble deshidratación que introduce dos insaturaciones conjugadas, lo que finalmente da lugar a la

reacción de cicloadición que conduce a la formación de furfural (Fusaro et al., 2015). Este mecanismo, conocido comúnmente como de deshidratación directa, se presenta en la Figura 6 en la sección A.

La formación de furfural mediante el segundo esquema ocurre a través de la isomerización de la xilosa acíclica hacia xilulosa, la cual posteriormente experimenta ciclización y deshidrataciones sucesivas que conducen a la obtención del producto. Diversos estudios han reportado la factibilidad de esta ruta (Figura 6, sección B), la cual implica un reordenamiento directo de la estructura de la piranosa tras la protonación y deshidratación.

Cabe destacar que las aldopentosas, como la xilosa, no se deshidratan con facilidad debido a que su anillo incorpora el carbono C1, lo que conduce a la formación de un carbocatión más estable únicamente después de la protonación del grupo C1–OH. Aunque múltiples investigaciones han abordado la producción de furfural (Danon et al., 2013; Istasse & Richel, 2020), la elucidación detallada de este mecanismo continúa en desarrollo.

Por otro lado, si bien la xilosa puede isomerizarse también en lixosa, se ha demostrado que esta ruta presenta una eficiencia de conversión a furfural inferior en comparación con la obtenida a partir de xilosa y xilulosa, con rendimientos de 74 %, 79 % y 82 %, respectivamente (W. Guo et al., 2023) . Esta diferencia sugiere que la lixosa constituye un intermediario menos favorable desde el punto de vista termodinámico y cinético, lo que limita su contribución al mecanismo global de formación de furfural (Choudhary et al., 2012a).

La funcionalidad ácida es fundamental para la conversión de xilosa a furfural, ya que posibilita la ocurrencia de los diferentes mecanismos de reacción, siendo el uso de catalizadores ácidos determinante en este proceso. Los sitios ácidos de tipo Lewis y/o Brønsted presentes en los

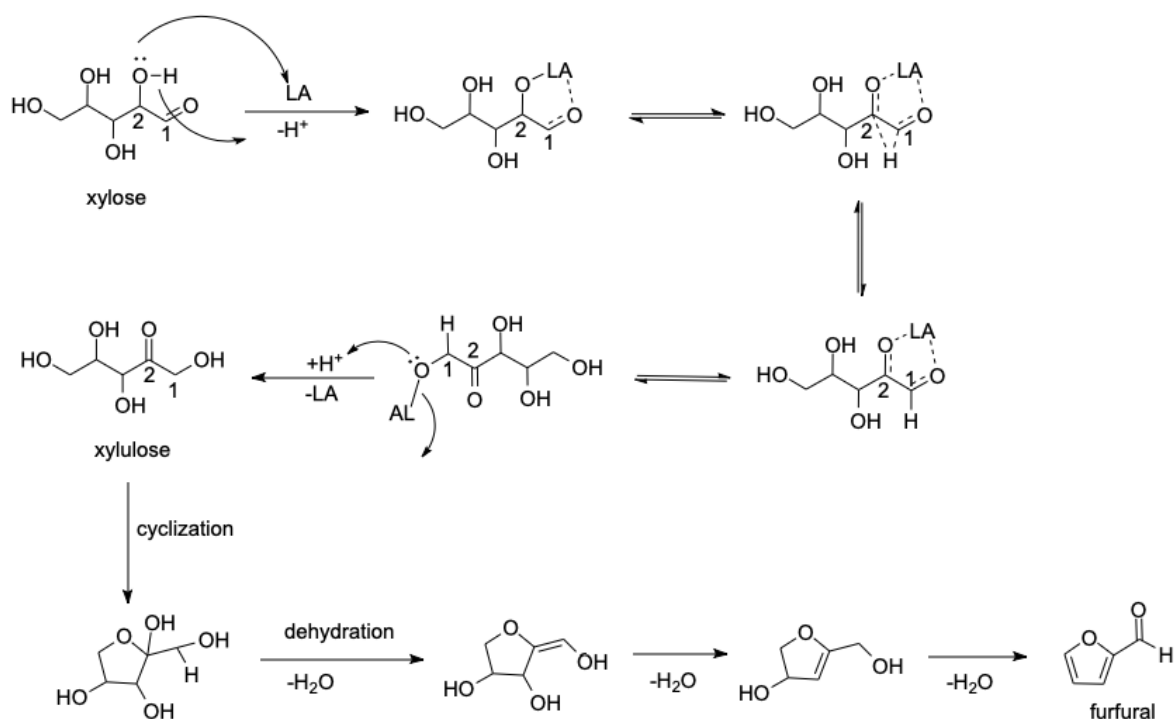
catalizadores, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos, son responsables de promover la isomerización y deshidratación de la molécula de xilosa.

La Figura 7 ilustra un posible mecanismo de isomerización de la xilosa a xilulosa mediado por sitios ácidos de Lewis (LA) y Brønsted. Este proceso implica inicialmente la transferencia de hidrógeno desde O2 a O1 y desde C2 a C1, la cual se inicia mediante la extracción de un protón del oxígeno O2 por una molécula de agua empleada como disolvente. La posterior donación de protones desde O2 favorece la formación de un quelato entre el metal del ácido de Lewis y los oxígenos O2 y O1 de la xilosa. En esta etapa ocurre la transferencia de un hidruro de C2 a C1, completándose la isomerización con la retrodonación de protones al oxígeno O1 (Choudhary et al., 2012b). Finalmente, tras la ciclación de la xilulosa, la deshidratación tiene lugar a través de sitios ácidos de Brønsted.

La presencia de sitios ácidos de Lewis en el sistema de reacción permite que el proceso transcurra a través de una ruta con menor energía de activación y mayor velocidad en comparación con sistemas catalizados únicamente por sitios Brønsted (Choudhary et al., 2012a; N. K. Gupta et al., 2017). En este contexto, la deshidratación de la xilulosa resulta más rápida, con una energía de activación de 23 kcal (96,2 kJ/mol) frente a los 32 kcal (133,9 kJ/mol) requeridos para la xilosa. Además, se ha reportado que al incrementar la relación Brønsted/Lewis de 0 a 1, el rendimiento de furfural en procesos de conversión aumenta de 3 % a 53 %, en contraste con sistemas con menor relación y acidez casi idéntica (Zhou et al., 2023). La presencia de ácidos de Lewis favorece una ruta de isomerización más competitiva debido a la reducción de la energía de activación; específicamente, la isomerización xilosa–xilulosa presenta un valor de 96,7 kJ/mol en CrCl_3 acuoso, mientras que la deshidratación de la xilulosa requiere 64,9 kJ/mol en HCl acuoso, ambos significativamente menores que los 133 kJ/mol necesarios para la deshidratación directa de xilosa

catalizada por ácido (Choudhary et al., 2012a; Marcotullio & De Jong, 2010a). Estos resultados sugieren que, el uso de un catalizador tipo ácido de Lewis, la vía de isomerización puede convertirse en el mecanismo dominante para la producción de furfural. Asimismo, algunos estudios han identificado a la xilulosa como producto primario en la pirólisis inicial de la xilosa, reforzando su relevancia como intermediario clave en esta ruta de reacción.

Figura 7. Mecanismo de isomerización de xilosa catalizada por un ácido de Lewis (LA). Tomado y adaptado de: Gupta et al. 2017



Reacciones secundarias en la obtención de furfural

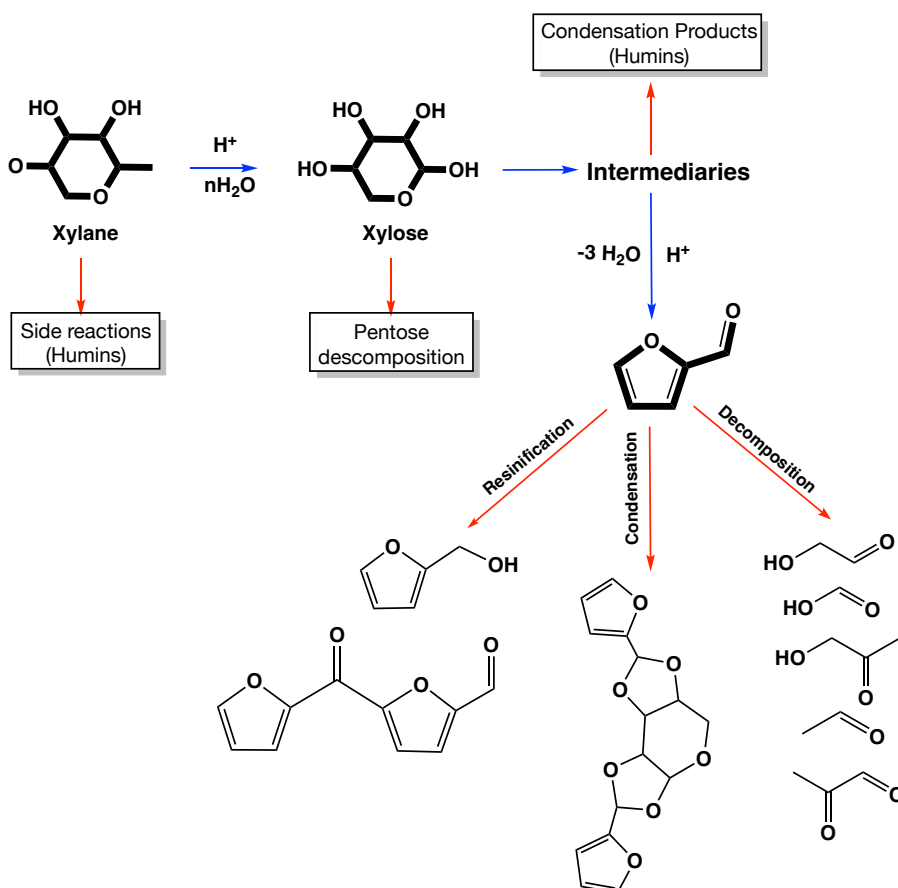
El decaimiento de la producción del furfural, según reportes en la literatura (Dashtban et al., 2012), se debe a la presencia de reacciones secundarias no deseadas, atribuidas a la velocidad de reacción de la primera etapa (hidrólisis) en caso del uso directo de biomasa lignocelulósica, que

es 50 veces mayor, comparada con la velocidad de la segunda etapa (ciclodeshidratación), produciendo condensación de pentosas (por la disponibilidad de monoazúcares en la reacción), fragmentación de productos intermedios y resinificación y descomposición del furfural (Yong et al., 2022). En la Figura 8 se detallan las posibles reacciones secundarias o laterales en el proceso de conversión de xilosa a furfural.

Durante la deshidratación de la xilosa hacia furfural, la reacción puede llegar a presentar una baja selectividad, lo que conlleva a transformaciones secundarias que reducen el rendimiento global del proceso. Dichas reacciones indeseadas están estrechamente relacionadas con la inestabilidad del furfural en medios ácidos y con las condiciones severas de reacción, caracterizadas por altas temperaturas, tiempos prolongados y acidez elevada (Edumujeze et al., 2025).

Entre los subprocesos más relevantes se encuentra la condensación y polimerización del furfural, que da lugar a productos de alto peso molecular denominados *huminas*. Estos compuestos insolubles tienden a depositarse en el catalizador o en las paredes del reactor, afectando la eficiencia catalítica y ocasionando problemas operativos. Asimismo, el furfural puede sufrir reacciones de apertura del anillo o sobre oxidación, generando ácidos carboxílicos (como ácido fórmico, acético y levunílico), así como productos de fragmentación responsables de su degradación. Por otra parte, fracciones del sustrato, como la xilosa puede desviarse hacia rutas competitivas, formando xilitoles y otros derivados mediante reacciones de hidrogenación (Edumujeze et al., 2025; Kobayashi et al., 2024).

Figura 8. Posibles reacciones secundarias o laterales en el proceso de conversión de xilosa a furfural. Tomado y adaptado de: Zhu et al. 2017



En conjunto, estas reacciones secundarias no solo disminuyen el rendimiento de furfural, sino que incrementan la complejidad en la separación y purificación, lo que justifica la necesidad de catalizadores selectivos y de condiciones de reacción optimizadas para minimizar la formación de subproductos no deseados.

Catálisis ácida como vía clave en la producción de furfural

El proceso de producción selectiva de furfural es complejo y demanda una elevada energía química. Durante la reacción, la incorporación de un catalizador facilita la ruptura de los enlaces químicos de la xilosa, promoviendo su reordenamiento estructural y aumentando la selectividad

hacia el furfural. Entre los procesos catalíticos más estudiados y aplicados, tanto a nivel experimental como industrial, se destacan dos enfoques principales: La catálisis en solución (homogénea) y de sólidos (heterogénea).

Dentro de este proceso investigativo, la aplicación de catalizadores homogéneos y heterogéneos adquiere especial relevancia, pues posibilita la comparación de diferentes metodologías en la producción de furfural. Esta aproximación no solo busca incrementar el rendimiento de la reacción, sino también asegurar la sostenibilidad del proceso. El uso adecuado de ambos tipos de catalizadores aporta ventajas significativas, ofreciendo características complementarias que contribuyen a mejorar la eficiencia, la selectividad y la sostenibilidad en la producción de furfural.

Un catalizador homogéneo se define como aquel que se encuentra disuelto en el medio de reacción, lo que permite una interacción directa y uniforme con el sustrato. A diferencia de muchos catalizadores heterogéneos, su preparación suele requerir procedimientos menos complejos, o ninguno, y su rendimiento catalítico tiende a ser superior debido a la alta disponibilidad de los sitios activos en la solución. No obstante, presentan importantes limitaciones, siendo la principal dificultad la recuperación y reutilización del catalizador, lo que incrementa los costos en aplicaciones a gran escala. Adicionalmente, el uso de catalizadores homogéneos, como los ácidos minerales, plantea desafíos asociados al manejo de residuos líquidos y a la generación de efluentes corrosivos. Frente a estas limitaciones, diversas investigaciones han propuesto el reciclaje de la solución residual, empleándola nuevamente en reacciones posteriores tras la extracción del producto objetivo (A. Kumar et al., 2021; Patankar et al., 2022) . Este enfoque ha demostrado resultados satisfactorios y constituye una alternativa viable para mitigar los problemas económicos y ambientales asociados al uso de catalizadores homogéneos.

En la catálisis homogénea, los catalizadores más empleados son los ácidos minerales, ácidos orgánicos, sales metálicas y líquidos iónicos. En la Tabla 1 se muestra un mínimo resumen de los rendimientos obtenidos de furfural mediante el uso de estos diferentes catalizadores.

Tabla 1. Resumen de los rendimientos a furfural obtenidos con diferentes catalizadores homogéneos. Tomado y adaptado de: Gen et al. 2024

Sustrato	Catalizador	Sistema Reacción	T (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento Furfural (%)	Ref.
Ácidos Minerales						
Xilosa (1 M)	HCl 0.2 M + NaCl 10 wt%	H ₂ O	180	4	93	(W. Guo et al., 2022a)
Xilosa 35 mM	H ₂ SO ₄ 50 mM	NaCl 3.5 wt %	200	10	75	(Marcotullio & De Jong, 2010a)
Xilosa 35 mM	HCl 50 mM	NaCl 5.0 wt %	200	8	81	(Marcotullio & De Jong, 2010a)
Xilano 1 wt %	HCl pH=1.12	H ₂ O	180	20 (microondas)	29	(Yemiş & Mazza, 2011)
Maíz rico en pentosa Xilano	H ₂ SO ₄ 50 mM	H ₂ O/MIBK (1:2)	170	20	80	(Mittal et al., 2017)
	H ₂ SO ₄ 0.6 wt%	DES/MIBK	170	60	84	(Z. Chen et al., 2019)
Ácidos Orgánicos						
Xilosa 1 wt %	Ácido maleico 0.25 M	H ₂ O	200	28 (microondas)	67	(E. S. Kim et al., 2012)
Xilosa 1 wt %	Ácido fórmico 2 wt%	H ₂ O/o-nitrotolueno	190	75	74	(W. Yang et al., 2013)
Xilosa 10 g/L	Ácido fórmico 10 wt%	H ₂ O/Sc-CO ₂	140	300	68	(Namhaed, Pérès, et al., 2024)
Xilosa 0.062 M	Ácido fórmico 10 wt%	H ₂ O	140	210	58	(Namhaed, Kiatkittipong, et al., 2024)
Sales Metálicas e Inorgánicas						
Eucalipto Xilosa	AlCl ₃	DES/MIBK	140	90	70	(Z. K. Wang et al., 2018)
	NaCl	H ₂ O/THF	190	120	77	(Z. Li et al., 2020a)
Xilosa 1 wt%	CrCl ₃ 6 mM HCl 0.1 M	H ₂ O/Tolueno	140	120	76	(Choudhary et al., 2012a)
Xilosa 1.25 mmol	FeCl ₃ 10 mol% NaCl 100 mol%	H ₂ O/CPME (1:3)	160	60 (microondas)	74	(Le Guenic et al., 2015)
Xilano 2 mmol Xilosa	Al ₂ (SO ₄) ₃ 10 mol%	H ₂ O/GVL (1:4)	130	30	88	(T. Yang et al., 2017)
	p-TsOH	DMSO	120	180	53	(Sajid et al., 2021)

Xilosa	CrCl ₃ .6H ₂ O ZnCl ₂ 0.36 g NaCl 0.064 g	H ₂ O/IPA (isopropanol)	170	10	74	(Megbenu et al., 2025)
Líquidos Iónicos						
Xilosa 0.1 g	[bmim] HSO ₄ 1g	Tolueno 4.4 g	140	240	76	(Peleteiro et al., 2015a)
Xilosa 0.1 g	[bmim] HSO ₄ 0.3 g	H ₂ O/Tolueno (1:4.4)	140	360	71	(Peleteiro, Santos, & Parajó, 2016)
Xilosa 30 g/L	[C ₃ SO ₃ Hmim] Cl, 0.1 M	H ₂ O/GVL (1:19)	140	180	78	(H. Lin et al., 2017)
Xilosa 30 g/L	[bmim] AlCl ₄ , 0.1 M	H ₂ O/Butanona (1:4)	140	90	75	(Y. Zhao et al., 2019)
Bagazo caña de azúcar 0.25 g	[DMBA][HSO ₄] 5 g	H ₂ O/HSiW	150	90	73	(Papajewski et al., 2025)

Nota:

Una alternativa para evitar algunos de los problemas asociados al uso de catalizadores homogéneos, es la implementación de sólidos ácidos como catalizadores (Hafizi et al., 2022). La eficacia de estos catalizadores sólidos proviene de los centros ácidos y sitios activos finamente distribuidos en la superficie del sólido, lo que no solo permite superar las desventajas de los homogéneos, sino también abrir nuevas posibilidades hacia procesos más limpios, sostenibles y con mayor aplicabilidad industrial.

Los catalizadores heterogéneos se definen como catalizadores que existen en una fase diferente a la de la mezcla de reacción, típicamente como materiales nanoestructurados sólidos con una gran superficie, lo que permite una mayor actividad catalítica a través de la interacción de sustratos en sus sitios activos (Khan, 2023). Los catalizadores más ampliamente usados son las zeolitas (aluminosilicatos), óxidos metálicos, fosfatos sólidos (silicoaluminofosfatos), silicas mesoporosas, catalizadores a base de carbono, fases catalíticas soportados, polímeros sulfonados, entre otros. La Tabla 2 presenta un compendio representativo, aunque no exhaustivo, de la amplia literatura existente sobre el uso de catalizadores heterogéneos en la producción de furfural, destacando los rendimientos alcanzados bajo ciertas condiciones específicas de reacción.

Tabla 2. Resumen de los rendimientos a furfural obtenidos con diferentes catalizadores heterogéneos. Tomado y adaptado de: Gen et al. 2024

Sustrato	Catalizador	Sistema Reacción	T (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento Furfural (%)	ref.
Zeolitas						
Xilosa 3 wt%	H-MCM-22 2 wt%	H ₂ O/Tolueno (3:7)	170	960	71	(Antunes et al., 2012)
Xilosa 2 wt%	Hmordenita 4 wt%	GVL (H ₂ O 10 wt%)	175	120	81	(Gürbüz et al., 2013)
Xilosa 4.4 wt%	HZSM-5 1.8 wt%	GBL (H ₂ O 8.6 wt%)	150	60	63	(L. Wang et al., 2019)
Maíz wt%	HZSM-5 35 g/L	GVL (H ₂ O 20 wt%)	190	60	72	(X. Li et al., 2018)
Xilosa 0.8 wt %	Cr-deAl-Y 0.4 wt%	NaCl/ H ₂ O-n-butanol (2:3)	180	30	78	(Y. Wang et al., 2022)
Maíz rico en pentosa 2 wt%	SAPO-18 2 wt%	H ₂ O/GVL (1:4)	205	40	95	(X. Li, Xu, et al., 2019)
Óxidos metálicos						
Xilosa 6 wt %	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -TiO ₂ (7:3) 50 wt%	H ₂ O/Butanol (1:1)	170	120	47	(J. Zhang et al., 2012)
Xilosa 3 wt %	Nb ₂ O ₅ 10 wt%	H ₂ O/Tolueno (3:7)	170	90	50	(García-Sancho, Rubio-Caballero, et al., 2014)
Xilosa	Zn-CuO	H ₂ O	150	720	86	(Mishra et al., 2019)
Xilosa	Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 12 wt%	H ₂ O/Isopropanol (1:0.8)	160	360	31	(de Lima et al., 2021)
Polímeros sulfonados						
Xilosa 2.4 wt%	PTSA-POM 1.8 wt%	H ₂ O/GVL (1:10)	170	10	80	(Z. Xu et al., 2015)
Xilano 2.4 wt%	PTSA-POM 1.2 wt%	H ₂ O/GVL (1:10)	170	10	69	(Z. Xu et al., 2015)

Xilosa 1 mmol	SSP 10wt%	H ₂ O/(NaCl 1.5 mmol)- CPME (3:7)	190	40	69	(Y. Wang, Len, et al., 2017)
Xilosa 1 mmol	Nafion NR50	H ₂ O/(NaCl 2.4 mmol)- CPME (2:4)	170	40	69	(Le Guenic et al., 2016)
Otros						
Maíz (0.4 g)	Resina 0.2 g	GVL	190	100	44	(T. Zhang et al., 2018)
Xilano (10 g)	GO-SO ₃ H (0.5 g)	H ₂ O	190	90	86	(Upare et al., 2019)
Xilosa	FePO ₄	2-MTHF/NaCl	190	120	89	(X. Wang et al., 2019)
Xilosa (3 wt%)	SGO 0.3 wt%	H ₂ O	200	35	62	(Lam et al., 2012b)
Xilosa 3.75 wt%	HSO ₃ -C 0.5 wt%	H ₂ O/CPME	190	60	60	(Y. Wang, Delbecq, et al., 2017)
Xilosa 3 wt%	SBA-15-SO ₃ H 20 wt%	H ₂ O/Tolueno (3:7)	160	240	70	(X. Shi et al., 2011)

En la presente investigación se orienta a la síntesis de especies metálicas u óxidos metálicos soportados como catalizador, usando un soporte de elevada porosidad y superficie específica. Este diseño permite mantener la cantidad necesaria de los metales altamente dispersos en la superficie sin sacrificar su actividad catalítica. Más allá de su función estructural, el soporte modula la densidad electrónica de la fase activa y favorece fenómenos de transferencia electrónica, lo que se traduce en la generación equilibrada de sitios ácidos de Lewis y Brønsted en la superficie del catalizador (Hafizi et al., 2022; Vieira et al., 2020). Dichos centros son decisivos en reacciones clave para la valorización de biomasa: los sitios de Lewis facilitan la isomerización de azúcares, mientras que los de Brønsted promueven la deshidratación hacia moléculas plataforma como el furfural. Así, la sinergia entre soporte y fase activa no solo mejora la actividad y selectividad del sistema catalítico, sino que también abre el camino hacia procesos más eficientes y sostenibles en la industria química (Carniti et al., 2016).

Horizontes catalíticos en el marco de esta tesis

Catalizadores de óxidos de estaño y óxidos de molibdeno soportados en carbono obtenido de la celulosa extraída de cascarilla de arroz

En los procesos catalíticos heterogéneos se emplean nanomateriales funcionales como catalizadores, cuya actividad se asocia principalmente a los sitios metálicos, en este caso óxidos metálicos expuestos en la superficie. La eficiencia y disponibilidad de dichos sitios activos (nanopartículas) dependen de su adecuada dispersión, la cual se logra mediante el anclaje en un soporte generalmente inerte, encargado de aportar estabilidad térmica y estructural al sistema catalítico. En este sentido, el campo de la síntesis de catalizadores busca diseñar y controlar la

composición, morfología y estructura de los materiales, con el fin de optimizar su rendimiento y selectividad en procesos de interés industrial (Munnik et al., 2015).

Los materiales de soporte más comunes incluyen óxidos refractarios como SiO_2 , Al_2O_3 o TiO_2 , así como zeolitas, marcos orgánico-metálicos (MOFs) y diversos materiales carbonosos (grafeno, nanotubos, carbón activado, celulosa, entre otros). Los soportes se caracterizan por tener grandes áreas superficiales específicas, elevada porosidad y gran estabilidad térmica, propiedades que favorecen la dispersión y estabilidad de las especies activas. Para preservar la actividad catalítica y garantizar su aplicabilidad en condiciones reales, los soportes deben presentar además alta resistencia mecánica, de modo que los poros meso y macroscópicos resistan el desgaste producido por una agitación vigorosa u operaciones industriales intensivas (Lam & Luong, 2014; G. Xu et al., 2022).

Muchos ácidos de Lewis basados en metales, como los cloruros de estaño (SnCl_2 y SnCl_4) (dos Santos et al., 2021, 2022; H. Li et al., 2015; Teng et al., 2020; T. Zhang et al., 2021) y sales de molibdeno (Bhaumik et al., 2014; dos Santos et al., 2022), así como diversos óxidos metálicos soportados, han sido reportados como catalizadores activos en la conversión de azúcares (Catrinck et al., 2020; L. Oliveira et al., 2023; Tirsoaga et al., 2021). Estos cationes metálicos presentan propiedades destacables, entre ellas: elevada actividad catalítica, alta estabilidad química y térmica, además de la naturaleza y fuerza de sus sitios ácidos y de la interacción óxido metal-soporte. Dichas características se ven potenciadas cuando los metales se encuentran soportados, lo que incrementa notablemente su desempeño catalítico. A su vez, los óxidos metálicos resultan económicamente viables y abundantes en la naturaleza, lo que favorece su aplicación práctica.

En este trabajo se estudia el efecto catalítico de los óxidos de dos cationes metálicos dispersos sobre celulosa extraída de cascarilla de arroz empleada como soporte, en la conversión

termocatalítica de xilosa a furfural en un sistema bifásico. Los materiales sintetizados se denotan como (MX/Cell), donde M = Sn o Mo corresponde al óxido metálico formado, y X = pTSA indica la funcionalización del soporte con ácido p-toluenosulfónico.

En los últimos años, los materiales carbonosos han adquirido gran relevancia en aplicaciones catalíticas debido a propiedades como su bajo costo, elevada área superficial, excelente estabilidad ácido-base y versatilidad para la funcionalización superficial (De Nino et al., 2020). Además de permitir la dispersión de diferentes nanopartículas —en este caso, óxidos metálicos—, la superficie del carbono puede modificarse con diversos grupos funcionales ácido-base, tales como -NH_2 , SO_3H , -COOH , lo cual amplía su aplicabilidad en múltiples transformaciones químicas (H. Guo et al., 2013a).

La dispersión de óxidos metálicos (ácidos de Lewis) sobre soportes carbonosos, en sinergia con los grupos funcionales ácidos de Brønsted presentes en la superficie, constituye una estrategia investigada, viable y sostenible para el diseño de catalizadores. Diversos estudios reportados en la literatura validan el uso de catalizadores soportados en estructuras carbonosas para la conversión de azúcares como fructosa, glucosa (F. Huang et al., 2018; Nikolla et al., 2011) y xilosa (dos Santos et al., 2022; H. Li et al., 2015; Zhong et al., 2024) alcanzando rendimientos de hasta 50–78 % en la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) y de 76–85 % en la producción de furfural.

La síntesis de óxidos metálicos soportados se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, mediante la combinación de métodos hidrotérmicos y posteriores tratamientos de calcinación. Esta estrategia es considerada una de las más convenientes y versátiles, ya que permite controlar de manera precisa la composición química, el tamaño de partícula y la morfología de los materiales obtenidos, a partir del ajuste de parámetros de reacción como la temperatura, la concentración de los reactivos y el tiempo de tratamiento (Dhila et al., 2025).

Un procedimiento típico consiste en introducir los precursores metálicos —generalmente sales— en una autoclave y se someten a un proceso hidrotérmico a temperaturas cercanas a 180 °C bajo presión constante, durante periodos de 24 a 48 horas. Bajo estas condiciones, se favorecen fenómenos de disolución, nucleación y cristalización de especies poco solubles o insolubles en condiciones ambientales (Pagán-Torres et al., 2011; Sheng et al., 2019). Posteriormente, se aplica un proceso de calcinación, el cual promueve la transformación de los precursores metálicos en óxidos cristalinos activos, al mismo tiempo que elimina impurezas residuales, estabiliza la estructura y optimiza la interacción con el soporte carbonoso. Este paso resulta determinante para mejorar la actividad catalítica y la durabilidad del material obtenido.

Los catalizadores MX/Cell sintetizados en este trabajo fueron preparados siguiendo esta metodología, cuya descripción detallada se presenta en el capítulo 3 de la presente Tesis doctoral.

Líquidos iónicos

Entre los catalizadores homogéneos empleados se encuentran los líquidos iónicos (ILs). Estos compuestos se reconocen como medios de reacción verdes, debido a su baja toxicidad, elevada estabilidad térmica, capacidad de reciclaje y reducida volatilidad, características que facilitan la separación de productos y los posicionan como alternativas idóneas en el desarrollo de procesos catalíticos sostenibles (Peleteiro, Santos, Garrote, et al., 2016).

Los ILs corresponden a sales constituidas por cationes orgánicos voluminosos y aniones inorgánicos u orgánicos. La diversidad de posibles combinaciones entre cationes y aniones permite la obtención de un amplio espectro de líquidos iónicos con propiedades fisicoquímicas ajustables, lo que les confiere un papel relevante en el ámbito de las biorrefinerías. En este contexto, se han

utilizado como agentes de separación física, en el fraccionamiento de materias primas y en la síntesis de compuestos químicos de interés, entre ellos el furfural (Peleteiro, Rivas, et al., 2016).

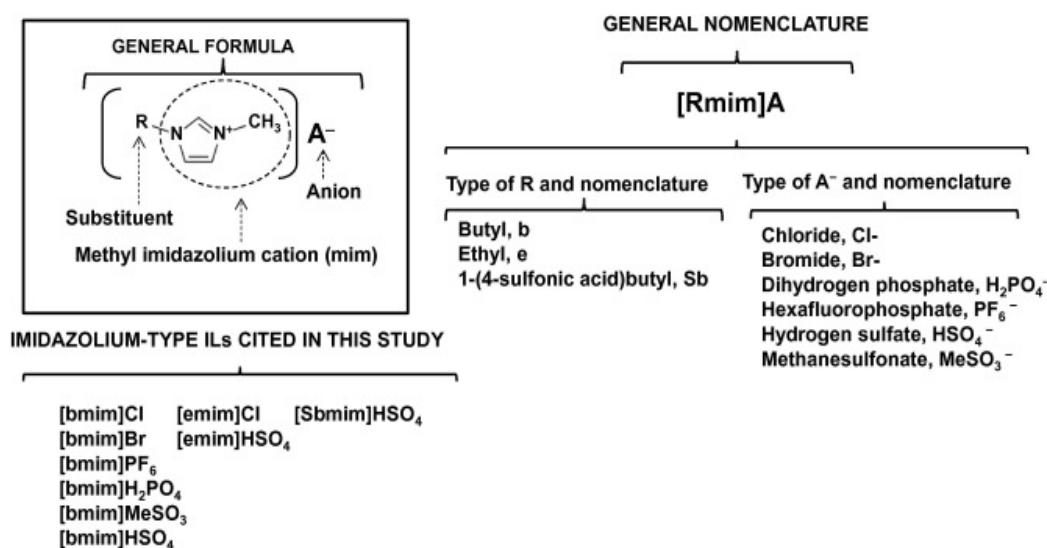
A partir de diversos sustratos como: oligómeros de pentosas, pentosas, biomasa lignocelulósica y hemicelulosa, se ha producido furfural por medio del uso de ILs como medio de reacción disolvente, generalmente en presencia de catalizadores externos (ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis o catalizadores ácidos sólidos) (Peleteiro et al., 2015b; L. Zhang, Yu, Wang, et al., 2013).

No obstante, más allá de su función como disolventes y agentes de pretratamiento de diversos sustratos, varios estudios (Carvalho et al., 2015; L. Huang et al., 2022; Hui et al., 2019; Peleteiro et al., 2015b; Peleteiro, Santos, Garrote, et al., 2016; L. Zhang, Yu, & Wang, 2013) han demostrado que ciertos líquidos iónicos, particularmente aquellos basados en piridinio e imidazolio, pueden actuar en medios acuosos como catalizadores directos en las reacciones de conversión, sin requerir la adición de catalizadores externos, mostrando una actividad catalítica intrínseca y alcanzando rendimientos entre el 50% y el 80% en la producción de furfural. Al no requerir catalizadores externos, estos líquidos iónicos ofrecen la ventaja de evitar los problemas típicos de los sistemas catalizados, como los derivados de la contaminación, la separación del catalizador y el reciclaje (Long et al., 2011).

Es así como los líquidos iónicos ácidos, denominados (AIL) han despertado interés, ya que gracias a su marcada acidez Brønsted, combinan en una sola fase las propiedades de un disolvente con la acidez de un catalizador mineral, desempeñando un papel multifuncional en los procesos de transformación de biomasa (Peleteiro, Rivas, et al., 2016). Este comportamiento se ha atribuido principalmente a la naturaleza de sus aniones y cationes, capaces de promover fenómenos como la hidrólisis y despolimerización de la biomasa lignocelulósica.

Además, como catalizadores novedosos, presentan ventajas de los catalizadores tanto homogéneos, como heterogéneos; alta densidad ácida, centros activos catalíticos uniformes, fácil separación y reciclabilidad (Long et al., 2011). El mecanismo de deshidratación de pentosas en medios de líquidos iónicos (ILs) sigue los mismos principios generales ya descritos en la sección (Fundamentación y análisis de las reacciones en el desarrollo de la Investigación). La literatura ha demostrado que la conversión de xilosa a furfural en medios AILs ocurre mediante la isomerización previa de la xilosa a xilulosa (Long et al., 2011), en donde la producción de furfural se desarrolla a través de una red compleja de reacciones que incluyen: la formación de intermediarios reactivos, la pérdida parcial del sustrato debido a reacciones laterales no deseadas, la conversión de los intermediarios en furfural y, finalmente, reacciones secundarias en las que el propio furfural se consume, dando lugar a subproductos indeseables como ácidos orgánicos y huminas.

Figura 9. Fórmula general y nomenclatura de los IL a base de imidazolio. Tomado y adaptado de: Zhao et al. 2002

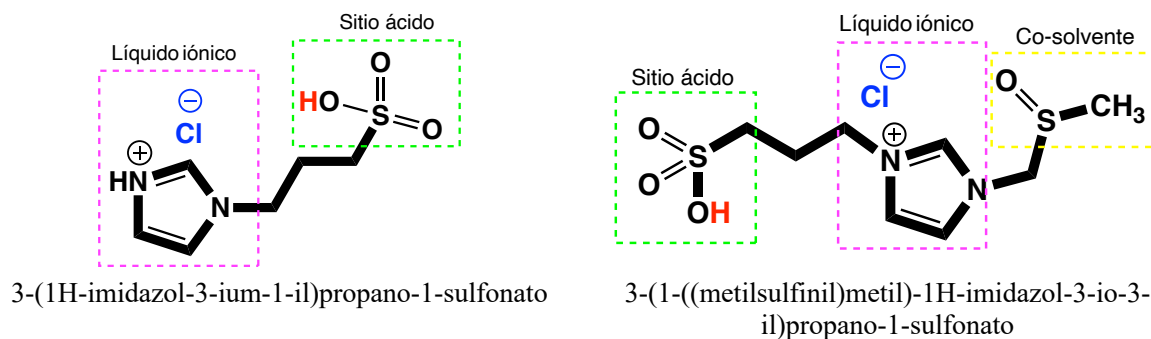


Los ILs se pueden clasificar según sus cationes. Los más comunes contienen cationes de amonio cuaternario, N-alquilpiridinio o metilimidazolio. Los IL de imidazolio son los más adecuados para la producción de furfural. La Figura 9 muestra la fórmula general y la nomenclatura empleada de los ILs de tipo imidazolio.

En este trabajo se aborda la producción de furfural a partir de xilosa en un medio bifásico compuesto individualmente por dos AILs de Brønsted (sulfato de hidrógeno de 1-butil-3-metilimidazolio, denotado [bmim][HSO₄] y [Hmim][HSO₄]) y usando un codisolvente orgánico. Se destaca el uso de AILs porque permite esquemas operativos más sencillos, debido a que no es necesario implementar etapas de recuperación del catalizador, realizando reusos con ciclos más efectivos.

En la Figura 10 se muestran las estructuras moleculares de los AILs usados en esta investigación.

Figura 10. Estructuras moleculares de los Líquidos iónicos usados en esta tesis doctoral



En el capítulo 5 de esta Tesis Doctoral se presentarán los resultados obtenidos sobre la producción de furfural empleando los AILs sintetizados, mediante el uso de un sistema bifásico. Los detalles sobre las condiciones operativas se presentan en el capítulo 3.

1. Objetivos

El Objetivo General de la presente Tesis doctoral se centra en:

El desarrollo de nuevos procesos catalíticos basados en catalizadores homogéneos y heterogéneos para obtener furfural desde la pentosa C5 (xilosa), evaluando de manera integral la producción de furfural mediante el uso de catalizadores basados en líquidos iónicos ácidos (catálisis homogénea), y óxidos de estaño y molibdeno soportados de celulosa obtenida a partir de cascarilla de arroz (catálisis heterogénea), con el propósito de comparar su desempeño catalítico, establecer los esquemas de reacción involucrados y determinar su potencial como sistemas sostenibles para la valorización de biomasa lignocelulósica.

1.1. General:

Sintetizar y evaluar sistemas catalíticos homogéneos basados en líquidos iónicos y heterogéneos basados en óxidos de Sn-Mo/celulosa, determinando el efecto de sus propiedades estructurales y del medio de reacción sobre el rendimiento de furfural a partir de xilosa.

La **evaluación** comprende:

Caracterización estructural y superficial de los catalizadores (FTIR, XRD, XPS, BET, SEM/TEM, TPD de NH₃, adsorción-desorción de piridina) para correlacionar propiedades fisicoquímicas con desempeño catalítico. Pruebas de conversión en condiciones bifásicas analizando la conversión de xilosa, el rendimiento y la selectividad a furfural.

Estabilidad y reusabilidad midiendo la desactivación, lixiviación de los metales y capacidad de regeneración del catalizador.

Evaluación cuantitativa entre los sistemas catalíticos homogéneo y heterogéneo identificando ventajas y limitaciones de cada sistema en términos de eficiencia y sostenibilidad.

1.2. Específicos:

Sintetizar y caracterizar sistemas catalíticos heterogéneos (Sn-Mo soportados en carbono derivado de cascarilla de arroz) y homogéneos (líquidos iónicos funcionales), analizando sus propiedades estructurales, morfológicas y acidez específica.

Identificar el efecto de las variables operacionales en la conversión de xilosa, identificando las condiciones que maximizan el desempeño del sistema reactivo.

Comparar el desempeño catalítico de la ruta heterogénea frente a la homogénea, sobre el rendimiento de furfural en función de las características de cada sistema reactivo.

Analizar la estabilidad y reutilización del catalizador sólido en ciclos consecutivos, así como la recuperabilidad del líquido iónico.

En conjunto, estos objetivos buscan no solo aumentar la conversión y selectividad de xilosa a furfural mediante el diseño de catalizadores con diferente naturaleza (homogéneos y heterogéneos) y evaluar su actividad. Adicionalmente, se pretende aportar conocimiento fundamental sobre las relaciones entre las propiedades estructurales y ácido-base de los catalizadores así como su desempeño en la reacción. De esta manera, la investigación pretende contribuir al desarrollo de un proceso más eficiente y sostenible mediante la valorización de biomasa lignocelulósica, generando alternativas tecnológicas con impacto potencial en el ámbito científico, industrial y ambiental.

2. Metodología Experimental

El presente capítulo describe en detalle la metodología experimental empleada para el desarrollo de esta investigación, orientada a la conversión selectiva de xilosa a furfural mediante el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos. Se exponen los procedimientos de síntesis, caracterización y evaluación catalítica, así como los fundamentos que sustentan la elección de cada técnica experimental. La metodología se estructura de manera secuencial, desde la preparación de los materiales hasta las condiciones de reacción y los métodos de análisis de los productos, garantizando la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados. Este apartado constituye la base operativa sobre la cual se construyen los hallazgos y discusiones posteriores, asegurando la coherencia entre los objetivos planteados y el diseño experimental adoptado.

2.1. Reactivos comerciales de partida

En este apartado se presentan los distintos reactivos de partida (sólidos, líquidos y gaseosos).

Reactivos sólidos: Se indica la casa comercial y su grado de pureza:

Cascarilla de arroz

Xilosa (99%) - Sigma Aldrich

Cloruro Férrico (FeCl_3 99%) - Sigma Aldrich

Cloruro de Estaño (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99%) – PanReac. AppliChem

Heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – ATM 99%) - PanReac. AppliChem

Ácido p-toluenosulfónico (p-TSA, 99%) – Merck

Cloruro de Sodio (NaCl 98%) – Merck

Hidróxido de Sodio (NaOH 99%) – Merck

Amberlita (Amberlyst) - Sigma Aldrich

Óxido de calcio (CaO 99%) - Sigma Aldrich

Reactivos líquidos: Se indica la casa comercial y su grado de pureza

Furfural (99%) - Sigma Aldrich

Metilisobutilcetona (MIBK 99%) - Sigma Aldrich

Tetrahidrofurano (THF 99%) – Supelco

Dimetilsulfóxido (DMSO 99%) - Sigma Aldrich

Metanol (99%) - Sigma Aldrich

Acetato de etilo (99%) - Sigma Aldrich

Ácido Clorhídrico (HCl 37%) – Supelco

Ácido Fosfórico (H₃PO₄ 97%) – Supelco

Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂ 30%) - Supelco

Reactivos gaseosos:

He (N-50) 99.99%

CO₂

2.2. Extracción de Celulosa a partir de biomasa

La cascarilla de arroz, al constituirse como un residuo agroindustrial abundante y rico en componentes lignocelulósicos, representa una fuente potencial para la obtención de celulosa. Sin embargo, su estructura rígida y compleja, compuesta por celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice, requiere de un tratamiento previo que permita la separación y purificación de la fracción celulósica. Dicho tratamiento implica la remoción progresiva de los compuestos no celulósicos mediante

etapas de pretratamiento químico, con el propósito de aislar una celulosa de mayor pureza y preparar un material carbonoso adecuado para su uso como soporte en procesos catalíticos.

2.2.1. Tratamiento de la cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz fue lavada con agua a 80 °C durante 2 horas, con el propósito de eliminar impurezas y residuos superficiales, y posteriormente fue sometida a un proceso de secado durante toda la noche a 60 °C. Una vez limpia y seca, la cascarilla fue molida en un molino de bolas marca Retsch PM100 a una velocidad de 250 rpm por 15 min, hasta obtener un polvo fino con un tamaño de partícula aproximado de 165 µm.

La reducción del tamaño de partícula permite incrementar la superficie de contacto entre la cascarilla y los reactivos, favoreciendo la eficiencia en la remoción de hemicelulosa, lignina y otras impurezas. Asimismo, facilita una penetración más uniforme de las soluciones alcalinas y oxidantes en la matriz lignocelulósica, lo que mejora la eficiencia de los tratamientos químicos posteriores.

2.2.2. Extracción y purificación de Celulosa

La extracción de la celulosa de la cascarilla de arroz fue llevada a cabo mediante dos procesos consecutivos: un tratamiento alcalino y blanqueamiento.

2.2.3. Tratamiento alcalino

El tratamiento alcalino se realizó principalmente para eliminar la hemicelulosa y parte de la lignina, éste hincha las fibras abriendo la estructura de la biomasa, aumentando la pureza de la celulosa y facilitando posteriores procesamientos. El hidróxido de sodio (NaOH) favorece la ruptura de los enlaces éster y glucosídicos, solubilizando gran parte de la hemicelulosa y permite una mayor exposición de la celulosa.

En el tratamiento alcalino, 50 g de cáscara de arroz molida fueron incorporados en 500 mL de NaOH al 10 % y mantenidos a 80 °C durante 2 horas, según metodología descrita por Samsalee et al. 2023. Transcurrido este tiempo, la solución alcalina fue retirada mediante filtración al vacío. El procedimiento fue repetido en tres ocasiones con el propósito de eliminar la mayor parte de los componentes hemicelulósicos.

El residuo sólido obtenido tras los tres tratamientos fue lavado exhaustivamente con agua tipo I y sometido a centrifugación, hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, el material fue secado durante toda la noche a 60 °C en una estufa de secado.

2.2.4. Blanqueamiento

El blanqueamiento fue realizado con el propósito de eliminar la lignina residual y otros compuestos coloreados, obteniendo una celulosa más pura, de mayor blancura y adecuada para transformaciones posteriores. Este proceso es llevado a cabo con agentes oxidantes como H₂O₂ o NaClO₂, que promueve la ruptura de los enlaces aromáticos de la lignina y su solubilización. La eliminación de lignina y de compuestos fenólicos residuales permitió obtener un material más rico en celulosa, con mayor grado de blancura y menor tonalidad marrón en la biomasa.

Tras el tratamiento alcalino, el material fue mezclado con 500 mL de H₂O₂ al 35 % y mantenido a 70 °C durante 3 horas (Samsalee et al., 2023). Finalizado este tiempo, el agente oxidante fue retirado mediante filtración al vacío, para posteriormente repetir el procedimiento en cuatro ocasiones más con el fin de eliminar la totalidad de los componentes lignocelulósicos residuales. Finalmente, el material resultante fue secado durante toda la noche a 60 °C. La celulosa obtenida fue almacenada y rotulada en recipiente de vidrio y mantenida en desecador.

2.3. Síntesis de Catalizadores

2.3.1. *Catalizadores heterogéneos*

La síntesis de los catalizadores heterogéneos es una de las etapas más determinantes en el desarrollo de esta tesis, ya que requiere el control de variables como la composición, la morfología, la dispersión de las especies activas y la generación de sitios catalíticos esencial para garantizar una actividad, selectividad y estabilidad catalítica necesarias para la reacción en estudio.

En este estudio, la preparación de los catalizadores fue llevada a cabo mediante un procedimiento combinado hidrotérmico, seguido de una calcinación, de acuerdo con la metodología descrita y adaptada por Zhong et al. 2024. El método hidrotérmico tiene muchas ventajas como una alta pureza, simetría cristalina y compuestos metaestables con propiedades únicas, bajo condiciones de temperatura y presión controladas en un medio acuoso. Estas condiciones favorecen procesos de nucleación homogénea y crecimiento controlado, lo cual incide directamente en la superficie específica y en la uniformidad de los materiales obtenidos (Ruiz et al., 2021).

Posteriormente, los sólidos fueron sometidos a calcinación, etapa que cumple un papel crucial en la eliminación de restos orgánicos y precursores residuales, en la estabilización de la estructura cristalina, especialmente de los óxidos metálicos y en la activación de estos sitios catalíticos. Dicho tratamiento térmico también contribuye a la generación de fases activas estables y a la modificación de la acidez superficial, factores determinantes en la eficiencia catalítica.

La combinación de síntesis hidrotérmica y calcinación se consolida como una ruta efectiva para la obtención de catalizadores con propiedades texturales y estructurales apropiadas, garantizando un equilibrio entre estabilidad térmica y desempeño catalítico en reacciones de

interés industrial. En la Tabla 3 se detallan los catalizadores heterogéneos sintetizados según su nomenclatura y composición.

Tabla 3. Nomenclatura de los catalizadores heterogéneos sintetizados de acuerdo a su composición

Nombre Catalizador	Con p-TSA	Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (horas)
Sn_pTSA/Cell500	Si	500	4
Sn/Cell500	No	500	4
Mo_pTSA/Cell550	Si	550	5
Mo/Cell550	No	550	5
pTSA/Cell	Si	Sin calcinación	--
pTSA/Cell400	Si	400	3
Cell400	No	400	3

A continuación, se describe el procedimiento de síntesis de los catalizadores, presentando en primer lugar aquellos que incluyen la incorporación de sales metálicas y, posteriormente, los materiales obtenidos sin la presencia de dichas sales.

2.3.1.1. Síntesis de Catalizadores con la incorporación de sales metálicas:

Para la síntesis de los catalizadores, 4 g de celulosa proveniente de cáscara de arroz y 6 g de p-TSA fueron disueltos en 30 mL de agua tipo I bajo agitación durante 15 min. A continuación, fueron añadidos 25 mmol de sal metálica, correspondiente a $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o AMT, esta solución fue mantenida bajo agitación por 30 min adicionales.

Proceso hidrotermal:

La mezcla resultante fue transferida a un autoclave de acero inoxidable de 100 mL revestido con teflón, en el cual la reacción fue realizada a 180 °C durante 24 h. Tras el enfriamiento natural hasta temperatura ambiente, la fase sólida fue recuperada mediante filtración al vacío. El

sólido marrón oscuro obtenido fue lavado repetidamente con agua tipo I hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, el material obtenido fue secado a 60 °C durante toda la noche.

Proceso de Calcinación:

El sólido seco fue sometido a calcinación en un horno tubular bajo flujo de nitrógeno a 80 mL/min aplicando una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Las condiciones específicas de temperatura y tiempo correspondientes para cada precursor (sal metálica) fueron establecidas según lo indicado en la Tabla 2.1. Los catalizadores sintetizados bajo esta metodología fueron denominados: Sn_pTSA/Cell500 y Mo_pTSA/Cell550

En el caso de los catalizadores sintetizados sin la incorporación de p-TSA (ácido p-toluenosulfónico), la ruta experimental fue llevada a cabo omitiendo la adición de los 6 g de p-TSA, manteniéndose invariables todas las demás condiciones de síntesis. Esta modificación en el procedimiento tuvo como finalidad evaluar la influencia del p-TSA en las propiedades estructurales y de acidez de los materiales obtenidos, permitiendo establecer comparaciones directas entre los sólidos preparados en presencia y en ausencia del ácido. Los catalizadores sintetizados bajo esta metodología fueron denominados: Sn/Cell500 y Mo/Cell550.

2.3.1.2. Síntesis de catalizadores sin la incorporación de sales metálicas

Fueron realizadas tres rutas de síntesis diferenciadas con el objetivo de evaluar de manera sistemática la influencia de distintos parámetros en la obtención de los catalizadores. En particular, se consideró la ausencia de sales metálicas sobre el soporte de celulosa, la aplicación o no del tratamiento térmico de calcinación y la presencia o ausencia de p-TSA durante el procedimiento. Estas variaciones metodológicas permitieron establecer comparaciones directas entre los materiales, a fin de determinar la contribución individual de cada factor en las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de los sólidos obtenidos.

Para la síntesis de los catalizadores de esta sección, 4 g de celulosa proveniente de cáscara de arroz y 6 g de p-TSA fueron disueltos en 30 mL de agua tipo I bajo agitación durante 15 min. Luego, se realiza la reacción hidrotérmica y la respectiva calcinación, tal como se describió en la sección 2.3. El catalizador sintetizado bajo esta metodología fue denominado: pTSA/Cell400.

En el caso de los materiales identificados como Cell400 y pTSA/Cell, la síntesis fue realizada omitiendo la incorporación de p-TSA y la aplicación del proceso de calcinación, respectivamente.

2.3.2. Catalizadores homogéneos

Con el propósito de comparar la eficiencia catalítica en función de su estructura molecular fueron sintetizados dos líquidos iónicos ácidos (AILs). Dichos compuestos, representados en la Figura 10, fueron denominados AIL_0 y AIL_C4, en donde la diferencia principal radica en la presencia del grupo sulfinil para AIL_C4.

La incorporación del grupo sulfato como sustituyente en los dos AILs ha sido reportada como un factor determinante aportando acidez al sistema (Anyomih et al., 2026), influenciando de manera significativa el proceso de conversión de xilosa en medios homogéneos. En este contexto, la comparación entre AIL_0 y AIL_C4 resulta esencial para establecer la influencia de la modificación estructural sobre el desempeño catalítico en procesos de producción del furfural.

2.3.2.1. Síntesis del líquido iónico AIL_0

La síntesis de este líquido iónico fue realizada y reportada en la literatura (Nuevo et al., 2023) por el grupo de investigación de Química sostenible y supramolecular del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad Jaume I, Castellón - España.

Síntesis de 3-(1H-imidazol-3-ium-1-il)propano-1-sulfonato: 50 g (730 mmol) de imidazol y 117 g (840 mmol) de K_2CO_3 fueron mezclados en 250 mL de acetonitrilo. La solución

fue calentada a 120 °C bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Terminado ese tiempo, la mezcla de reacción fue enfriada a 90 °C y mantenida bajo reflujo durante 2 horas. Una vez finalizado este proceso, la solución resultante fue enfriada a 0 °C. Seguidamente fueron adicionados gota a gota, 112 g (767 mmol) de una solución de ((clorometil)sulfinil)metilo (sintetizada y reportada por Nuevo et al. 2023). La mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente durante 24 h. Terminado este tiempo fueron adicionados 48 g de KOH (730 mmol), manteniendo con agitación la reacción durante 2 días. El producto crudo fue posteriormente filtrado y el disolvente remanente eliminado por rotaevaporación. Finalmente, el compuesto correspondiente fue obtenido mediante recristalización con una mezcla de (tolueno (50 mL)/acetonitrilo (25 mL)/acetato de etilo (50 mL)) como un sólido naranja. Se obtienen 89.5 g (621 mmol), correspondiente a un rendimiento del 85 %.

2.3.2.2. Síntesis Líquido iónico AIL_C4

La síntesis de este líquido iónico fue realizada y reportada en la literatura (Nuevo et al., 2023) por el grupo de investigación de Química sostenible y supramolecular del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad Jaume I, Castellón - España.

Síntesis de 3-(1-((metilsulfinil)metil)-1H-imidazol-3-io-3-il)propano-1-sulfonato: A una solución de 5,0 g (34,2 mmol) de 1-((metilsulfinil)metil)-1H-imidazol (sintetizada y reportada por Nuevo et al. 2023) en 50 mL (952 mmol) de acetonitrilo y calentada a 35 °C bajo nitrógeno, se añaden lentamente 4,5 g (36 mmol) de 1,3-propanesultona. La mezcla resultante se agita a 35 °C durante 48 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. El sólido precipitado obtenido se filtra, se lava con tolueno:MeOH (1:1) (2 x 30 ml) y se seca al vacío para obtener el producto correspondiente en forma de sólido blanco (7,9 g, 29,7 mmol, rendimiento del 86,7 %).

2.4. Técnicas de caracterización de los catalizadores

La caracterización de los materiales sintetizados en esta tesis pretende establecer la relación entre sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y químicas, con su desempeño catalítico. El uso de diferentes técnicas analíticas permite obtener información complementaria que abarca desde la composición elemental, los estados de oxidación presentes, hasta la distribución del tamaño de partícula y acidez superficial. Estas herramientas resultan esenciales no solo para confirmar la formación de las fases deseadas y la incorporación de especies activas en el soporte, sino también para comprender los efectos de los tratamientos químicos y térmicos aplicados durante las síntesis. En este contexto, se emplearon técnicas fisicoquímicas de caracterización ampliamente utilizadas en ciencia de materiales, las cuales permiten correlacionar de manera integral la naturaleza de los catalizadores con su actividad y estabilidad en los procesos de conversión estudiados.

A continuación, se presentan las técnicas instrumentales empleadas para la caracterización de los materiales, destacando la importancia de cada una de ellas y la información específica que proporcionan. En cada caso, se incluye una breve descripción del fundamento teórico que sustenta la técnica, así como el procedimiento experimental seguido para la obtención de los datos.

2.4.1. *Caracterización estructural de catalizadores heterogéneos*

La caracterización estructural permite comprender las propiedades intrínsecas de los materiales que determinan su comportamiento catalítico. A través de diferentes técnicas instrumentales, se puede llegar al conocimiento de las fases cristalinas presentes, la morfología del material, el tamaño y la disposición de sus partículas, de los grupos funcionales característicos y de su estabilidad térmica.

2.4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés *X-ray diffraction*) se empleó para obtener información sobre la fases cristalinas de los sólidos presentes en los catalizadores heterogéneos sintetizados.

Esta técnica se basa en la ley de *Bragg* ($n\lambda = 2d\sin\theta$), en donde los picos en el patrón de difracción cumplen la condición de esta ley, los cuales están relacionados con los espaciamientos interplanares (distancia entre dos planos atómicos paralelos adyacentes en una red cristalina). Todos los espaciamientos en la estructura deben estar iluminados por un haz monocromático de rayos X, en donde un detector detecta los rayos X reflejados (Nicholas et al., 2025). El patrón de difracción de rayos X es una característica de la sustancia investigada. Generalmente, el difractograma de rayos X se registra en un difractómetro de rayos X que opera a voltajes y corrientes conocidos utilizando rayos X Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm) en el rango 2θ desde 10 a 100 grados en incrementos de 0,01 grados a temperatura ambiente en portamuestras de cuarzo abiertos (J. P. Patel & Parsania, 2017).

El equipo empleado en el análisis fue un difractómetro de Rayos X de polvo modelo BRUKER D8 ADVANCE con Geometría DaVinci (40 kV) con un goniómetro θ/θ equipado con un generador de radiación CuK α 1 y con rendija automática y filtro de níquel, corriente 40 mA, rendija de divergencia 0.6 mm, rendijas *soller* primario y secundario 2.5°. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de *Bragg* (2θ) entre 4.0 ° y 70.0 °, con paso de 0,02 ° 2θ y tiempo de acumulación de 1.2 segundos, con detector Lineal LynxEye. Las muestras fueron montadas en un portamuestra *zerobackground*, mezcladas y molturadas con alcohol analítico.

2.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning electron microscopy*) fue empleada para examinar la superficie a nivel morfológico de los catalizadores heterogéneos sintetizados.

Esta técnica se basa en el uso de un haz de electrones de alta energía (voltajes de aceleración de hasta 30 kV), para generar diversas señales desde la superficie de partículas sólidas para ser detectadas por lentes electromagnéticos (Barhoum & Luisa García-Betancourt, 2018). Los electrones incidentes causan emisiones de electrones retrodispersados elásticamente (BSE), electrones secundarios dispersos inelásticamente (SE) y rayos X característicos de los átomos en la superficie de la muestra. La detección de la señal de los SE es la más usada en SEM, señal que al ser detectada crea una imagen en escala de grises (Herrero et al., 2023).

Adicionalmente, la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) está integrada en la mayoría de los sistemas SEM modernos y se utiliza para hacer mapeos de los elementos en la superficie a escala micrométrica.

En continuidad, la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *transmission electron microscopy*) fue empleada para obtener información directa a escala nanométrica de los catalizadores. Su elevada resolución posibilita observar la morfología, el tamaño y la distribución de las nanopartículas metálicas soportadas, así como examinar la interfaz entre las fases activas y el soporte.

El análisis SEM y TEM de los catalizadores fue realizado en un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL/EO, modelo JSM-5500, versión 1.0, con sistema de captura de fotos de reflexión acoplado. El equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopía

Electrónica de la Univesidad Politécnica de Valencia. Las micrografías se obtuvieron con diferentes magnitudes.

Para las micrografías SEM, las muestras sólidas fueron fijadas en soportes conductivos mediante cinta de carbono y recubiertas con una delgada capa de oro/paladio (≈ 10 nm) mediante pulverización catódica, con el fin de mejorar la conductividad superficial. Las imágenes se adquirieron en condiciones de alto vacío, empleando voltajes de aceleración entre 5–20 kV, dependiendo del contraste requerido.

Para el caso de TEM, los polvos fueron dispersados en etanol mediante ultrasonido, y una gota de la suspensión fue depositada sobre rejillas de cobre recubiertas con carbono. Tras secado a temperatura ambiente, se registraron micrografías a diferentes magnificaciones y se obtuvieron patrones de difracción de electrones (SAED) para caracterizar la estructura cristalina y el tamaño de partícula. En análisis de los datos objetivos fue realizado con el programa *image J*.

2.4.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR, por sus siglas en inglés *attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy*) fue empleada para la identificación de los principales grupos funcionales de los catalizadores sintetizados.

La espectroscopia FTIR se basa en la absorción, transmisión y dispersión de la radiación infrarroja por la muestra. El principio de esta técnica es la absorción de luz en la región infrarroja del espectro electromagnético por la mayoría de las moléculas de la muestra. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, creando una huella molecular de la muestra con picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibración entre los enlaces de los átomos que componen el material (Ikan & Crammer, 2003).

Por otro lado, el ATR es un método de muestreo por contacto que utiliza un cristal con un alto índice de refracción y excelentes propiedades de transmisión de infrarrojos. Es una de las técnicas de muestreo más populares ya que es rápida, no destructiva y no requiere preparación de la muestra (Larkin, 2011).

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un equipo *Nicolet iS50 FT-IR* acoplado a un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de contacto de diamante, marca *Thermo Scientific*. Antes de cada serie, fue registrado el fondo en la celda bajo las mismas condiciones instrumentales. Las mediciones fueron efectuadas en el rango $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, con resolución de 4 cm^{-1} , acumulando 32–64 escaneos por espectro. Los catalizadores fueron homogeneizados en mortero y depositados individualmente sobre el cristal ATR hasta cubrir completamente el área activa. El contacto íntimo muestra–cristal fue asegurado mediante el apriete del prensador hasta alcanzar presión constante indicada por el equipo. Tras estabilización ($\sim 10\text{--}20\text{ s}$), el espectro fue registrado.

2.4.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA/DTG)

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés *Thermogravimetric analysis*), se define como la técnica termoanalítica que monitoriza la pérdida o ganancia de masa de la muestra en función del cambio de la temperatura a través del tiempo. La termogravimetría derivativa (DTG) es un método en el que se registra la derivada de la variación de la masa a lo largo del tiempo en función de la temperatura o el tiempo.

Esta técnica fue empleada para evaluar la estabilidad térmica de los catalizadores. Este análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un termoanalizador modelo TGA5500 de TA Instruments. Aproximadamente 5–10 mg de muestra se colocaron en crisoles de platino y se

calentaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo atmósfera controlada de nitrógeno (flujo de 50 mL/min).

2.4.2. Caracterización estructural de los líquidos iónicos ácidos AILs

La caracterización estructural de los AILs resulta esencial para confirmar la correcta síntesis de estos compuestos y garantizar su idoneidad en aplicaciones catalíticas. Entre las técnicas disponibles, la resonancia magnética nuclear (RMN) constituye la herramienta más adecuada, ya que permite identificar y asignar los diferentes entornos químicos de protones y carbonos presentes en la molécula. Esta información estructural es crucial, dado que ligeras variaciones en la composición o en la disposición de los sustituyentes pueden modificar significativamente las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los líquidos iónicos.

2.4.2.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica no destructiva y no invasiva que se utiliza para determinar la estructura molecular, el contenido y la pureza de una muestra. Esta técnica se basa en la interacción de la radiación electromagnética de radiofrecuencia (MHz) con núcleos de átomos inmersos en un fuerte campo magnético. La idea fundamental de la espectroscopia de RMN se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos de los átomos (Kaliva & Vamvakaki, 2020).

Las muestras fueron disueltas en DMSO- d_6 y posteriormente colocadas en tubos de RMN de 5 mm de diámetro para medir los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C . Los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Bruker Avance III HD (^1H , 400 MHz y ^{13}C , 125 MHz). Los desplazamientos químicos se expresan en valores delta (δ) y reportados en partes por millón (ppm) y los acoplamientos espín-espín (J) expresados en hertz (Hz). Este equipo se encuentra ubicado en la Universidad de Jaume I, en la

ciudad de Castellón de la Plana, España. La interpretación de las señales fue realizada por el programa *MestreNova*.

2.4.3. Caracterización textural de catalizadores heterogéneos

La caracterización textural constituye una etapa fundamental en el análisis de los catalizadores sintetizados sólidos, debido a que propiedades como el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro influyen directamente en su desempeño. Estos parámetros determinan la accesibilidad de las moléculas hacia los sitios activos, así como la difusión de reactivos y productos a través de la estructura porosa.

El estudio de la textura de cada catalizador fue llevado a cabo porque proporciona información esencial para correlacionar la estructura física de los materiales (catalizadores heterogéneos) con su comportamiento en procesos de catálisis heterogénea, específicamente, permitiendo establecer relaciones entre la morfología porosa y la eficiencia catalítica.

2.4.3.1. Adsorción-desorción de N₂ (BET y BJH)

La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno (N₂) constituye uno de los métodos más empleados para la caracterización textural de materiales sólidos. Su fundamento se basa en la fisisorción de moléculas de N₂ en la superficie del material a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), generando isothermas que permiten obtener información sobre la estructura porosa. A partir de estas isothermas, el método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) se utiliza para determinar el área superficial específica, considerando la formación de multicapas del adsorbato sobre la superficie sólida. Complementariamente, el modelo *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) permite estimar el volumen y la distribución de tamaños de poro, a partir de los datos de desorción (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

La aplicación combinada de BET y BJH fue empleada para obtener una caracterización detallada del área superficial de los catalizadores heterogéneos, proporcionando parámetros esenciales para correlacionar sus texturas resultantes con su desempeño en los procesos catalíticos.

La textura superficial fue determinada mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo *Micromeritics Baflex Surface Characterization*. Previamente, las muestras (~100 mg) fueron desgasificadas bajo vacío a 120 °C durante 12 h. Las isothermas fueron registradas en el rango relativo de presión $P/P_0 = 0,01-0,99$. El área superficial específica fue calculada mediante el método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), mientras que el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro se determinaron a partir del modelo BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) aplicado a la rama de desorción de la isoterma.

2.4.4. Caracterización superficial de catalizadores heterogéneos

La caracterización superficial de los materiales es fundamental para comprender las propiedades químicas y físicas asociadas a su desempeño catalítico. La superficie sólida constituye el sitio activo donde ocurren fenómenos de interacción con moléculas externas, por lo que su composición, estados de oxidación, acidez y basicidad juegan un papel determinante en la actividad y selectividad de los catalizadores. Para el estudio de estas propiedades se emplearon técnicas como la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), desorción programada de amoníaco (TPD-NH₃) y pirólisis acoplada a espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Py-FTIR). Estas herramientas complementarias brindan una visión integral de la química superficial, lo que resulta crucial para correlacionar la estructura del material con su comportamiento en aplicaciones catalíticas.

2.4.4.2. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*), fue empleada para determinar la composición elemental, estados de oxidación y análisis de la superficie de los catalizadores heterogéneos.

La técnica consiste en analizar los fotoelectrones emitidos después de la irradiación de rayos X de la muestra. A diferencia de EDX, XPS analiza solo la composición elemental de la superficie debido a que tiene un perfil de profundidad cercano a 10 nm.

En XPS, las muestras se exponen a un haz monocromático o policromático de rayos X de Al K α (1486,6 eV), Mg K α (1253,6 eV) para expulsar electrones del núcleo y analizar la energía de los fotoelectrones emitidos desde la superficie. Las interacciones entre la muestra y el haz de rayos X causan la emisión de electrones con energías distintas.

Las mediciones XPS se realizaron en un espectrómetro fotoelectrónico SSI-X-probe (SSX-100/206) (*Surface Science Instruments*) equipado con una fuente de rayos X Al K α monocromática microenfocada (1486,6 eV). Para la realización de los análisis, cada muestra fue sometida a un proceso de molienda en un mortero de ágata, con el propósito de obtener un polvo homogéneo y de granulometría fina. Posteriormente, el material pulverizado se prensó cuidadosamente en pequeñas cubetas de acero inoxidable, las cuales fueron dispuestas en un soporte cerámico diseñado para el montaje simultáneo de múltiples muestras, garantizando así la estabilidad y uniformidad durante el análisis. La presión en la cámara de análisis fue de aproximadamente $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa. El área analizada fue de aproximadamente $1,4 \text{ mm}^2$ ($1000 \mu\text{m} \times 1700 \mu\text{m}$) y la energía de paso fue de 150 eV. En estas condiciones, el ancho total a la mitad del máximo (fwhm) del pico Au 4f $_{7/2}$ de una muestra estándar de oro limpio fue de aproximadamente 1,6 eV. Fue utilizado un cañón de electrones ajustado a 8 eV y una rejilla de Ni colocada a 3 mm

por encima de la superficie de la muestra para estabilizar la carga superficial. Se registraron los siguientes espectros: espectros generales, C 1s, O 1s, Sn 3d, Mo 3d y C 1s de nuevo para comprobar la estabilidad de la compensación de carga en función del tiempo. Los espectros de alta resolución fueron adquiridos para los picos característicos de cada elemento y ajustados mediante deconvolución con perfiles de tipo Gauss-Lorentz, tras corrección de línea base de Shirley. Todos los espectros fueron analizados y calibrados tomando como referencia el pico C 1s a 284,8 eV con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido).

2.4.4.3. Desorción programada de temperatura (NH₃ – TPD)

La técnica de desorción programada por temperatura (TPD, por sus siglas en inglés *temperature-programmed desorption*), se ha desarrollado especialmente en el campo de la catálisis, ya que permite estudiar la interacción de los gases de reacción con las superficies sólidas ácidas de los catalizadores, siendo una herramienta poderosa tanto para la evaluación de sitios activos como para la comprensión de los mecanismos de reacciones catalíticas, incluyendo adsorción, reacción superficial y desorción (Ishii & Kyotani, 2016). Para este caso la técnica fue usada para la evaluación de la acidez superficial de los catalizadores heterogéneos sintetizados.

La acidez superficial de los catalizadores fue evaluada mediante desorción programada a temperatura de amoníaco (TPD-NH₃), en un Microreactor modelo CATLAB marca HIDEN *Analytical* acoplado a un espectrómetro en línea. Las muestras fueron pretratadas con velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 300 °C bajo flujo de Argón manteniendo durante 2 horas para eliminar impurezas. Posteriormente, las muestras fueron expuestas a un flujo de 20 mL min⁻¹ de NH₃ puro durante 2 h a 50 °C. La desorción de NH₃ fue monitoreada mediante detector SEM, mientras la temperatura fue incrementada hasta 850 °C a 5 °C min⁻¹. Los perfiles obtenidos permitieron estimar la densidad y la fuerza de los sitios ácidos.

2.4.4.4. Quimisorción de piridina – FTIR (Py-FTIR)

La técnica de quimisorción de piridina acoplada a espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Py-FTIR) constituye una herramienta para la evaluación cualitativa y semicuantitativa de la acidez superficial en materiales sólidos. Mediante la adsorción selectiva de moléculas de piridina sobre los sitios ácidos, es posible diferenciar entre acidez de tipo Brønsted y Lewis a partir de las bandas características de la molécula sonda en la región del infrarrojo. Esta metodología fue empleada para identificar la naturaleza de los centros activos en los catalizadores heterogéneos, así como también estimar la fuerza y estabilidad de esos sitios activos frente a la desorción térmica.

El análisis de grupos funcionales formados durante la descomposición térmica fue realizado mediante pirólisis acoplada a espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Py-FTIR). Las muestras (~1 mg) fueron calentadas en un micro-horno de pirólisis en atmósfera inerte (He) hasta 600 °C, con velocidad de calentamiento controlada. Los gases liberados fueron transferidos en línea a la celda de gases del espectrómetro FTIR, registrando espectros en el rango 4000–600 cm^{-1} . Las señales fueron analizadas para identificar compuestos volátiles y productos intermedios de degradación.

2.5. Medidas de Actividad catalítica

La evaluación de la actividad catalítica constituye una etapa fundamental para establecer la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales y su desempeño en las reacciones de interés. A través de estas pruebas fue posible determinar parámetros clave como la conversión de los reactivos, la selectividad hacia los productos deseados y la estabilidad del catalizador bajo condiciones de reacción. De este modo, las medidas de actividad catalítica permiten no solo validar

la efectividad de los catalizadores sintetizados, sino también correlacionar los resultados con las características estructurales, texturales y superficiales previamente determinadas.

En esta sección se describen las pruebas realizadas para la evaluación de la actividad catalítica de los materiales sintetizados. Se detallan las condiciones experimentales empleadas, incluyendo el tipo de reacción modelo, sistema de reacción, cantidad de catalizador utilizado, las variables de operación como, temperatura, tiempo de reacción, entre otras.

2.5.1. Producción de furfural mediante catalizadores heterogéneos

El proceso de obtención de furfural se estructura en tres etapas fundamentales: (1) Producción, (2) extracción y purificación, y (3) análisis.

En la etapa de producción se lleva a cabo la deshidratación de la xilosa. Posteriormente, en la etapa de extracción y purificación, se separa el producto de la mezcla de reacción y se eliminan las impurezas para obtener un compuesto de mayor pureza. Finalmente, en la etapa de análisis, se evalúan cuantitativamente tanto el rendimiento como la calidad del furfural obtenido, así como la cantidad de xilosa convertida.

En este apartado se detallan las primeras dos etapas.

Producción de furfural

La reacción de deshidratación de xilosa fue llevada a cabo en un reactor de acero inoxidable de 20 mL, el cual contenía un tubo interno de teflón que garantizó condiciones químicamente inertes durante todo el proceso. En el interior del reactor se introdujeron 0.6 g de D-(+)-xilosa junto con 0,05 g de catalizador y 0,15 g de NaCl, dispuestos en un sistema bifásico conformado por 6 mL de MIBK y 2 mL de agua, en una relación 3:1. Esta configuración permitió no solo la disolución adecuada de los reactivos, sino también la extracción simultánea del furfural hacia la fase orgánica, reduciendo de este modo su degradación en medio acuoso. Una vez sellado, el

reactor fue sometido a calentamiento en un baño de arena en placa de calentamiento, donde se establecieron temperaturas de 150 a 190 °C con intervalos de 10 °C, y tiempos de reacción en 15, 30, 60, 120 y 240 minutos. La selección de estas condiciones responde al interés de analizar la influencia conjunta del tiempo y la temperatura en el comportamiento del sistema catalítico, atendiendo los criterios cinéticos y termodinámicos planteados en la investigación.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción establecido, el proceso fue detenido de manera inmediata mediante el enfriamiento rápido del reactor en un baño de agua con hielo. Posteriormente, el contenido del reactor fue sometido a un sistema de filtración al vacío, con el propósito de separar las fases sólidas y líquidas. Esta etapa permitió, por un lado, la cuantificación de huminas en caso de haberse formado durante la reacción, y por otro, la recuperación del catalizador para estudios posteriores de reúso. Tanto las huminas como el catalizador recuperado fueron secados en un horno a 60 °C durante toda la noche, garantizando la eliminación de trazas de humedad y la adecuada preparación de las muestras para su caracterización subsecuente.

Extracción y purificación

La solución obtenida tras la reacción consiste en un sistema bifásico constituido por una fase acuosa, en la cual permanece la fracción de xilosa que no reacciona, y una fase orgánica, correspondiente al furfural producido. La separación de ambas fases fue llevada a cabo mediante un proceso de extracción líquido-líquido con un embudo de decantación, empleando acetato de etilo como disolvente de arrastre. Para ello, la mezcla bifásica fue transferida al embudo adicionando 5 mL de acetato de etilo, y homogenización controlada con el fin de extraer los compuestos orgánicos apolares aún presentes en la fase acuosa. Una vez alcanzado el equilibrio, se permitió la decantación y se separaron cuidadosamente las fases acuosa y orgánica.

Con el objetivo de maximizar la eficiencia de la separación, la fase acuosa recolectada fue sometida a dos lavados adicionales bajo las mismas condiciones experimentales descritas. De esta manera, se realizaron en total tres etapas sucesivas de extracción, asegurando así la remoción más completa posible de los residuos orgánicos y la obtención de fases definidas para los análisis posteriores.

Las fases obtenidas de manera individual fueron sometidas a un proceso de evaporación rotatoria con el fin de eliminar el solvente de arrastre y obtener extractos más puros. Para este procedimiento, el rotaevaporador fue ajustado a 120 rpm, a una temperatura de 50 °C y una presión de 100 mbar. Posteriormente, las fases concentradas fueron preparadas para su análisis cuantitativo. En este sentido, la fase acuosa fue disuelta en un volumen de 3 a 4 mL de una solución de H_3PO_4 al 0,01 %, mientras que la fase orgánica fue disuelta en 2 a 3 mL de metanol. Finalmente, ambas soluciones fueron reservadas y almacenadas en refrigeración hasta su posterior análisis.

2.5.2. Producción de furfural mediante catalizadores homogéneos

El proceso de producción de furfural empleando AILs se desarrolló siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior. La principal diferencia consistió en que, en esta reacción, no se adicionó NaCl a la mezcla inicial de reacción, y la cantidad de catalizador utilizada fue correspondida con el 20 mol% con respecto a la cantidad de xilosa. Adicionalmente, en la etapa de evaluación del efecto de la temperatura con el rendimiento del furfural, fue establecido el rango de temperatura entre 140 °C y 180 °C con intervalos de 10 °C.

2.5.3. Análisis de productos de reacción

Este proceso de análisis permite la identificación compuestos formados durante la reacción y la cuantificación de la conversión de la xilosa y el rendimiento alcanzado del furfural, bajo las condiciones experimentales establecidas. Esta fase resulta esencial para correlacionar las variables

de operación con la eficiencia del sistema catalítico y la selectividad hacia furfural, proporcionando información clave para la comprensión de los mecanismos involucrados. En este contexto, se implementaron técnicas analíticas de carácter instrumental, capaces de garantizar precisión, sensibilidad y reproducibilidad en la determinación de los productos de interés.

Cada una de las fases obtenidas fue analizada de manera independiente, empleando técnicas cromatográficas específicas para cada matriz. La fase acuosa se sometió a cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), mientras que la fase orgánica fue analizada mediante cromatografía de gases (GC), garantizando así una adecuada separación, identificación y cuantificación de los compuestos presentes en cada medio.

2.5.3.5. Análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) constituye una de las técnicas analíticas más utilizadas para la separación, identificación y cuantificación de compuestos en matrices complejas. Su alta sensibilidad, precisión y reproducibilidad permiten obtener información detallada sobre la composición química de las muestras, incluso cuando los analitos se encuentran en bajas concentraciones. En el presente estudio, el HPLC fue empleado para el análisis de la fase acuosa resultante de las reacciones, con el fin de determinar la conversión de la xilosa y la formación de productos intermedios y finales.

El análisis fue llevado a cabo en un sistema *Shimadzu* de cromatografía líquida de alta resolución equipado con una bomba isocrática, inyector automático y detector de índice de refracción (RID-20A). Las muestras previamente filtradas (0,22 μm) se inyectaron en una columna SupelcoGel C-610H 30 cm x 7.8 mm, a 30 °C. Como fase móvil se empleó 0.01 % de ácido fosfórico con un caudal de 0,6 mL/min. El volumen de inyección fue de 15 μL .

La detección fue realizada registrando los cromatogramas y cuantificando los analitos mediante curvas de calibración previamente establecidas con estándares de referencia asegurando una linealidad con coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,98. Las muestras fueron leídas por duplicado y los datos procesados utilizando el software provisto por el equipo, asegurando la integración de picos y el cálculo de concentraciones con un error relativo menor al 5 %.

2.5.3.6. Análisis por cromatografía de gases (GC-MS)

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) constituye una de las técnicas para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles. La cromatografía permite separar los componentes presentes en mezclas complejas, mientras que el espectrómetro de masas proporciona información estructural a partir de la fragmentación de las moléculas, lo que asegura una identificación confiable de los analitos. Esta técnica resulta especialmente útil en el estudio de derivados de carbohidratos y productos de deshidratación.

El análisis se llevó a cabo en un sistema de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5977B GC/MSD cuadrupolo simple– 8840 GC *System*, equipado con inyector automático. Se empleó una columna capilar DB-WAX UI (polietilenglicol) de dimensiones 30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μ m, utilizando helio como gas de arrastre portador con un flujo constante de 0.7 mL/min y presión constante de 3.5146 psi, por un tiempo de corrida de 13.833 min.

Las condiciones de inyección se establecieron en modo *split* a una temperatura de 200 °C. El programa de temperatura del horno consistió en un inicio a 40 °C mantenido 3.5 min, seguido de un incremento de 10 °C/min hasta alcanzar 200 °C, manteniéndose 5 min.

El espectrómetro de masas operó en modo de ionización por impacto electrónico (70 eV), registrando un rango de barrido entre 30–200 m/z. La identificación de compuestos fue realizada mediante la comparación de los espectros de masas obtenidos con las bibliotecas del equipo NIST/EPA/NIH *Mass Spectral Library* y con el patrón de furfural de referencia con los software *Agilent Mass hunter Qualitative and Quantitative Analysis*.

La cuantificación se llevó a cabo mediante curvas de calibración construidas a partir del estándar externo, asegurando una linealidad con coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,98.

2.5.4. Métodos de cálculo de rendimiento, conversión y selectividad.

El análisis de los resultados experimentales en procesos de transformación química requiere la aplicación de parámetros que permitan cuantificar de manera precisa la eficiencia de la reacción. Entre estos, la conversión, el rendimiento y la selectividad constituyen indicadores fundamentales para evaluar el desempeño de los catalizadores y las condiciones de reacción. La conversión describe el grado en que el reactivo inicial es transformado, el rendimiento refleja la fracción de producto de interés obtenida respecto al reactivo consumido o alimentado, y la selectividad indica la preferencia hacia la formación del producto deseado frente a la generación de subproductos. Estos parámetros permiten comparar de forma objetiva los sistemas catalíticos evaluados, optimizar las condiciones de operación y establecer la viabilidad del proceso en términos de eficiencia química.

Los siguientes planteamientos y ecuaciones fueron empleados para calcular, a partir de los datos obtenidos por HPLC y GC, la conversión de la xilosa, así como el rendimiento y la selectividad del proceso hacia furfural. Las concentraciones de los analitos se determinaron mediante curvas de calibración externas (área vs. concentración). A partir de las concentraciones

molares (o masas) obtenidas en la fase correspondiente, se calcularon los parámetros según las expresiones siguientes:

➡ $n_{X,0}$: moles de xilosa iniciales.

➡ $n_{X,t}$: moles de xilosa consumidas en el tiempo t

➡ $n_{F,t}$: moles de furfural presentes en la muestra al tiempo t

Conversión de Xilosa (X): La conversión de xilosa en el tiempo t se definió como la fracción de xilosa consumida respecto a la inicial:

Ecuación 1

$$X(t) = \frac{n_{X,0} - n_{X,t}}{n_{X,0}} \times 100 \%$$

Rendimiento de furfural (Y_F): El rendimiento (*yield*) expresa la fracción de xilosa inicial que se convierte en furfural:

Ecuación 2

$$Y_F(t) = \frac{n_{F,t}}{n_{X,0}} \times 100 \%$$

Selectividad hacia el furfural (S_F): La selectividad se define como la fracción de xilosa consumida que ha sido transformada específicamente en furfural:

Ecuación 3

$$S_F(t) = \frac{n_{F,t}}{n_{X,0} - n_{X,t}} \times 100 \%$$

O, equivalente,

Ecuación 4

$$S_F(t) = \frac{Y_F(t)}{X(t)} \times 100 \%$$

3. Síntesis y caracterización de catalizadores ácidos sólidos obtenidos a partir de celulosa de cascarilla de arroz

El desarrollo de procesos sostenibles para la producción de compuestos de alto valor agregado, como el furfural, requiere no solo la optimización de las condiciones de reacción, sino también el diseño de catalizadores eficientes, estables y ambientalmente amigables. En este contexto, los catalizadores ácidos derivados de biomasa lignocelulósica han despertado gran interés, dado que permiten aprovechar subproductos agrícolas de bajo costo como fuente renovable de materia prima. La cascarilla de arroz, en particular, constituye un residuo abundante y rico en celulosa, lo que la convierte en un sustrato idóneo para la obtención de materiales catalíticos funcionalizados con grupos ácidos. En este capítulo se presenta la síntesis de catalizadores ácidos sólidos a partir de celulosa extraída de cascarilla de arroz, así como su caracterización fisicoquímica mediante diversas técnicas analíticas, con el fin de evaluar sus propiedades estructurales y su potencial aplicación en la conversión de azúcares hacia furfural.

3.1. Introducción

Los catalizadores ácidos sólidos derivados de la biomasa lignocelulósica han demostrado ser eficientes en reacciones de transformación de carbohidratos hacia productos plataforma, como el furfural, al facilitar tanto la hidrólisis de azúcares como las posteriores reacciones de deshidratación (Huynh et al., 2025; Z. Zhang et al., 2025) .

En los últimos años, el aprovechamiento de biomasa residual como fuente potencial de bioproductos (biocombustibles), se ha consolidado como una estrategia promisorio dentro de la economía circular y la química verde, reduciendo la dependencia de recursos fósiles y mitigando el impacto ambiental asociado a la disposición de desechos agrícolas (Pinales-Márquez et al.,

2021). Las ciudades en desarrollo enfrentan los mayores desafíos en la gestión de residuos de biomasa debido a su rápida generación y a la ausencia de métodos de reciclaje eficientes (Manikandan et al., 2023). Como resultado, la búsqueda de soluciones sostenibles para la reutilización de residuos agroindustriales muestran ser de gran interés.

La cascarilla de arroz, subproducto abundante de la agroindustria arroceras, constituye una fuente renovable rica en celulosa, hemicelulosa y sílice, lo que la convierte en un precursor atractivo para la síntesis de catalizadores ácidos (Battezzore et al., 2014; P. Lu & Hsieh, 2012). La celulosa, principal componente de la biomasa, conformada por cadenas lineales de β -1,4-D-glucosa, presenta abundantes grupos hidroxilo capaces de participar en modificaciones químicas que alteran sus propiedades fisicoquímicas y funcionales. Una de las estrategias más empleadas consiste en la introducción de grupos sulfonados ($-\text{SO}_3\text{H}$) en su red polimérica, lo que permite generar sitios ácidos de Brønsted (De Nino et al., 2020; H. Guo et al., 2013b). Dichos sitios son esenciales para promover reacciones de deshidratación.

Por otro lado, la celulosa no solo puede actuar como fase activa, sino también como soporte estructural para la dispersión y estabilización de especies catalíticas adicionales (Tinh et al., 2023). La incorporación de óxidos metálicos en su superficie, por ejemplo, aprovecha la alta densidad de grupos hidroxilo, que sirven como centros de anclaje para interacciones químicas o enlaces coordinados. Estos óxidos metálicos, a su vez, aportan sitios ácidos de Lewis, complementando la acidez de Brønsted introducida, generando una sinergia catalítica, la cual reduce la barrera energética de la reacción facilitando la isomerización de xilosa y su posterior deshidratación (Choudhary et al., 2012a).

El furfural puede formarse directamente a partir de la xilosa utilizando ácidos de Brønsted. Por otro lado, los ácidos de Lewis transforman la xilosa al intermediario xilulosa, que puede

convertirse rápidamente en furfural en presencia de catalizadores ácidos de Brønsted. Según datos reportados en la literatura (Choudhary et al., 2012a; García-Sancho, Agirrezabal-Telleria, et al., 2014), cuando están presentes únicamente sitios ácidos de Lewis, la tasa de conversión de xilosa es más rápida que con solo la presencia de sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, la sinergia entre ambos tipos de ácidos puede lograr un mejor desarrollo de la reacción y así aumentar sustancialmente el rendimiento del furfural (Guarinos et al., 2021).

Los catalizadores ácidos sólidos desarrollados en esta tesis forman parte de la estrategia de diseñar materiales que integren de manera controlada diferentes tipos de acidez, con el fin de aumentar la conversión de la xilosa hacia el furfural. En particular, la posibilidad de disponer tanto de sitios ácidos de Brønsted como de Lewis dentro de un mismo sistema catalítico, o de manera individual, permite evaluar no solo la eficiencia global de la reacción, sino también el papel específico de cada tipo de acidez en el rendimiento y la selectividad hacia el furfural (Carniti et al., 2016; Chhabra et al., 2021).

La introducción de sitios ácidos de Brønsted mediante la sulfonación química en la fracción celulósica, permite que estos sitios actúen como donadores de protones. Al mismo tiempo, la celulosa modificada queda habilitada como soporte para especies inorgánicas. La impregnación con sales metálicas de estaño y molibdeno, seguida de tratamientos térmicos adecuados, conduce a la formación de óxidos metálicos correspondientes (SnO_x y MoO_x) que confieren acidez de Lewis a través de centros metálicos coordinativamente insaturados capaces de aceptar pares de electrones (dos Santos et al., 2022; Guntida et al., 2020).

Este enfoque de diseño bifuncional aplicado en esta tesis, en el cual coexisten y podrían actuar de manera sinérgica los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, ha demostrado ser altamente efectivo en la conversión de diferentes azúcares, ya que reduce la formación de productos

secundarios no deseados (dos Santos et al., 2022; Kaiprommarat et al., 2016; X. Shi et al., 2011; Zou et al., 2025). En particular, la combinación de la sulfonación de la celulosa con la incorporación de óxidos metálicos en esta investigación constituye una alternativa sostenible y eficiente para el desarrollo de catalizadores heterogéneos a partir de residuos agrícolas, como la cascarilla de arroz, reforzando los principios de economía circular y valorización de biomasa.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. *Extracción y Caracterización de la celulosa*

El aislamiento de la celulosa a partir de la cascarilla de arroz requirió la separación o disolución de los componentes principales — lignina y hemicelulosa —, así como de los componentes menores, como polvo, humedad, ceras y pectinas. La extracción de la celulosa se llevó a cabo en dos etapas: primero, mediante un tratamiento alcalino que permitió eliminar la hemicelulosa y parte de la lignina; y posteriormente, a través de un proceso de blanqueamiento para eliminar la lignina residual por completo.

3.2.1.1. *Extracción de la celulosa*

La Figura 11 muestra la cascarilla de arroz molida, obtenida tras tres diferentes tamaños de tamices. Fue seleccionado un tamaño de partícula de 165 μm para llevar a cabo el pretratamiento alcalino y blanqueamiento, dado que una reducción mayor en el tamaño implicaría pérdidas de masa más significativas durante estas etapas. Además, este tamaño permitió un mejor control del polvo en los tratamientos posteriores, como el proceso hidrotérmico y la calcinación, asegurando que el producto final presentará una textura fuerte y homogénea.

Figura 11. Cáscara de arroz lavada y molida

En la a y b, se observa de manera detallada la evolución morfológica y estructural de la cascarilla de arroz molida tras ser sometida a los pretratamientos alcalino y de blanqueamiento. Los resultados evidencian que el pretratamiento alcalino realizado con una solución de NaOH (10 %) a 80 °C durante 2 h permitió una solubilización significativa de la hemicelulosa, principalmente de xilanos y glucomananos, lo que a su vez favoreció el hinchamiento de las fibras y la descristalización parcial de la celulosa (Nikparvar et al., 2025). Este efecto se encuentra asociado a la ruptura de los enlaces b-O-4 presentes en los complejos lignina-carbohidrato (LCC), en particular los de tipo éter y éster, así como a la escisión de enlaces carbono-carbono (C–C) presentes en las unidades de lignina, como los asociados al ácido ferúlico (J. S. Kim et al., 2016).

La acción del NaOH no solo contribuye a la eliminación parcial de la lignina, sino que además promueve la porosidad y en el área superficial de la biomasa, reduciendo su recalcitrancia (Cabrera-Villamizar et al., 2024). Estos cambios estructurales son de particular importancia, ya que condicionan la accesibilidad en etapas posteriores del proceso. La eficacia del tratamiento alcalino depende en gran medida de parámetros como la concentración de NaOH, la temperatura y la duración (Nikparvar et al., 2025).

De manera complementaria, se destaca que este tipo de pretratamiento ofrece ventajas frente a los métodos ácidos, al operar bajo condiciones menos agresivas. Adicionalmente, el licor residual obtenido puede ser reutilizado para la extracción de otros componentes o mediante su uso en la síntesis de nuevos materiales, representando un beneficio en términos de sostenibilidad (Z. Chen et al., 2022; He et al., 2023; Montané et al., 2005).

Figura 12. *Evolución de la extracción y producción de celulosa: a) Con tratamiento alcalino, b) Secado tras tratamiento alcalino, c) - f) Primera y última etapa de blanqueo, g) Celulosa obtenida.*



En la Figura 12 c–g se ilustran las distintas etapas del proceso de blanqueamiento realizado con H_2O_2 (35 %). Se observa que, a medida que se realizaron las repeticiones del tratamiento, la celulosa experimentó un cambio progresivo en su tonalidad, pasando de un color amarillo pálido inicial a un blanco más definido. Este cambio cromático confirma la eliminación gradual de los cromóforos presentes en la lignina residual y evidencia la efectividad del H_2O_2 como agente blanqueador bajo las condiciones empleadas.

El proceso de blanqueamiento ocurre cuando los compuestos coloreados presentes en la biomasa son solubilizados y eliminados, o bien cuando los grupos cromóforos responsables de la coloración —particularmente aquellos insaturados o conjugados— son alterados o destruidos (Zeronian & Inglesby, 1995). Este fenómeno se relaciona directamente con la oxidación de la lignina residual, en la cual se promueve la ruptura de enlaces característicos, tales como los éteres arílicos, los enlaces b-O-4 y las uniones C-C. La degradación de estas estructuras favorece la formación de productos de bajo peso molecular, principalmente aldehídos aromáticos y ácidos carboxílicos, solubles en medio acuoso y fácilmente removibles. Como resultado, el material tratado adquiere una apariencia más blanca y brillante, confirmando la eficiencia del proceso de blanqueo en la reducción del contenido de lignina y en la mejora de la pureza de la celulosa obtenida (Y. Wu et al., 2019).

El ajuste de un pH básico resulta determinante en el proceso de blanqueamiento, debido a que la concentración de los iones perhidróxilo (HOO^-) depende en gran medida del valor de pH. Tanto este anión como el ion hidróxido (OH^-) son reconocidos como las principales especies reactivas responsables de las reacciones de oxidación que contribuyen a la eliminación de los cromógenos (Y. Wu et al., 2019; Zeronian & Inglesby, 1995). En este contexto, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) experimenta una transferencia electrónica desde un donador, lo que conduce a la generación de radicales libres altamente reactivos ($\text{OH}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$). Estos radicales actúan sobre los sistemas cromóforos, desestabilizando los electrones en los enlaces conjugados característicos de grupos aromáticos insaturados, aldehídos, cetonas insaturadas, grupos etilénicos y carbonílicos conjugados con anillos fenólicos. Como consecuencia, los compuestos responsables de la coloración se degradan o transforman irreversiblemente en derivados no cromóforos, lo cual se refleja en la decoloración progresiva (K. Liu et al., 2019; Mussatto et al., 2008).

En este estudio, se controló el pH en un rango de 8 a 10 para garantizar la formación de las especies reactivas predominantes (HOO^- y OH^-). Se evidenció experimentalmente la progresiva decoloración observada en las muestras, confirmando la eficacia del blanqueamiento bajo las condiciones aplicadas.

En particular, las características físicas alcanzadas, mostradas en la , garantizan la obtención de un soporte homogéneo adecuado para procesos de funcionalización química y la posterior incorporación de especies metálicas, constituyéndose así en un precursor para la síntesis de catalizadores heterogéneos.

3.2.1.2. Caracterización de la celulosa

En la Figura 13 se presentan los espectros obtenidos a partir de los estudios de caracterización (FTIR, TGA y DRX) de la celulosa aislada de la cascarilla de arroz. Se incluyen los perfiles espectrales correspondientes a la biomasa cruda de cascarilla de arroz (*Raw Biomass*, *RB*), al material obtenido después del tratamiento alcalino (*Before Bleaching*, *BB*), y a la celulosa purificada (*Cellulose*).

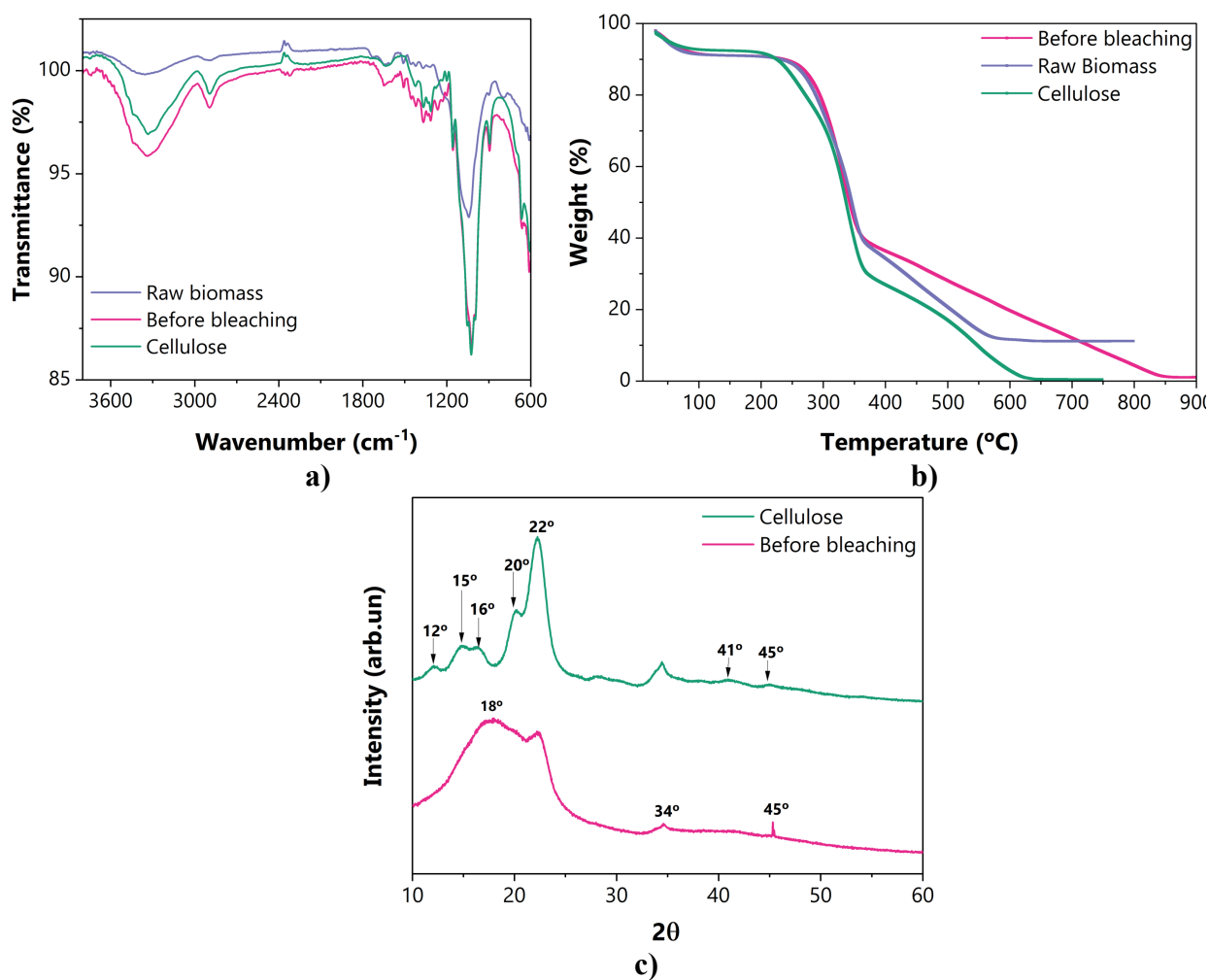
En la Figura 13 a), se muestran los espectros FTIR obtenidos mediante reflectancia total atenuada (ATR). En todos los espectros se observa una banda ancha en el rango de $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, asociada con la vibración de estiramiento --OH debida a los hidroxilos de la celulosa; su mayor intensidad indica una mayor cantidad de enlaces --OH . En el caso de la celulosa purificada, los picos se atribuyen a hidroxilos de la propia celulosa, mientras que para RB y BB se asocian a OH de los grupos fenólicos de la lignina. Para BB y la celulosa, esta banda presenta una mayor intensidad, lo cual puede atribuirse a la eliminación parcial de regiones amorfas y a la exposición de grupos hidroxilo en la superficie de la fibra tras los tratamientos químicos con NaOH y H_2O_2 (Tinh et al., 2023).

Una banda de mediana intensidad para BB y la celulosa y muy débil para RB, localizada alrededor de 2900 cm^{-1} , se asigna a las vibraciones de estiramiento alifático del C–H saturado, características de los polisacáridos (Emenike et al., 2023).

En el espectro de RB se identifican las bandas débiles de absorción en 1730 cm^{-1} y 1282 cm^{-1} , asociadas al grupo carbonilo (C=O) de los grupos acetilo y éster de la hemicelulosa, y a los grupos carboxílicos (COOH) de los componentes ferúlico y p-cumárico de la lignina (Johar et al., 2012). La desaparición de estas bandas para BB y la celulosa tras los tratamientos químicos confirma la eliminación de dichos compuestos.

Asimismo, las bandas observadas en $1500, 1300 - 1100\text{ cm}^{-1}$ para RB y BB corresponden al estiramiento del anillo aromático (C=C) y las deformaciones C–H de los grupos metilo, metileno y metoxilo de la lignina, las cuales desaparecen en el espectro de la celulosa, evidenciando su total remoción. Según la literatura (Vârban et al., 2021), la banda ancha cercana a $1200\text{ a }1230\text{ cm}^{-1}$ para RB se atribuye a los grupos metoxilo de la estructura de la lignina y a las vibraciones de estiramiento C–O del grupo acilo, banda que desaparece en el espectro de la BB y la celulosa. RB presenta un pico débil en 1740 cm^{-1} , asignado al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de cetonas y grupos carbonílicos de la hemicelulosa. Una mayor proporción de hemicelulosa produce un pico más estrecho y definido; la disminución de su intensidad en el espectro de celulosa confirma la ruptura de enlaces moleculares y la eliminación de la hemicelulosa (Vârban et al., 2021).

Figura 13. Caracterización de la celulosa extraída: a) espectrofotometría FTIR-ATR, b) Descomposición térmica-TGA y c) difracción de rayos X-DRX



Las bandas detectadas en 1650 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1318 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} y 1026 cm^{-1} corresponden a los siguientes modos vibracionales característicos de la celulosa: flexión O–H, movimiento de tijera del grupo $-\text{CH}_2$ (relacionado con la integridad cristalina), flexión C–H (que contribuye a la cristalinidad), oscilación del grupo $-\text{CH}$, vibración de estiramiento del anillo C–C y vibración de estiramiento del enlace éter glicosídico C–O–C, respectivamente (Samsalee et al., 2023). Las fuertes vibraciones de estiramiento de $-\text{C}-\text{O}$ para BB y la celulosa se observan en 1320 y 1050 cm^{-1} .

Tabla 4. Resumen de las de las posiciones de los picos de los espectros FT-IR para los materiales mencionados.

Banda de absorción (cm ⁻¹)			
Raw Biomass	Before Beaching	Celulose	Asignación
3400	3360	3350	Estiramiento –OH de la celulosa, y grupos fenólicos de la lignina.
2900	2900	2900	Estiramiento alifático del C–H (metilo, metileno), características de polisacáridos.
1740	--	--	Estiramiento C=O de hemicelulosas
1510	1510	--	Vibración estiramiento anillo aromático de lignina.
1421	1421	1421	Vibración de tijera de CH ₂ de celulosa y hemicelulosa; flexión simétrica de CH ₂ en celulosa.
1300	1300	1300	Flexión C–H; Vibración por deformación C–H en celulosa y hemicelulosa
1318	1318	1318	CH ₂ oscilante; C–O del anillo aromático de polisacáridos
1200	1200	--	Estiramiento C–O del grupo acetilo de la lignina estiramiento del grupo carbonilo (–C=O) de la lignina.
1050	1050	1050	Estiramiento C–O
1026	1026	1026	Vibración Estiramiento C–O–C
	900	900	C–O–C, enlace b-glucosídico de celulosa y hemicelulosa, región amorfa de celulosa.

En los espectros de BB y de la celulosa se observa una banda de intensidad media a fuerte en torno a 900 cm⁻¹, atribuida a las vibraciones del enlace glicosídico (C–O–C) característico de los monosacáridos (Reddy et al., 2013). Finalmente, se identificó una pequeña banda alrededor de 800 cm⁻¹ para RB y BB, atribuida a los enlaces Si–O–Si (Y. K. Lu & Yan, 2003), lo que confirma la presencia de sílice en la biomasa de cascarilla de arroz. Dicha banda desaparece tras los tratamientos químicos, indicando la eliminación completa de este componente mineral. Las vibraciones en 700 cm⁻¹ se asignan al CH (Apaydin Varol & Mutlu, 2023). En la tabla se muestra

el resumen de las de las posiciones de los picos de los espectros FT-IR para los materiales mencionados dentro de la región 800–1800 cm^{-1} .

En la Figura 13 b), se observa el comportamiento de la descomposición térmica de las muestras RB, BB y celulosa. Esta degradación térmica ocurre en etapas sucesivas, determinadas por la composición química (celulosa, hemicelulosa y lignina), la estructura cristalina, y las transformaciones que ocurren durante los tratamientos químicos (alcalino y de blanqueamiento). Los perfiles de descomposición obtenidos para las muestras evidencian diferencias sustanciales en la estabilidad térmica y en la cantidad de material volátil liberado en cada etapa.

Se evidencia una primera etapa de descomposición para las muestras analizadas RB, BB y celulosa en el rango de temperatura comprendido entre 30 y 100 °C, correspondiente a una pérdida de masa inicial de 6.6 %, 6.5 % y 5 % en peso, respectivamente, asociada a la eliminación de humedad presente en las muestras.

Una segunda etapa de descomposición se observa nuevamente para todas muestras, en el rango de 200 a 350 °C con pérdidas de masa de 44 %, 46 % y 53 % en peso, respectivamente. Se evidencia que la descomposición de la celulosa inicia a una temperatura ligeramente menor, alrededor de 200 °C, mientras que para las muestras RB y BB este proceso comienza aproximadamente a 250 °C. Esta etapa corresponde a la degradación más significativa de los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa).

Para RB, la descomposición inicia alrededor de 250 °C, dominada por la degradación de hemicelulosas y la ruptura parcial de la celulosa amorfa. Las hemicelulosas, debido a su estructura ramificada y menor grado de polimerización, presentan baja estabilidad térmica, degradándose a 250 °C, generando CO_2 , CO, ácido acético y compuestos furánicos. La presencia de lignina en RB

contribuye a una descomposición más gradual, actuando como barrera térmica y provocando un incremento del residuo carbonoso.

Para BB, después del tratamiento alcalino, gran parte de la hemicelulosa y algunos componentes solubles de la lignina se eliminan. Esto se traduce en una disminución de la temperatura de inicio de degradación, que se observa alrededor de 240 °C, atribuida a la exposición de regiones más accesibles de la celulosa. La pérdida de masa registrada ($\approx 46\%$) indica que el material está constituido principalmente por celulosa con cierta cantidad de lignina residual.

Para la celulosa, se presenta la mayor pérdida de masa ($\approx 53\%$) en este intervalo, con un inicio de descomposición cercano a 200 °C, característico de la pirólisis activa de la celulosa. La descomposición ocurre en dos procesos simultáneos: despolimerización (formación de levoglucosano) y ruptura de enlaces glicosídicos (C–O–C) (Nurazzi et al., 2021). La mayor pureza del material y la ausencia de lignina facilitan la ruptura térmica homogénea, produciendo compuestos volátiles y una menor cantidad de residuos carbonosos. En general, la celulosa más cristalina tiende a degradarse a temperaturas ligeramente más altas, pero en este caso la exposición de grupos hidroxilo tras el blanqueamiento produce una degradación inicial más temprana (Burhenne et al., 2013).

Finalmente, una tercera etapa se presenta para las tres muestras. Para la celulosa se observa una degradación en el rango de 350 a 640 °C con una pérdida de masa del 39 % en peso, atribuida a la formación de carbón y gases como CO y CO₂. A temperaturas superiores de 640 °C, la tasa de pérdida de masa disminuye hasta alcanzar un valor de 0,14 % en peso, lo que indica la oxidación final del residuo carbonoso. Este comportamiento corresponde a la conversión del carbono fijo en gases ligeros por ruptura total de la estructura de glucosa (Nurazzi et al., 2021).

Para BB que contiene una mayor proporción de lignina, se observa una pérdida de masa más elevada a diferencia de RB y la celulosa, del 44% en peso, en un rango de temperatura de 350 a 860 °C, atribuida principalmente a la degradación de lignina residual. La lignina es altamente aromática y reticulada, lo que le confiere una mayor estabilidad térmica. Los enlaces C=C del anillo fenólico requieren energías de disociación (~614 kJ/mol) superiores a las de los enlaces C–O, C–C y C–H de la celulosa, por lo que su descomposición es más lenta y genera alto contenido de carbono residual (Apaydın Varol & Mutlu, 2023). A temperaturas superiores da 860 °C, la tasa de pérdida de masa disminuye a 0,04 % en peso. Esta diferencia estructural explica el comportamiento térmico distintivo entre ambos componentes principales de la biomasa (celulosa y lignina), evidenciando que la lignina es más estable térmicamente y más resistente a la descomposición que la celulosa, liberando fenoles, metoxifenoles y compuestos aromáticos condensados (Nurazzi et al., 2021).

Para RB se presenta una pérdida de masa del 35 % en peso en el rango de temperatura de 350 a 600 °C, comportamiento asociado a la pirólisis de la lignina y a la carbonización de residuos orgánicos. A temperaturas superiores a 600 °C, la tasa de pérdida de masa disminuye hasta el 0,4 % en peso. En términos generales, la descomposición térmica de la RB puede dividirse en dos etapas principales: (i) una pirólisis primaria, asociada a la degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina dentro del rango de 250–350 °C, y (ii) una pirólisis secundaria o adicional, correspondiente a la descomposición total de la lignina entre 350–600 °C (Burhenne et al., 2013). La presencia de hemicelulosas en RB explica su mayor inestabilidad térmica, ya que estos compuestos son termodinámicamente menos estables que la celulosa y la lignina. En consecuencia, su degradación ocurre más rápidamente y a temperaturas más bajas, lo cual se evidencia en la curva de descomposición térmica obtenida.

En la Figura 13 c) se detallan los patrones XRD obtenidos para BB y celulosa. Para la celulosa, se detallan picos agudos correspondientes a regiones cristalinas y un amplio fondo asociado a regiones amorfas. Los picos característicos en 14.5° , 16.5° , 22.5° y 45° (2θ), atribuidos a los planos (1 1 0), (1 1 0) (2 0 0) y (1 0 0) (Gong et al., 2017; Peng et al., 2023), respectivamente, se asignan a las estructuras cristalinas más comunes de los polimorfos de la celulosa I (Babaei-Ghazvini et al., 2024). Los picos en 12° y 20° (2θ), correspondientes a los planos (1 1 0) y (0 2 0), son asignados a los polimorfos de la celulosa II (Gong et al., 2017; Salem et al., 2023). Un pico secundario de baja intensidad aparece en 35° (2θ), el cual puede corresponder a una reflexión débil propia de la red cristalina de la celulosa I β .

Los picos observados en la muestra BB evidencian que el tratamiento de blanqueamiento desempeña un papel fundamental en la eliminación de impurezas y en la exposición de la estructura de la celulosa. Se observa una reflexión débil alrededor de 34.5° (2θ), la cual puede atribuirse a la presencia de una pequeña fase inorgánica cristalina, posiblemente sílice en forma de cristobalita o tridimita, cuyas reflexiones características se localizan en la región comprendida entre 30° y 37° (2θ) (Johar et al., 2012). Este hallazgo concuerda con los resultados obtenidos mediante el análisis FTIR, que también sugiere la presencia de especies síliceas residuales en la muestra.

3.2.2. Síntesis de Catalizadores

Se sintetizaron siete catalizadores siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3.1 del Capítulo 2. De estos siete, cuatro fueron seleccionados para su caracterización (Sn_pTSA/Cell500; Sn /Cell500; Mo_pTSA/Cell550; Mo /Cell550), dado que presentaron los mayores rendimientos en la obtención de furfural; los resultados correspondientes se discuten en el Capítulo 4. Los tres catalizadores restantes (pTSA/Cell400, pTSA/Cell y Cell400) se emplearon como referencia para establecer comparaciones en los procesos de síntesis y desempeño catalítico.

La síntesis de los materiales se desarrolló en dos etapas sucesivas: carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés *Hydrothermal carbonization*) y calcinación en atmósfera inerte. El propósito fundamental de este trabajo fue obtener catalizadores heterogéneos compuestos por un soporte carbonoso funcionalizado, capaz de albergar sitios ácidos que permitieran la conversión de xilosa y la posterior obtención de furfural.

La cascarilla de arroz se empleó como precursor natural de carbono debido a su alta disponibilidad y bajo costo, mediante la extracción de su fracción celulósica. La estructura molecular de la celulosa, rica en grupos hidroxilo (-OH), facilita la funcionalización química mediante la incorporación de diferentes grupos, como los sulfónicos provenientes del ácido p-toluenosulfónico (pTSA) y los óxidos metálicos derivados de sales de estaño y molibdeno.

Durante el proceso hidrotermal efectuado a 180 °C por 24 horas, la celulosa se transforma en un material carbonoso con porosidad y con área superficial específica. Estas características pueden favorecer la dispersión y estabilización de partículas metálicas, generando sitios ácidos de Lewis accesibles que permitan la eficiencia catalítica en las reacciones de deshidratación de azúcares (Sevilla & Fuertes, 2009).

La carbonización hidrotermal (HTC) es un proceso de conversión de biomasa suave y eficiente en un medio acuoso, que implica principalmente reacciones de hidrólisis y polimerización formando estructuras policíclicas aromáticas, que contienen grupos funcionales -OH y -COOH. Por un lado, la HTC transforma el carbono orgánico inestable de la biomasa en materiales de carbono estructuralmente estables, mediante reacciones de descomposición y condensación (Lozano et al., 2026). La HTC opera a temperaturas relativamente bajas (100–250 °C), obteniéndose principalmente productos sólidos conocidos como hidrocarbón. Cabe destacar que el efecto de la temperatura depende en gran medida del tipo de biomasa, y/o de la estructura

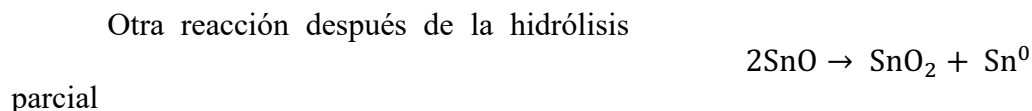
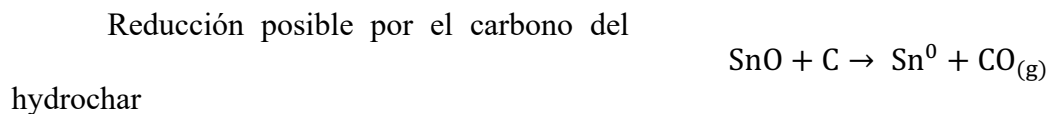
molecular del sustrato de partida, ya que las variaciones en su composición química dan lugar a comportamientos de respuesta térmica distintos (Sevilla & Fuertes, 2009). Adicionalmente, la sulfonación e incorporación de sales de metálicas, genera un sólido estable con una alta probabilidad de sitios ácidos Bronsted y Lewis (Sheng et al., 2019).

Bajo las condiciones de esta etapa, el pTSA puede acelerar la hidrólisis de celulosa, lo que se traduce en productos solubles y más huminas; aumentando la formación de sitios de nucleación para SnO_x y MoO_x . Por otro lado, los metales provenientes de las sales Mo y Sn, pueden precipitar en forma de hidróxidos que se depositan sobre el hidrochar, obteniendo un material compuesto: hidrochar sulfonado con residuos de Sn y Mo dispersos. Para este caso se obtuvo un material de color marrón y un líquido de color marrón/negro, el cual se llevó a la segunda etapa, calcinación.

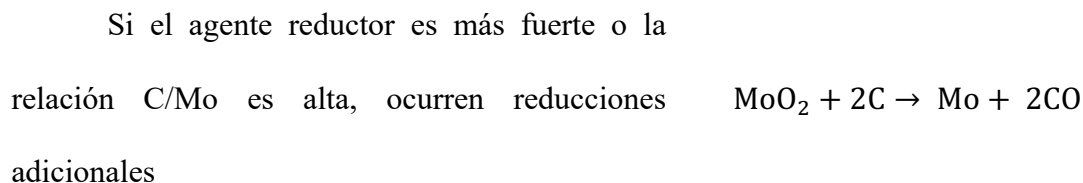
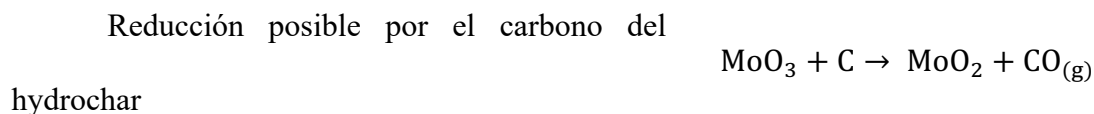
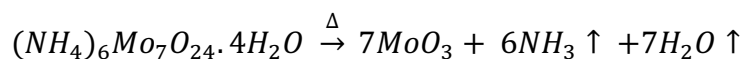
A las temperaturas elevadas de calcinación 500 °C y 550° C, en esta segunda etapa el hidrochar sufre un proceso de deshidratación con la eliminación de O e H, en forma de CO, CO₂ y H₂O, seguido de un reordenamiento estructural del carbono a través de reacciones de polimerización, creando una estructura porosa final mediante liberación de gases, esos gases pueden llegar a favorecer la reducción de los óxidos metálicos que se van formando (Peng et al., 2023).

Por el contrario, las sales metálicas pueden experimentar transformaciones redox según la atmósfera utilizada. En condiciones oxidantes (presencia de aire), se promueve la formación de óxidos, tales como SnO_2 y MoO_3 ; mientras que en atmósferas inertes (como N_2) se favorece la obtención de especies mixtas de los óxidos SnO/SnO_2 y óxidos de molibdeno con estados de oxidación inferiores, menores a +6, como MoO_2 (Aguilar et al., 2013). Para el caso de esta investigación, la atmosfera inerte aplicada al proceso de calcinación permitió la descomposición de las diferentes sales usadas, a través de las siguientes reacciones:

Transformación bajo N₂ a 500 °C durante 4 horas para SnCl₂.2H₂O:



Transformación bajo N₂ a 550 °C durante 5 horas para (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O: Inicialmente se da una descomposición térmica y formación inicial del óxido.



*El monóxido de carbono proviene de la descomposición térmica de la celulosa (pirólisis).

3.2.3. Caracterización de Catalizadores

3.2.3.3. FTIR-ATR

En la Figura 14 se presentan los espectros FTIR-ATR obtenidos para los catalizadores carbonosos sintetizados. En la Figura 14 a) se muestran los espectros correspondientes a los catalizadores con presencia de estaño. En estos materiales, Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell500, se observan dos bandas intensas ubicadas en 550 y 650 cm⁻¹, las cuales son características de las

vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces Sn–O asociados a las especies SnO_2 y SnO , formadas durante el proceso de calcinación (dos Santos et al., 2021, 2022). En el caso del catalizador Sn_pTSA/Cell500, se observa además una banda débil alrededor de 700 cm^{-1} , la cual puede asignarse a la presencia de SnSO_4 y/o $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, productos derivados de la descomposición del azufre procedente del ácido p-toluenosulfónico, que reacciona con las especies de estaño presentes. Esta banda débil está asociada a las vibraciones del enlace S–O en los sulfatos formados (Wadatkar & Waghuley, 2025).

Adicionalmente, se identifican bandas débiles en las regiones de 800 y 850 cm^{-1} , atribuibles al enlace Si–O (Y. K. Lu & Yan, 2003; Munasir et al., 2020), correspondiente a trazas de sílice residual del material de partida. Por otro lado, las bandas anchas de intensidad media observadas entre 1250 y 1400 cm^{-1} se asocian a los modos de estiramiento C–O–C y C–O de la celulosa (Otenda et al., 2022; Reddy et al., 2013), las cuales pueden permanecer cuando la carbonización del material no ha sido completa. Finalmente, la banda media alrededor de 1600 cm^{-1} se relaciona con la vibración del enlace C=O de grupos funcionales oxigenados en la celulosa o en las especies carbonosas formadas durante la carbonización, particularmente con grupos carbonílicos superficiales (Tinh et al., 2023).

En la Figura 14 b) se presentan los espectros FTIR-ATR correspondientes a los catalizadores con presencia de molibdeno, Mo/Cell550 y Mo_pTSA/Cell550. Ambos muestran bandas intensas y anchas localizadas entre 650 y 700 cm^{-1} , atribuibles a las vibraciones de flexión de los enlaces Mo–O, características de las especies Mo^{4+} en formas reducidas, así como a los modos de estiramiento de enlaces Mo–O–C asociados a interacciones metal–soporte (Mo–O–C, Mo–O–Si) (de Castro et al., 2017; Maheswari & Muralidharan, 2017).

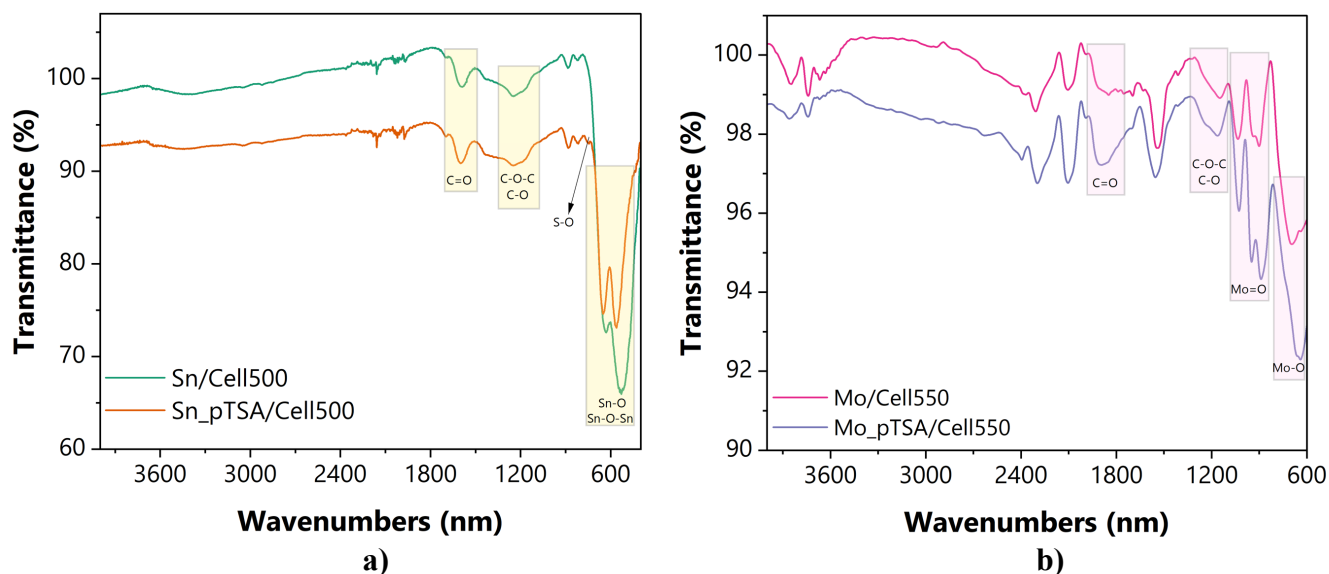
Asimismo, se observan dos bandas adicionales en 900 y 950 cm^{-1} para los dos catalizadores, con intensidades medias para Mo/Cell550 y altas para Mo_pTSA/Cell550. Estas se asignan a las vibraciones simétricas y asimétricas de estiramiento del enlace Mo=O en las especies de MoO₂ formadas durante la calcinación (Maheswari & Muralidharan, 2017; Pramila et al., 2024). Las diferencias en intensidad pueden atribuirse a variaciones en la cantidad o distribución superficial de los óxidos generados (de Castro et al., 2017; C. Lu et al., 2018).

Una banda intensa alrededor de 1050 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace terminal Mo=O, característico de las especies Mo⁶⁺ en MoO₃ (Pramila et al., 2024; D. Wu et al., 2017). Por otra parte, una banda ancha en 1200 cm^{-1} se asocia con los modos de estiramiento C–O–C y C–O de los restos de la estructura celulósica residual (Otenda et al., 2022). La banda de intensidad media-alta observada en 1550 cm^{-1} puede atribuirse a deformaciones (d) del enlace C–H o vibraciones C–O de compuestos aromáticos formados durante la calcinación, indicando la presencia de un material carbonoso parcialmente grafitizado (Reddy et al., 2013).

La banda ancha detectada entre 1680 y 1900 cm^{-1} se asigna a las vibraciones del grupo carbonílico C=O (Otenda et al., 2022), cuya presencia e intensidad sugieren la eliminación parcial de oxígeno superficial y la transformación de la matriz hacia estructuras más aromáticas o grafiticas. Finalmente, las bandas medias entre 3600 y 3800 cm^{-1} se asocian a grupos superficiales OH en el soporte carbonoso.

Cabe destacar que en el espectro del catalizador Mo_pTSA/Cell550 no se evidencian bandas atribuibles a especies derivadas del ion HSO₃⁻ u otros productos de descomposición de azufre. Esto puede explicarse por la posible formación de MoS₂, cuyas vibraciones de red se encuentran en el extremo inferior del infrarrojo medio, motivo por el cual el espectro presenta bandas ausentes por encima de 400 cm^{-1} .

Figura 14. Espectros FTIR-ATR para los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno.



3.2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA) y DTG

El análisis termogravimétrico (TGA) junto con sus derivadas (DTG) se muestra en la Figura 15. La Figura 15 a) muestra los perfiles de descomposición térmica para los catalizadores con presencia de estaño. Se observa una única etapa de descomposición de 350 a 550 °C para Sn/Cell500 y de 350 a 450 °C para Sn_pTSA/Cell500, con pérdidas de masa del 22 % y 18 % en peso, respectivamente. Este evento térmico puede atribuirse principalmente a la oxidación de los residuos carbonosos remanentes del soporte y a la transformación térmica de las especies de estaño, tales como la conversión parcial de SnO_2 a SnO , siendo especies muy estables a altas temperaturas (Rattanasak et al., 2025). La menor pérdida de masa observada para Sn_pTSA/Cell500 sugiere una mayor estabilidad térmica del material funcionalizado, probablemente asociada a una mejor dispersión de las especies de Sn sobre la superficie del soporte y una probable interacción de grupos sulfatos provenientes del pTSA, que limitarían la descomposición orgánica (dos Santos et al., 2022). Los catalizadores con estaño mantienen la

mayor fracción de su peso original, reafirmando su mayor estabilidad térmica, en comparación con Mo/Cell550 y Mo_pTSA/Cell550.

En la Figura 15 b) se presentan los perfiles de descomposición térmica correspondientes a los catalizadores con presencia de molibdeno. En una primera etapa, se observa una pérdida de masa en el rango de 30 a 310 °C, con valores de 1 % y 3,8 % en peso para Mo/Cell550 y Mo_pTSA/Cell550, respectivamente. Esta pérdida se asocia principalmente a la desorción de agua físicamente adsorbida, la eliminación de moléculas volátiles y a la degradación de grupos hidroxilo superficiales.

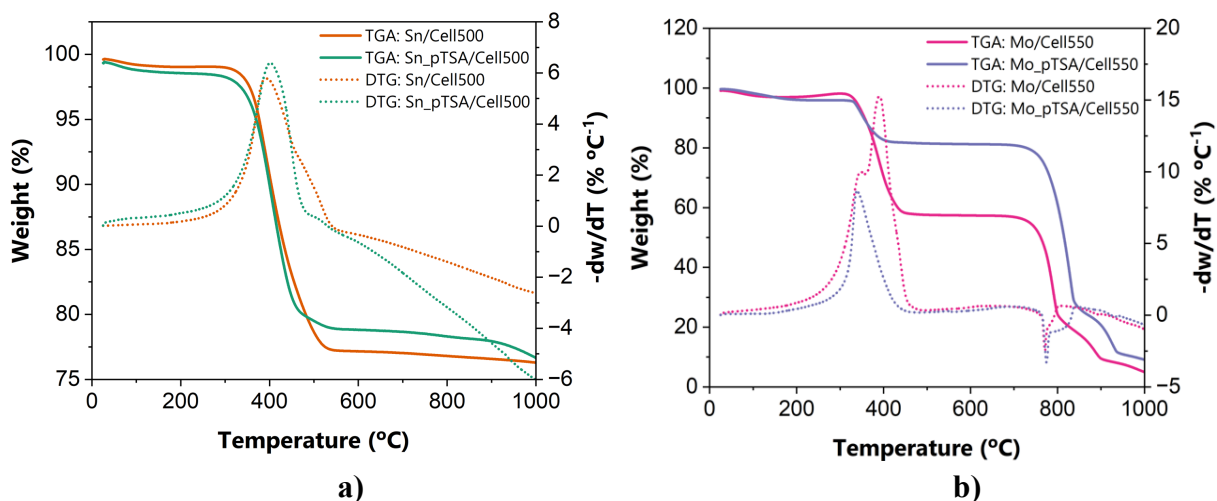
La segunda etapa de descomposición ocurre entre 310 y 750 °C, con pérdidas de masa de aproximadamente 45 % y 18 % en peso para Mo/Cell550 y Mo_pTSA/Cell550, respectivamente. En el caso de Mo/Cell550, la pérdida de masa más pronunciada sugiere una descomposición más extensa de especies orgánicas volátiles y/o de la fracción carbonosa, posiblemente asociada a procesos de oxidación o gasificación del material carbonoso. Por el contrario, el catalizador Mo_pTSA/Cell550 presenta una pérdida de masa significativamente menor, lo que indica una mayor estabilidad térmica. Esta estabilidad podría atribuirse a la formación de especies tipo MoS_2 , resultantes de la reacción del azufre proveniente del ácido p-toluenosulfónico (pTSA) con el molibdeno durante el proceso de calcinación. Alternativamente, esta resistencia a la descomposición podría deberse a un anclaje más fuerte de las especies de molibdeno sobre el soporte carbonoso, lo que limita la volatilización y degradación de los componentes superficiales.

Una tercera etapa de descomposición ocurre entre 750-800 y 750-840 °C con pérdidas de masa de 29 % y 50 % en peso, respectivamente. Posteriormente, se identifica una cuarta etapa entre 800–900 °C y 840–950 °C, con pérdidas adicionales de 15 % y 17 % en peso para los mismos catalizadores. Estas etapas de descomposición pueden atribuirse principalmente a la reducción

progresiva de las especies oxidadas de Mo ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$), acompañada de la eliminación de carbono residual del soporte (Qing et al., 2023). La menor pérdida de masa en Mo_pTSA/Cell550 sugiere también una interacción más intensa entre el metal y el soporte.

Finalmente, a temperaturas superiores a 950 °C, la tasa de pérdida de masa se reduce hasta 5 % y 9 % en peso, evidenciando una mayor estabilidad térmica final del material funcionalizado con pTSA, posiblemente debido a la formación de estructuras más ordenadas y resistentes (MoO_2 , Mo metálico y/o carburos MoC_2) al colapso térmico en la matriz carbonosa y a la mayor interacción entre las especies activas y el soporte.

Figura 15. Perfil de descomposición térmica (TGA/DTG) de los catalizadores sintetizados con presencia a) de Estaño y de b) Molibdeno



La carga de metales estaño y molibdeno presentes en cada catalizador son de 10 % de Sn para Sn/Cel500 y Sn_pTSA/Cel500 y de 9 % de Mo para Mo/Cel550 y Mo_pTSA/Cel550, por cada gramo de celulosa (catalizador).

3.2.3.5. Difracción de rayos x – DRX

La estructura cristalina de los catalizadores se determinó mediante difracción de rayos X (DRX), cuyos patrones se presentan en la Figura 16 y en la Tabla 5 se reportan los datos calculados del tamaño medio de los cristales para cada uno de los catalizadores. Estos cálculos fueron realizados por medio de la *Ecuación 5* de Scherrer (Gallego-Villada et al., 2025).

Ecuación 5

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM * \cos\theta}$$

Donde K es la constante del factor de forma (0,9), FWHM es el ancho total a la mitad del máximo en radianes del pico objetivo, θ es el ángulo de difracción del pico objetivo y λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente (0,154 nm para la fuente de Cu).

Tabla 5. *Tamaño medio de los cristales de cada uno de los catalizadores para cada fase.*

Catalyst	Phase	2 θ (°)	θ (°)	FWHM (°)	FWHM (rad)	D (nm)
Mo/Cell550	MoO ₃	26.2	13.1	5.00	0.087	1.6
	MoO ₂	36.9	18.5	0.71	0.012	11.8
Mo_pTSA/Cell550	MoO ₃	26.2	13.1	0.48	0.008	17.0
	MoO ₂	36.9	18.5	0.82	0.014	10.2
Sn/Cell500	SnO ₂	26.7	13.4	1.10	0.019	7.4
	SnO	54.8	27.4	1.23	0.021	7.3
Sn_pTSA/Cell500	SnO ₂	26.7	13.4	1.29	0.023	6.3
	SnO	54.8	27.4	1.23	0.021	7.3

En la Figura 16 a) se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell500, en los cuales se identifican reflexiones características de SnO₂ (tetragonal), lo que confirma que el estaño se encuentra predominantemente en su estado oxidado más estable (Rattanasak et al., 2025). Los principales picos difractados para el SnO₂ formado se observan en $2q = 26.5^\circ$, 33.7° , 37.8° , 51.7° , 54.5° y 65.8° , correspondientes a los planos

cristalográficos (110), (101), (200), (211), (220) y (112/301) (Chandane et al., 2022; Sun et al., 2011; Wadatkar & Waghuley, 2025; Wan et al., 2016), respectivamente. Ambos catalizadores presentan la misma cantidad y disposición de picos, aunque con una mayor intensidad para Sn/Cell500, lo que sugiere una mayor cristalinidad o mayor proporción de fase oxidada en este material. Adicionalmente, se observa para los catalizadores un pico de poca intensidad en 56.7° (211) atribuido a la presencia de SnO (tetragonal, PDF 01-072-1012), que corresponde a la fase reducida de estaño (Nguyen et al., 2016; P. Wu et al., 2011).

Otro pico muy débil se observa en $2q = 42.8^\circ$ para los dos catalizadores, el cual puede asociarse a la presencia de SnSO_4 (Andriani et al., 2025; Ge et al., 2025). Sin embargo, dado que estos compuestos tienden a descomponerse hacia SnO_2 a temperaturas cercanas a 500°C (temperatura de calcinación empleada en el proceso de síntesis).

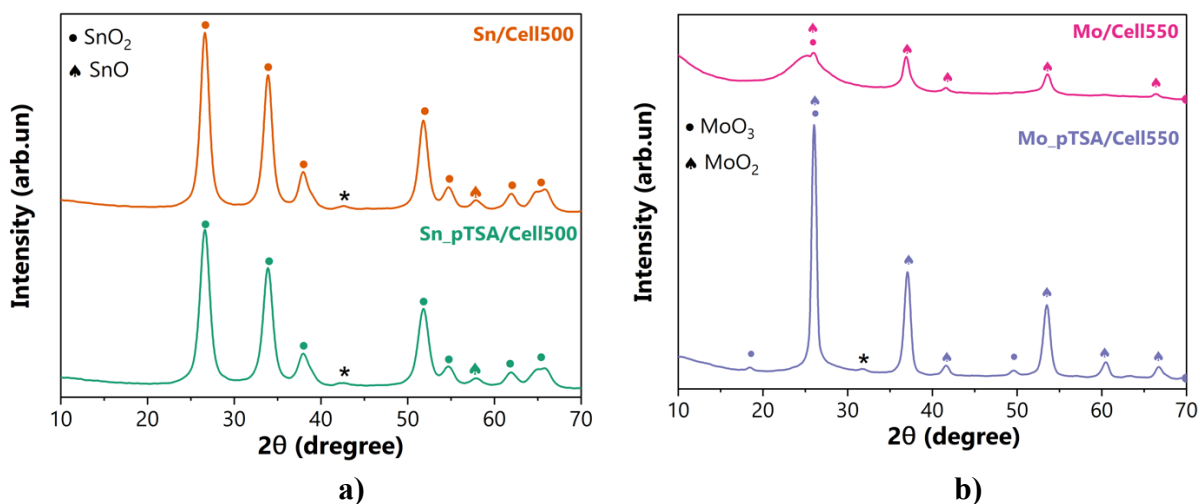
En la Figura 16 b) se presentan los patrones obtenidos para los catalizadores Mo/Cell500 y Mo_pTSA/Cell500. Se identifican fases cristalinas correspondientes mayoritariamente a MoO_2 lo que sugiere una posible reducción parcial de MoO_3 . Los picos detectados para el MoO_2 (monocíclico/tetragonal) formado se observan en $2q = 37^\circ$; 53.5° , 60.5° y 66.8° , correspondientes a los planos (-211/020), (-312/220), (-131/031) y (-402/231) (Narro-García et al., 2017; Su et al., 2024; Tang et al., 2012; Xie et al., 2019). Los picos en $2q = 25.7^\circ$ y 49.8° , correspondientes a los planos (040) y (002), este último únicamente para Mo_pTSA/Cell500, son atribuidos al MoO_3 (ortorrómbico) formado (Jadkar et al., 2017; Maheswari & Muralidharan, 2017). El pico en 25.7° para los dos catalizadores, también puede atribuirse a un solapamiento de los picos principales de los dos óxidos formados, MoO_2 y MoO_3 correspondientes a los planos (-111/110) y (040).

La presencia de carbono durante la calcinación, influyen en las fases finales y en la proporción de MoO_2 con respecto a MoO_3 . La nitidez para Mo_pTSA/Cell500 proporcionan

información sobre la cristalinidad y el tamaño de los cristalitos (17 nm), los cuales son de mayor tamaño con respecto a Mo/Cell550 (1.6 nm). El ancho de los picos para Mo /Cell550 comprueban una menor cristalinidad y un tamaño de partícula más pequeño (nanoestructurado).

Adicionalmente, un pico muy débil observado en $2\theta = 32.5^\circ$ (100) para Mo_pTSA/Cell, según patrones referencia (JCPDS 37-1492), puede asociarse a presencia probable de MoS_2 (H. Gupta et al., 2020). El pico débil en $2\theta = 42.4^\circ$ para los dos catalizadores puede asociarse al plano (111) de la forma tetragonal de MoO_2 .

Figura 16. Difractogramas de rayos X de polvo para los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno



3.2.3.6. Propiedades Texturales y Acidez

Las propiedades texturales de los catalizadores; el área específica, volumen y tamaño de poro, así como la acidez total, se presentan en la Tabla 6. Los parámetros texturales fueron determinados mediante los métodos Brunauer–Emmett–Teller (BET), Dubinin–Radushkevich (DR) y Barrett–Joyner–Halenda (BJH), a partir de la isoterma de adsorción de N_2 .

Tabla 6. *Acidez (TPD/NH₃), área superficial y porosidad de los catalizadores.*

Catalyst	Sn/Cell500	Sn_pTSA/Cell500	Mo/Cell550	Mo_pTSA/Cell550
Total Acidity (mmol NH₃ g⁻¹)	0.05	0.09	0.1	0.05
Desorption peaks (°C)	100 - 430	100 - 560	113	113
BET Surface Area (m² g⁻¹)	112	94	166	73
Pore Volume (cm³ g⁻¹)	0.15	0.07	0.08	0.09
Mesopore Volume	1.02	1.50	1.21	1.29
Micropore Volume	0.08	0.03	0.05	0.05
Average pore Size (nm)	9	6	4	13

*Total Acidity (mmol NH₃ g⁻¹): Represents the total amount of ammonia adsorbed/desorbed, reflecting the overall acidity of the catalyst.

*Desorption peaks (°C): Shows the temperatures at which NH₃ desorbs from the catalyst, indicating different types of acid sites (weak, moderate, strong).

*BET Surface Area (m² g⁻¹): Specific surface area determined using the BET method based on nitrogen adsorption-desorption.

*Pore Volume (cm³ g⁻¹): Total pore volume determined using the BJH method for the adsorption isotherm

*Average pore Size (nm): Average pore size calculated from the pore size distribution

En la Figura 17 a, se muestran las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas para los catalizadores. Los perfiles observados corresponden al tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, característica de materiales mesoporosos (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Dichas isothermas presentan un bucle de histéresis asociado a los procesos de condensación capilar, lo que confirma los valores obtenidos de tamaño de poro en el rango de 2 a 50 nm para todos los materiales evaluados.

El área superficial de los catalizadores se correlaciona con el volumen de nitrógeno adsorbido en las isothermas y con la distribución del tamaño de poro, excepto para el catalizador Sn/Cell, que exhibe un mayor volumen de adsorción. Este catalizador presenta adicionalmente otra particularidad, que forma un bucle de histéresis tipo H3, característico de la adsorción entre capas

de óxidos y/o hidróxidos metálicos, confirmando aún más la formación de óxidos en la superficie (Silvestre-Albero et al., 2012).

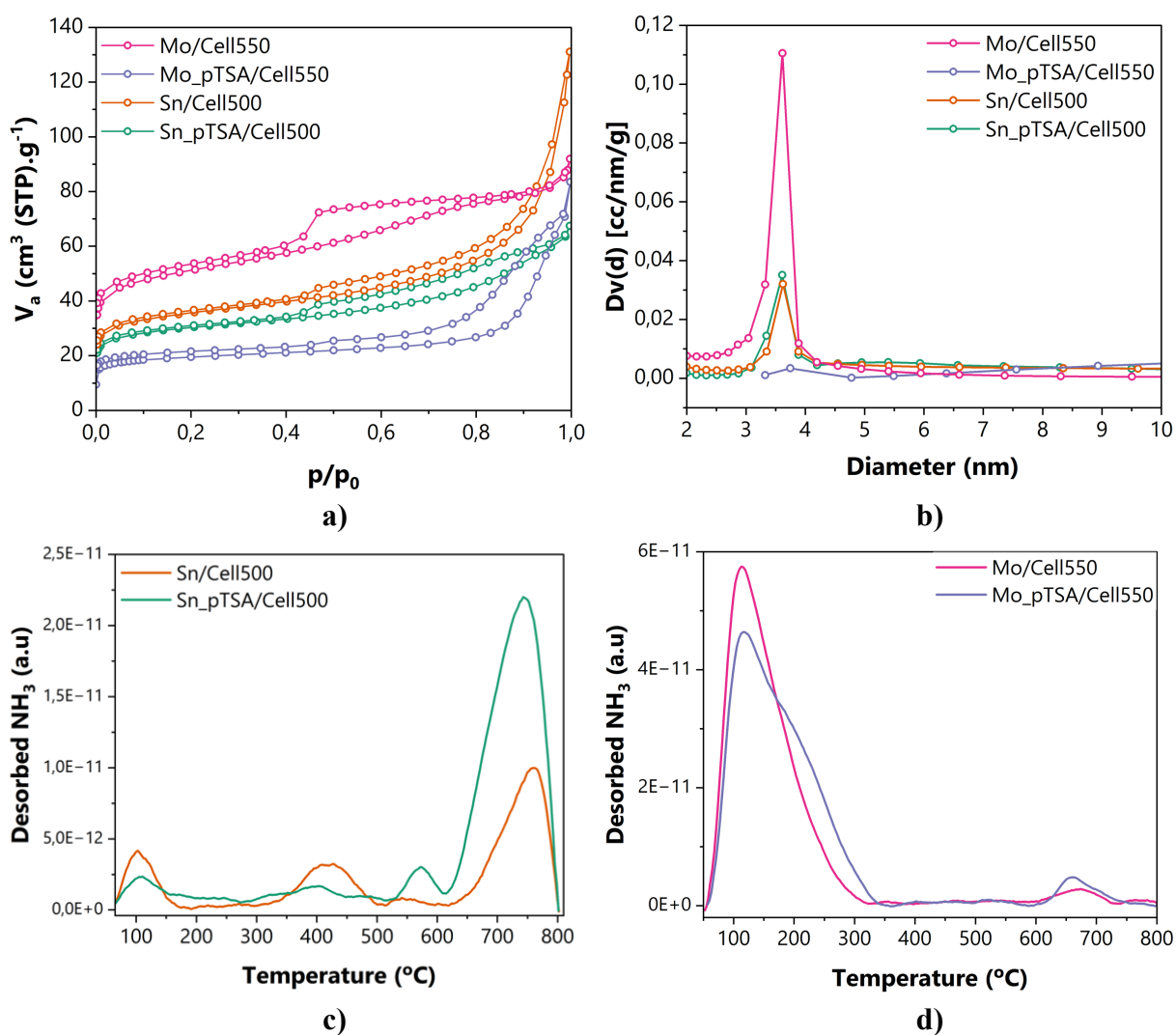
Por otro lado, los catalizadores modificados con ácido p-toluenosulfónico (pTSA) presentan una disminución del área superficial y un aumento en el tamaño de poro, en comparación con sus respectivos materiales sin modificar. Este comportamiento sugiere que la incorporación de pTSA podría bloquear parcialmente los poros, reduciendo así el área accesible para la adsorción de las especies reactivas.

La acidez de los catalizadores se evaluó mediante desorción programada de temperatura con amoníaco (TPD-NH₃), cuyos valores de acidez total y perfiles para los catalizadores se muestran en la Tabla 6 respectivamente.

Los perfiles de desorción de amoníaco para los catalizadores Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell500 se presentan en la Figura 17 c. Para ambos casos, se observan tres picos de desorción de NH₃, lo que evidencia la presencia de sitios ácidos de diferente fuerza. En la región de baja temperatura ($\approx 100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$), ambos catalizadores exhiben un pico de intensidad similar, originado por los sitios ácidos de fuerza media-débil, atribuibles a interacciones físicas del NH₃ (Abbasizadeh et al., 2018). En la región de temperatura intermedia ($\approx 300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$), el catalizador Sn/Cell500 presenta un pico de intensidad moderada, correspondiente a sitios ácidos de fuerza media (Q. Liu et al., 2021). Por su parte, en la región de alta temperatura ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$), el catalizador Sn_pTSA/Cell500 muestra dos picos definidos, uno de intensidad menor y otro marcadamente intenso, lo que indica una mayor concentración de sitios ácidos fuertes (Abbasizadeh et al., 2018; Pham et al., 2021) respecto al catalizador Sn/Cell500, cuya proporción de dichos picos es considerablemente menor. Este comportamiento se confirma con los valores de acidez total de $0.09\text{ mmol NH}_3\text{ g}^{-1}$ para Sn_pTSA/Cell500 y $0.05\text{ mmol NH}_3\text{ g}^{-1}$ para Sn/Cell500. La mayor acidez

observada en el catalizador Sn_pTSA/Cell500 se atribuye a la formación de SnO_x y probablemente a grupos sulfato derivados de la descomposición del ácido p-toluenosulfónico (PTSA), durante el proceso de calcinación.

Figura 17. Gráficos obtenidos del análisis de las propiedades texturales y de acidez de cada catalizador. a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 , b) Distribución de tamaño de poro, c) Desorción programada en temperatura de hidrógeno (TPD- NH_3) de los catalizadores sintetizados con presencia de estaño y d) de molibdeno.



En contraste, los perfiles correspondientes a los catalizadores Mo/Cell550 y Mo_pTSA/Cell550 se presentan en la Figura 17 d. En la región de baja temperatura ($\approx 100\text{--}200$ °C), ambos catalizadores exhiben un pico pronunciado, característico de una alta concentración de sitios ácidos débiles (X. Li et al., 2017). La intensidad de este pico es mayor para el catalizador Mo/Cell550, lo cual concuerda con el valor de acidez total determinado para este material ($0.1\text{ mmol NH}_3\text{ g}^{-1}$), superior al obtenido para Mo_pTSA/Cell550 ($0.05\text{ mmol NH}_3\text{ g}^{-1}$). No obstante, el ensanchamiento del pico observado en Mo_pTSA/Cell550, que se extiende hasta aproximadamente 350 °C, sugiere la presencia adicional de sitios ácidos de fuerza media en este catalizador. Esta curva de desorción más amplia podría estar relacionada también con una menor reducción del MoO_3 , fenómeno que fue corroborado mediante los análisis de DRX.

En la región de alta temperatura (>600 °C), ambos catalizadores presentan un pico de desorción adicional, característico de sitios ácidos fuertes, asociados a centros de Brønsted. En el caso del catalizador Mo_pTSA/Cell550, la curva muestra un ligero ensanchamiento, indicando una mayor proporción de estos sitios ácidos fuertes en comparación con Mo/Cell550.

3.2.3.7. Análisis estructural y composicional SEM/TEM y EDS

El análisis estructural y composicional se realizó mediante transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). La Figura 18 presenta las imágenes obtenidas mediante (HRTEM) y (SEM), así como los mapas de distribución elemental para todos los catalizadores EDS. En la Tabla 7 se reportan los porcentajes obtenidos del análisis de mapeo elemental.

Tabla 7. *Porcentaje de elementos presentes en mapeo elemental - EDS*

Catalyst	%C	%O	%S	%Mo	%Sn
Mo/Cell550	42.78	14.36	----	42.86	----
Mo_pTSA/Cell550	57.13	31.1	0.3	11.77	----
Sn/Cell500	24.94	20.75	----	----	54.31
Sn_pTSA/Cell500	37.54	21.17	3.0	----	37.28

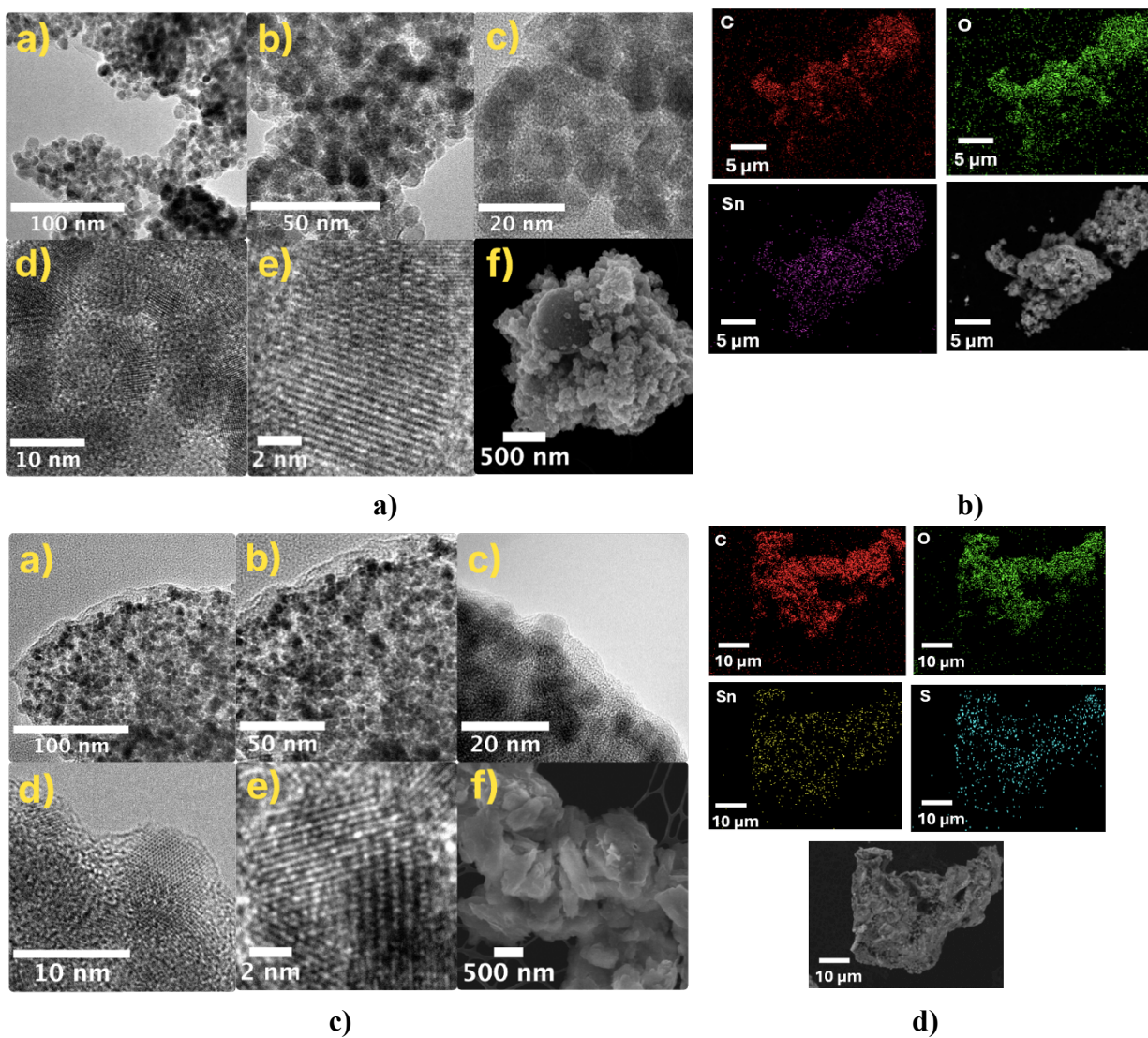
La Figura 18 a y c, presentan las micrografías obtenidas de los catalizadores Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell500, respectivamente. En la Figura 18; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a), correspondiente al catalizador Sn/Cell500, se observa una superficie compuesta por agregados de nanopartículas dispersas sobre una matriz carbonosa homogénea. La imagen SEM (f) muestran una morfología irregular y rugosa, con partículas metálicas embebidas, típica de materiales carbonosos (Kupila et al., 2021). Además, se muestra una buena disposición de las nanopartículas sobre el soporte, lo puede permitir una favorable estabilidad estructural del catalizador.

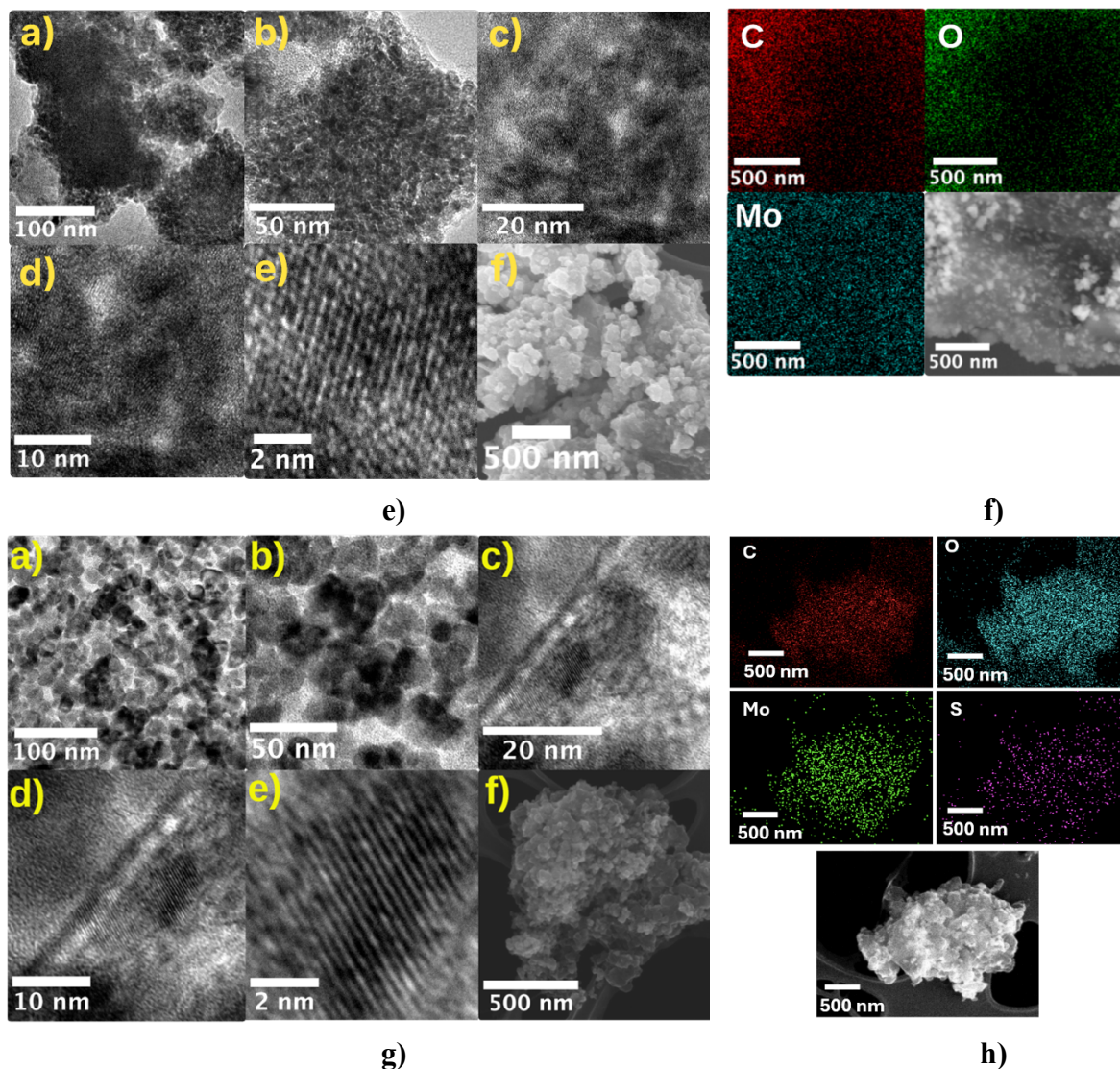
Por otro lado, la Figura 18 c), muestra las micrografías del catalizador Sn_pTSA/Cell500, donde se aprecia una morfología más compacta y una dispersión más fina de las nanopartículas en comparación con Sn/Cell500. En las imágenes TEM (a–c) se evidencian agregados de partículas pequeñas uniformemente distribuidas, integradas dentro de la matriz carbonosa (Dastgheib & Rockstraw, 2001). La presencia del ácido p-toluenosulfónico, induce quizás la formación de una superficie más rugosa y con mayor heterogeneidad textural. La imagen SEM (f) muestra una estructura laminar, rugosa y jerárquicamente porosa.

En las micrografías de alta resolución (d–e) para Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell500, se observan planos cristalinos definidos con una distancia interplanar de 0.38 nm y 0.36 nm,

respectivamente, correspondiente al plano (110) del SnO_2 , lo que confirma la formación de óxidos de estaño cristalinos (Jamil et al., 2026).

Figura 18. Micrografías TEM y SEM de los catalizadores sintetizados con presencia de estaño a) y c); y de molibdeno e) y g). Mapas elementales EDS de los catalizadores sintetizados con presencia de estaño b) y d); y de molibdeno f) y h).





La Figura 18 e), muestra las micrografías para el catalizador Mo/Cell550, evidencian una morfología porosa con estructuras agregadas de distribución irregular. A escalas de 100 y 50 nm (a y b) puede distinguirse una estructura porosa y aglomerada, compuesta por dominios oscuros asociados a las regiones enriquecidas en molibdeno y zonas claras correspondientes a la matriz de carbono. A un mayor aumento, las nanopartículas presentan zonas de contraste difuso, lo que indica una mezcla de fases amorfas y parcialmente cristalinas (Sych et al., 2012). La imagen

correspondiente a SEM (f), muestra una morfología compuesta por agregados irregulares de partículas con aspecto granular y rugoso, formando una estructura jerárquica porosa.

La Figura 18 g) presenta las micrografías de Mo_pTSA/Cell550, en donde se observa una morfología granular y compacta, con partículas distribuidas uniformemente en toda la matriz carbonosa. Las imágenes TEM (a–d) muestran regiones con contrastes homogéneos y partículas finamente dispersas, indicando un alto grado de dispersión del molibdeno (X. Zhang et al., 2015). Por su parte, la micrografía SEM (f) muestra una morfología formada por agregados irregulares y partículas redondeadas adheridas entre sí, conformando una estructura jerárquicamente porosa.

Las imágenes en alta resolución (d y e) para los dos catalizadores, muestran franjas cristalinas con una distancia interplanar de 0.36 y 0.37 nm, respectivamente, las cuales pueden asignarse al plano (011) del MoO_2 o al (110) del MoO_3 , indicando la formación de óxidos de molibdeno parcialmente cristalinos sobre la matriz carbonosa (Pramila et al., 2024; D. Wu et al., 2017).

Los mapas de distribución elemental obtenidos por EDS para todos los catalizadores (Figura 18 b, d, f y h) confirman la presencia de carbono (C) en rojo, correspondiente al soporte carbonoso utilizado en la síntesis; oxígeno (O) en verde, asociado con los óxidos de molibdeno y estaño; y molibdeno (Mo) y estaño (Sn), evidenciando la distribución homogénea del metal en la estructura.

3.2.3.8. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

La caracterización química superficial de los catalizadores se realizó mediante Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). En la Figura 19 se presentan los espectros generales de todos los catalizadores. En la

y Tabla 8 se presentan los datos de las posiciones energéticas y porcentaje atómico de concentración de todas las regiones y niveles de los catalizadores Sn/Cell; Sn_pTSA/Cell y Mo/Cell; Mo_pTSA/Cell, respectivamente. Todos los datos se procesaron con el programa CasaXPS v2.3.24.

En la Figura 19 se muestran los espectros de especiación para C1s, O1s, Sn3d y Mo3d, presentes en los cuatro catalizadores.

La Figura 19 a) muestra los espectros XPS de amplio barrido para las muestras Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell500, donde se evidencian los picos característicos correspondientes a los elementos Sn, O y C, además de las señales Auger de Sn MNN y O KLL. En el espectro de Sn/Cell500 se observa una mayor intensidad de los picos asociados a estaño, particularmente en la región Sn3d (487.80 eV), lo que indica una mayor concentración superficial de especies de estaño (71.5 At.%) (ver

), además, la presencia del pico en la región de O1s (531.8 eV) sugiere la existencia de óxidos de estaño. Por otro lado, para Sn_pTSA/Cell500, la región Sn3d (486.5 eV) presenta una intensidad considerablemente menor (66.3 At.%), lo que puede atribuirse a un efecto de recubrimiento parcial o encapsulamiento del estaño por la matriz carbonosa probablemente más desarrollada tras la síntesis con (pTSA).

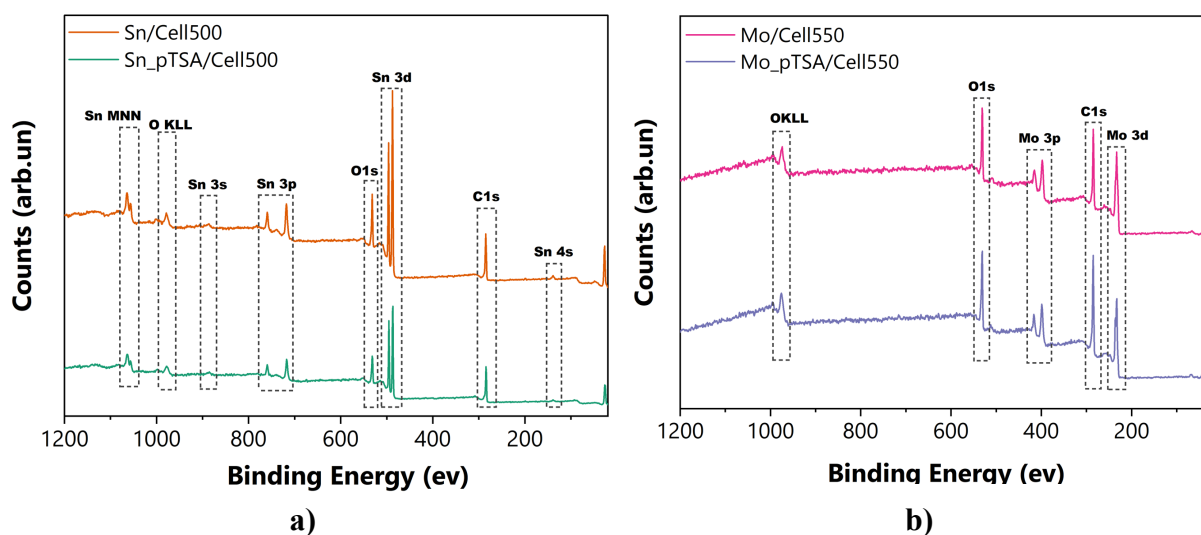
La Figura 19 b) muestra los espectros XPS de amplio barrido para Mo/Cell550 y Mo_pTSA/Cell550. En ambos casos se identifican los picos característicos correspondientes a los niveles de energía de Mo 3d, Mo 3p, O1s, C1s y las señales Auger de O KLL, indicando que las superficies están principalmente compuestas por molibdeno, oxígeno y carbono.

Para los dos catalizadores, se presentan picos de igual intensidad en las regiones de Mo 3d (233 eV). Esto se asocia con la formación de óxidos de molibdeno (MoO_2 y MoO_3) durante la

calcinación a 550 °C. La señal marcada en O1s (~531 eV) confirma la presencia de oxígeno asociado a los óxidos metálicos. Para Mo_pTSA/Cell550 la intensidad de la señal C1s aumenta ligeramente.

Para todos los casos, la detección de los picos de O1s y C1s confirma la presencia de grupos oxigenados y carbonosos residuales en la superficie, coherentes con una matriz carbonosa derivada de la celulosa.

Figura 19. Espectro general de XPS de los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno.

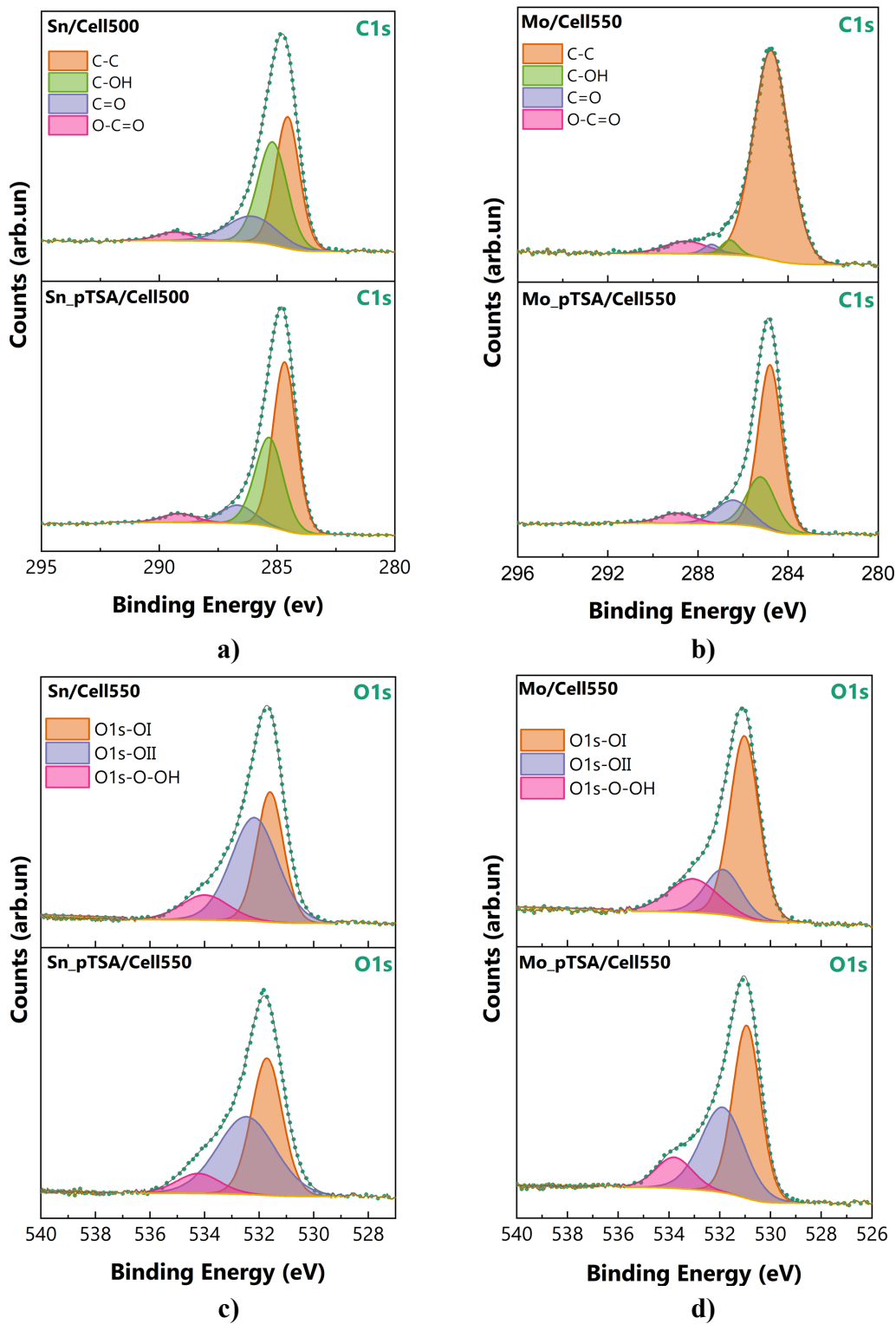


En la Figura 20 a y b), para todos los catalizadores, los picos se descomponen en cuatro componentes principales, asociados a diferentes entornos químicos del carbono: C–C / C=C (~284.6 eV) correspondiente al carbono grafitico o calcinado; C–O (~285.8 eV) asociado a grupos hidroxilo o carbonilos simples; C=O (~287.0 eV) típico de grupos carbonilo y O–C=O (~289.0 eV) relacionado con grupos carboxílicos o ésteres superficiales (Kumari et al., 2025).

Para el catalizador Sn/Cell500, la señal dominante corresponde al enlace C–C con 40.60 At.%. Sin embargo, se observa una contribución apreciable de los componentes oxigenados (C–OH y C=O), lo que sugiere que la calcinación a 500 °C genera una matriz parcialmente reducida, con residuos de grupos funcionales oxigenados provenientes de la celulosa (P. Wang & Shen, 2022). Para Sn_pTSA/Cell500, se observa una mayor proporción de la señal C–C (53.69 At.%) y una ligera disminución de las especies oxigenadas, lo que puede indicar que el pTSA promueve una calcinación con una mayor eliminación de oxígeno superficial. Para este catalizador se puede indicar que hubo una mayor deshidratación y aromatización de los carbonos, generando una estructura más grafitica.

En la Figura 20 b), Mo/Cell550 presenta una distribución similar, dominada por el pico C–C con un 86.6 At.%. En contraste, Mo_pTSA/Cell55 exhibe una mayor cantidad de oxígeno superficial, confirmando que el pTSA incrementa el carácter grafitico y disminuye probablemente los defectos asociados a grupos oxigenados .

Figura 20. Espectros XPS de alta resolución de C1s a) y b); O1s c) y d); de los catalizadores sintetizados.

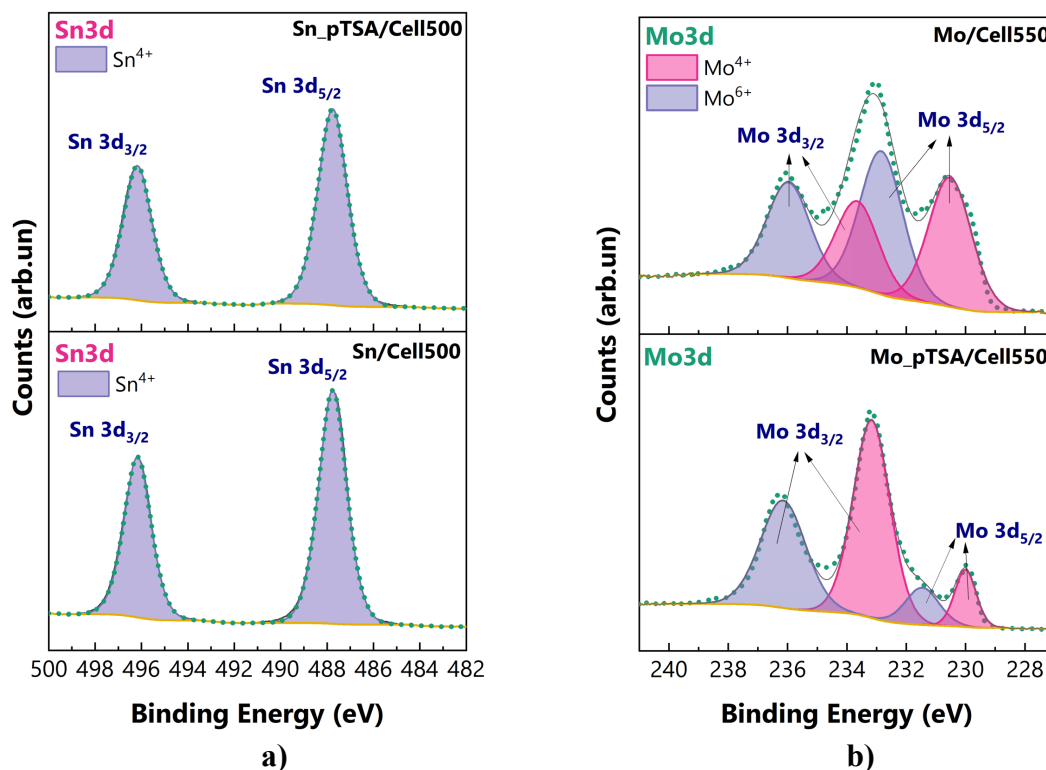


En la Figura 20 c y d), para todos los casos, los picos se descomponen en tres componentes asociados a diferentes entornos químicos del oxígeno: O-I (~ 531.5 eV) asignado al oxígeno “*lattice oxygen*” que forma parte de la estructura cristalina de los óxidos metálicos (SnO , SnO_2 , MoO_2 y MoO_3); O-II (~ 532.5 eV) asociado al oxígeno deficiente o quimisorbido en la superficie, esto puede indicar vacantes de oxígeno o especies de hidroxilo superficiales que pueden actuar como centros activos en procesos catalíticos y O-OH (~ 534.0 eV) correspondiente a moléculas de agua o grupos hidroxilo fisisorbidos en la superficie. El rango de las energías (eV) se encuentran alrededor de 531 eV y 533 eV, rango esperado para óxidos metálicos y especies superficiales (Dwivedi et al., 2015; Hastir et al., 2017).

La Figura 20 c) muestra que para SnCell500 y Sn_pTSA/Cell500 se presenta una predominancia del componente O1s–OII (50.71 y 46.74 At.%), indicando una superficie rica en oxígeno o a especies superficiales asociadas a Sn–O, corroborando la información discutida en el análisis DRX. La presencia del pico O–OH sugiere una mayor afinidad de los óxidos SnO_x con el agua. Para Sn_pTSA/Cell550, se observa un incremento en la señal O1s–OI, en comparación con Sn/Cell550, lo que sugiere una mayor formación de óxidos SnO_x estables en este catalizador.

Para el caso del molibdeno, Figura 20 d), Mo/Cell550 presenta un pico dominado por el componente O1s–OI, lo cual indica la formación predominante de óxidos metálicos estables ($\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$). Se aprecia también una contribución secundaria de O1s–OII, lo que sugiere la coexistencia de defectos de oxígeno o regiones parcialmente reducidas (Mo^{4+}). Para Mo_pTSA/Cell550, se observa una ligera reducción en la intensidad del componente O–OH y un aumento de O1s–OII, lo que indica la formación de más vacancias de oxígeno o defectos superficiales activos.

Figura 21. Espectros XPS de alta resolución de b) Sn3d y c) Mo3d de los catalizadores sintetizados.



En los espectros de Sn3d, mostrados en la Figura 21 a), se observan dos picos principales correspondientes a los niveles Sn 3d_{5/2} (~487.7 eV) y Sn 3d_{3/2} (~496.1 eV), separados por una energía de 8.4 eV, valor característico del estaño en estado de oxidación +4.

Para los dos catalizadores los picos muestran una existencia única de Sn⁴⁺ (SnO₂). El porcentaje atómico de concentración de esta especie Sn⁴⁺ (SnO₂), corresponde a 100 % para Sn/Cell 500 y Sn_pTSA/Cell500. La predominancia del estado Sn⁴⁺ confirma que los catalizadores contienen principalmente SnO₂, un óxido reconocido por su contribución a la acidez de tipo Lewis (dos Santos et al., 2022).

Por otro lado, los espectros Mo3d mostrados en la Figura 21 b) exhiben los picos característicos de Mo 3d_{5/2} (~230.5 eV) y Mo 3d_{3/2} (~233.6 eV), con una separación de ~3.2 eV, correspondientes a los estados de Mo⁴⁺ (MoO₂) y Mo⁶⁺ (MoO₃).

Tanto para Mo/Cell550 como para Mo_pTSA/Cell550 se observa una mezcla de Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺, con una predominancia de Mo⁶⁺ para lo Mo/Cell550 y de Mo⁴⁺ para Mo_pTSA/Cell550, lo que sugiere que durante la calcinación parte del MoO₃ se redujo a MoO₂, probablemente por la acción reductora del carbono. Este equilibrio entre Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺ indica la coexistencia de óxidos mixtos (MoO₂/ MoO₃), lo cual puede ser favorable para aplicaciones catalíticas, al proporcionar tanto sitios redox activos como estabilidad estructural (D. Wu et al., 2017).

Desde el punto de vista de la acidez, la predominancia de Mo⁴⁺ podría estar relacionada con una presencia notable de sitios ácidos de Lewis, enfatizando que la predominancia de estos catalizadores son los sitios ácidos débiles, lo que podría influir en la actividad catalítica. Estos hallazgos pueden correlacionarse con los análisis de acidez mediante desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) y los resultados estructurales obtenidos por DRX.

Tabla 8. Datos obtenidos del análisis por XPS para los catalizadores Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell

Sn/Cell500			Sn_pTSA/Cell500	
General				
Nivel	Position (eV)	Atomic Concentration (%)	Position (eV)	Atomic Concentration (%)
O1s	531.80	15.37	531.5	15.52
C1s	284.80	13.11	284.5	18.20
Sn3d	487.80	71.53	486.5	66.28
O 1s (Residual SDT=0.90)			O 1s (Residual SDT=0.88)	
OI	531.59	36.87	531.71	44.27
OII	532.17	50.71	532.46	46.74
O-OH	533.98	12.42	534.23	8.99

C 1s (Residual SDT=0.98)			C 1s (Residual SDT=0.77)	
C-C	284.55	40.60	284.67	53.69
C-OH	285.19	39.03	285.33	34.04
C=O	286.06	16.70	286.67	8.19
O-C=O	289.35	3.67	289.16	4.08
Sn3d (Residual SDT=2.77)			Sn3d (Residual SDT=3.15)	
Sn +4 _{5/2}	487.76	59.99	487.76	59.99
Sn +4 _{3/2}	496.17	40.01	496.17	40.01

Tabla 9. Datos obtenidos del análisis por XPS para los catalizadores Mo/Cell500 y Mo_pTSA/Cell

Mo/Cell500			Mo_pTSA/Cell500	
General				
Nivel	Position (eV)	Atomic Concentration (%)	Position (eV)	Atomic Concentration (%)
O 1s	531	21.99	530.80	21.05
C 1s	285	24.39	284.80	24.80
N 1s	398	19.58	398.80	22.66
Mo 3d	233	34.04	232.80	31.49
O 1s (Residual SDT=0.82)			O 1s (Residual SDT=0.94)	
OI	531.02	61.90	530.94	49.65
OII	531.87	19.09	531.88	38.57
O-OH	533.05	19.01	533.79	11.79
C 1s (Residual SDT=1.17)			C 1s (Residual SDT=0.93)	
C-C	284.75	88.86	284.80	59.30
C-OH	286.58	2.88	285.19	22.73
C=O	287.39	1.87	286.43	12.73
O-C=O	288.51	6.39	288.93	5.24

Mo3d			Mo3d	
(Residual SDT=2.73)			(Residual SDT=4.14)	
Mo +4	230.52	28.45	230	8.36
Mo +6	232.84	31.54	231.46	8.50
Mo +4	233.65	18.98	233.16	49.88
Mo +6	235.97	21.04	236.15	33.26

3.3. *Conclusiones del capítulo*

La utilización de la cascarilla de arroz como precursor carbonoso permitió valorizar un subproducto agroindustrial abundante y de bajo costo, mediante la obtención de un carbón con estabilidad térmica y presencia de grupos funcionales activos, para usarlo como soporte catalítico.

El proceso combinado de síntesis hidrotermal y calcinación permite la preparación de catalizadores híbridos carbono-óxidos metálicos, con composiciones químicas controladas. Durante este proceso, los óxido metálicos son depositados sobre el material carbonoso.

Los análisis estructurales (DRX, FTIR y XPS) evidencian la formación de fases cristalinas SnO_2 y MoO_3 , con posible presencia de SnO y MoO_2 en todos los catalizadores. Además, se evidenció por XPS de la coexistencia de ($\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ y $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$).

Las micrografías SEM y los análisis BET revelaron morfologías heterogéneas con estructuras menos porosas en los catalizadores modificados con pTSA. Esto evidencia que la adición del ácido influye significativamente en la textura superficial, generando materiales con menor rugosidad y cristalinidad local, coherentes con la disminución del área superficial y el incremento del tamaño de poro observados en los resultados de BET, en comparación con los sólidos no modificados.

Por su parte, los análisis de desorción programada de amoníaco (TPD- NH_3) mostraron que el contenido de acidez es bajo; en el caso del catalizador Mo/Cell500 presentó la mayor acidez total de sitios ácidos débiles, mientras que Sn_pTSA/Cell500 exhibió sitios más fuertes, de acuerdo con el perfil de desorción obtenido.

En conjunto, los resultados demuestran que la naturaleza del precursor metálico, el tratamiento térmico y la incorporación de pTSA determinan las propiedades estructurales, texturales y de acidez de los catalizadores. Entre los materiales evaluados, Sn_pTSA/Cell500 se

perfila como el más prometedor para las pruebas catalíticas de deshidratación de xilosa a furfural, las cuales se discutirán en el siguiente capítulo.

4. Evaluación de catalizadores ácidos – sólidos en la producción de furfural

4.1. Introducción específica del capítulo

La producción de furfural a partir de azúcares derivados de biomasa lignocelulósica, como la xilosa, representa una alternativa sostenible frente a la síntesis petroquímica de compuestos plataforma utilizados en la industria química (Canhaci et al., 2017; S. B. Kim et al., 2011). En este contexto, el desarrollo de catalizadores heterogéneos basados en materiales carbonosos de origen renovable ha adquirido especial relevancia, al ofrecer ventajas en términos de estabilidad térmica, reusabilidad y compatibilidad ambiental (X. Wang et al., 2021). Los soportes obtenidos a partir de la celulosa presente en la cascarilla de arroz constituyen una ruta prometedora para el aprovechamiento integral de este subproducto agroindustrial, permitiendo no solo valorizar un residuo abundante, sino también impulsar procesos más limpios y eficientes.

En el presente capítulo se evalúa el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados en la conversión de xilosa a furfural, considerando la influencia de la composición, acidez superficial, estructura porosa y estados de oxidación metálicos en la actividad y selectividad de la reacción. A través del análisis comparativo de los diferentes sistemas de reacción catalíticos, se busca establecer una relación entre las propiedades fisicoquímicas del soporte carbonoso y el desempeño en la producción de furfural, con el fin de identificar las condiciones más favorables para su aplicación en procesos de biorrefinería orientados a la economía circular y la reducción de emisiones asociadas a fuentes fósiles.

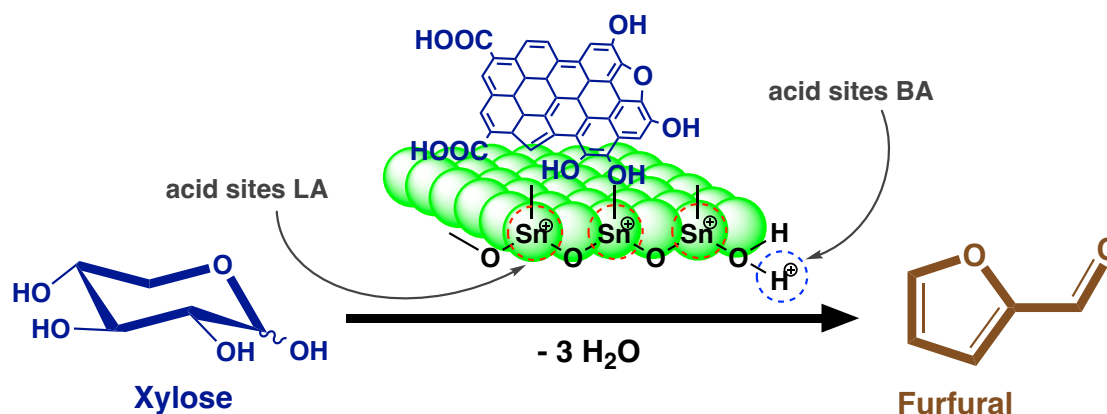
4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Actividad de deshidratación de la xilosa para la producción de furfural

A pesar de que la síntesis de furfural a partir de xilosa parece un proceso sencillo, el cual consiste en una deshidratación profunda de la azúcar pentosa, la reacción catalizada por ácidos sólidos presenta una notable complejidad. Diversos estudios reportados (Fang et al., 2022; Z. Li et al., 2020b; Marcotullio & De Jong, 2010b; W. Yang et al., 2012) en la literatura han evidenciado que la xilulosa actúa como un intermediario clave, generado a partir de la isomerización de la xilosa por la acción de los sitios ácidos de tipo Lewis (LAS). Posteriormente, este intermediario se deshidrata para formar furfural, proceso promovido principalmente por los sitios ácidos de tipo Brønsted (BAS) (W. Guo et al., 2023; N. K. Gupta et al., 2017).

A continuación, se presenta un esquema general del proceso de conversión catalítica de la xilosa a furfural utilizando catalizadores carbonosos ácidos sólidos desde catálisis heterogénea.

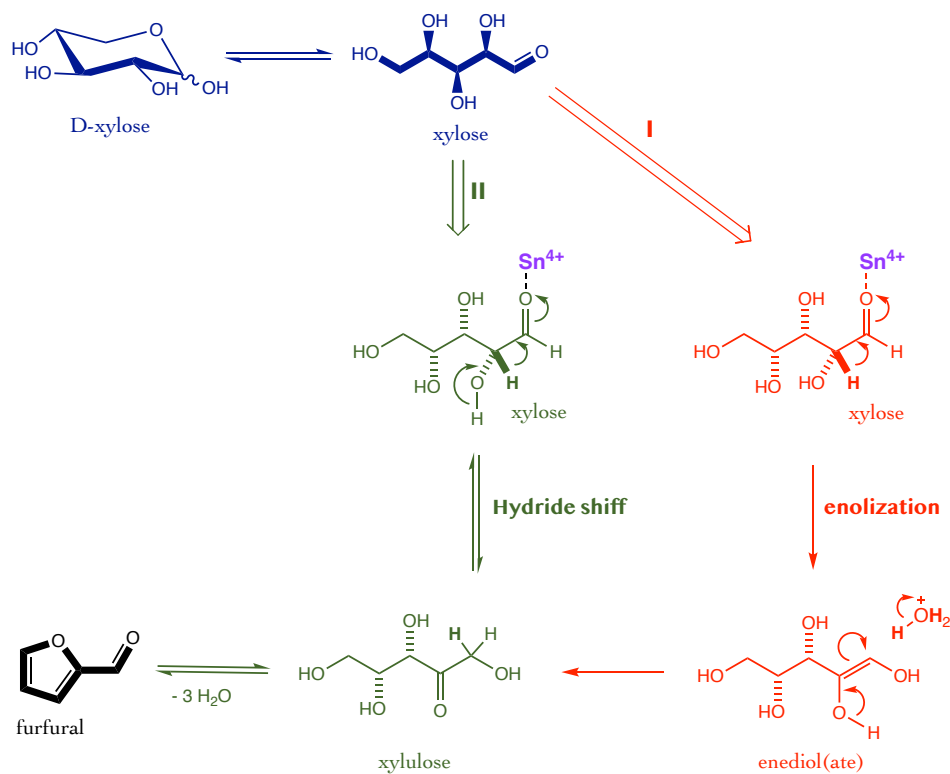
Figura 22. Esquema general de la reacción de conversión catalítica de xilosa a furfural.



Esta conversión de xilosa a furfural, generalmente se da a partir de dos pasos importantes consecutivos, una isomerización seguido de una de deshidratación. Sin embargo, en el paso de la

isomerización se consideran dos mecanismos generales, mostrados en la Figura 23. El primer mecanismo (I) sugiere que la xilosa forme un intermediario enediol(ato) que se protona en C-1 para producir una cetosa, la xilulosa, luego se deshidrata en furfural a través de un ion furanosil oxocarbenio (Mishra et al., 2019). El segundo mecanismo es que el metal como el estaño ayude en un desplazamiento de 1,2-hidruro para formar la cetosa a partir de la aldosa en un solo paso (Binder et al., 2010; N. K. Gupta et al., 2017; W. Yang et al., 2012).

Figura 23. Mecanismo de reacción de la conversión de xilosa hacia furfural. Tomado y adaptado de Binder et al. (2010)



4.2.1.1. Ensayos catalíticos de deshidratación de la xilosa con diferentes catalizadores en la producción de Furfural

Inicialmente, se evaluó la producción de furfural a partir de la conversión catalítica de xilosa utilizando los siete catalizadores previamente sintetizados. El propósito de esta evaluación preliminar fue identificar el material con el mejor desempeño catalítico y, con ello, orientar las etapas posteriores del estudio. Los resultados obtenidos en esta primera fase se presentan en la Tabla 10 y Figura 24.

Tabla 10. Rendimiento de Furfural y producción de Huminas con cada catalizador.

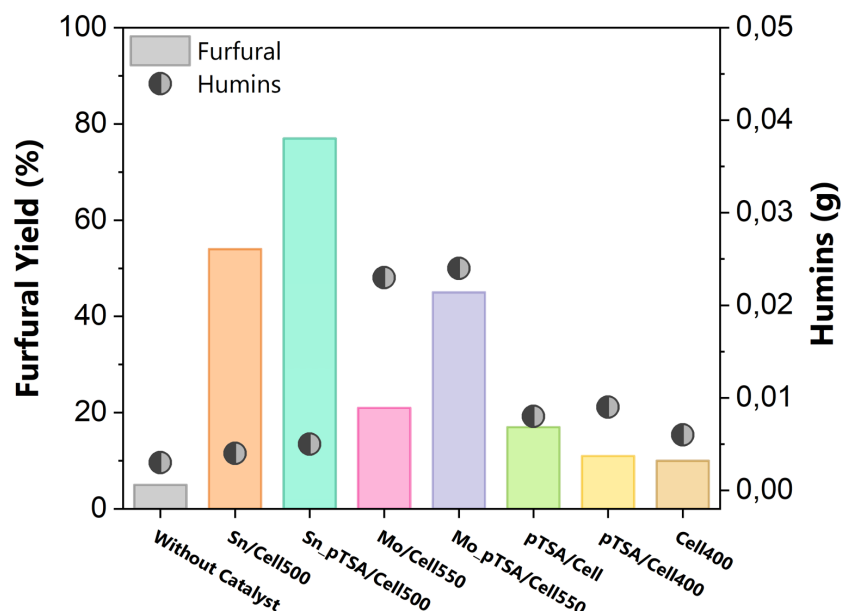
Catalizador	Rendimiento Furfural (%)	Huminas (g)
Sin Catalizador	5	0.003
Sn/Cell500	54	0.004
Sn_pTSA/Cell500	77	0.005
Mo/Cell550	21	0.023
Mo_pTSA/Cell550	45	0.024
pTSA/Cell	17	0.008
pTSA/Cell400	11	0.009
Cell400	10	0.006

Los resultados evidencian que los catalizadores con estaño, Sn/Cell500 y Sn_pTSA/Cell500, fueron los más eficientes en la producción de furfural, alcanzando rendimientos del 54 % y 77 %, respectivamente, además de presentar la menor formación de huminas (0,004 g/ y 0,005 g/). El segundo mejor desempeño catalítico correspondió al Mo_pTSA/Cell550, con un rendimiento del 45 %.

Se observa que los catalizadores sin molibdeno o estaño —pTSA/Cell, pTSA/Cell400 y Cell400— el rendimiento en furfural disminuye aproximadamente un 70 % en comparación con el mejor catalizador, Sn_pTSA/Cell500. Estos resultados evidencian la influencia decisiva de los grupos sulfónicos en la producción de furfural, así como el efecto de la temperatura de calcinación sobre la preservación del material catalítico. Tal como se discutió en el capítulo 3 (apartado 3.2.3.), a las temperaturas de calcinación, empleadas en la síntesis de los catalizadores (400, 500 y 550 °C), dichos grupos sulfónicos no se detectaron mediante FTIR-ATR en los sólidos calcinados. Esto se debe a que la calcinación de materiales impregnados con ácido p-toluenosulfónico (pTSA) en atmósfera inerte de N₂, a partir de ~350 °C, provoca la pirólisis completa del grupo sulfónico, liberando principalmente SO₂(g) y generando depósitos carbonosos, junto con pequeñas cantidades de azufre reducido (S⁰/S²⁻) en la superficie del sólido (Adugna et al., 2024; Knyazheva et al., 2023; Van Loon et al., 1993).

La comparación entre el rendimiento obtenido en ausencia de catalizador y el alcanzado con Cell400 evidencia la contribución de los sitios ácidos de Brønsted presentes en la superficie de sólido carbonoso. Dichos sitios corresponden principalmente a grupos fenólicos generados durante la calcinación de la celulosa a 400 °C, los cuales, aunque poseen una acidez relativamente débil, podrían promover la deshidratación de la xilosa y favorecer la formación de pequeñas cantidades de furfural.

Figura 24. Rendimiento de Furfural y producción de huminas para cada catalizador. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 170 °C durante 60 min.



Las huminas son subproductos sólidos que se generan durante la degradación hidrotermal de los carbohidratos y representan una de las principales vías de pérdida de carbono, afectando de manera significativa el rendimiento global en la producción de bioproductos derivados de biomasa. Según lo reportado por Shi et al. (2019), su formación ocurre a través de reacciones de adición y condensación aldólica entre aldehídos α -carbonílicos y aldehídos α,β -insaturados, especies que se producen como intermediarios durante la degradación de los carbohidratos y de compuestos derivados del furfural. Estos intermediarios han sido ampliamente sugeridos como los precursores primarios responsables de la nucleación y crecimiento de las huminas.

La formación de huminas observados para los catalizadores Mo/Cell550 y Mo_pTSA/Cell550 pueden explicarse a partir de los rendimientos obtenidos de furfural, 21 % y 45 %, respectivamente. Estos rendimientos corresponden a conversiones de xilosa del 74 % y 90 %, lo que indica que una proporción considerable de la xilosa convertida no se deshidrató de

manera selectiva hacia furfural. En su lugar, parte del sustrato reaccionó a través de rutas secundarias que favorecieron la formación de intermediarios y polímeros carbonosos, contribuyendo así a la generación de huminas. La xilosa puede seguir dos rutas principales que contribuyen a la formación de huminas: i) β -eliminación para formar aldehídos α,β -insaturados, que pueden experimentar tautomería ceto-enólica para generar aldehídos α -carbonílicos; ii) deshidratación para formar furfural y derivados relacionados, que podrían experimentar una apertura hidrolítica del anillo para generar aldehídos α -carbonílicos. Estos aldehídos α,β -insaturados y aldehídos α -carbonílicos formados podrían experimentar adición/condensación aldólica que generan las huminas sólidas (N. Shi et al., 2019; X. Ye et al., 2025).

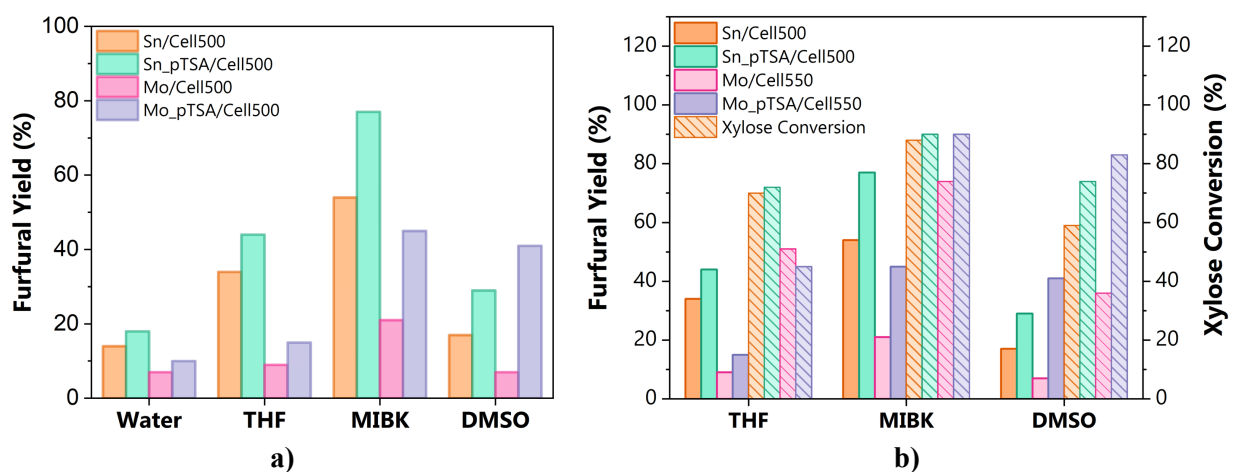
En la Figura 25 se muestra la influencia de diferentes de los disolventes usados en la conversión de xilosa a furfural. Se evaluaron dos sistemas típicos de codisolventes monofásicos: agua-tetrahidrofurano (W-THF) y agua-dimetilsulfóxido (W-DMSO), así como un sistema bifásico constituido por agua-metilisobutilcetona (W-MIBK). En todos los casos se empleó una proporción 1:3, correspondiente a 2 mL de agua y 6 mL de solvente orgánico.

El agua se seleccionó como fase acuosa debido a su elevada capacidad para disolver la xilosa; adicionalmente, se realizó la reacción en un sistema constituido únicamente por agua con fines comparativos. Si bien el agua es un disolvente simple y de bajo costo ampliamente empleado en la producción de furfural, su alta polaridad limita la solubilidad del furfural y favorece la ocurrencia de reacciones secundarias indeseables. En medios acuosos puros, tanto la xilosa como el furfural son altamente susceptibles a una autopolimerización y de polimerización cruzada, lo que conduce a la formación de huminas disminuyendo significativamente la selectividad del proceso (Dai et al., 2022). Con el fin de mitigar estos efectos, se emplean disolventes orgánicos inmiscibles en agua como fase extractiva, dando lugar a sistemas bifásicos que permiten la

extracción *in situ* del furfural recién formado, reduciendo su permanencia en la fase reactiva y, en consecuencia, favoreciendo las reacciones de degradación

Debido a lo anterior, es importante destacar que la selección del disolvente constituye un factor determinante en la producción de furfural. En particular, el comportamiento de los disolventes orgánicos difiere significativamente entre dos sistemas; los monofásicos y los bifásicos. En los sistemas monofásicos, el disolvente actúa como medio de reacción en contacto directo con reactivos, productos y catalizadores, logrando modificar la estructura de las especies disueltas, alterar los equilibrios así como las velocidades de reacción, afectando la reacción y su mecanismo de transformación. En contraste, en los sistemas bifásicos, la función principal del disolvente orgánico es extraer de manera selectiva el furfural hacia la fase orgánica. Esta estrategia de extracción *in situ* resulta altamente eficaz, ya que permite separar el producto conforme se va formando y minimiza las reacciones secundarias indeseadas, en consecuencia, incrementando el rendimiento global de furfural (Q. Lin et al., 2021).

Figura 25. Influencia del solvente en la producción del furfural para cada catalizador. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 6 mL de solvente, 2 mL H₂O, 170 °C durante 60 min.



Para los sistemas monofásicos, los mayores porcentajes de conversión de xilosa se obtuvieron en el medio W–DMSO utilizando los catalizadores Mo_pTSA/Cell550 (83 %) y Sn_pTSA/Cell500 (74 %). En comparación, el sistema W–THF mostró conversiones más moderadas con Sn/Cell500 (70 %) y Mo/Cell550 (51 %). No obstante, el rendimiento más alto de furfural no se alcanzó en W–DMSO, sino en el sistema W–THF catalizado por Sn_pTSA/Cell500, donde se obtuvo un 44 % de producto, evidenciando que una mayor conversión de xilosa no necesariamente se traduce en un mayor rendimiento hacia furfural.

Esto puede explicarse por la elevada polaridad y capacidad de solvatación del DMSO, un codisolvente aprótico polar que, al incorporarse al medio acuoso, incrementa la densidad local de iones hidronio hidratados, favoreciendo la deshidratación de la xilosa (L. Huang et al., 2023). No obstante, esta misma capacidad de solvatación también estabiliza intermediarios reactivos que pueden desviarse hacia rutas paralelas, promoviendo reacciones de condensación y polimerización que conducen a la formación de huminas, en concordancia con lo discutido previamente.

En contraste, el THF, al ser un disolvente menos polar que el DMSO, limita la conversión global de la xilosa, pero mejora significativamente la extracción *in situ* del furfural. Esto permite que el producto migre rápidamente fuera de la fase acuosa y/o catalítica, reduciendo su participación en reacciones secundarias y aumentando la selectividad hacia furfural. Asimismo, la menor polaridad del THF disminuye la estabilización de radicales, carbocationes y oligómeros que actúan como precursores de huminas, contribuyendo así a un mayor rendimiento del producto deseado (Mellmer et al., 2018).

En el sistema bifásico W–MIBK se observa una conversión notable de xilosa, con valores que oscilan entre 74 % y 90 %, junto con los mejores rendimientos de furfural, alcanzando un 78 % para el catalizador Sn_pTSA/Cell500. Si bien la capacidad extractiva del MIBK hacia el furfural

es un factor determinante en estos resultados, existen otras propiedades del disolvente que también contribuyen al incremento en los rendimientos. Entre ellas se destaca el coeficiente de partición (K_p), que describe la preferencia del furfural por la fase orgánica frente a la fase acuosa. Un mayor valor de K_p implica una elevada afinidad del producto por el disolvente orgánico, lo cual facilita su transferencia inmediata desde la fase acuosa hacia la fase de extracción (Q. Lin et al., 2021).

En particular, el MIBK presenta valores de K_p para el furfural reportados entre aproximadamente 7 y 12, lo que lo posiciona entre los disolventes más eficientes para este propósito (L. Huang et al., 2023). En contraste, otros disolventes comúnmente utilizados, como el tolueno, presentan coeficientes de partición significativamente menores, típicamente entre 3 y 5 (Q. Lin et al., 2021). Esto indica que el furfural muestra una afinidad entre 4 y 7 veces mayor por el MIBK que por el tolueno. Como consecuencia, la extracción rápida del furfural recién formado reduce su permanencia en la fase acuosa, donde es susceptible a reacciones secundarias como condensación y polimerización, disminuyendo la formación de huminas y mejorando la selectividad global del proceso (L. Huang et al., 2023; Walker et al., 2018).

Otro factor determinante es la energía libre de solvatación (ΔG_{sol}), asociada a la estabilización de una molécula en un solvente específico. Entre mayores sean los valores negativos de ΔG_{sol} mayor es la estabilidad termodinámica del compuesto - solvente (Q. Lin et al., 2021). De acuerdo con los valores reportados por Lin et al. (2021), la energía libre de solvatación del furfural en MIBK es $\Delta G_{\text{sol(MIBK)}} = -26.34$ kJ/mol, mientras que en otros solventes típicamente utilizados se obtienen valores menos favorables, como tolueno ($\Delta G_{\text{sol(TOLUENO)}} = -23.53$ kJ/mol) y agua ($\Delta G_{\text{sol(AGUA)}} = -16.89$ kJ/mol). Un caso particular es MeTHF, cuyo valor más negativo ($\Delta G_{\text{sol}} = -30.62$ kJ/mol) indica una solvatación aún más efectiva, aunque no necesariamente una mejor capacidad extractiva bajo condiciones bifásicas.

El hecho de que el MIBK presente una energía de solvatación más favorable para el furfural que el agua implica que el producto es termodinámicamente más estable en la fase orgánica. Como consecuencia, la transferencia del furfural desde la fase acuosa hacia el MIBK está impulsada termodinámicamente por el gradiente de energía libre de Gibbs. Esta diferencia de solvatación no solo facilita la extracción *in situ*, sino que también reduce la actividad química del furfural al situarlo en un medio menos polar, propenso a promover reacciones de degradación, tales como resinificación, condensación o formación de huminas. De esta manera, la disminución de su permanencia en la fase acuosa contribuye directamente a un incremento en la selectividad y el rendimiento del proceso (X. Hu et al., 2014).

Para el sistema de reacción que contiene únicamente agua, el rendimiento máximo obtenido de furfural fue del 18 %, en contraste con el 44 % logrado en el sistema W-THF utilizando el catalizador Sn_pTSA/Cell. Este menor rendimiento puede explicarse por tres factores principales:

i) Permanencia del furfural en la fase acuosa reactiva. En ausencia de un solvente orgánico de extracción, el furfural formado permanece en contacto directo con la fase catalítica. Esta situación favorece su participación en reacciones secundarias, como condensaciones tipo aldólica, resinificación o formación de huminas, lo que disminuye la selectividad global del proceso (L. Huang et al., 2023).

ii) Mayor solvatación de los sitios ácidos de Brønsted en medio acuoso. En un sistema compuesto exclusivamente por agua, los protones asociados a los centros ácidos de Brønsted son fuertemente solvatados por la extensa red de puentes de hidrógeno del solvente. Este efecto de solvatación reduce su actividad catalítica efectiva. Por ejemplo, la energía libre de solvatación del protón (H^+) en agua ($\Delta G_{sol} \approx 1113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), disminuye en magnitud ($\Delta G_{sol} \approx 1089 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en acetonitrilo, un disolvente aprótico. Esta estabilización del protón en agua se traduce en una menor

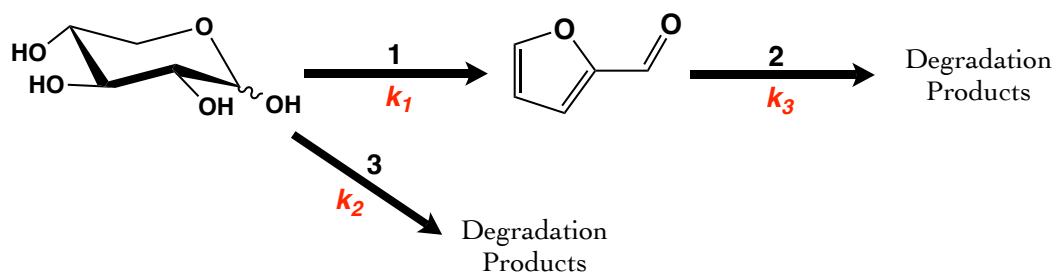
acidez efectiva y, por ende, en una menor capacidad catalítica para promover la deshidratación de la xilosa hacia furfural (Mellmer et al., 2014).

iii) Solvatación menos favorable del furfural en agua. La energía libre de solvatación del furfural es menos favorable termodinámicamente en agua que en solventes orgánicos. Esta menor estabilización incrementa la reactividad del furfural en la fase acuosa, facilitando rutas de descomposición y reacciones paralelas que consumen el producto deseado. Como consecuencia, el furfural permanece en un entorno altamente reactivo que acelera su degradación, lo que se refleja en el bajo rendimiento final observado (Nanda et al., 2021).

Otro aspecto a considerar, es la energía de activación aparente asociada con la formación de furfural cuando se emplean sistemas monofásicos. Mellmer et al. (2014) propusieron un esquema cinético para la conversión de xilosa a furfural, ilustrado en la Figura 26 en el cual se describen distintas rutas de reacción. En dicho estudio, se reportaron energías de activación de $145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la reacción 1, correspondiente a la formación de furfural a partir de xilosa en agua, y de $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la reacción 2, asociada a la degradación del furfural. Resultados similares fueron reportados en otros estudios (Jing & Xiuyang, 2007), donde se calcularon energías de activación de $123,27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la formación de furfural y $58,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para su degradación, ambas determinadas en agua a 180°C . No obstante, se ha demostrado que estos valores energéticos pueden modificarse significativamente al incorporar un disolvente orgánico en el sistema de reacción, observándose una disminución de la energía de activación para la reacción de formación de furfural y, de manera simultánea, un incremento en la energía de activación de las rutas de degradación, lo que favorece una mayor selectividad hacia el producto deseado (M. Wang et al., 2015b).

Figura 26. Serie de reacciones para la deshidratación catalizada por ácido de xilosa a furfural.

Tomado y adaptado de: Mellmer et al. (2014).



En conjunto, la sinergia entre un coeficiente de partición elevado y una energía de solvatación favorable en la fase orgánica explica por qué sistemas bifásicos como W-MIBK pueden duplicar o triplicar el rendimiento de furfural en comparación con sistemas monofásicos o con disolventes apróticos polares (Qi et al., 2020). La extracción *in situ* actúa como una estrategia de control químico, desplazando el equilibrio hacia la formación de furfural y minimizando su degradación, lo que incrementa significativamente la eficiencia global del proceso.

Los resultados obtenidos indican que el sistema bifásico W-MIBK es el más adecuado para la conversión catalítica de xilosa a furfural en este estudio, ya que permitió alcanzar los mayores rendimientos y selectividades entre los sistemas estudiados. Asimismo, estos resultados son consistentes con los reportes disponibles en la literatura (W. Guo et al., 2023; Qi et al., 2020; Weingarten et al., 2010), lo que respalda la validez del comportamiento observado para este tipo de sistemas bifásicos.

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 25, se seleccionaron los catalizadores Sn_pTSA/Cell500 y Mo_pTSA/Cell550 para evaluar la influencia del volumen del disolvente orgánico MIBK en distintas relaciones con respecto a la cantidad de agua, sobre la conversión de xilosa y el rendimiento de furfural. Los resultados correspondientes se muestran en la Figura 27, manteniéndose constante el volumen de agua en 2 mL para todos los ensayos. El

mayor rendimiento de furfural se obtuvo con el catalizador Sn_pTSA/Cell500, alcanzando un 78 % de rendimiento y una conversión de xilosa del 90 % en la relación W–MIBK 1:3. De manera similar, para el catalizador Mo_pTSA/Cell550 se registró el mejor desempeño en esta misma relación, con un rendimiento de furfural del 45 % y una conversión de xilosa del 90 %.

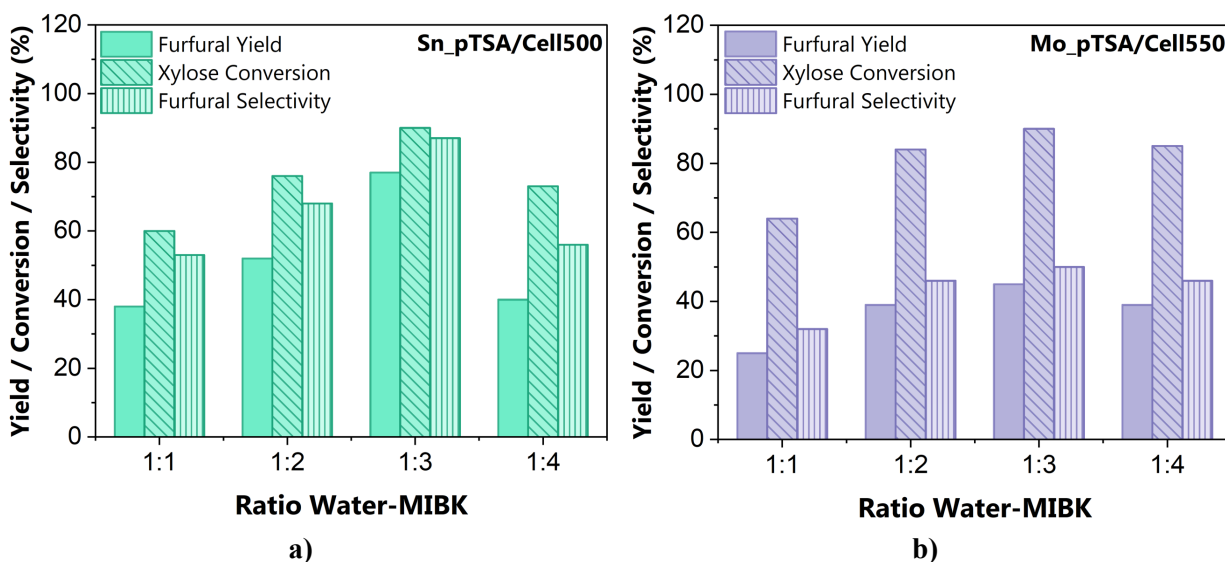
En ambos casos se observa que, a medida que aumenta el volumen de MIBK, se incrementa tanto la conversión de xilosa como el rendimiento de furfural, evidenciando el efecto positivo del disolvente orgánico en el desempeño catalítico del sistema bifásico. Este comportamiento puede explicarse porque, al aumentar el volumen de MIBK, se incrementa la capacidad extractiva de la fase orgánica, favoreciendo una remoción más eficiente del furfural recién formado desde la fase acuosa hacia la fase orgánica. La extracción continua *in situ* del furfural desplaza el equilibrio de reacción hacia la formación producto, de acuerdo con el principio de *Le Chatelier*. No obstante, al aumentar la relación a W-MIBK 1:4, se observa una disminución cercana al 37 % tanto en la conversión de xilosa como en el rendimiento de furfural.

Aunque la cantidad de xilosa y el volumen de agua se mantengan constantes, la variación en la proporción W–MIBK modifica la microestructura del sistema bifásico y la dinámica de transferencia de masa entre fases, afectando directamente la cinética global y la selectividad hacia furfural. Al incrementar la fracción de MIBK hasta una relación 1:3 (6 mL), se potencia la extracción *in situ* del furfural recién formado. Sin embargo, al aumentar el volumen de MIBK hasta una relación 1:4 (8 mL), se producen cambios en la continuidad de las fases, en el tamaño y distribución de las gotas de la fase acuosa, lo que puede conducir a una dispersión ineficiente de dicha fase dentro del solvente orgánico. Este fenómeno puede llegar a reducir el área interfacial específica, afectando negativamente la transferencia de masa entre fases (X. Li, Yang, et al., 2019).

Adicionalmente, el catalizador sólido puede estar parcialmente recubierto o redistribuido hacia la interfase o incluso hacia la fase orgánica, disminuyendo el contacto efectivo entre la xilosa y los sitios activos. En estas condiciones, la extracción deja de ser el factor limitante del proceso y la cinética de reacción en la fase acuosa se ralentiza, lo que se refleja en la caída tanto en la conversión de xilosa como en el rendimiento de furfural (Pholjaroen et al., 2013).

En conjunto, estos resultados indican que relación W–MIBK 1:3 es la condición favorable para continuar con los estudios catalíticos en el sistema bifásico de reacción.

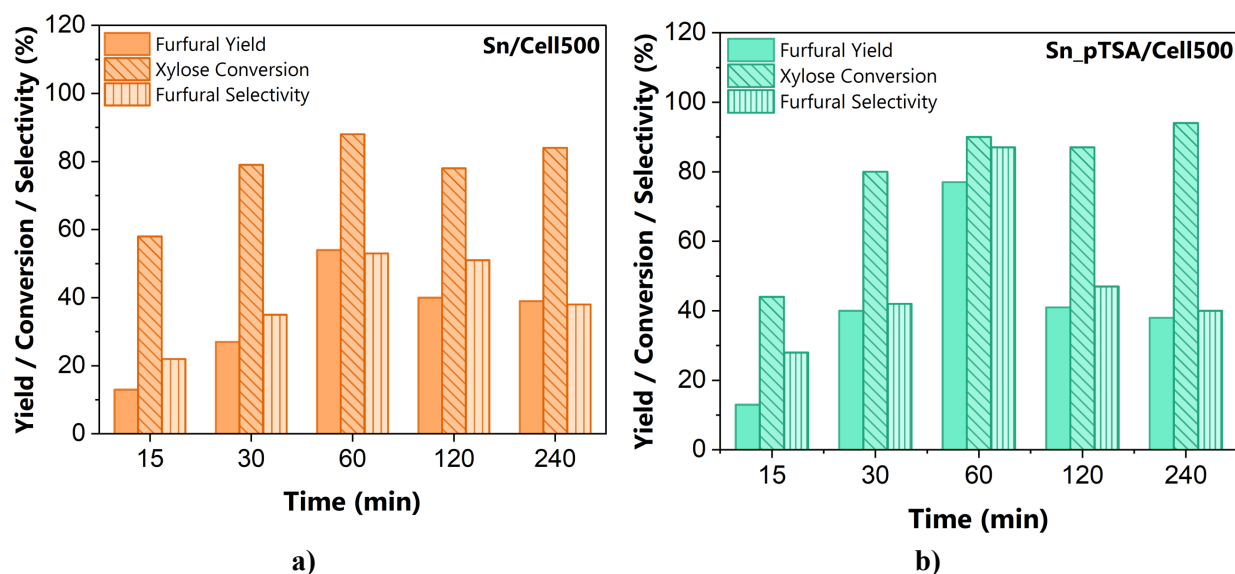
Figura 27. Efecto de la relación de volumen agua:MIBK usado en la conversión de xilosa y rendimiento del furfural con el catalizador a) *Sn_pTSA/Cell500* y b) *Mo_pTSA/Cell550*. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H₂O, 170 °C durante

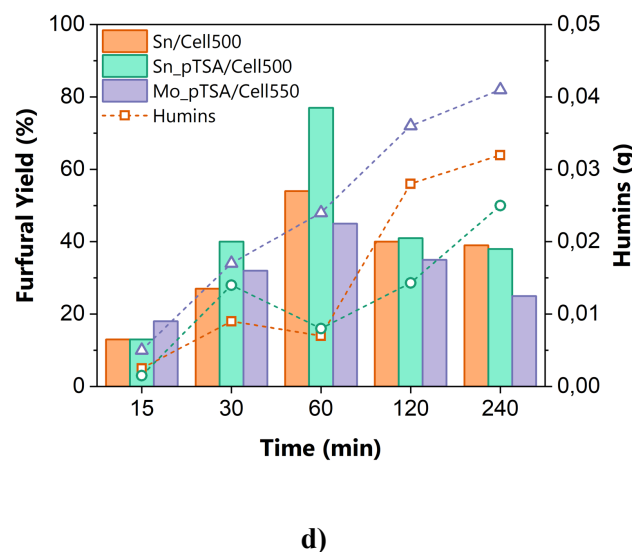
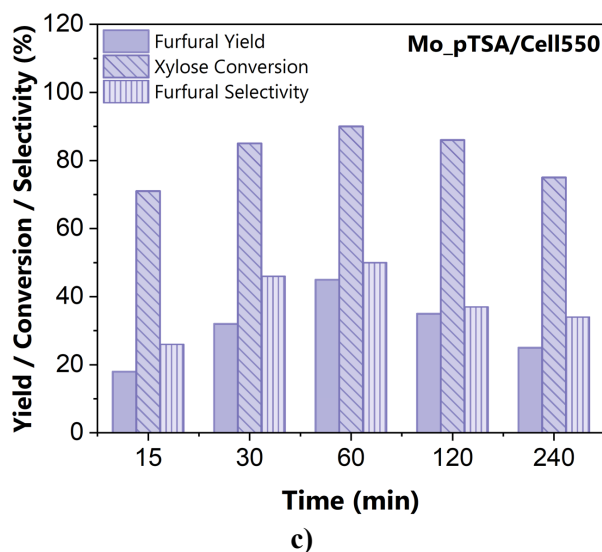


En la Figura 28 se presentan los resultados observado del efecto del tiempo de reacción sobre el rendimiento de furfural para los catalizadores evaluados. Para casi todos los sistemas se observa un incremento progresivo en la conversión de xilosa, con valores que oscilan entre 44 % y 94 %. De manera consistente, el rendimiento de furfural aumenta con el tiempo de reacción desde

15 hasta 60 min, lo que indica que, en este intervalo, la velocidad de formación de furfural es superior a la de sus reacciones secundarias. Sin embargo, a partir de 120 min se evidencia un decaimiento en el rendimiento de furfural, comportamiento que se presenta de forma generalizada para todos los catalizadores evaluados. Esta disminución puede atribuirse a la descomposición térmica y/o a reacciones de oligomerización y condensación tanto del furfural como de la xilosa residual, procesos que se ven favorecidos a tiempos prolongados de reacción y probablemente catalizados por los sitios ácidos presentes en los sólidos (Rakić et al., 2023).

Figura 28. Evaluación de efecto del tiempo de reacción en la conversión de xilosa y rendimiento de furfural para los catalizadores a) *Sn/Cell500*; b) *Sn_pTSA/Cell500* y c) *Mo_pTSA/Cell550*. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H₂O, 6 mL MIBK, 170 °C.





Los perfiles temporales mostraron que el rendimiento de furfural aumentó progresivamente hasta los 60 min a 170 °C, alcanzando un máximo operativo, para luego decrecer a tiempos prolongados (120–240 min). Este comportamiento se explica por la competencia cinética entre la formación neta de furfural y su consumo en las rutas secundarias (Pino et al., 2019). En las etapas iniciales (15 a 30 min) la tasa de isomerización y deshidratación supera la de degradación del producto, mientras que para tiempos más prolongados las reacciones de rehidratación, condensación y polimerización (formación de huminas) se vuelven dominantes y consumen furfural e intermedios reactivos (Fang et al., 2022). La deposición acumulativa de huminas sobre la superficie del catalizador, puede contribuir a la pérdida de actividad catalítica por bloqueo de sitios ácidos (Teng et al., 2020), por ejemplo la reacción catalizada por Mo_pTSA/Cell550, al presentar una mayor formación de huminas 0.04 g, obstruyen los sitios ácidos disponibles, disminuyendo el rendimiento del furfural (45 %) para este sistema, en comparación con los otros dos catalizadores.

En consecuencia, existe un tiempo de residencia óptimo de 60 min para los catalizadores evaluados Sn/Cell500, Sn_pTSA/Cell500 y Mo_pTSA/Cell550 con rendimientos de 54, 77 y 45

% de furfural, respectivamente, aumentando la selectividad del proceso. Sin embargo, por encima de este tiempo, la productividad neta disminuye a 39, 38 y 35 % de furfural, por la prevalencia quizás de procesos de degradación y/o por la desactivación parcial del catalizador.

La evaluación del efecto de la temperatura en la conversión de xilosa y producción de furfural se detallan en la Figura 29. En el intervalo de temperaturas estudiado (150, 160, 170, 180 y 190 °C), el catalizador Sn_pTSA/Cell500 alcanzó su mayor rendimiento de furfural a 170 °C, con un 78 %. En contraste, para los catalizadores Sn/Cell500 y Mo_pTSA/Cell550, los máximos rendimientos se obtuvieron a 180 °C, con valores de 62 % y 48 %, respectivamente.

El comportamiento no lineal del rendimiento de furfural en función de la temperatura sugiere la coexistencia de procesos competitivos, el aumento de la temperatura favorece inicialmente la cinética de isomerización y deshidratación de la xilosa hacia furfural, pero a temperaturas más elevadas se promueve de manera significativa las reacciones secundarias de degradación. Este balance puede analizarse desde consideraciones termodinámicas, donde la temperatura influye tanto en las energías de activación relativas como en la estabilidad de los productos e intermediarios formados.

Generalmente la reacción de conversión de xilosa hacia furfural, la isomerización y una serie de deshidrataciones. La isomerización ocurre la formación de la xilulosa, un intermediario formado en la fase acuosa reactiva de la reacción. En esta fase reactiva, tanto el reactivo como el estado de transición tienen una fuerte estabilidad, y la energía inicial de activación necesaria para formar xilulosa (furfural) es baja, 150,8 kJ mol⁻¹ (M. Wang et al., 2015b). Seguidamente, la deshidratación comienza con la formación de la xilulosa hacia la formación final de furfural, esta deshidratación se ve favorecida debido a su energía libre de Gibbs (-177.3 kJ mol⁻¹) y su energía

de activación alta, indicando que la conversión de xilosa a xilulosa promueve la efectividad de la síntesis del furfural (Binder et al., 2010).

Según cálculos realizados por Wang et al. a 298 K mediante la teoría funcional de la densidad (DFT), la entalpía de activación ΔH de la apertura del anillo de la xilosa es de 176,3 kJ mol⁻¹ y la energía libre de Gibbs (ΔG°) de la reacción de 16,3 kJ mol⁻¹. La energía de activación de la reacción de apertura del anillo de la xilosa es mucho menor que la de las reacciones de deshidratación posteriores. Esto explica por qué la isomerización necesita ser promovida por lo sitios ácidos dado que su equilibrio no está totalmente desplazado hacia la xilulosa (ΔG° 4.3 kJ mol⁻¹)(M. Wang et al., 2015b) en condiciones estándar, ligeramente desfavorable, requiriéndose de un catalizador, además de mantener un control la temperatura, teniendo en cuenta que la reacción de conversión de xilosa hacia furfural es una reacción endotérmica.

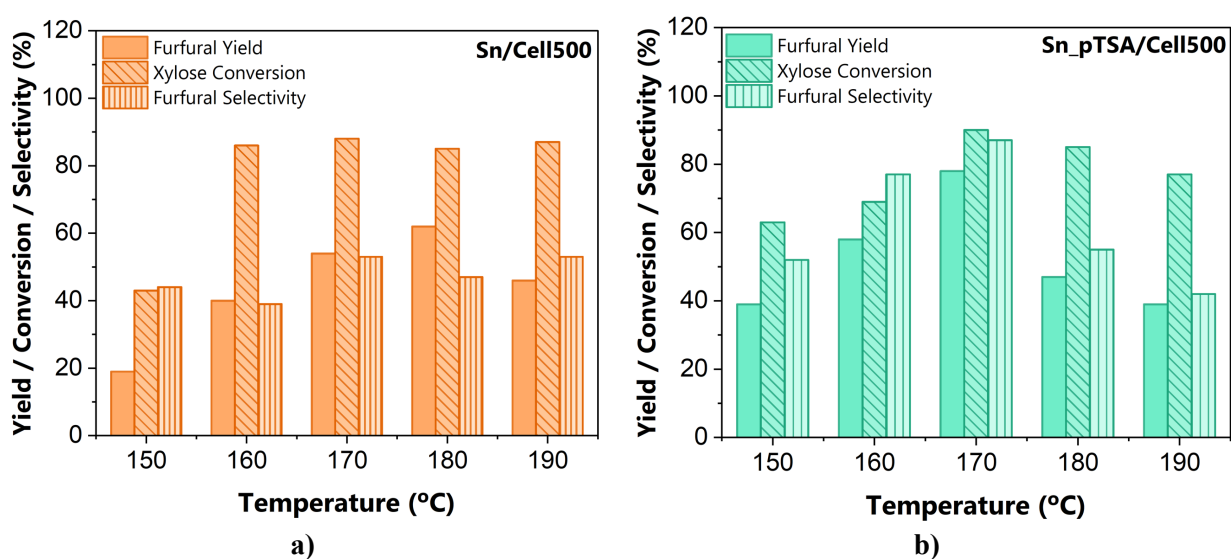
Los pasos de la descomposición de la xilulosa (xilulosa $\rightarrow$ furfural) posteriores, que incluyen las reacciones elementales (hidrogenación-ciclación y deshidrataciones) implican ruptura/reorganización molecular y típicamente tienen altas energías de activación y energías libres descendentes, llegando a ($\Delta G^\circ \cong -177.3$ kJ mol⁻¹ a 298 K en agua) (J. Huang et al., 2012; M. Wang et al., 2015b) en la formación e furfural. Estas deshidrataciones posteriores deben ocurrir a altas temperaturas debido a la alta energía de activación requerida, principalmente la etapa de isomerización.

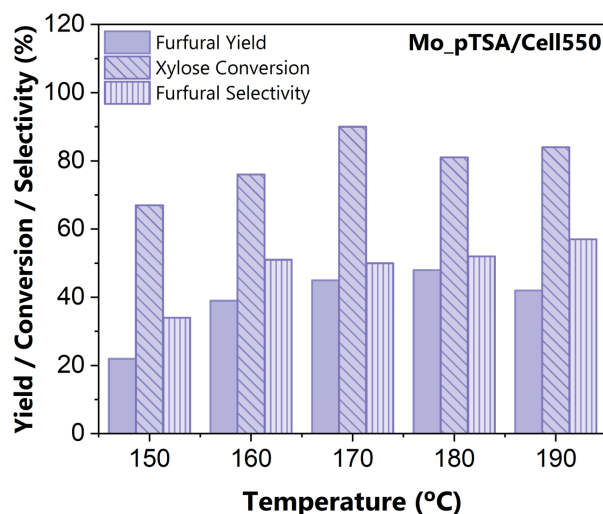
Lo anterior contribuye a explicar, el resultado obtenido con el catalizador Sn_pTSA/Cell500, entre 150 y 170 °C, la reacción de deshidratación al presentar valores de energía libre de Gibbs más favorables, permite que la formación de furfural sea cinéticamente dominante frente a las rutas secundarias (Cheng et al., 2021), termodinámicamente al aumentar la temperatura se favorece la reacción.

Sin embargo, a temperaturas superiores (180 - 190 °C), las reacciones de degradación (rehidratación, ruptura del anillo, condensación, generación de huminas), poseen energías de activación mayores, luego al aumentar temperatura, la velocidad de la reacción (k) crece para las reacciones secundarias, superando la formación de furfural, disminuyendo la estabilidad térmica del furfural y afectando el equilibrio de la reacción, lo que disminuye el rendimiento del furfural (Pino et al., 2019).

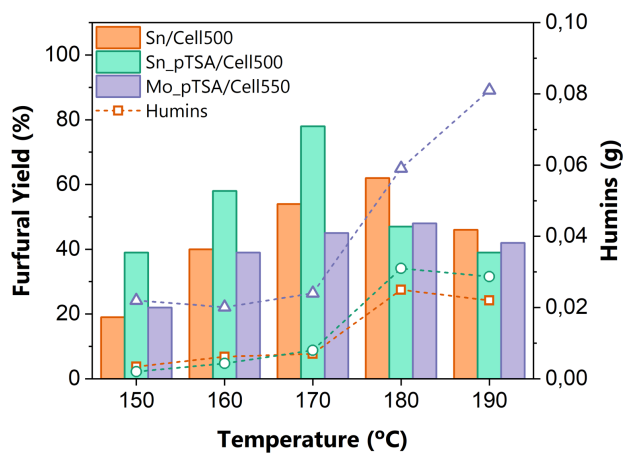
Adicionalmente, el aumento de la entropía (ΔS), debido a la formación de tres moléculas de agua, favorece que la descomposición del furfural sea espontánea a altas temperaturas. En conjunto, estos efectos termoquímicos por encima de 170 °C o 180 °C, la degradación del furfural sea tanto cinética como termodinámicamente más favorecida que su formación, lo que se refleja en una disminución del rendimiento.

Figura 29. Influencia de la temperatura en la conversión de xilosa y producción de furfural para los catalizadores: a) Sn/Cell500; b) Sn_pTSA/Cell500 y c) Mo_pTSA/Cell550. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H₂O, 6 mL MIBK, 60 min





c)



d)

En la Figura 31 se presenta el efecto de la adición de NaCl en la conversión de xilosa y el rendimiento de furfural. Se evaluaron sistemas con la incorporación de 0.00, 0.05, 0.15, 0.25 y 0.35 g de NaCl. Para las reacciones catalizadas con Sn/Cell500 y Mo_pTSA/Cell550 se observa una tendencia similar tanto la conversión de xilosa como el rendimiento de furfural, aumentando progresivamente con la adición de NaCl. En particular, la conversión de xilosa se incrementa de 77 % a 88 % para Sn/Cell500 y de 69 % a 90 % para Mo_pTSA/Cell550, al aumentar la cantidad de NaCl hasta 0.15 g. Sin embargo, al incrementar la cantidad de sal de 0.25 g a 0.35 g, se observa un decaimiento tanto en la conversión de xilosa como en el rendimiento de furfural.

Estos resultados sugieren que una concentración moderada de NaCl favorece la cinética de la reacción, promoviendo la conversión favorable de la xilosa y una mayor selectividad hacia furfural. No obstante, concentraciones excesivas de NaCl pueden generar efectos adversos, como limitaciones en la transferencia de masa o alteraciones en la microestructura del sistema bifásico, lo que conduce a una disminución en el desempeño catalítico global.

Un comportamiento similar se observa para la reacción catalizada con Sn_pTSA/Cell500, donde el incremento en la cantidad de NaCl favorece tanto la conversión de xilosa como el

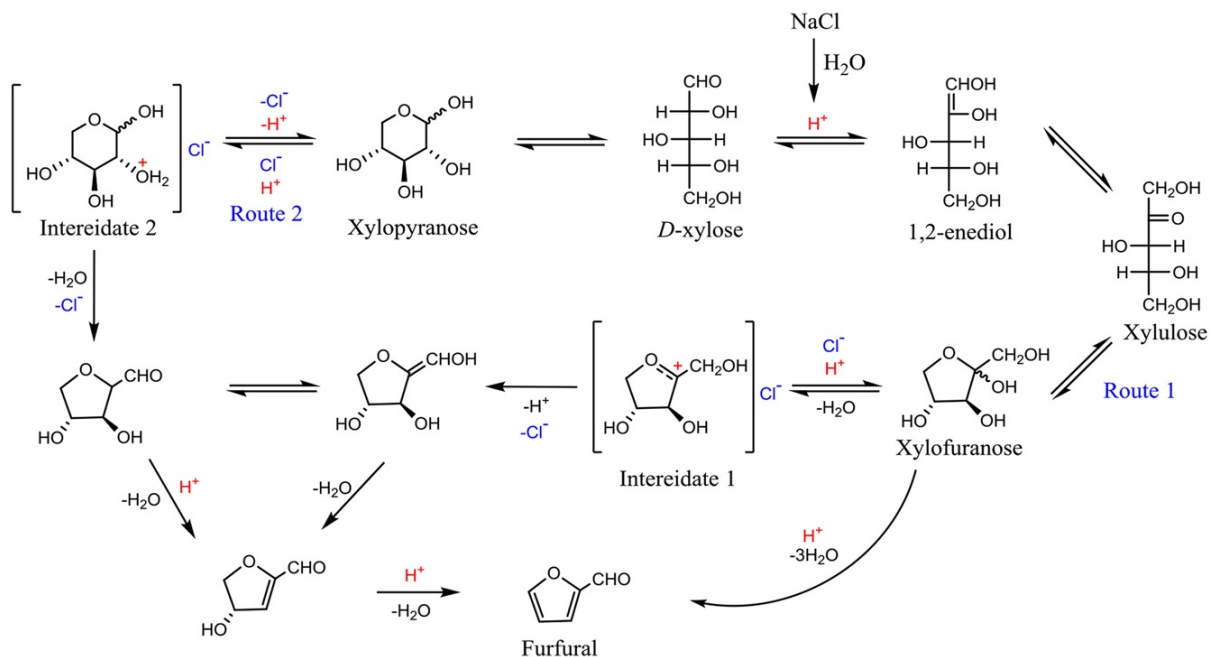
rendimiento de furfural. No obstante, a diferencia de los otros sistemas evaluados, al adicionar 0.35 g de NaCl no se observa un decaimiento ni en la conversión de la xilosa ni en el rendimiento de furfural, alcanzándose la mayor conversión de xilosa (94 %) y un rendimiento de furfural del 58 %. En cuanto al rendimiento máximo de furfural, los mejores resultados se obtuvieron con la adición de 0.15 g de NaCl, con valores de 54 %, 78 % y 45 % para los catalizadores Sn/Cell500, Mo_pTSA/Cell550 y Sn_pTSA/Cell500, respectivamente.

La disminución del rendimiento de furfural observada para mayores concentraciones de NaCl para algunos sistemas sugiere una formación más significativa de huminas, tal como se evidencia en la gráfica correspondiente (Figura 31-d). Este comportamiento puede atribuirse a que el NaCl promueve simultáneamente la deshidratación de la xilosa hacia furfural y la posterior degradación del furfural ya formado, favoreciendo reacciones de condensación y polimerización indeseadas. Adicionalmente, un incremento excesivo en la concentración de NaCl puede provocar una disminución en la actividad efectiva de los iones presentes en el medio de reacción, afectando negativamente la selectividad hacia furfural y el desempeño catalítico global (Marcotullio & De Jong, 2010b).

La elevada conversión de xilosa se atribuye principalmente al aumento efectivo de la acidez en el medio de reacción, lo cual fue corroborado mediante mediciones de pH realizadas antes y después de la reacción. En efecto, se observó una disminución del pH al adicionar NaCl, pasando de 3.82 a 3.47, lo que indica una mayor disponibilidad de protones en solución. Este comportamiento puede explicarse porque el NaCl presenta una alta afinidad por el agua, promoviendo una reorganización de la estructura de solvatación del solvente. Como consecuencia, se reduce la solvatación de los protones (H^+), aumentando su actividad efectiva en el medio de

reacción. Este incremento en la actividad protónica favorece la deshidratación ácida de la xilosa, facilitando su conversión catalítica hacia furfural.

Figura 30. *Rutas de conversión de la xilosa promovida por la adición de NaCl. Tomado de: Guo et al. (2022) y Marcotullio et al. (2010)*



Diversos estudios han reportado que los aniones cloruro pueden promover la disolución de sacáridos mediante su interacción con los grupos hidroxilo de la xilosa a través de enlaces de hidrógeno del tipo $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{O}$, facilitando la formación de especies intermedias y acelerando la conversión de la xilosa (W. Guo et al., 2022b; Z. Liu et al., 2015; Marcotullio & De Jong, 2010b). Bajo la influencia del NaCl, se ha propuesto una ruta de conversión de la xilosa, esquematizada en la Figura 30, en la cual la xilosa puede transformarse en xilofuranosa a través de la formación de xilulosa (ruta 1) o en xilopiranososa (ruta 2), para posteriormente deshidratarse y dar lugar a furfural (W. Guo et al., 2022b). En este mecanismo, la presencia de iones Cl^- favorece la formación del

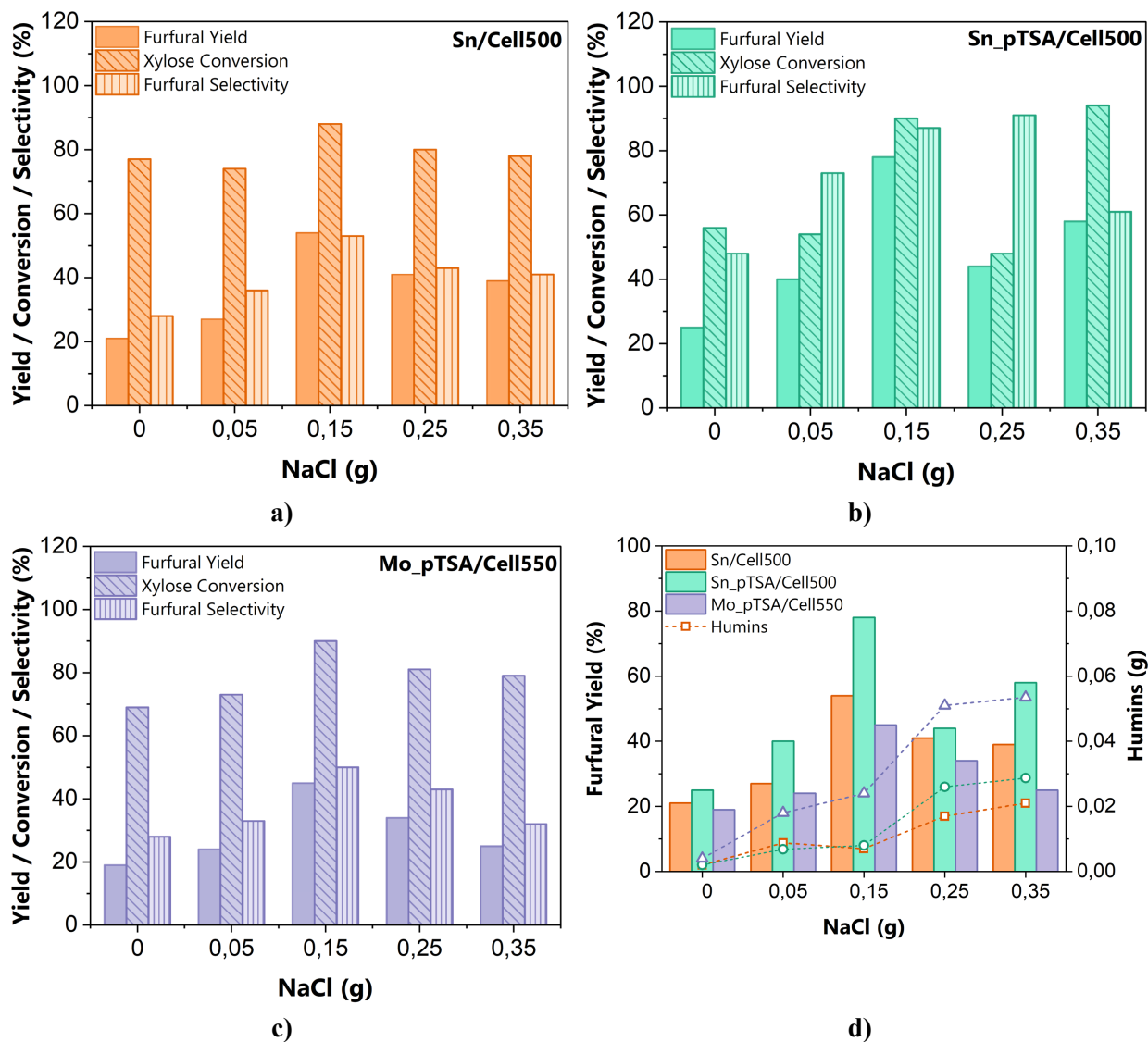
intermedio 1,2-enediol, el cual se encuentra en equilibrio con las formas aldosa (xilosa) y cetosa (xilulosa). La estabilización del 1,2-enediol inducida por los aniones cloruro desplaza dicho equilibrio respecto a las formas aldosa y cetosa, facilitando así las etapas subsecuentes de deshidratación que conducen a la formación de furfural (Marcotullio & De Jong, 2011).

Es importante destacar que, si bien la presencia de sales de cloruro puede catalizar la isomerización de la xilosa y favorecer la formación del intermedio 1,2-enediol, la presencia de un ácido fuerte resulta esencial para dirigir la reacción hacia una mayor selectividad a furfural (Marcotullio & De Jong, 2010b).

Adicionalmente, la incorporación de NaCl en sistemas bifásicos puede mejorar la eficiencia de extracción del furfural mediante el denominado efecto de salinización, en el cual las moléculas de agua solvatan preferentemente los iones de la sal que la solvatación del furfural, reduciendo la solubilidad de él en la fase acuosa, promoviendo su transferencia hacia la fase orgánica (W. Guo et al., 2022a; Marcotullio & De Jong, 2010b).

Figura 31. Influencia en la adición de NaCl al sistema de reacción en la conversión de xilosa y el rendimiento de furfural para a) Sn/Cell500; b) Sn_pTSA/Cell500 y c) Mo_pTSA/Cell500.

Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H₂O, 6 mL

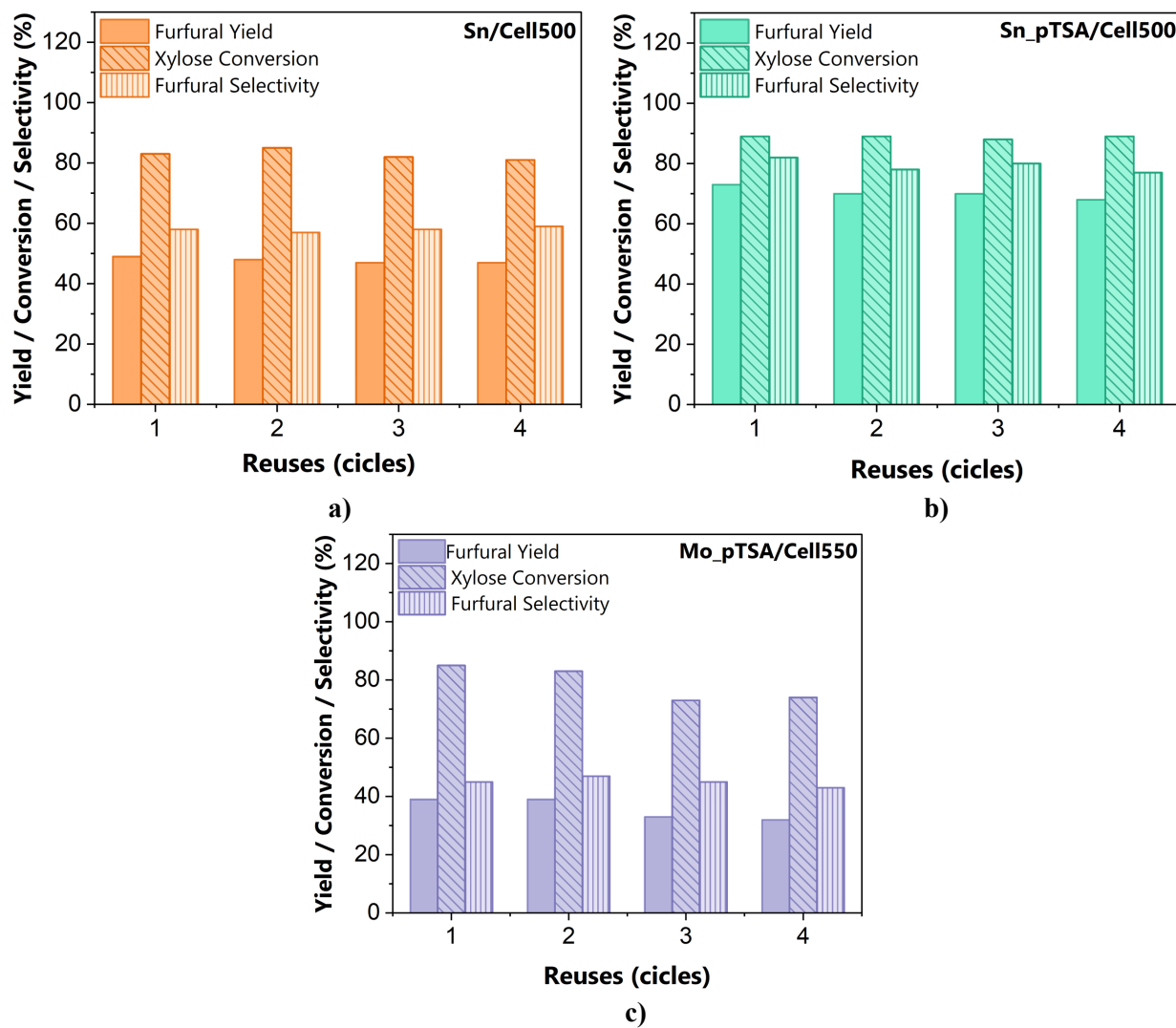


Finalmente, se examinó el rendimiento de reúso de los catalizadores evaluados en la conversión de xilosa en furfural. Después de cada reacción, el catalizador fue lavado con agua y etanol para eliminar los contaminantes orgánicos presentes en la superficie y luego ser usarse nuevamente en la reacción modelo estudiada.

La Figura 32 se muestra que el rendimiento del furfural disminuye para todos los catalizadores gradualmente a medida que aumenta el número de reúsos. Después de cuatro reúsos, el rendimiento de furfural disminuyó del 49 % a 47 % para Sn/Cell500, del 73 % al 68 % para Sn_pTSA/Cell500 y de 39 % a 32 % para Mo_pTSA/Cell500, con diferencias del 2 al 7%. La mayor estabilidad se observó para el catalizador Sn/Cell500, mientras que para Sn_pTSA/Cell500 y Mo_pTSA/Cell500 se presentó una ligera disminución de la actividad durante el proceso de reacción, esta disminución podría estar relacionado con la pérdida de algunos de los sitios activos presentes en los catalizadores (T. Xu et al., 2024). Una razón de la disminución en la actividad del catalizador, es la formación de sustancias insolubles adheridas a la superficie del catalizador. La deposición de especies polimerizadas, representadas por huminas, generalmente desactiva los sitios catalíticamente activos en el catalizador (N. K. Gupta et al., 2017).

La tendencia de que el rendimiento catalítico disminuyera ligeramente indica un comportamiento catalítico estable con un potencial de aplicación prometedor para todos los catalizadores evaluados.

Figura 32. Rendimiento cíclico y estabilidad de los catalizadores a) *Sn/Cell500*; b) *Sn_pTSA/Cell500* y c) *Mo_pTSA/Cell500*. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 0.05 g de catalizador, 2 mL H_2O , 6 mL MIBK, 60 min, 170 °C.



4.3. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se evaluó la conversión catalítica de xilosa a furfural empleando catalizadores heterogéneos usando como soporte un material carbonoso sintetizado a partir de celulosa extraída de cascarilla de arroz. Lo anterior con el objetivo de comprender la influencia conjunta del sistema: tipo de catalizador, sistema de reacción y las condiciones operativas sobre la conversión de xilosa en la conversión, el rendimiento y la selectividad hacia furfural.

Los resultados evidenciaron que los catalizadores con presencia de estaño, presentan una mayor actividad catalítica en comparación con la presencia del molibdeno. En especial, el catalizador Sn_pTSA/Cell500 mostró el mejor rendimiento, alcanzando valores hasta 78 %, con conversiones de xilosa cercanas al 90 % y acompañado de una menor formación de huminas. Este comportamiento se atribuye a la sinergia entre la presencia de especies $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ favoreciendo sitios ácidos fuertes, los cuales facilitan tanto la isomerización de la xilosa como las etapas posteriores de deshidratación hacia furfural.

El estudio comparativo de sistemas monofásicos y bifásicos evidenció que el medio de reacción juega un papel determinante en la conversión de xilosa a furfural. Los sistemas monofásicos, particularmente aquellos que emplean disolventes apróticos polares como DMSO, promovieron elevadas conversiones de xilosa debido a su alta capacidad de solvatación. En contraste, el sistema monofásico agua-THF permitió un aumento en la selectividad al furfural, aunque con conversiones moderadas.

El mejor desempeño catalítico se observó en el sistema bifásico W-MIBK, el cual permitió combinar una alta conversión de xilosa con mayores rendimientos de furfural. Este comportamiento se explicó por la eficiente extracción *in situ* del furfural hacia la fase orgánica, favoreciendo un elevado coeficiente de partición y una energía libre de solvatación más favorable

con MIBK que con agua. La rápida transferencia del furfural fuera de la fase acuosa disminuyó de manera significativa la formación de huminas.

El análisis del efecto del tiempo y de la temperatura de reacción confirmó la naturaleza competitiva entre la formación de furfural y sus rutas de degradación. Se observó un aumento del rendimiento con tiempos intermedios de 60 min, seguido de un decaimiento a mayores tiempos. De manera similar, ocurre una disminución del rendimiento de furfural con el aumento de la temperatura, favoreciendo reacciones secundarias por el aumento en la formación de huminas, y en el caso de temperaturas intermedias se favorece la reacción de deshidratación al presentar energías libres de Gibbs más favorables.

Finalmente, el estudio del efecto de la adición de NaCl mostró que con concentraciones moderadas de sal mejoran tanto la conversión de xilosa así como el rendimiento de furfural, debido a la estabilización de intermediarios clave como el 1,2-enodiol. No obstante, cargas elevadas de NaCl promovieron la formación de huminas, evidenciando la necesidad de establecer un balance adecuado entre aceleración cinética y un control de reacciones secundarias.

En conjunto, los resultados catalíticos observados demuestran que la conversión eficiente y selectiva de xilosa a furfural requiere una cuidadosa integración entre el diseño del catalizador, la acidez superficial, el sistema de solventes y las condiciones de operación. El uso de catalizadores heterogéneos, con soportes carbonosos con la presencia de estaño, usando sistemas bifásicos, se posiciona como una estrategia sostenible y altamente favorable para la producción de furfural, situando las bases para su posible escalamiento y aplicación en procesos de biorrefinería.

5. Evaluación de dos tipos de líquidos iónicos como catalizadores homogéneos en la producción de furfural

5.1. Introducción específica del capítulo

Tradicionalmente, la producción de furfural a partir de xilosa se ha llevado a cabo mediante procesos catalizados por ácidos minerales en sistemas homogéneos convencionales o mediante el uso de catalizadores sólidos ácidos en sistemas heterogéneos (Li et al., 2016). La catálisis heterogénea ofrece ventajas asociadas a la facilidad de separación del catalizador, su potencial reutilización y la reducción de problemas de corrosión; sin embargo, suele presentar limitaciones relacionadas con la desactivación del catalizador a lo largo del tiempo, estabilidad térmica, transferencia de masa y escalabilidad (Védrine, 2018).

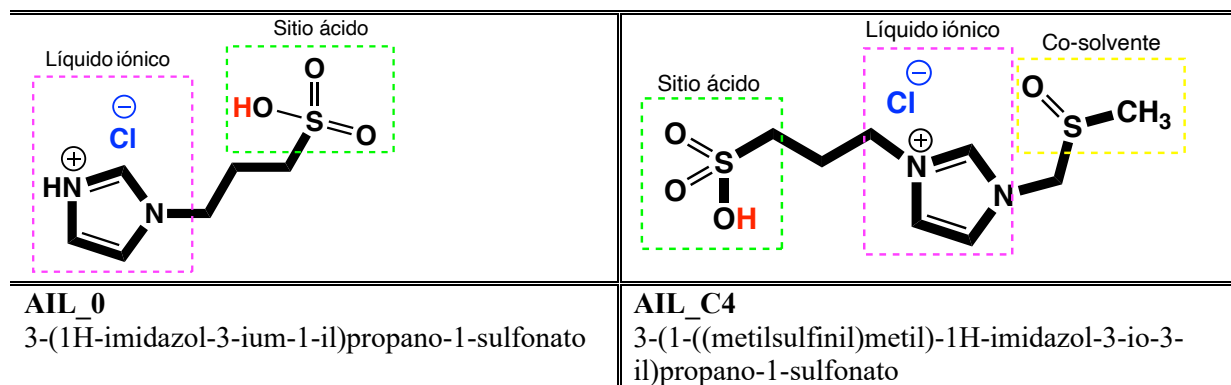
Por su parte, la catálisis homogénea se caracteriza por eficiente interacción molecular entre el catalizador y el sustrato, lo que puede llegar a favorecer las velocidades de reacción obteniendo un mejor control de la selectividad del proceso (Y. Zhao et al., 2021). No obstante, su implementación se ha visto restringida por dificultades en la separación y recuperación del catalizador, así como por consideraciones ambientales asociadas al uso de ácidos inorgánicos convencionales (Fusaro et al., 2015). En este contexto, la integración de sistemas catalíticos homogéneos con líquidos iónicos surge como una alternativa innovadora para lograr superar algunas de las limitaciones.

Los líquidos iónicos son sales compuestas por grandes cationes orgánicos y aniones inorgánicos u orgánicos con bajos puntos de fusión (Peleteiro, Santos, et al., 2016). Estos materiales han despertado un creciente interés como medios de reacción debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas, tales como baja presión de vapor, elevada estabilidad térmica y la

posibilidad de modular su estructura química para ajustar su acidez, polaridad y capacidad de solubilización (Carlos Díaz Alvarez et al., 2012; D. Zhao et al., 2002). Estas características los convierten en una plataforma versátil para la conversión de xilosa en furfural, permitiendo simultáneamente la disolución del sustrato, la estabilización del sistema catalítico y la reutilización el sistema de reacción (Xu et al., 2023).

En el presente capítulo se evalúa la actividad catalítica de dos líquidos iónicos 3-(1H-imidazol-3-ium-1-il)propano-1-sulfonato (AIL_0) y (3-(1-((metilsulfinil)metil)-1H-imidazol-3-io-3-il) propano-1-sulfonato) (AIL_C4) en la conversión de xilosa a furfural. Ambos líquidos iónicos presentan estructuras y funcionalidades diferenciadas y funcionalizados con el grupo sulfonato, otorgándoles un carácter ácido de Brønsted y zwitteriónico (Nuevo et al., 2023). La diferencia estructural más relevante entre ambos líquidos iónicos es la presencia del grupo metilsulfinil ($-S(=O)-CH_3$) unido al anillo imidazolio en AIL_C4, estas funciones puede incrementar la polaridad del catión y la capacidad de establecer interacciones intermoleculares más fuertes. Las estructuras químicas de los líquidos iónicos (AILs) se presentan en la Figura 33. Las caracterizaciones correspondientes de los líquidos iónicos se detallan en la sección de anexos.

Las diferencias estructurales entre estos dos sistemas permite evaluar su efecto sobre la conversión catalítica de la xilosa, el rendimiento y la selectividad hacia furfural. De este modo, este estudio pretende disponer de información relevante para el diseño de sistemas catalíticos basados en líquidos iónicos, orientados a optimizar la producción de furfural a partir de fuentes renovables bajo un enfoque de química sostenible.

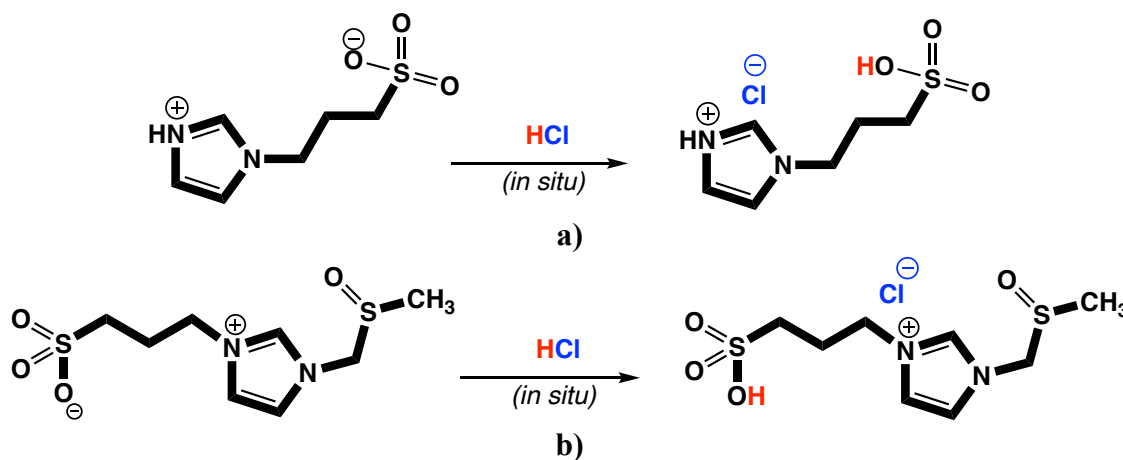
Figura 33. Estructuras de los líquidos iónicos utilizados en la conversión de xilosa a furfural.

5.2. Resultados y discusión

La evaluación catalítica de los líquidos iónicos AIL_0 y AIL_C4 de la producción de furfural se realizó teniendo en cuenta como variables de reacción la temperatura y el tiempo de reacción, la relación de fases en el sistema bifásico agua:solvente orgánico y la cantidad de xilosa alimentada en el sistema. La cantidad de AIL utilizada correspondió al 20 % molar con respecto a la cantidad de xilosa (0.6 g). En este sentido, se emplearon 0,15 g de AIL_0 y 0,20 g de AIL_C4.

Adicionalmente, para la formación *in situ* de un sistema catalítico ácido (Figura 34) se adicionaron 9 μL de HCl (37%) al sistema de reacción, cantidad equivalente al 20 % mol con respecto a la cantidad de xilosa. El HCl actúa como fuente de protones, generando un entorno catalítico dominado por acidez de Brønsted. La adición de HCl permite la protonación del grupo sulfonato de los líquidos iónicos, dando lugar a la formación de un grupo ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), el cual actúa como ácido de Brønsted responsable de la actividad catalítica. Este ácido promueve la conversión de xilosa a furfural mediante un mecanismo de deshidratación ácido-catalizada, que involucra la protonación secuencial de los grupos hidroxilo, la eliminación de moléculas de agua y la reorganización estructural hasta la formación del anillo furánico (Saha, 2003).

Figura 34. Formación de los líquidos iónicos ácidos AILs por la adición de HCl in situ a) AIL_0 y b) AIL_C4



A diferencia de los catalizadores sólidos discutidos en el capítulo anterior, que presentan sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis, los AILs empleados en este estudio poseen exclusivamente sitios ácidos de Brønsted, lo que permite establecer una comparación clara entre ambos tipos de acidez y de sistemas catalíticos, empleando enfoques homogéneos y heterogéneos.

El mecanismo de deshidratación de xilosa en medios AILs sigue los mismos principios generales ya descritos en los capítulos anteriores. Ocurre a través de un conjunto complejo de reacciones de isomerización y deshidratación, que involucran (al menos), generación de intermediarios desde la xilosa, pérdidas de xilosa por reacciones no deseadas, y reacciones secundarias que involucran consumo de furfural que conducen a una serie de subproductos de reacción no deseados (incluyendo ácidos orgánicos y huminas) (Peleteiro, Rivas, et al., 2016).

Los estudios mostrados en la Figura 35, se realizaron exclusivamente utilizando el líquido iónico AIL_0, dado que fueron diseñados específicamente para determinar las condiciones óptimas de operación de la reacción en los dos sistemas.

Es un desafío importante inhibir las reacciones secundarias que se producen en la producción de furfural, ya el furfural tiene una alta tendencia a polimerizarse en un entorno ácido. En la actualidad, el método más efectivo es construir un sistema de reacción bifásico, en el que el furfural producido se pueda extraer continuamente hacia la fase orgánica. El tipo de fase orgánica afecta la dispersión y transformación de la xilosa, así como la polimerización y separación de furfural. Debido a esto, se exploró el sistema bifásico en la producción de furfural, tal como se muestra en la Figura 35 a), detallando las relaciones estudiadas agua:solvente orgánico.

La relación agua:MIBK ejerce una influencia significativa sobre la conversión de xilosa, el rendimiento de furfural y la formación de huminas en el sistema catalítico basado en AIL_0. Al incrementar la proporción de MIBK de 1:1 (2 mL) a 1:3 (6 mL), se observa un aumento de un 32 % en el rendimiento de furfural, lo cual se atribuye a una extracción más eficiente del furfural hacia la fase orgánica, reduciendo su exposición al medio ácido. Sin embargo, al aumentar la relación a 1:4, se evidencia una disminución en la conversión. Una mayor cantidad de MIBK implica menos agua y, por lo tanto, una mayor concentración de AIL y xilosa, lo que resulta en una mayor intensificación de reacciones secundarias, como lo demostrado en el gráfico de formación de huminas, las cuales son mayores en esta relación (Xu et al., 2023).

Otros AILs, como $[bmim]HSO_4^-$ y $[emim]HSO_4^-$ han sido utilizados por Paleteiro et al., como catalizadores para la producción de furfural a partir de xilosa en ausencia y presencia de codisolventes orgánicos como MIBK, logrado rendimientos máximos de furfural de 36,7 % y 80 %, con y sin la adición de MIBK, respectivamente. Los resultados experimentales son consistentes con los observados, lo cual puede explicarse que el solvente aprótico polar puede promover la protonación del estado de transición y luego acelerar la reacción de deshidratación de xilosa a furfural (Xu et al., 2023).

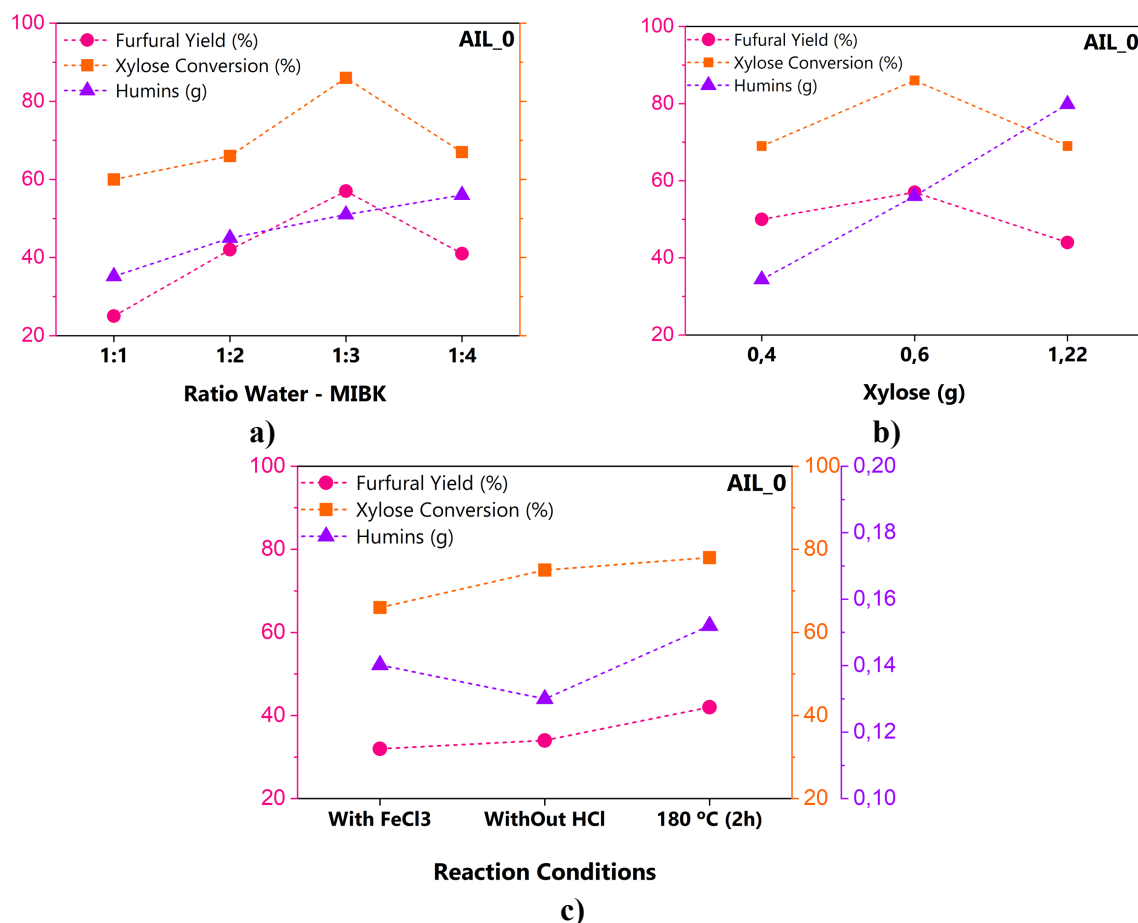
La Figura 35 b) se evalúa la cantidad de xilosa utilizada para su conversión. Al incrementar la carga de xilosa de 0,4 a 0,6 g, se observa un aumento tanto en la conversión de xilosa como en el rendimiento de furfural, lo cual indica una relación adecuada entre la cantidad de sustrato y los sitios ácidos disponibles. Sin embargo, al aumentar la cantidad de xilosa a 1,22 g, se presenta una disminución en la conversión y en el rendimiento de furfural, acompañada de un incremento significativo en la formación de huminas, lo que sugiere la saturación del sistema catalítico.

La Figura 35c detalla tres variables; el efecto en la adición de una sal metálica FeCl_3 , la no adición de HCl (*in situ*), y el cambio de la temperatura a 180 °C durante 120 min. En este caso, el efecto promotor del ion Fe^{3+} se creía que iba a promover la conversión rápida de la xilosa a través de una isomerización (Ding et al., 2012), sin embargo, no fue notable y no contribuyó con el aumento en el rendimiento del furfural, obteniéndose un 32 %. Este resultado demuestra que los AILs estudiados pueden desempeñar un papel bifuncional, actuando como solvente y catalizador, sin la presencia de catalizadores metálicos.

En cuanto a la ausencia de HCl en el medio de reacción, se ve como el rendimiento del furfural decae en un 23 %, con respecto a la adición de HCl . La presencia de HCl , muestra claramente la influencia en la formación de sitios ácidos de Bronsted, necesarios para la conversión de la xilosa.

A partir de los resultado obtenidos se determinaron las condiciones apropiadas de operación (0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H_2O , 160 °C, 60 min) utilizadas en los experimentos posteriores.

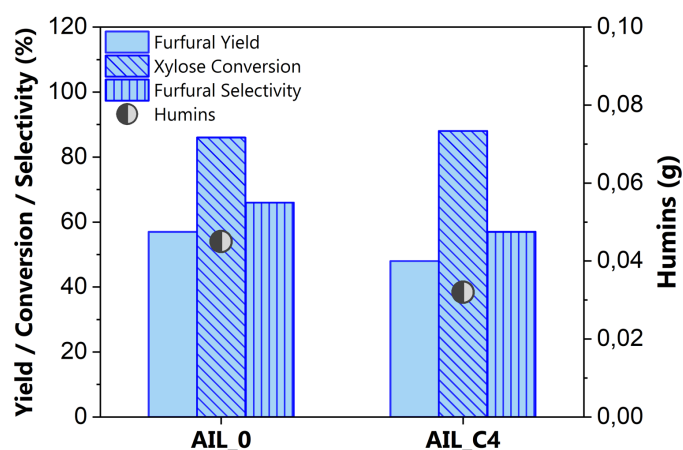
Figura 35. Efecto de a) la relación agua y solvente orgánico; b) la cantidad de xilosa y c) diferentes condiciones de reacción en la conversión de xilosa y rendimiento del furfural con el líquido iónico AIL_0. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 160 °C, 60 min.



En la Figura 36 se presenta el rendimiento de furfural, la conversión de xilosa y la formación de huminas para cada uno de los AILs estudiados. Se obtuvieron rendimientos máximos de 57 % para AIL_0 y 48 % para AIL_C4. Estas diferencias pueden atribuirse a la naturaleza estructural de cada líquido iónico, la cual influye directamente en el comportamiento del sistema catalítico. Para el caso de AIL_0, permite una deshidratación más rápida de la xilosa y, en

consecuencia, una mayor velocidad de formación de furfural debido a su estructura más “simple”. Tiene un catión imidazolio no sustituido, con menor impedimento estérico, logrando que el grupo ($-\text{SO}_3\text{H}$) formado tras la adición de HCl , queda menos estabilizado, facilitando una protonación rápida de los grupos $-\text{OH}$ de la xilosa.

Figura 36. Rendimiento de Furfural y producción de huminas para cada líquido iónico. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H_2O , 160 °C, 60 min.



No obstante, esta mayor reactividad también incrementa la probabilidad de reacciones secundarias, lo que se refleja en una mayor producción de huminas (0.045 g) frente al sistema basado con AIL_C4 (0.032 g).

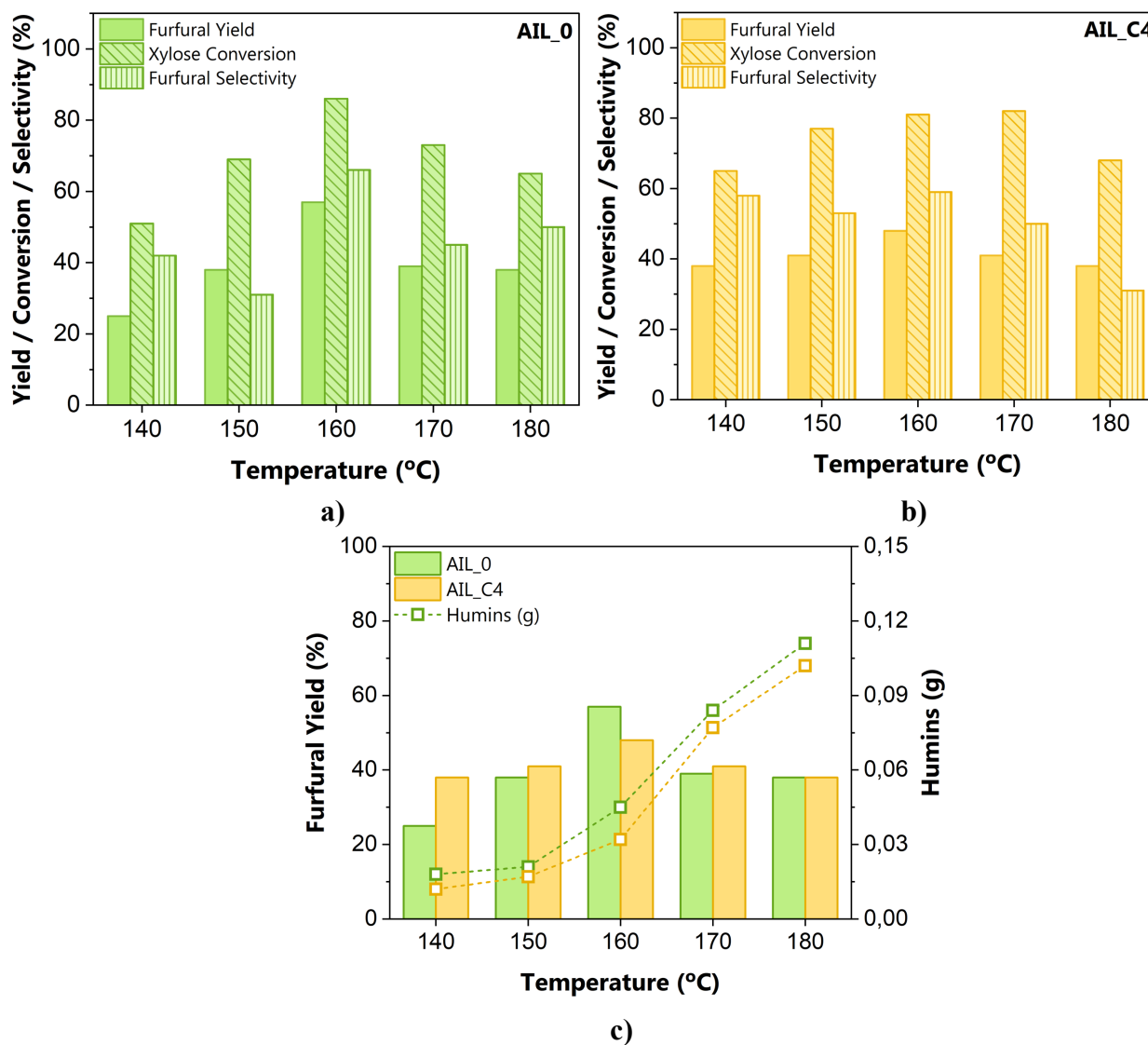
Para el sistema funcionalizado de AIL_C4, la presencia del grupo metilsulfinilo logra tener un microentorno más estructurado capaz de estabilizar la acidez de Brønsted del sistema catalítico. Esta estabilización permite una mayor conversión de la xilosa, reduciendo la severidad del medio ácido y, en consecuencia, limitando la formación de subproductos derivados de reacciones secundarias. Resultados comparables han sido indicados por Sievers et al. quienes obtuvieron conversiones de xilosa similares con tiempos de reacción relativamente cortos (90 min); sin

embargo, el rendimiento de furfural reportado en dicho estudio fue significativamente menor, alcanzando únicamente 13 %, lo que resalta la eficiencia del sistema catalítico empleado en el presente trabajo.

Por otro lado, la temperatura de reacción es un parámetro clave para determinar el rendimiento de furfural, los resultados sobre el efecto de la temperatura se presentan en la Figura 37. Se observa un aumento significativo en el rendimiento de furfural (de 25 % a 57 %) con el incremento de la temperatura desde 140 °C a 160 °C. No obstante, al elevar la temperatura por encima de este valor, el rendimiento disminuye gradualmente, alcanzando 41 % a 170 °C y 38 % a 180 °C. Este comportamiento es característico de reacciones de deshidratación catalizadas por un ácido-, ya que la conversión de la xilosa se encuentra cinéticamente favorecida a temperaturas moderadas (Zhou et al., 2023). El aumento de la temperatura incrementa la energía cinética de las moléculas, facilitando la protonación de los grupos hidroxilo de la xilosa y promoviendo las etapas iniciales de deshidratación (Zhang et al., 2014).

Sin embargo, a temperaturas superiores a aproximadamente 170 °C, el furfural se vuelve termodinámicamente inestable en medios ácidos, favoreciendo su degradación y polimerización. En estas condiciones, el sistema deja de estar dominado exclusivamente por la reacción deseada y comienzan a predominar las reacciones secundarias, lo que conduce a un aumento en la formación de huminas, tal como se evidencia en la Figura 37 c). Las huminas corresponden a una fase sólida carbonosa de color oscuro, formada a partir de reacciones de condensación, polimerización y resinificación de la xilosa y del furfural, y su presencia suele asociarse con la desactivación del catalizador y procesos de coquización bajo condiciones de reacción severas (Anyomih et al., 2026).

Figura 37. Influencia de la temperatura en la conversión de xilosa y producción de furfural para los catalizadores: a) AIL_0 y b) AIL_C4. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 160 °C, 60 min.

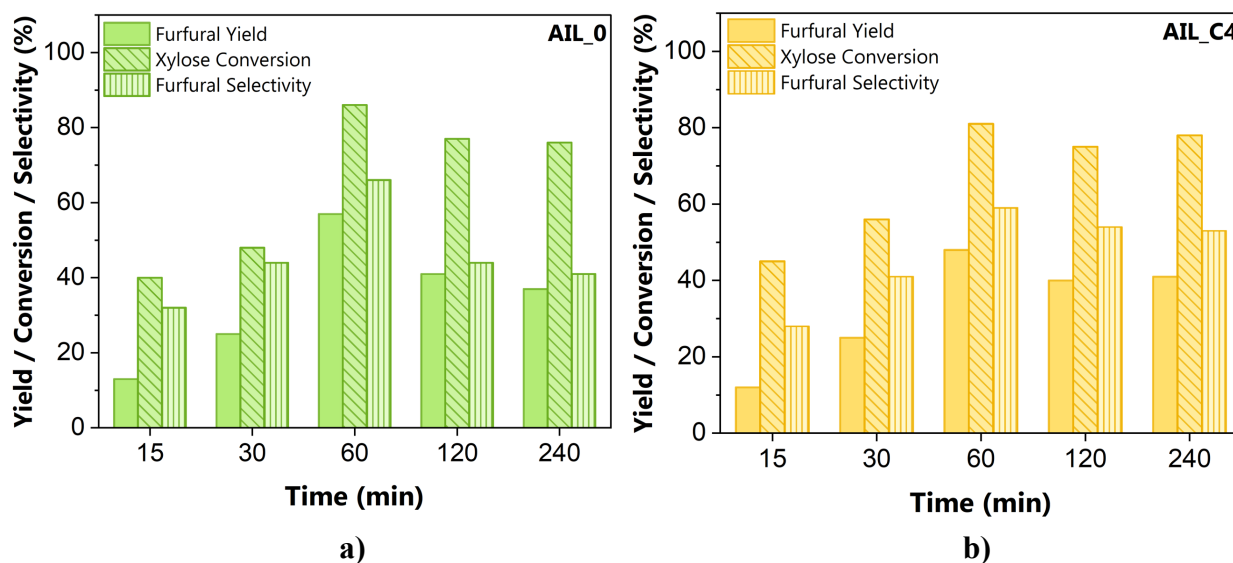


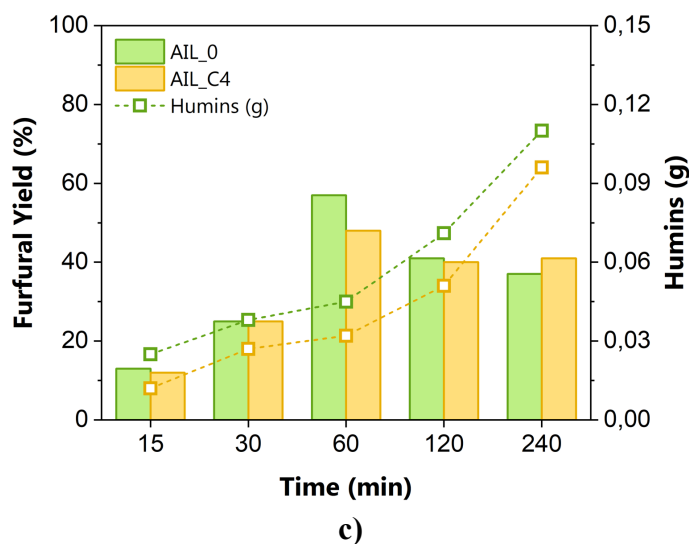
La influencia del tiempo en la producción de furfural se detalla en la Figura 38. El incremento del tiempo de reacción de 15 a 60 min favorece el rendimiento de furfural, lo cual se atribuye a una mayor conversión de la xilosa y a la progresión efectiva de las etapas de deshidratación catalizada por el ácido- para los dos sistemas de líquidos iónicos. Sin embargo,

cuando el tiempo de reacción se extiende más allá de 60 min, se observa una disminución tanto en el rendimiento de furfural como en la conversión de la xilosa. Este comportamiento sugiere que, bajo condiciones prolongadas, la formación de subproductos, particularmente huminas, ocurre a una velocidad mayor que la generación de furfural (Aida et al., 2010; García-Sancho et al., 2014).

En tiempos de reacción prolongados, la creciente presencia de huminas en la fase acuosa puede permitir que furfural previamente formado se consuma, principalmente a través de reacciones de condensación y polimerización, lo que conduce a una reducción del furfural disponible y por ende su rendimiento (Anyomih et al., 2026).

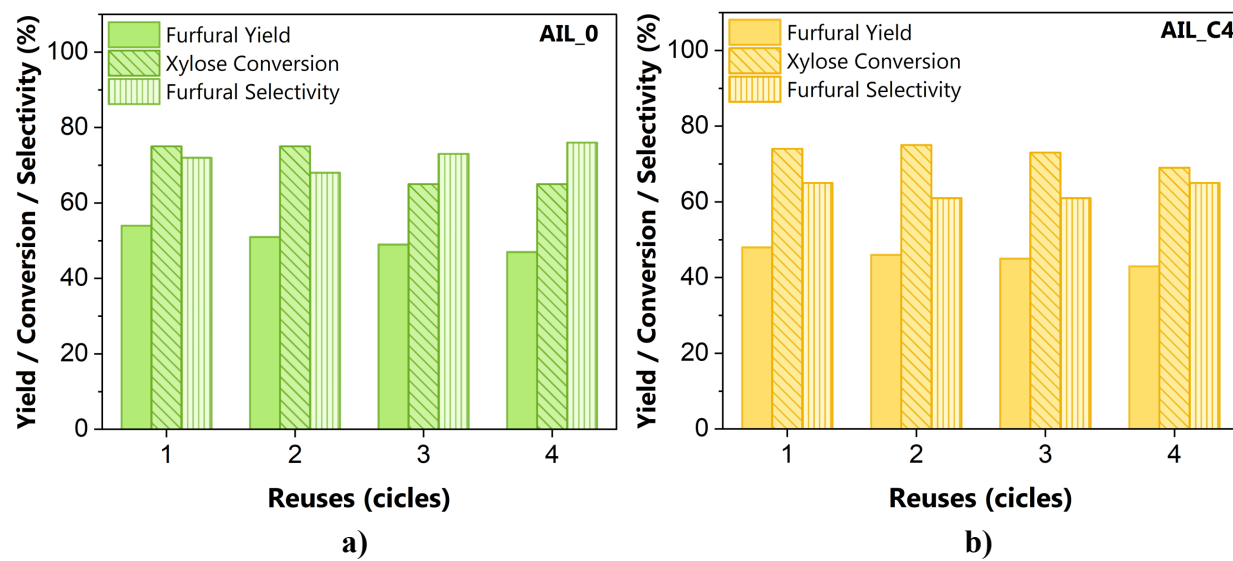
Figura 38. Evaluación de la influencia del tiempo en la conversión de xilosa y rendimiento de furfural para los AILs: a) AIL_0 y b) AIL_C4. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 160 °C





Finalmente, el rendimiento del reuso de los AILs fue estudiado y sus resultados se muestra en la Figura 39. Las conversiones de xilosa en los cuatro reusos con los AILs se mantienen entre 65 % y 75 %, disminuyendo su conversión entre un 10 % y 20 % con respecto a los AILs sin reutilizar. Con respecto al rendimiento del furfural, este disminuyo en un 10 % para el AIL_0 y de 5 % para AIL_C4, ambos en el cuarto reuso. La disminución del rendimiento de furfural puede deberse a que probablemente con el aumento de ciclos de reuso, los AILs pueden disolverse ligeramente en la fase orgánica, lo que provocaría una pérdida parcial de la cantidad del AIL reciclado. Aunque los AILs recuperados no son tan efectivos, el rendimiento de furfural después de cuatro ciclos sigue siendo lo suficientemente alto, manteniendo un buen rendimiento de recuperación.

Figura 39. Rendimiento cíclico y estabilidad de los AILs, a) AIL_0 y b) AIL_C4. Condiciones de reacción: 0.6 g de xilosa, 20% mol de AIL (con respecto a la cantidad de xilosa), 6 mL MIBK, 2 mL H₂O, 160 °C, 60 min.



5.3. Conclusiones del capítulo

Se evaluó la conversión de xilosa a furfural mediante sistemas de los líquidos iónicos AIL_0 y AIL_C4 como sistemas catalíticos homogéneos.

Este sistemas catalítico en solución mostró una alta actividad catalítica, evidenciada por conversiones de xilosa de hasta 88 % y rendimientos de furfural de hasta 57 % bajo condiciones moderadas de temperatura (160 °C) y tiempo de reacción (60 min). Sin embargo, al incrementar la temperatura y el tiempo de reacción, se observó una disminución en la selectividad y eficiencia hacia furfural, atribuida a la intensificación de reacciones secundarias.

En particular, para el sistema AIL_0, la mayor movilidad del protón ácido y el contacto continuo del furfural con el medio ácido favorecieron el desarrollo de reacciones paralelas, lo que se reflejó en una mayor formación de huminas. Para ambos sistemas AIL_0 y AIL_C4, la naturaleza del medio de reacción favoreció una interacción entre la xilosa y los sitios ácidos de Brønsted, promoviendo la deshidratación de la xilosa.

No obstante, a pesar de la elevada actividad observada en los sistemas homogéneos, los sistemas heterogéneos estudiados (Sn_pTSA/Cell500 y Mo_pTSA/Cell550) presentaron globalmente una mayor actividad catalítica, así como una mayor selectividad hacia furfural, lo cual puede asociarse a la presencia de sitios ácidos estructuralmente definidos y a un mayor control del entorno catalítico.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que la catálisis homogénea permite una conversión eficiente de xilosa, aunque con un control limitado de la selectividad hacia furfural.

El estudio del reúso de los sistemas catalíticos homogéneos mostró una reducción mínima en la actividad catalítica tras cuatro ciclos consecutivos, lo que indica una adecuada estabilidad y potencial de reutilización de los AILs. Sin embargo, el desarrollo de métodos eficaces para la

recuperación y el reciclaje de estos catalizadores sigue siendo un desafío importante y constituye uno de los principales obstáculos para la industrialización de estos procesos.

6. Conclusiones y Recomendaciones

6.1. Conclusiones

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que ambos sistemas catalíticos presentan ventajas y limitaciones bien definidas. Mientras que la catálisis homogénea ofrece alta actividad y simplicidad en la preparación de los catalizadores, la catálisis heterogénea proporciona un mayor control del proceso, mejor rendimiento y mayor facilidad en la separación y recuperación del catalizador. La elección del sistema más adecuado dependerá, por tanto, de un equilibrio entre actividad, selectividad, estabilidad y sostenibilidad del proceso. En el caso de los líquidos iónicos, los resultados muestran una aplicación en la ruta donde predomina la acidez Brönsted para la formación del furfural. En el caso, de los catalizadores de Sn y Mo soportados sobre el carbono presentan su aplicación en la ruta de isomerización, la cual requiere la presencia de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis.

6.2. Recomendaciones

Se recomienda reestructurar la secuencia metodológica de síntesis mediante una funcionalización por impregnación de ácido p-tolueno sulfónico posterior a la etapa de calcinación del soporte carbonoso.

Se sugiere explorar e implementar estrategias orientadas en incrementar la densidad y la fuerza de los sitios ácidos fuertes en los sistemas catalíticos especialmente en los sistemas basados en Molibdeno, por ejemplo, la co-impregnación con pequeñas trazas de un metal más electronegativo.

Desarrollar estrategias para minimizar la lixiviación de especies metálicas (Mo), tales como anclajes más fuertes de los óxidos metálicos, el uso de matrices carbonosas más estables o tratamientos post-síntesis que refuercen la interacción metal–soporte.

Con los sistemas homogéneos, avanzar en técnicas de separación y recuperación de los líquidos iónicos, como procesos de extracción selectiva, membranas o destilación asistida, que permitan evaluar su viabilidad.

Referencias Bibliográficas

- Abbasizadeh, S., Karimzadeh, R., Abbasizadeh sabbasizadeh, S., Abbasizadeh, S., & Karimzadeh, R. (2018). Influence of various aluminum distributions on modification of ZSM-5 zeolite framework with cobalt ions in alkane catalytic cracking. *Research on Chemical Intermediates* 2018 45:3, 45(3), 955–972. <https://doi.org/10.1007/S11164-018-3651-2>
- Abolore, R. S., Jaiswal, S., & Jaiswal, A. K. (2024). Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 7, 100396. <https://doi.org/10.1016/J.CARPTA.2023.100396>
- Adugna, M. T., Tefera, Z. T., & Yilma, M. (2024). Synthesis of Furfural from Xylose Using Carbon-Based Bifunctional Solid Acid Catalyst in the Biphasic System. *International Journal of Chemical Engineering*, 2024. <https://doi.org/10.1155/2024/6786545>
- Aguilar, C. J., Ochoa, Y. H., & Rodríguez-Páez, J. E. (2013). Obtención de óxido de estaño en el sistema SnCl₂-H₂O: Mecanismo de formación de las partículas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33(1), 100–107. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522013000100011&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Aida, T. M., Shiraishi, N., Kubo, M., Watanabe, M., & Smith, R. L. (2010). Reaction kinetics of d-xylose in sub- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(1), 208–216. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2010.08.013>
- Andriani, A., Astuti, W., Prasetya, A., Kosimaningrum, W. E., Prasetya, H., & Petrus, H. T. B. M. (2025). Controlled electrochemical synthesis of high-purity stannous sulphate (SnSO₄) microparticles via Nafion 115-assisted membrane separation. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, 7, 100112. <https://doi.org/10.1016/J.SCCA.2025.100112>
- Antunes, M. M., Lima, S., Fernandes, A., Pillinger, M., Ribeiro, M. F., & Valente, A. A. (2012). Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 417–418, 243–252. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2011.12.046>
- Anyomih, W. D., Darkwa, J., Moshapo, P. T., Mehlana, G., & Makhubela, B. C. E. (2026). Recyclable Brønsted-Lewis acidic ionic liquids enable high-yield biomass valorization to platform chemicals in aqueous biphasic systems. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 49, 102315. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2026.102315>
- Apaydın Varol, E., & Mutlu, Ü. (2023). TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Energies* 2023, Vol. 16, Page 3674, 16(9), 3674. <https://doi.org/10.3390/EN16093674>

- Arshad, N., Panakkal, E. J., Chantarasiri, A., Pornwongthong, P., El Bari, H., Fatriasari, W., Tantayotai, P., & Sriariyanun, M. (2025). Deep eutectic solvents (DESS) in lignocellulosic biomass pretreatment: Mechanisms and process optimization. *Bioresource Technology Reports*, 31, 102190. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2025.102190>
- Arzami, A. N., Ho, T. M., & Mikkonen, K. S. (2022). Valorization of cereal by-product hemicelluloses: Fractionation and purity considerations. *Food Research International*, 151, 110818. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2021.110818>
- Babaei-Ghazvini, A., Vafakish, B., Patel, R., Falua, K. J., Dunlop, M. J., & Acharya, B. (2024). Cellulose nanocrystals in the development of biodegradable materials: A review on CNC resources, modification, and their hybridization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 258, 128834. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.128834>
- Baidoo, E. B., Tulashie, S. K., Alale, E. M., Munumkum, C. A., Acquah, D., Agudah, P. Q., & Asante, P. A. (2025a). Revolutionizing bioenergy production: a review on sustainable biomass feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 201, 108113. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2025.108113>
- Baidoo, E. B., Tulashie, S. K., Alale, E. M., Munumkum, C. A., Acquah, D., Agudah, P. Q., & Asante, P. A. (2025b). Revolutionizing bioenergy production: a review on sustainable biomass feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 201, 108113. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2025.108113>
- Barhoum, A., & Luisa García-Betancourt, M. (2018). Physicochemical characterization of nanomaterials: size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*, 279–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00010-5>
- Battegazzore, D., Bocchini, S., Alongi, J., Frache, A., & Marino, F. (2014). Cellulose extracted from rice husk as filler for poly(lactic acid): Preparation and characterization. *Cellulose*, 21(3), 1813–1821. <https://doi.org/10.1007/S10570-014-0207-5/TABLES/3>
- Bhaumik, P., Kane, T., & Dhepe, P. L. (2014). Silica and zirconia supported tungsten, molybdenum and gallium oxide catalysts for the synthesis of furfural. *Catalysis Science and Technology*, 4(9), 2904–2907. <https://doi.org/10.1039/c4cy00530a>
- Bielski, R., & Gryniewicz, G. (2021). Furan platform chemicals beyond fuels and plastics. *Green Chemistry*, 23(19), 7458–7487. <https://doi.org/10.1039/d1gc02402g>
- Bilgen, S. (2014). Structure and environmental impact of global energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 890–902. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.07.004>
- Binder, J. B., Blank, J. J., Cefali, A. V., & Raines, R. T. (2010). Synthesis of furfural from xylose and xylan. *ChemSusChem*, 3(11), 1268–1272.

<https://doi.org/10.1002/CSSC.201000181>;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:1864564X;ISSUE:ISSUE:DOI

- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. <https://doi.org/10.1039/c2gc36364j>
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., & Laborie, M. P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177–184. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2013.01.012>
- Cabrera-Villamizar, L. A., Ebrahimi, M., Martínez-Abad, A., Talens-Perales, D., López-Rubio, A., & Fabra, M. J. (2024). Order matters: Methods for extracting cellulose from rice straw by coupling alkaline, ozone and enzymatic treatments. *Carbohydrate Polymers*, 328, 121746. <https://doi.org/10.1016/J.CARPOL.2023.121746>
- Cai, J., Li, K., & Wu, S. (2022). Recent advances in catalytic conversion of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid. *Biomass and Bioenergy*, 158, 106358. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2022.106358>
- Canhaci, S. J., Perez, R. F., Borges, L. E. P., & Fraga, M. A. (2017). Direct conversion of xylose to furfuryl alcohol on single organic–inorganic hybrid mesoporous silica-supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 279–285. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.01.085>
- Carlos Díaz Alvarez, J., Ramiro, J., Rey, M., & Acosta, R. B. (2012). Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. *Revista ION*, 25(1), 61–87. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-100X2012000100008&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Carniti, P., Gervasini, A., Bossola, F., & Dal Santo, V. (2016). Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193, 93–102. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.04.012>
- Carvalho, A. V., Da Costa Lopes, A. M., & Bogel-Lukasik, R. (2015). Relevance of the acidic 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate ionic liquid in the selective catalysis of the biomass hemicellulose fraction. *RSC Advances*, 5(58), 47153–47164. <https://doi.org/10.1039/C5RA07159C>
- Catrinck, M. N., Barbosa, P. S., Filho, H. R. O., Monteiro, R. S., Barbosa, M. H. P., Ribas, R. M., & Teófilo, R. F. (2020). One-step process to produce furfural from sugarcane bagasse over niobium-based solid acid catalysts in a water medium. *Fuel Processing Technology*, 207, 106482. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106482>
- Cesarino, I., Araújo, P., Domingues, A. P., & Mazzafera, P. (2012). An overview of lignin metabolism and its effect on biomass recalcitrance. *Brazilian Journal of Botany*, 35(4), 303–311. <https://doi.org/10.1590/S0100-84042012000400003>

- Chandane, W., Gajare, S., Kagne, R., Kukade, M., Pawar, A., Rashinkar, G., & Tamhankar, B. (2022). Sulfated tin oxide (SO₄-2/SnO₂): an efficient heterogeneous solid superacid catalyst for the facile synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones. *Research on Chemical Intermediates* 2022 48:4, 48(4), 1439–1456. <https://doi.org/10.1007/S11164-022-04670-4>
- Chen, H. (2015). Lignocellulose biorefinery feedstock engineering. *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, 37–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100135-6.00003-X>
- Chen, Z., Bai, X., Lusi, A., Jacoby, W. A., & Wan, C. (2019). One-pot selective conversion of lignocellulosic biomass into furfural and co-products using aqueous choline chloride/methyl isobutyl ketone biphasic solvent system. *Bioresource Technology*, 289, 121708. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121708>
- Chen, Z., Zhang, S., Yan, B., Cai, Q., & Zhang, S. (2022). Lignin-based solid acid catalyst for cellulose residue conversion into levulinic acid in biphasic system. *Industrial Crops and Products*, 178(January), 114523. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114523>
- Cheng, X., Jiang, D., Hu, X., Barati, B., Hu, Y., Qian, L., He, Z., Wang, S., & Li, H. (2021). Mechanism of solvothermal conversion of xylose to furfural in rich-methanol solution: A study based on density functional theory. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 154, 104996. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104996>
- Chhabra, T., Dhingra, S., Nagaraja, C. M., & Krishnan, V. (2021). Influence of Lewis and Brønsted acidic sites on graphitic carbon nitride catalyst for aqueous phase conversion of biomass derived monosaccharides to 5-hydroxymethylfurfural. *Carbon*, 183, 984–998. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2021.07.076>
- Choudhary, V., Sandler, S. I., & Vlachos, D. G. (2012a). Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media. *ACS Catalysis*, 2(9), 2022–2028. <https://doi.org/10.1021/cs300265d>
- Choudhary, V., Sandler, S. I., & Vlachos, D. G. (2012b). Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media. *ACS Catalysis*, 2(9), 2022–2028. https://doi.org/10.1021/CS300265D/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2012-00265D_0011.GIF
- Da Silva, A. S. A., Espinheira, R. P., Teixeira, R. S. S., De Souza, M. F., Ferreira-Leitão, V., & Bon, E. P. S. (2020). Constraints and advances in high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: a critical review. *Biotechnology for Biofuels* 2020 13:1, 13(1), 1–28. <https://doi.org/10.1186/S13068-020-01697-W>
- Dai, Y., Yang, S., Wang, T., Tang, R., Wang, Y., & Zhang, L. (2022). High conversion of xylose to furfural over corncob residue-based solid acid catalyst in water-methyl isobutyl ketone. *Industrial Crops and Products*, 180, 114781. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2022.114781>

- Danon, B., Marcotullio, G., & De Jong, W. (2013). Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. *Green Chemistry*, 16(1), 39–54. <https://doi.org/10.1039/C3GC41351A>
- Dashtban, M., Gilberth, A., & Fatehi, P. (2012). PRODUCTION OF FURFURAL: OVERVIEW AND CHALLENGES. En *J-FOR Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* (Vol. 2, Número 4). <https://www.researchgate.net/publication/261051357>
- Dastgheib, S. a., & Rockstraw, D. a. (2001). Pecan shell activated carbon: Synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution. *Carbon*, 39(12), 1849–1855. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00315-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00315-8)
- de Castro, I. A., Datta, R. S., Ou, J. Z., Castellanos-Gomez, A., Sriram, S., Daeneke, T., & Kalantar-zadeh, K. (2017). Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. En *Advanced Materials* (Vol. 29, Número 40). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201701619>
- de Lima, L. F., Lima, J. L. M., Jorqueira, D. S. S., Landers, R., Moya, S. F., & Suppino, R. S. (2021). Use of amorphous Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Al₂O₃ as acid catalysts for the dehydration of xylose to furfural. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 132(1), 73–92. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-01931-y>
- De Nino, A., Tallarida, M. A., Algieri, V., Olivito, F., Costanzo, P., De Filpo, G., & Maiuolo, L. (2020). Sulfonated Cellulose-Based Magnetic Composite as Useful Media for Water Remediation from Amine Pollutants. *Applied Sciences* 2020, Vol. 10, Page 8155, 10(22), 8155. <https://doi.org/10.3390/APP10228155>
- Dharmaraja, J., Shobana, S., Arvindnarayan, S., Francis, R. R., Jeyakumar, R. B., Saratale, R. G., Ashokkumar, V., Bhatia, S. K., Kumar, V., & Kumar, G. (2023). Lignocellulosic biomass conversion via greener pretreatment methods towards biorefinery applications. *Bioresource Technology*, 369, 128328. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.128328>
- Dhila, H., Bhapkar, A., & Bhame, S. (2025). Metal oxide/biochar hybrid nanocomposites for adsorption and photocatalytic degradation of textile dye effluents: A review. *Desalination and Water Treatment*, 321, 101004. <https://doi.org/10.1016/J.DWT.2025.101004>
- Ding, Z. D., Shi, J. C., Xiao, J. J., Gu, W. X., Zheng, C. G., & Wang, H. J. (2012). Catalytic conversion of cellulose to 5-hydroxymethyl furfural using acidic ionic liquids and co-catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 792–798. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.05.083>
- dos Santos, T. V, Olimpio da Silva Avelino, D., Pryston, D. B., Meneghetti, M. R., & Meneghetti, S. M. (2022). Tin, molybdenum and tin-molybdenum oxides: Influence of Lewis and Bronsted acid sites on xylose conversion. *Catalysis Today*, 920–5861. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.018>

- dos Santos, T. V., Pryston, D. B. A., Assis, G. C., Meneghetti, M. R., & Meneghetti, S. M. P. (2021). Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. *Catalysis Today*, 379, 62–69. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.07.002>
- Dwivedi, N., Yeo, R. J., Satyanarayana, N., Kundu, S., Tripathy, S., & Bhatia, C. S. (2015). Understanding the Role of Nitrogen in Plasma-Assisted Surface Modification of Magnetic Recording Media with and without Ultrathin Carbon Overcoats. *Scientific Reports* 2015 5:1, 5(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep07772>
- Edumujeze, D., Fournier-Salaün, M. C., & Leveneur, S. (2025). Production of furfural: From kinetics to process assessment. *Fuel*, 381, 133423. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.133423>
- Emenike, E. C., Iwuozor, K. O., Saliu, O. D., Ramontja, J., & Adeniyi, A. G. (2023). Advances in the extraction, classification, modification, emerging and advanced applications of crystalline cellulose: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, 100337. <https://doi.org/10.1016/J.CARPTA.2023.100337>
- Fang, X., Andersson, M. P., Wang, Z., Song, W., & Li, S. (2022). Density functional theory study on the initial reactions of d-Xylose and d-Xylulose dehydration to furfural. *Carbohydrate Research*, 511, 108463. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2021.108463>
- Feng, D., & Hicks, A. (2023). Environmental, human health, and CO₂ payback estimation and comparison of enhanced weathering for carbon capture using wollastonite. *Journal of Cleaner Production*, 414, 137625. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.137625>
- Fonseca-Santanilla, E. (2009). MÉTODOS NO ENZIMÁTICOS DE ISOMERIZACIÓN DE ALDOSAS A CETOSAS. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 66(2), 66–74.
- Fusaro, M. B., Chagnault, V., & Postel, D. (2015). Reactivity of D-fructose and D-xylose in acidic media in homogeneous phases. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.03.012>
- Gallego-Villada, L. A., García-Sánchez, J. T., Lauer, G., Mäki-Arvela, P., Sánchez-Velandia, J. E., & Murzin, D. Y. (2025). Physicochemical Characterization of Solid Catalysts: Morphological, Structural, Textural, Reducibility, and Acid-Base Insights. *ChemCatChem*, 17(23), e00974. <https://doi.org/10.1002/CCTC.202500974>;JOURNAL:JOURNAL:18673899;CTYPE:STRING:JOURNAL
- Gan, P., Zhang, K., Yang, G., Li, J., Zhao, Y., & Chen, J. (2024). Catalytic Production and Upgrading of Furfural: A Platform Compound. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(22), 11992. <https://doi.org/10.3390/IJMS252211992>
- García Arbeláez, C., Vallejo López, G., Higgins, M., & Escobar, E. (2016). El Acuerdo de París. Así actuará Colombia frente al cambio climático. En WWF-Colombia . Cali, Colombia: 1 ed.

- García-Sancho, C., Agirrezabal-Telleria, I., Güemez, M. B., & Maireles-Torres, P. (2014). Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.01.013>
- García-Sancho, C., Rubio-Caballero, J. M., Mérida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R., Santamaría-González, J., & Maireles-Torres, P. (2014). Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. *Catalysis Today*, 234, 119–124. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2014.02.012>
- Garrett, E. R., & Dvorchik, B. H. (1969). Kinetics and Mechanisms of the Acid Degradation of the Aldopentoses to Furfural. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 58(7), 813–820. <https://doi.org/10.1002/JPS.2600580703>
- Ge, R., Tang, J., Li, W., & Liang, P. (2025). Electrodeposition of Cu Sn alloy coatings with enhanced corrosion resistance durability and self cleaning properties. *Scientific Reports* 2025 15:1, 15(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-97335-2>
- Gírio, F. M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L. C., Marques, S., & Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*, 101(13), 4775–4800. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.01.088>
- Gong, J., Li, J., Xu, J., Xiang, Z., & Mo, L. (2017). Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances*, 7(53), 33486–33493. <https://doi.org/10.1039/C7RA06222B>
- Guarinos, J. M., Cirujano, F. G., Rapeyko, A., & Llabrés i Xamena, F. X. (2021). Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over Zr-containing metal-organic frameworks: Evidencing the role of Lewis and Brønsted acid sites. *Molecular Catalysis*, 515, 111925. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2021.111925>
- Guntida, A., Suriye, K., Panpranot, J., & Praserttham, P. (2020). Lewis acid transformation to Bronsted acid sites over supported tungsten oxide catalysts containing different surface WO_x structures. *Catalysis Today*, 358, 354–369. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.07.019>
- Guo, H., Lian, Y., Yan, L., Qi, X., & Smith, R. L. (2013a). Cellulose-derived superparamagnetic carbonaceous solid acid catalyst for cellulose hydrolysis in an ionic liquid or aqueous reaction system. *Green Chemistry*, 15(8), 2167–2174. <https://doi.org/10.1039/c3gc40433a>
- Guo, H., Lian, Y., Yan, L., Qi, X., & Smith, R. L. (2013b). Cellulose-derived superparamagnetic carbonaceous solid acid catalyst for cellulose hydrolysis in ionic liquid or aqueous reaction system Scheme S1. Procedure for the preparation of superparamagnetic carbon material solid acid catalyst functionalized with-SO₃H groups (PCM-SO₃H) from cellulose.

- Guo, W., Bruining, H. C., Heeres, H. J., & Yue, J. (2022a). Efficient synthesis of furfural from xylose over HCl catalyst in slug flow microreactors promoted by NaCl addition. *AIChE Journal*, 68(5), e17606. <https://doi.org/10.1002/AIC.17606>
- Guo, W., Bruining, H. C., Heeres, H. J., & Yue, J. (2022b). Efficient synthesis of furfural from xylose over HCl catalyst in slug flow microreactors promoted by NaCl addition. *AIChE Journal*, 68(5), e17606. <https://doi.org/10.1002/AIC.17606;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER>
- Guo, W., Bruining, H. C., Heeres, H. J., & Yue, J. (2023). Insights into the reaction network and kinetics of xylose conversion over combined Lewis/Brønsted acid catalysts in a flow microreactor. *Green Chemistry*, 25(15), 5878–5898. <https://doi.org/10.1039/D3GC00153A>
- Gupta, H., Chakrabarti, S., Mothkuri, S., Padya, B., Rao, T. N., & Jain, P. K. (2020). High performance supercapacitor based on 2D-MoS₂ nanostructures. *Materials Today: Proceedings*, 26, 20–24. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.04.198>
- Gupta, N. K., Fukuoka, A., & Nakajima, K. (2017). Amorphous Nb₂O₅ as a Selective and Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene. *ACS Catalysis*, 7(4), 2430–2436. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03682>
- Gürbüz, E. I., Gallo, J. M. R., Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Lim, W. Y., & Dumesic, J. A. (2013). Conversion of Hemicellulose into Furfural Using Solid Acid Catalysts in γ -Valerolactone. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 52(4), 1270–1274. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201207334>
- Hafizi, H., Walker, G., & Collins, M. N. (2022). Efficient production of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and carbohydrates over lewis/brønsted hybrid magnetic dendritic fibrous silica core-shell catalyst. *Renewable Energy*, 183, 459–471. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.11.036>
- Hastir, A., Opila, R. L., Kohli, N., Onuk, Z., Yuan, B., Jones, K., Virpal, & Singh, R. C. (2017). Deposition, characterization and gas sensors application of RF magnetron-sputtered terbium-doped ZnO films. *Journal of Materials Science* 2017 52:14, 52(14), 8502–8517. <https://doi.org/10.1007/S10853-017-1059-9>
- He, S., Shu, F., Liu, X., Yan, K., Lei, S., Liu, Y., Zhou, M., Yu, H., Zhang, J., & Yang, F. (2023). Production of Lignin-containing nanocellulose by FeCl₃-catalyzed ternary deep eutectic solvent pretreatment system: Structural characteristics and emulsification capabilities. *Industrial Crops and Products*, 203, 117200. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2023.117200>
- Herrero, Y. R., Camas, K. L., & Ullah, A. (2023). Characterization of biobased materials. *Advanced Applications of Biobased Materials: Food, Biomedical, and Environmental Applications*, 111–143. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91677-6.00005-2>

- Hou, Q., Qi, X., Zhen, M., Qian, H., Nie, Y., Bai, C., Zhang, S., Bai, X., & Ju, M. (2021). Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural. En *Green Chemistry* (Vol. 23, Número 1, pp. 119–231). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0gc02770g>
- Hu, B., Zhang, W. M., Wang, X. G., Zhang, B., Liu, J., & Lu, Q. (2023). The formation mechanism of furfural in xylan pyrolysis: A machine learning study based on neural network potential. *Fuel Processing Technology*, 247, 107807. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2023.107807>
- Hu, X., Westerhof, R. J. M., Dong, D., Wu, L., & Li, C. Z. (2014). Acid-catalyzed conversion of Xylose in 20 solvents: Insight into interactions of the solvents with Xylose, furfural, and the acid catalyst. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(11), 2562–2575. https://doi.org/10.1021/SC5004659/SUPPL_FILE/SC5004659_SI_001.PDF
- Huang, F., Li, W., Zhang, T., Li, D., Liu, Q., Zhu, X., & Ma, L. (2018). Conversion of biomass-derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by sulfonic acid-functionalized carbon material with high strong-acid density in γ -valerolactone. *Research on Chemical Intermediates*, 44(9), 5439–5453. <https://doi.org/10.1007/S11164-018-3432-Y/METRICS>
- Huang, J., He, C., Wu, L., & Tong, H. (2016). Thermal degradation reaction mechanism of xylose: A DFT study. *Chemical Physics Letters*, 658, 114–124. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2016.06.025>
- Huang, J., Liu, C., Tong, H., Li, W., & Wu, D. (2012). Theoretical studies on pyrolysis mechanism of xylopyranose. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1001, 44–50. <https://doi.org/10.1016/J.COMPTC.2012.10.015>
- Huang, L., Bian, Z., Li, D., Cheng, X., Luo, X., Shuai, L., & Liu, J. (2023). Catalytic conversion of diformylxylose to furfural in biphasic solvent systems. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 11, 1146250. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2023.1146250/BIBTEX>
- Huang, L., Peng, H., Xiao, Z., Wu, H., Fu, G., Wan, Y., & Bi, H. (2022). Production of furfural and 5-hydroxymethyl furfural from *Camellia oleifera* fruit shell in [Bmim]HSO₄/H₂O/1,4-dioxane biphasic medium. *Industrial Crops and Products*, 184, 115006. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2022.115006>
- Hui, W., Zhou, Y., Dong, Y., Cao, Z. J., He, F. Q., Cai, M. Z., & Tao, D. J. (2019). Efficient hydrolysis of hemicellulose to furfural by novel superacid SO₄H-functionalized ionic liquids. *Green Energy & Environment*, 4(1), 49–55. <https://doi.org/10.1016/J.GEE.2018.06.002>
- Hurst, G., Teklemariam, A., Brierley, S., Diaz De Rienzo, M. A., & Tedesco, S. (2025). Lignocellulosic biomass conversion to levulinic acid via acid catalysis: Current methods, opportunities and challenges for self-sustaining biorefineries. *International Journal of Thermofluids*, 27, 101175. <https://doi.org/10.1016/J.IJFT.2025.101175>

- Huynh, H. T. T., Hieu, N. T. N., Nam, N. T. H., Nhi, P. N. Y., Duyen, T. H., Hoa, T. N., & Hieu, N. H. (2025). Synthesis of cellulose-derived magnetic iron oxide/sulfonated graphene oxide and optimization of synthetic conditions for the conversion of hemicellulose into furfural. *Inorganic Chemistry Communications*, 182, 115471. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2025.115471>
- IEA - International energy agency. (2025). CO2 Emissions – Global Energy Review 2025 – Analysis - IEA. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025/co2-emissions>
- Ikan, R., & Crammer, B. (2003). Organic Chemistry, Compound Detection. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 459–496. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00541-X>
- International Energy Agency. (2023). Latin America Energy Outlook. Overview: Colombia. www.iea.org
- Ishii, T., & Kyotani, T. (2016). Temperature Programmed Desorption. *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, 287–305. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3>
- Istasse, T., & Richel, A. (2020). Mechanistic aspects of saccharide dehydration to furan derivatives for reaction media design. *RSC Advances*, 10(40), 23720–23742. <https://doi.org/10.1039/D0RA03892J>
- Jadkar, V., Pawbake, A., Waykar, R., Jadhavar, A., Mayabadi, A., Date, A., Late, D., Pathan, H., Gosavi, S., & Jadkar, S. (2017). Synthesis of orthorhombic-molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films by hot wire-CVD and investigations of its humidity sensing properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2017 28:21, 28(21), 15790–15796. <https://doi.org/10.1007/S10854-017-7473-6>
- Jamil, S., Shabbir, M., Mushtaq, N., Khan, S. R., Alharthi, S., Amin, M. A., Janjua, M. R. S. A., & Khan, M. U. (2026). Synthesis, characterization, and catalytic applications of graphene oxide-based tin-cobalt oxide bimetallic nanocomposites (GOSnCoO): Structural insights and influence on fuel properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1043, 123913. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2025.123913>
- Jaswal, A., Singh, P. P., & Mondal, T. (2022). Furfural – a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals. *Green Chemistry*, 24(2), 510–551. <https://doi.org/10.1039/D1GC03278J>
- Jeffries, T. W. (1994). Biodegradation of lignin and hemicelluloses. *Biochemistry of microbial degradation*, 233–277. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1687-9_8
- Jing, Q., & Xiuyang, L. U. (2007). Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of D-xylose in High Temperature Liquid Water*. *En Chin. J. Chem. Eng* (Vol. 15, Número 5).
- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>

- Kabbour, M., & Luque, R. (2019). Furfural as a platform chemical: From production to applications. En *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals* (pp. 283–297). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00010-X>
- Kaiprommarat, S., Kongparakul, S., Reubroycharoen, P., Guan, G., & Samart, C. (2016). Highly efficient sulfonic MCM-41 catalyst for furfural production: Furan-based biofuel agent. *Fuel*, 174, 189–196. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.02.011>
- Kaliva, M., & Vamvakaki, M. (2020). Nanomaterials characterization. *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, 401–433. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0>
- Khan, M. M. (2023). Fundamentals and principles of photocatalysis. *Theoretical Concepts of Photocatalysis*, 15–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95191-3.00008-0>
- Khemthong, P., Yimsukanan, C., Narkkun, T., Srifa, A., Witoon, T., Pongchaiphon, S., Kiatphuengporn, S., & Faungnawakij, K. (2021). Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*, 148(February). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106033>
- Kim, E. S., Liu, S., Abu-Omar, M. M., & Mosier, N. S. (2012). Selective conversion of biomass hemicellulose to furfural using maleic acid with microwave heating. *Energy and Fuels*, 26(2), 1298–1304. https://doi.org/10.1021/EF2014106/SUPPL_FILE/EF2014106_SI_001.PDF
- Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Kim, T. H. (2016). A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199, 42–48. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.08.085>
- Kim, S. B., You, S. J., Kim, Y. T., Lee, S., Lee, H., Park, K., & Park, E. D. (2011). Dehydration of D-xylose into furfural over H-zeolites. *Korean J. Chem. Eng.*, 28(3), 710–716. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0417-y>
- Knyazheva, O. A., Kokhanovskaya, O. A., Vasilevich, A. V., Trenikhin, M. V., Bukhtiyarov, A. V., Arbuzov, A. B., Baklanova, O. N., & Lavrenov, A. V. (2023). Thermal stability of sulfonated carbon black. *Thermochimica Acta*, 728, 179593. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2023.179593>
- Kobayashi, T., Watanabe, Y., Khuwijitjaru, P., & Adachi, S. (2024). Isomerization of maltose to maltulose under microwave heating using uncalcined scallop shell powder. *Food and Bioproducts Processing*, 147, 140–147. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2024.06.008>
- Kumar, A., Daw, P., & Milstein, D. (2021). Homogeneous Catalysis for Sustainable Energy: Hydrogen and Methanol Economies, Fuels from Biomass, and Related Topics. *Chemical Reviews*, 122(1), 385–441. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.1C00412>

- Kumar, N., Verma, A., Ahmad, T., Sahu, R. K., Mandal, A., Mubashir, M., Ali, M., & Pal, N. (2024). Carbon capture and sequestration technology for environmental remediation: A CO₂ utilization approach through EOR. *Geoenergy Science and Engineering*, 234, 212619. <https://doi.org/10.1016/J.GEOEN.2023.212619>
- Kumari, P., Keshar, K., Mehta, R. K., & Yadav, M. (2025). Synthesis of novel carbon dots as efficient green corrosion inhibitor for mild steel in an acidic environment: Electrochemical, gravimetric, and XPS analysis. *Progress in Organic Coatings*, 209, 109561. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2025.109561>
- Kupila, R., Lappalainen, K., Hu, T., Heponiemi, A., Bergna, D., & Lassi, U. (2021). Production of ethyl lactate by activated carbon-supported Sn and Zn oxide catalysts utilizing lignocellulosic side streams. *Applied Catalysis A: General*, 624, 118327. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2021.118327>
- Lam, E., Chong, J. H., Majid, E., Liu, Y., Hrapovic, S., Leung, A. C. W., & Luong, J. H. T. (2012a). Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water. *Carbon*, 50(3), 1033–1043. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.007>
- Lam, E., Chong, J. H., Majid, E., Liu, Y., Hrapovic, S., Leung, A. C. W., & Luong, J. H. T. (2012b). Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water. *Carbon*, 50(3), 1033–1043. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.10.007>
- Lam, E., & Luong, J. H. T. (2014). Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catalysis*, 4(10), 3393–3410. <https://doi.org/10.1021/CS5008393>
- Larkin, P. (2011). Instrumentation and Sampling Methods. *Infrared and Raman Spectroscopy*, 27–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10003-5>
- Le Guenic, S., Delbecq, F., Ceballos, C., & Len, C. (2015). Microwave-assisted dehydration of D-xylose into furfural by diluted inexpensive inorganic salts solution in a biphasic system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 410, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.019>
- Le Guenic, S., Gergela, D., Ceballos, C., Delbecq, F., & Len, C. (2016). Furfural Production from d-Xylose and Xylan by Using Stable Nafion NR50 and NaCl in a Microwave-Assisted Biphasic Reaction. *Molecules* 2016, Vol. 21, Page 1102, 21(8), 1102. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES21081102>
- Li, H., Ren, J., Zhong, L., Sun, R., & Liang, L. (2015). Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, 176, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.044>
- Li, X., Jia, P., & Wang, T. (2016). Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C₄ and C₅ Chemicals. *ACS Catalysis*, 6(11), 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>

- Li, X., Liu, Q., Si, C., Lu, L., Luo, C., Gu, X., Liu, W., & Lu, X. (2018). Green and efficient production of furfural from corn cob over H-ZSM-5 using γ -valerolactone as solvent. *Industrial Crops and Products*, 120, 343–350. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.04.065>
- Li, X., Peng, K., Liu, X., Xia, Q., & Wang, Y. (2017). Comprehensive Understanding of the Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Glucose Conversion into 5-Hydromethylfurfural. *ChemCatChem*, 9(14), 2739–2746. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601203>
- Li, X., Xu, R., Liu, Q., Liang, M., Yang, J., Lu, S., Li, G., Lu, L., & Si, C. (2019). Valorization of corn stover into furfural and levulinic acid over SAPO-18 zeolites: Effect of Brønsted to Lewis acid sites ratios. *Industrial Crops and Products*, 141, 111759. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2019.111759>
- Li, X., Yang, J., Xu, R., Lu, L., Kong, F., Liang, M., Jiang, L., Nie, S., & Si, C. (2019). Kinetic study of furfural production from Eucalyptus sawdust using H-SAPO-34 as solid Brønsted acid and Lewis acid catalysts in biomass-derived solvents. *Industrial Crops and Products*, 135, 196–205. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2019.04.047>
- Li, Z., Luo, Y., Jiang, Z., Fang, Q., & Hu, C. (2020a). The Promotion Effect of NaCl on the Conversion of Xylose to Furfural†. *Chinese Journal of Chemistry*, 38(2), 178–184. <https://doi.org/10.1002/CJOC.201900433>
- Li, Z., Luo, Y., Jiang, Z., Fang, Q., & Hu, C. (2020b). The Promotion Effect of NaCl on the Conversion of Xylose to Furfural†. *Chinese Journal of Chemistry*, 38(2), 178–184. <https://doi.org/10.1002/CJOC.201900433>;WGROU:STRING:PUBLICATION
- Lin, H., Chen, J., Zhao, Y., & Wang, S. (2017). Conversion of C5 Carbohydrates into Furfural Catalyzed by SO₃H-Functionalized Ionic Liquid in Renewable γ -Valerolactone. *Energy and Fuels*, 31(4), 3929–3934. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.6B01975/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2016-019755_0006.JPEG
- Lin, Q., Zhan, Q., Li, R., Liao, S., Ren, J., Peng, F., & Li, L. (2021). Solvent effect on xylose-to-furfural reaction in biphasic systems: combined experiments with theoretical calculations. *Green Chemistry*, 23(21), 8510–8518. <https://doi.org/10.1039/D1GC02812J>
- Liu, K., Yan, K., & Sun, G. (2019). Mechanism of H₂O₂/bleach activators and related factors. *Cellulose*, 26(4), 2743–2757. <https://doi.org/10.1007/S10570-019-02244-Z/TABLES/2>
- Liu, Q., Yang, J., Luo, M., Yang, Z., & Zhao, Q. (2021). Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ Over Mn–Ti Oxide Catalyst: Effect of the Synthesis Conditions. *Catalysis Letters*, 151(4), 966–979. <https://doi.org/10.1007/S10562-020-03365-Y/FIGURES/15>
- Liu, Z., Zhang, C., Liu, R., Zhang, W., Kang, H., Li, P., & Huang, Y. (2015). Dissolution of cellobiose in the aqueous solutions of chloride salts: Hofmeister series consideration. *Cellulose* 2015 23:1, 23(1), 295–305. <https://doi.org/10.1007/S10570-015-0827-4>

- Long, J., Guo, B., Teng, J., Yu, Y., Wang, L., & Li, X. (2011). SO₃H-functionalized ionic liquid: Efficient catalyst for bagasse liquefaction. *Bioresource Technology*, 102(21), 10114–10123. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.08.043>
- Lozano, E. J., Martín-Lara, M. Á., Blázquez, G., Muñoz-Batista, M. J., & Calero, M. (2026). Enhancing biomass properties for biofuels: A comparative analysis of pyrolysis and hydrothermal carbonization technologies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 193, 107435. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2025.107435>
- Lu, C., Rusli, Prakoso, A. B., & Li, Z. (2018). Aqueous Solution Deposited Molybdenum Oxide Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells. 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC 2018 - A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC and 34th EU PVSEC, 2155–2157. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8547341>
- Lu, P., & Hsieh, Y. Lo. (2012). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 564–573. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.08.022>
- Lu, Y., He, Q., Fan, G., Cheng, Q., & Song, G. (2021). Extraction and modification of hemicellulose from lignocellulosic biomass: A review. *Green Processing and Synthesis*, 10(1), 779–804. https://doi.org/10.1515/GPS-2021-0065/ASSET/GRAPHIC/J_GPS-2021-0065_FIG_005.JPG
- Lu, Y. K., & Yan, X. P. (2003). An Imprinted Organic–Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, 76(2), 453–457. <https://doi.org/10.1021/AC0347718>
- Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J. H., & Hu, C. (2019). The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*, 319(May 2018), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>
- Maheswari, N., & Muralidharan, G. (2017). Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices. *Applied Surface Science*, 416, 461–469. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.04.094>
- Manikandan, S., Vickram, S., Sirohi, R., Subbaiya, R., Krishnan, R. Y., Karmegam, N., Sumathijones, C., Rajagopal, R., Chang, S. W., Ravindran, B., & Awasthi, M. K. (2023). Critical review of biochemical pathways to transformation of waste and biomass into bioenergy. *Bioresource Technology*, 372, 128679. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2023.128679>
- Marcotullio, G., & De Jong, W. (2010a). Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions. *Green Chemistry*, 12(10), 1739–1746. <https://doi.org/10.1039/b927424c>
- Marcotullio, G., & De Jong, W. (2010b). Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions. <https://doi.org/10.1039/b927424c>

- Marcotullio, G., & De Jong, W. (2011). Furfural formation from d-xylose: the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields. *Carbohydrate Research*, 346(11), 1291–1293. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2011.04.036>
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & López Granados, M. (2016). Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science*, (4).
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Characterization of Activated Carbon. En *Activated Carbon* (Primeira, pp. 143–242). Elsevier Ltd.
- Megbenu, H. K., Kassym, K., Ingkar, G., Balu, A. M., Shaimardan, M., Luque, R., & Nuraje, N. (2025). Continuous flow synthesis of furfural from biomass-derived waste using a ZnCl₂/NaCl catalytic system. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.105680>
- Mellmer, M. A., Sanpitakseree, C., Demir, B., Bai, P., Ma, K., Neurock, M., & Dumesic, J. A. (2018). Solvent-enabled control of reactivity for liquid-phase reactions of biomass-derived compounds. *Nature Catalysis*, 1. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0027-3>
- Mellmer, M. A., Sener, C., Gallo, J. M. R., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M., & Dumesic, J. A. (2014). Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(44), 11872–11875. <https://doi.org/10.1002/anie.201408359>
- Mishra, R. K., Kumar, V. B., Victor, A., Pulidindi, I. N., & Gedanken, A. (2019). Selective production of furfural from the dehydration of xylose using Zn doped CuO catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 56, 55–62. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2019.03.015>
- Mittal, A., Black, S. K., Vinzant, T. B., O'Brien, M., Tucker, M. P., & Johnson, D. K. (2017). Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(7), 5694–5701. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B00215/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2017-00215G_0006.JPEG
- Montané, D., Torné-Fernández, V., & Fierro, V. (2005). Activated carbons from lignin: Kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chemical Engineering Journal*, 106(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.11.001>
- Munasir, M., Hidayat, N., Kusumawati, D. H., Putri, N. P., Taufiq, A., & Sunaryono, S. (2020). Amorphous-SiO₂nanoparticles for water treatment materials. *AIP Conference Proceedings*, 2251(1). <https://doi.org/10.1063/5.0015673/785392>
- Munnik, P., De Jongh, P. E., & De Jong, K. P. (2015). Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 115(14), 6687–6718. https://doi.org/10.1021/CR500486U/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2014-00486U_0029.JPEG

- Mussatto, S. I., Rocha, G. J. M., & Roberto, I. C. (2008). Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose*, 15(4), 641–649. <https://doi.org/10.1007/S10570-008-9198-4/FIGURES/2>
- Naciones Unidas. (2013). Convención Marco sobre el Cambio Climático. Conferencia de las partes en calidad de reunión de las Partes en el Acuerdo de París. <https://www4.unfccc.int/sites/submissionsstaging/Pages/Home.aspx>.
- Naciones Unidas. (2015). Acuerdo de París. https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf
- Naciones Unidas. (2020). PORTAFOLIO DE METAS DE ADAPTACIÓN AL CAMBIO CLIMÁTICO. Contribución Determinada a Nivel Nacional (NDC) de Colombia.
- Naciones Unidas. (2023a). Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.
- Naciones Unidas. (2023b). Objetivos de Desarrollo sostenible. Energía. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- Namhaed, K., Kiatkittipong, W., Triquet, T., & Cognet, P. (2024). Dehydration of pentose to furfural catalyzed by formic acid - Kinetics and application to real biomass hydrolysates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 2213–3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113431>
- Namhaed, K., Pérès, Y., Kiatkittipong, W., Triquet, T., Camy, S., & Cognet, P. (2024). Integrated supercritical carbon dioxide extraction for efficient furfural production from xylose using formic acid as a catalyst. *The Journal of Supercritical Fluids*, 210, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106274>
- Nanda, B., Sailaja, M., Mohapatra, P., Pradhan, R. K., & Nanda, B. B. (2021). Green solvents: A suitable alternative for sustainable chemistry. *Materials Today: Proceedings*, 47, 1234–1240. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.06.458>
- Narro-García, R., Méndez, N., Apátiga, L. M., Flores-De los Ríos, J. P., Nava-Dino, C. G., & Quintero-Torres, R. (2017). Effect of the Substrate Temperature on the Structural and Morphological Properties of MoO₂ Thin Films Obtained by Pulsed Injection MOCVD. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(5), 3907–3915. <https://doi.org/10.20964/2017.05.51>
- Nguyen, M. T., Shirai, H., Tiankanon, C., Tsukamoto, H., Ishida, Y., & Yonezawa, T. (2016). Reproducible shape control of single-crystal SnO micro particles †. <https://doi.org/10.1039/c5ra25676c>
- Nicholas, C. L., Mowat, J. P. S., & Nicholas, C. P. (2025). Tutorial review on catalyst characterization and materials preparation for x-ray powder diffraction analysis. *Applied Catalysis A: General*, 692, 120093. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2024.120093>

- Nikolla, E., Román-Leshkov, Y., Moliner, M., & Davis, M. E. (2011). “One-pot” synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite. *ACS Catalysis*, 1(4), 408–410. https://doi.org/10.1021/CS2000544/SUPPL_FILE/CS2000544_SI_001.PDF
- Nikparvar, R., Abdulkhani, A., Nemati, Z., & Hamzeh, Y. (2025). Sustainable upcycling of bleached kraft pulp to dissolving grade cellulose through alkaline, steam, and organic solvent treatments. *International Journal of Biological Macromolecules*, 321, 146312. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2025.146312>
- Nuevo, D., Cuesta, M., Porcar, R., Andrio, A., Garcia-Verdugo, E., & Compañ, V. (2023). Novel electrolytes based on mixtures of dimethyl sulfoxide task specific zwitterionic ionic liquid and lithium salts: Synthesis and conductivity studies. *Chemical Physics*, 575, 112043. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2023.112043>
- Nurazzi, N. M., Asyraf, M. R. M., Rayung, M., Norrrahim, M. N. F., Shazleen, S. S., Rani, M. S. A., Shafi, A. R., Aisyah, H. A., Radzi, M. H. M., Sabaruddin, F. A., Ilyas, R. A., Zainudin, E. S., & Abdan, K. (2021). Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 2710, 13(16), 2710. <https://doi.org/10.3390/POLYM13162710>
- Oliveira, D. M., Mota, T. R., Salatta, F. V., Marchiosi, R., Gomez, L. D., McQueen-Mason, S. J., Ferrarese-Filho, O., & dos Santos, W. D. (2019). Designing xylan for improved sustainable biofuel production. *Plant Biotechnology Journal*, 17(12), 2225–2227. <https://doi.org/10.1111/PBI.13150>
- Oliveira, L., Pereira, M., Pacheli Heitman, A., Filho, J., Oliveira, C., & Ziolk, M. (2023). Niobium: The Focus on Catalytic Application in the Conversion of Biomass and Biomass Derivatives. *En Molecules* (Vol. 28, Número 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/molecules28041527>
- Otenda, B. V., Kareru, P. G., Madivoli, E. S., Salim, A. M., Gichuki, J., & Wanakai, S. I. (2022). Starch-Hibiscus-Cellulose Nanofibrils Composite Films as a Model Antimicrobial Food Packaging Material. *Journal of Natural Fibers*, 19(15), 12371–12384. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2058674>
- Pagán-Torres, Y. J., Gallo, J. M. R., Wang, D., Pham, H. N., Libera, J. A., Marshall, C. L., Elam, J. W., Datye, A. K., & Dumesic, J. A. (2011). Synthesis of highly ordered hydrothermally stable mesoporous niobia catalysts by atomic layer deposition. *ACS Catalysis*, 1(10), 1234–1245. <https://doi.org/10.1021/cs200367t>
- Panjiar, N., Mattam, A. J., Jose, S., Gandham, S., & Velankar, H. R. (2020). Valorization of xylose-rich hydrolysate from rice straw, an agroresidue, through biosurfactant production by the soil bacterium *Serratia nematodiphila*. *Science of The Total Environment*, 729, 138933. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138933>

- Papajewski, M. P., Nisar, S., Zhang, C., Hallett, J. P., & Albert, J. (2025). Boosting furfural production by combining polyoxometalates and ionic liquids for effective fractionation of lignocellulosic biomass. *RSC Advances*, 15(18), 14259–14263. <https://doi.org/10.1039/D5RA02401C>
- Patankar, K. K., Jadhav, P., & Gayakwad, K. (2022). Introduction and applications of magnetic nanoparticles. *Fundamentals and Industrial Applications of Magnetic Nanoparticles*, 3–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822819-7.00017-X>
- Patel, A., & Shah, A. R. (2021). Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(2), 108–128. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.001>
- Patel, J. P., & Parsania, P. H. (2017). Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites. *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications*, 55–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00003-1>
- Patel, R., Rajaraman, T. S., Rana, P. H., Ambegaonkar, N. J., & Patel, S. (2025). A review on techno-economic analysis of lignocellulosic biorefinery producing biofuels and high-value products. *Results in Chemistry*, 13, 102052. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2025.102052>
- Peleteiro, S., da Costa Lopes, A. M., Garrote, G., Bogel-Lukasik, R., & Parajó, J. C. (2015a). Manufacture of furfural in biphasic media made up of an ionic liquid and a co-solvent. *Industrial Crops and Products*, 77, 163–166. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.08.048>
- Peleteiro, S., da Costa Lopes, A. M., Garrote, G., Bogel-Lukasik, R., & Parajó, J. C. (2015b). Manufacture of furfural in biphasic media made up of an ionic liquid and a co-solvent. *Industrial Crops and Products*, 77, 163–166. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.08.048>
- Peleteiro, S., Da Costa Lopes, A. M., Garrote, G., Parajó, J. C., & Bogel-Lukasik, R. (2015). Simple and Efficient Furfural Production from Xylose in Media Containing 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hydrogen Sulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(33), 8368–8373. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.5B01771>
- Peleteiro, S., Rivas, S., Alonso, J. L., Santos, V., & Parajó, J. C. (2016). Furfural production using ionic liquids: A review. *Bioresource Technology*, 202, 181–191. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.12.017>
- Peleteiro, S., Rivas, S., Alonso, J. L., Santos, V., & Parajó, J. C. (2016). Furfural production using ionic liquids: A review. *Bioresource Technology*, 202, 181–191. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.12.017>
- Peleteiro, S., Santos, V., Garrote, G., & Parajó, J. C. (2016). Furfural production from Eucalyptus wood using an Acidic Ionic Liquid. *Carbohydrate Polymers*, 146, 20–25. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.03.049>

- Peleteiro, S., Santos, V., & Parajó, J. C. (2016a). Furfural production in biphasic media using an acidic ionic liquid as a catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 153, 421–428. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.07.093>
- Peleteiro, S., Santos, V., & Parajó, J. C. (2016b). Furfural production in biphasic media using an acidic ionic liquid as a catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 153, 421–428. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.07.093>
- Peng, J., Kang, X., Zhao, S., Yin, Y., Zhao, P., Ragauskas, A. J., Si, C., & Song, X. (2023). Regulating the properties of activated carbon for supercapacitors: impact of particle size and degree of aromatization of hydrochar. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6(3), 1–17. <https://doi.org/10.1007/S42114-023-00682-9/FIGURES/9>
- Pham, S. T., Nguyen, M. B., Le, G. H., Nguyen, T. D., Pham, C. D., Le, T. S., & Vu, T. A. (2021). Influence of Brønsted and Lewis acidity of the modified Al-MCM-41 solid acid on cellulose conversion and 5-hydroxymethylfurfuran selectivity. *Chemosphere*, 265, 129062. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129062>
- Pholjaroen, B., Li, N., Wang, Z., Wang, A., & Zhang, T. (2013). Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. *Journal of Energy Chemistry*, 22(6), 826–832. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60260-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60260-6)
- Pinales-Márquez, C. D., Rodríguez-Jasso, R. M., Araújo, R. G., Loredó-Treviño, A., Nabarlatz, D., Gullón, B., & Ruiz, H. A. (2021). Circular bioeconomy and integrated biorefinery in the production of xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A review. *Industrial Crops and Products*, 162, 113274. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2021.113274>
- Pino, N., López, D., & Espinal, J. F. (2019). Thermochemistry and kinetic analysis for the conversion of furfural to valuable added products. *Journal of Molecular Modeling* 2019 25:1, 25(1), 26-. <https://doi.org/10.1007/S00894-018-3908-0>
- Plan Energético Nacional - UPME. (s. f.). Recuperado 21 de julio de 2025, de <https://www.upme.gov.co/simec/planeacion-energetica/plan-energetico-nacional/>
- Pramila, S., Lakshmi Ranganatha, V., Nagaraju, G., Ebaid, H., Al-Tamimi, J., & Mallikarjunaswamy, C. (2024). MoO₂ nanostructures synthesized via hydrothermal method for enhanced Methylene blue decontamination. *Ionics* 2024 30:12, 30(12), 8713–8726. <https://doi.org/10.1007/S11581-024-05875-W>
- Preethi, Gunasekaran, M., Kumar, G., Karthikeyan, O. P., Varjani, S., & Rajesh Banu, J. (2021). Lignocellulosic biomass as an optimistic feedstock for the production of biofuels as valuable energy source: Techno-economic analysis, Environmental Impact Analysis, Breakthrough and Perspectives. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 102080. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.102080>

- Qaseem, M. F., Shaheen, H., & Wu, A. M. (2021). Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144, 110996. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110996>
- Qi, Z., Wang, Q., Liang, C., Yue, J., Liu, S., Ma, S., Wang, X., Wang, Z., Li, Z., & Qi, W. (2020). Highly Efficient Conversion of Xylose to Furfural in a Water-MIBK System Catalyzed by Magnetic Carbon-Based Solid Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(39), 17046–17056. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B06349/ASSET/IMAGES/LARGE/IE9B06349_0003.JPEG
- Qing, Y., Yang, K., Chen, Y., Zhu, J., Li, Y., Chen, C., Li, Q., Sun, B., & He, J. (2023). Thermal Stability, Optical and Electrical Properties of Substoichiometric Molybdenum Oxide. *Materials* 2023, Vol. 16, Page 2841, 16(7), 2841. <https://doi.org/10.3390/MA16072841>
- Rakić, E., Kostyniuk, · Andrii, Nikačević, N., & Likozar, · Blaž. (2023). Reaction microkinetic model of xylose dehydration to furfural over beta zeolite catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15, 2303–2317. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04969-1>
- Raman, J. K., & Gnansounou, E. (2015). Furfural production from empty fruit bunch - A biorefinery approach. *Industrial Crops and Products*, 69, 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.063>
- Rattanasak, U., Chisti, Y., Jitpinit, S., & Nuithitikul, K. (2025). Production of levulinic acid from oil palm empty fruit bunch fiber using novel tin oxide catalysts. *Cleaner Engineering and Technology*, 101111. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2025.101111>
- Reddy, K. O., Maheswari, C. U., & Shukla, M. (2013). Physico-chemical characterization of cellulose extracted from ficus leaves. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 7(4), 496–499. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2013.1342>
- Robles, C., & Rodríguez, O. (2018). Un panorama de las energías renovables en el Mundo, Latinoamérica y Colombia. *Revista ESPACIOS*, 39(34).
- Roy, S., Godbole, B., Shiju, N. R., & Biswas, P. (2025). Advanced lignin extraction technologies from diverse lignocellulosic biomass sources for modern biorefineries: A review. *Materials Today Chemistry*, 47, 102826. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2025.102826>
- Ruiz, H. A., Galbe, M., Garrote, G., Ramirez-Gutierrez, D. M., Ximenes, E., Sun, S. N., Lachos-Perez, D., Rodríguez-Jasso, R. M., Sun, R. C., Yang, B., & Ladisch, M. R. (2021). Severity factor kinetic model as a strategic parameter of hydrothermal processing (steam explosion and liquid hot water) for biomass fractionation under biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 342, 125961. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125961>
- Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 279–291. <https://doi.org/10.1007/S10295-003-0049-X>

- Sajid, M., Dilshad, M. R., Saif, M., Rehman, U., Liu, D., Zhao, X., Mateo, C., & Chemat, F. (2021). molecules Catalytic Conversion of Xylose to Furfural by p-Toluenesulfonic Acid (pTSA) and Chlorides: Process Optimization and Kinetic Modeling. <https://doi.org/10.3390/molecules26082208>
- Salem, K. S., Kasera, N. K., Rahman, M. A., Jameel, H., Habibi, Y., Eichhorn, S. J., French, A. D., Pal, L., & Lucia, L. A. (2023). Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination. *Chem. Soc. Rev*, 52, 6417. <https://doi.org/10.1039/d2cs00569g>
- Samsalee, N., Meerasri, J., & Sothornvit, R. (2023). Rice husk nanocellulose: Extraction by high-pressure homogenization, chemical treatments and characterization. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, 100353. <https://doi.org/10.1016/J.CARPTA.2023.100353>
- Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Jeevanantham, S., Karishma, S., & Vo, D. V. N. (2022). Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 344, 126203. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126203>
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.04.026>
- Sheng, K., Zhang, S., Liu, J., E, S., Jin, C., Xu, Z., & Zhang, X. (2019). Hydrothermal carbonization of cellulose and xylan into hydrochars and application on glucose isomerization. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117831. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.117831>
- Shi, N., Liu, Q., Cen, H., Ju, R., He, X., & Ma, L. (2019). Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2019 10:2, 10(2), 277–287. <https://doi.org/10.1007/S13399-019-00414-4>
- Shi, X., Wu, Y., Yi, H., Rui, G., Li, P., Yang, M., & Wang, G. (2011). Selective Preparation of Furfural from Xylose over Sulfonic Acid Functionalized Mesoporous Sba-15 Materials. *Energies* 2011, Vol. 4, Pages 669–684, 4(4), 669–684. <https://doi.org/10.3390/EN4040669>
- Sievers, C., Musin, I., Marzioletti, T., Olarte, M. B. V., Agrawal, P. K., & Jones, C. W. (2009). Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase. *ChemSusChem*, 2(7), 665–671. <https://doi.org/10.1002/CSSC.200900092>;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:1864564X;WGRO UP:STRING:PUBLICATION
- Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, a., Rodríguez-Reinoso, F., & Thommes, M. (2012). Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon*, 50(9), 3128–3133. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.005>
- Su, Y., He, Z., Jiang, R., & Zhang, J. (2024). Observation of Linear Magnetoresistance in MoO₂. *Nanomaterials*, 14(11), 915. <https://doi.org/10.3390/NANO14110915/S1>

- Sun, P., Zhao, W., Cao, Y., Guan, Y., Sun, Y., & Lu, G. (2011). Porous SnO₂ hierarchical nanosheets: hydrothermal preparation, growth mechanism, and gas sensing properties. *CrystEngComm*, 13(11), 3718–3724. <https://doi.org/10.1039/C1CE05073G>
- Sych, N. V., Trofymenko, S. I., Poddubnaya, O. I., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk, D. O., & Puziy, a. M. (2012). Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science*, 261, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084>
- Tang, Q., Shan, Z., Wang, L., & Qin, X. (2012). MoO₂–graphene nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 79, 148–153. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.06.093>
- Teng, X., Si, Z., Li, S., Yang, Y., Wang, Z., Li, G., Zhao, J., Cai, D., & Qin, P. (2020). Tin-loaded sulfonated rape pollen for efficient catalytic production of furfural from corn stover. *Industrial Crops and Products*, 151, 112481. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112481>
- Tinh, N. T., Dan, D. K., Phuong, N. T., Dat, N. M., Khang, P. T., Bao, P. P., Bao, L. M., Nhan, D. D., Khoa, N. N., Hanh, N. T., Hoa, D. N., Viet, V. N. D., Danh, T. T., Chau, P. T. L., Phong, M. T., & Hieu, N. H. (2023). Sustainable synthesis of cellulose-derived magnetic iron oxide/sulfonated graphene oxide-like material from corncob for conversion of hemicellulose to furfural. *Fuel*, 343, 127870. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.127870>
- Tirsoaga, A., Kuncser, V., Parvulescu, V. I., & Coman, S. M. (2021). Niobia-based magnetic nanocomposites: Design and application in direct glucose dehydration to HMF. *Catalysis Today*, 366, 48–56. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.09.033>
- Upare, P. P., Hong, D. Y., Kwak, J., Lee, M., Chitale, S. K., Chang, J. S., Hwang, D. W., & Hwang, Y. K. (2019). Direct chemical conversion of xylan into furfural over sulfonated graphene oxide. *Catalysis Today*, 324, 66–72. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.07.002>
- Van Loon, W. M. G. M., Boon, J. J., & De Groot, B. (1993). Quantitative Analysis of Sulfonic Acid Groups in Macromolecular Lignosulfonic Acids and Aquatic Humic Substances by Temperature-Resolved Pyrolysis-Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2387–2396.
- Vârban, R., Crişan, I., Vârban, D., Ona, A., Olar, L., Stoie, A., & Ştefan, R. (2021). Comparative FT-IR Prospecting for Cellulose in Stems of Some Fiber Plants: Flax, Velvet Leaf, Hemp and Jute. *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 8570, 11(18), 8570. <https://doi.org/10.3390/AP11188570>
- Védrine, J. C. (2018). Fundamentals of heterogeneous catalysis. En *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis* (pp. 1–4). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811631-9.00001-6>
- Velvizhi, G., Balakumar, K., Shetti, N. P., Ahmad, E., Kishore Pant, K., & Aminabhavi, T. M. (2022). Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials:

- Paving a path towards circular economy. *Bioresource Technology*, 343(October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126151>
- Velvizhi, G., Goswami, C., Shetti, N. P., Ahmad, E., Kishore Pant, K., & Aminabhavi, T. M. (2022). Valorisation of lignocellulosic biomass to value-added products: Paving the pathway towards low-carbon footprint. *Fuel*, 313, 122678. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122678>
- Vieira, J. L., Almeida-Trapp, M., Mithöfer, A., Plass, W., & Gallo, J. M. R. (2020). Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids. *Catalysis Today*, 344, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032>
- Wadatar, N. S., & Waghuley, S. A. (2025). Advances in chemical synthesis of polyindole/tin oxide hybrid nanocomposite for high performing flexible optoelectronic device applications. *Chemistry of Inorganic Materials*, 7, 100126. <https://doi.org/10.1016/J.CINORG.2025.100126>
- Walker, T. W., Chew, A. K., Li, H., Demir, B., Zhang, Z. C., Huber, G. W., Van Lehn, R. C., & Dumesic, J. A. (2018). Universal kinetic solvent effects in acid-catalyzed reactions of biomass-derived oxygenates. *Energy & Environmental Science*, 11(3), 617–628. <https://doi.org/10.1039/C7EE03432F>
- Wan, N., Lu, X., Wang, Y., Zhang, W., Bai, Y., Hu, Y. S., & Dai, S. (2016). Improved Li storage performance in SnO₂ nanocrystals by a synergetic doping. *Scientific Reports* 2016 6:1, 6(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep18978>
- Wang, L., Guo, H., Wang, Q., Hou, B., Jia, L., Cui, J., & Li, D. (2019). The study of active sites for producing furfural and soluble oligomers in fructose conversion over HZSM-5 zeolites. *Molecular Catalysis*, 474, 110411. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2019.110411>
- Wang, M., Liu, C., Li, Q., & Xu, X. (2015a). Theoretical insight into the conversion of xylose to furfural in the gas phase and water. *Journal of molecular modeling*, 21(11). <https://doi.org/10.1007/S00894-015-2843-6>
- Wang, M., Liu, C., Li, Q., & Xu, X. (2015b). Theoretical insight into the conversion of xylose to furfural in the gas phase and water. *Journal of Molecular Modeling* 2015 21:11, 21(11), 296-. <https://doi.org/10.1007/S00894-015-2843-6>
- Wang, P., & Shen, Y. (2022). Catalytic pyrolysis of cellulose and chitin with calcined dolomite – Pyrolysis kinetics and products analysis. *Fuel*, 312, 122875. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122875>
- Wang, Q., Chen, J., Lian, Y., Xiong, Q., Hayashi, J. ichiro, Huang, C., Ragauskas, A. J., Meng, X., & Zhou, Y. (2025). Insights into environmentally friendly solvent pretreatment of lignocellulosic biomass: Strategies, mechanisms, and future perspectives. *Carbohydrate Polymers*, 367, 124027. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2025.124027>

- Wang, X., Li, H., Lin, Q., Li, R., Li, W., Peng, F., & Ren, J. (2019). Efficient catalytic conversion of dilute-oxalic acid pretreated bagasse hydrolysate to furfural using recyclable ionic phosphates catalysts. *Bioresource Technology*, 290, 121764. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121764>
- Wang, X., Qiu, M., Tang, Y., Yang, J., Shen, F., Qi, X., & Yu, Y. (2021). Synthesis of sulfonated lignin-derived ordered mesoporous carbon for catalytic production of furfural from xylose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.155>
- Wang, Y., Dai, Y., Wang, T., Li, M., Zhu, Y., & Zhang, L. (2022). Efficient conversion of xylose to furfural over modified zeolite in the recyclable water/n-butanol system. *Fuel Processing Technology*, 237, 107472. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2022.107472>
- Wang, Y., Delbecq, F., Kwapinski, W., & Len, C. (2017). Application of sulfonated carbon-based catalyst for the furfural production from d-xylose and xylan in a microwave-assisted biphasic reaction. *Molecular Catalysis*, 438, 167–172. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2017.05.031>
- Wang, Y., Len, T., Huang, Y., Diego Taboada, A., Boa, A. N., Ceballos, C., Delbecq, F., Mackenzie, G., & Len, C. (2017). Sulfonated Sporopollenin as an Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Dehydration of d -Xylose and Xylan into Furfural. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 392–398. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B01780/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2016-01780Z_0009.JPEG
- Wang, Z. K., Shen, X. J., Chen, J. J., Jiang, Y. Q., Hu, Z. Y., Wang, X., & Liu, L. (2018). Lignocellulose fractionation into furfural and glucose by AlCl₃-catalyzed DES/MIBK biphasic pretreatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 721–726. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.05.232>
- Weingarten, R., Cho, J., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2010). Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. *Green Chemistry*, 12(8), 1423–1429. <https://doi.org/10.1039/c003459b>
- Werpy, T., & Petersen, G. (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass. <http://www.osti.gov/bridge>
- Wu, D., Shen, R., Yang, R., Ji, W., Jiang, M., Ding, W., & Peng, L. (2017). Mixed Molybdenum Oxides with Superior Performances as an Advanced Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Scientific Reports*, 7(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/SREP44697;TECHMETA>
- Wu, P., Du, N., Zhang, H., Yu, J., Qi, Y., & Yang, D. (2011). Carbon-coated SnO₂ nanotubes : template-engaged synthesis and their application in lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 3(2), 746–750. <https://doi.org/10.1039/C0NR00716A>

- Wu, Y., Wu, J., Yang, F., Tang, C., & Huang, Q. (2019). Effect of H₂O₂ Bleaching Treatment on the Properties of Finished Transparent Wood. *Polymers*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/POLYM11050776>
- Xie, J., Zhu, K., Min, J., Yang, L., Luo, J., Liu, J., Lei, M., Zhang, R., Ren, L., & Wang, Z. (2019). In-situ grown ultrathin MoS₂ nanosheets on MoO₂ hollow nanospheres to synthesize hierarchical nanostructures and its application in lithium-ion batteries. *Ionics* 25:4, 25(4), 1487–1494. <https://doi.org/10.1007/S11581-019-02863-3>
- Xu, C., Paone, E., Rodríguez-Padrón, D., Luque, R., & Mauriello, F. (2020). Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. En *Chemical Society Reviews* (Vol. 49, Número 13, pp. 4273–4306). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0cs00041h>
- Xu, G., Tu, Z., Hu, X., Li, M., Zhang, X., & Wu, Y. (2023). Protic Brønsted acidic ionic liquids with variable acidity for efficient conversion of xylose and hemicellulose to furfural. *Fuel*, 339, 127334. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.127334>
- Xu, G., Yang, P., Yang, S., Wang, H., & Fang, B. (2022). Non-natural catalysts for catalytic tar conversion in biomass gasification technology. En *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 47, Número 12, pp. 7638–7665). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.094>
- Xu, T., Wang, X., Wang, H., Yao, J., Kong, F., Ren, J., & Wang, S. (2024). Efficient conversion of xylose and corncob to furfural using a novel carbon-based solid acid derived from black liquor lignin-tin complexes. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114516>
- Xu, Z., Li, W., Du, Z., Wu, H., Jameel, H., Chang, H. min, & Ma, L. (2015). Conversion of corn stalk into furfural using a novel heterogeneous strong acid catalyst in γ -valerolactone. *Bioresource Technology*, 198, 764–771. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.09.104>
- Yang, T., Zhou, Y. H., Zhu, S. Z., Pan, H., & Huang, Y. B. (2017). Insight into Aluminum Sulfate-Catalyzed Xylan Conversion into Furfural in a γ -Valerolactone/Water Biphasic Solvent under Microwave Conditions. *ChemSusChem*, 10(20), 4066–4079. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201701290>
- Yang, W., Li, P., Bo, D., & Chang, H. (2012). The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydrate Research*, 357, 53–61. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2012.05.020>
- Yang, W., Li, P., Bo, D., Chang, H., Wang, X., & Zhu, T. (2013). Optimization of furfural production from d-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system. *Bioresource Technology*, 133, 361–369. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.01.127>

- Ye, L., Han, Y., Wang, X., Lu, X., Qi, X., & Yu, H. (2021). Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection. *Molecular Catalysis*, 515, 111899. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2021.111899>
- Ye, X., Li, X., Hu, K., & Liu, L. (2025). Evolution Process of Humins Derived from Hemicellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 13(19), 7053–7061. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.5C00628>
- Yemiş, O., & Mazza, G. (2011). Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource Technology*, 102(15), 7371–7378. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.04.050>
- Yong, K. J., Wu, T. Y., Lee, C. B. T. L., Lee, Z. J., Liu, Q., Jahim, J. M., Zhou, Q., & Zhang, L. (2022). Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 161, 106458. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2022.106458>
- Younis, A., Benders, R., Delgado, R., Lap, T., Gonzalez-Salazar, M., Cadena, A., & Faaij, A. (2021). System analysis of the bio-based economy in Colombia: A bottom-up energy system model and scenario analysis. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15(2), 481–501. <https://doi.org/10.1002/BBB.2167>
- Zeronian, S. H., & Inglesby, M. K. (1995). Bleaching peroxide of cellulose by hydrogen. *Cellulose*, 2, 265–272.
- Zhang, J., Lin, L., & Liu, S. (2012). Efficient production of furan derivatives from a sugar mixture by catalytic process. *Energy and Fuels*, 26(7), 4560–4567. https://doi.org/10.1021/EF300606V/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2012-00606V_0011.JPEG
- Zhang, L., Yu, H., & Wang, P. (2013). Solid acids as catalysts for the conversion of d-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid. *Bioresource Technology*, 136, 515–521. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.03.054>
- Zhang, L., Yu, H., Wang, P., Dong, H., & Peng, X. (2013). Conversion of xylan, d-xylose and lignocellulosic biomass into furfural using AlCl₃ as catalyst in ionic liquid. *Bioresource Technology*, 130, 110–116. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.12.018>
- Zhang, L., Yu, H., Wang, P., & Li, Y. (2014). Production of furfural from xylose, xylan and corncob in gamma-valerolactone using FeCl₃·6H₂O as catalyst. *Bioresource Technology*, 151, 355–360. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.10.099>
- Zhang, T., Li, W., An, S., Huang, F., Li, X., Liu, J., Pei, G., & Liu, Q. (2018). Efficient transformation of corn stover to furfural using p-hydroxybenzenesulfonic acid-formaldehyde resin solid acid. *Bioresource Technology*, 264, 261–267. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.05.081>

- Zhang, T., Wei, H., Ling, R., Jin, Y., Xiao, H., Li, W., & Seidi, F. (2021). Efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose over silica-tin oxide composite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110717. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2020.110717>
- Zhang, X., Lou, F., Li, C., Zhang, X., Jia, N., Yu, T., He, J., Zhang, B., Xia, H., Wang, S., & Tao, X. (2015). Flux method growth of bulk MoS₂ single crystals and their application as a saturable absorber. *CrystEngComm*, 17(21), 4026–4032. <https://doi.org/10.1039/C5CE00484E>
- Zhang, Z., Lu, L., Xu, H., Lu, X., & Li, X. (2025). A magnetic carbon-based solid acid catalyst derived from tobacco stalk for efficient valorization of tobacco stalk to furfural. *Industrial Crops and Products*, 227, 120816. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2025.120816>
- Zhao, D., Wu, M., Kou, Y., & Min, E. (2002). Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today*, 74(1–2), 157–189. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00541-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00541-7)
- Zhao, Y., Lu, K., Xu, H., Zhu, L., & Wang, S. (2021). A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110706. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110706>
- Zhao, Y., Xu, H., Lu, K., Qu, Y., Zhu, L., & Wang, S. (2019). Dehydration of xylose to furfural in butanone catalyzed by Brønsted-Lewis acidic ionic liquids. *Energy Science & Engineering*, 7(5), 2237–2246. <https://doi.org/10.1002/ESE3.444>
- Zhong, Y., Liu, Y., Wang, S., Hou, S., & Fan, Y. (2024). Incorporation of tin oxide nanoparticles on sulfonated carbon microspheres as a bifunctional catalyst for efficient conversion of biomass-derived monosaccharides to 5-Hydroxymethylfurfural and furfural. *Industrial Crops and Products*, 208, 117913. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2023.117913>
- Zhou, H., Mao, Y., Zheng, Y., Liu, T., Yang, Y., Si, C., Wang, L., & Dai, L. (2023). Complete conversion of xylose-extracted corncob residues to bioplastic in a green and low carbon footprint way. *Chemical Engineering Journal*, 471, 144572. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.144572>
- Zhou, Q., Ding, A., Zhang, L., Wang, J., Gu, J., Wu, T. Y., Gu, X., & Zhang, L. (2024). Furfural production from the lignocellulosic agro-forestry waste by solvolysis method – A technical review. *Fuel Processing Technology*, 255, 108063. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2024.108063>
- Zhou, Q., Liu, Z., Wu, T. Y., & Zhang, L. (2023). Furfural from pyrolysis of agroforestry waste: Critical factors for utilisation of C5 and C6 sugars. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 176, 113194. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2023.113194>
- Zhu, Y., Li, W., Lu, Y., Zhang, T., Jameel, H., Chang, H.-M., & Ma, L. (2017). Production of furfural from xylose and corn stover catalyzed by a novel porous carbon solid acid in γ -valerolactone †. <https://doi.org/10.1039/c7ra03995f>

Zou, W., Yang, L., Duan, Z., Wang, J., Zhou, S., Yin, D., Xu, Q., & Liu, X. (2025). Targeted acquisition furfural from xylose using sulfonic acid-functionalized organo-inorganic hybrid silica materials. *Molecular Catalysis*, 578, 114996. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2025.114996>

Publicaciones y eventos

I. Artículo aceptado en Journal ACS Sustainable Resource Management:

Enhancing Biomass: Characterization and Application of Rice Husk-Based Catalysts Functionalized with Sn and Mo Oxides for Sustainable Furfural Production

Liz Martínez^{a*}, Juan J. Ramírez-Hernández^{b*}, Hermenegildo García-Baldoví^b, Luis A. Gallego-Villada^c, Fernando Martínez-O^a, Julián E. Sánchez-Velandia^d, Eduardo García-Verdugo^{d*}

- Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia.
- Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, | 46022, Spain.
- Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Abo Akademi University, Henriskgatan 2, 20500, Turku/Abo, Finland.
- Supramolecular and Sustainable Chemistry Research Group, Inorganic and Organic Department, Universitat Jaume I, Av de Sos Baynat, s/n, Spain.

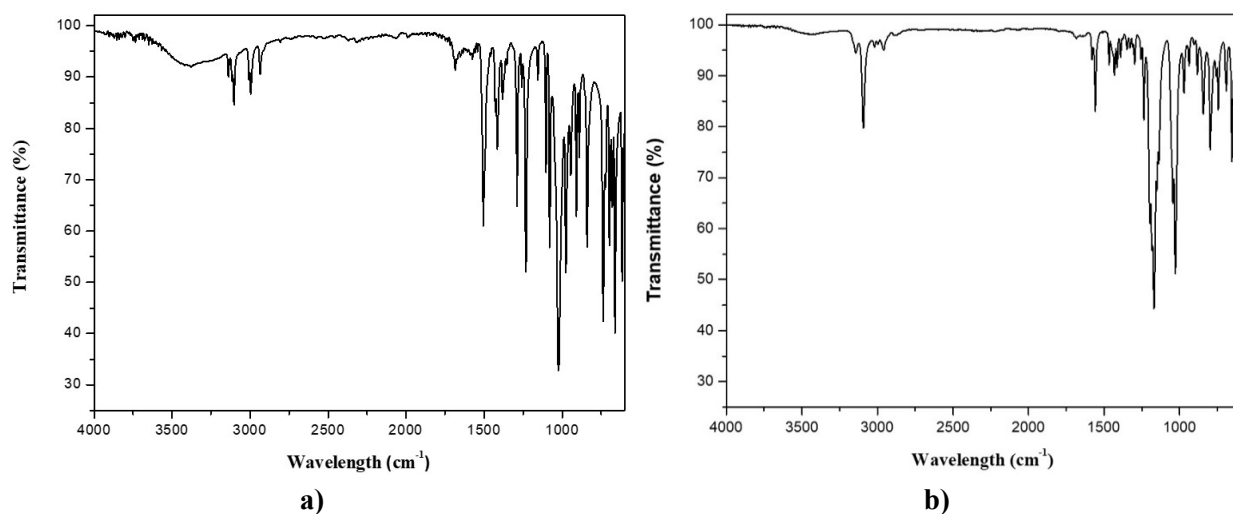
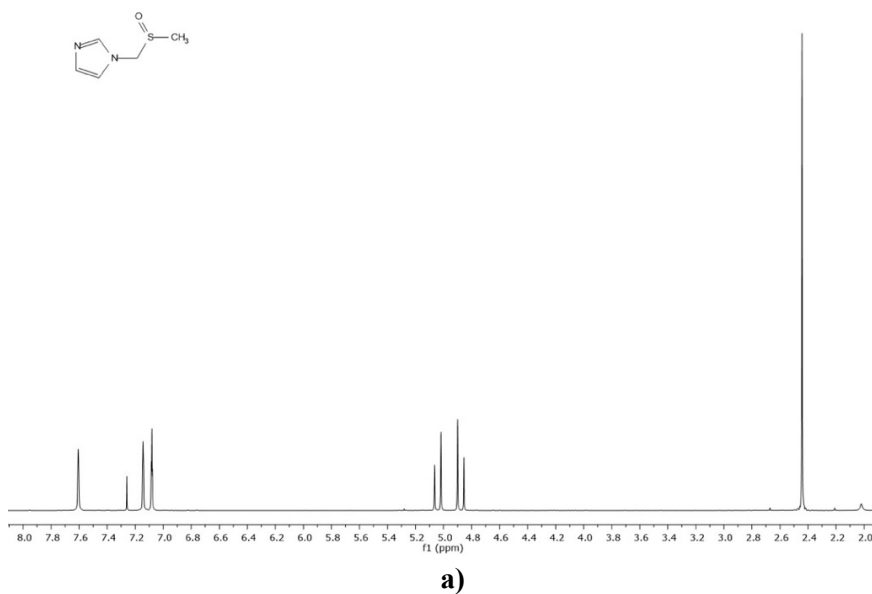
II. Participación en Eventos

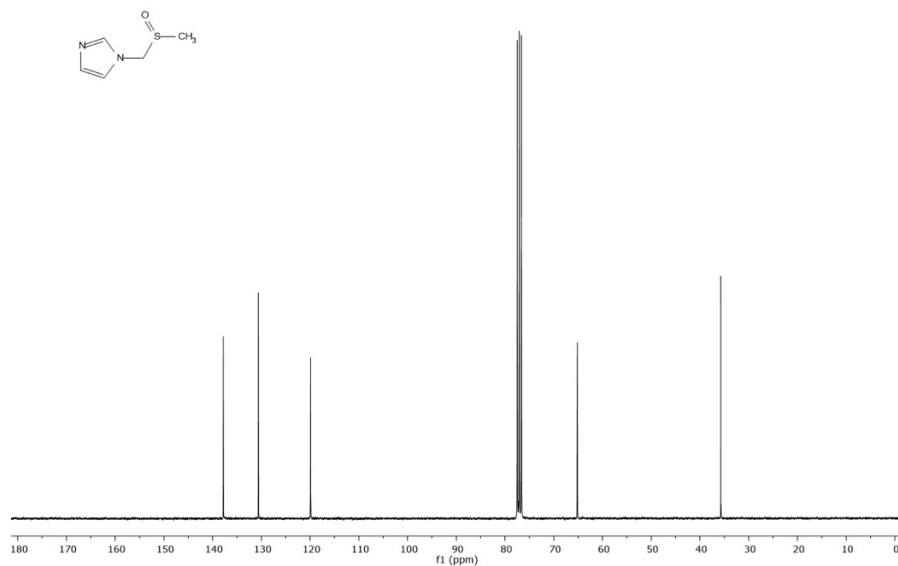
Evento: 1era Escuela Iberoamericana de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) Tipo de Evento: Encuentro Internacional Fecha: 11 al 15 de agosto de 2025 Lugar: Universidad Industrial de Santander – UIS, Bucaramanga- Santander. Ponencia: Caracterización de catalizadores ácidos sostenibles a partir de cascarilla de arroz dopados con óxidos de Sn para síntesis de furfural. Modalidad: Póster
Evento: X Congreso Internacional de Catálisis y XIX Congreso Mexicano de Catálisis (CMC) Tipo de Evento: Encuentro Internacional Fecha: 1 a 6 de marzo de 2026 (antes 19 a 24 de octubre, su fecha fue aplazada por graves inundaciones en la ciudad) Lugar: Universidad Autónoma de Nuevo León. Poza Rica, Veracruz. México. Ponencia: Valorización de cascarilla de arroz como fuente sostenible para catalizadores ácidos dopados con sales de estaño y molibdeno para la producción de furfural Modalidad: Póster



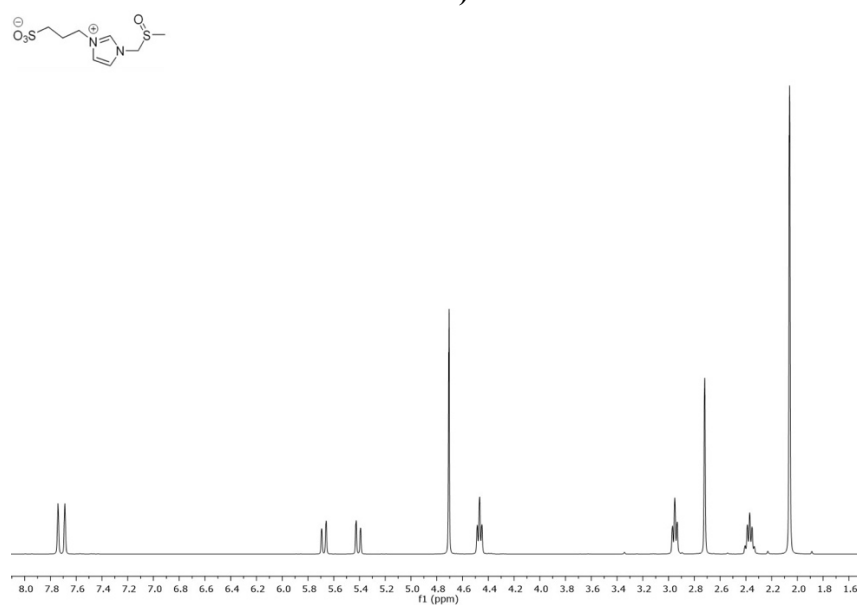
Apéndice

A. Caracterización de AILs

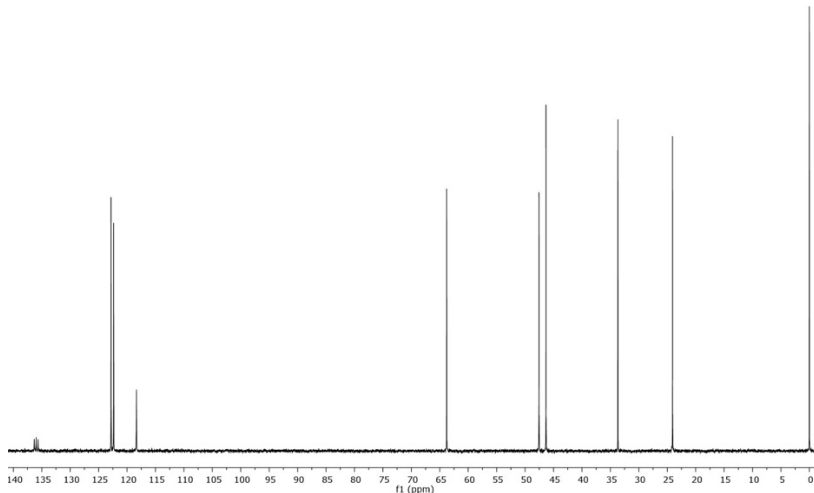
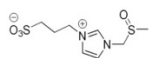
Figura 40. Espectros FTIR-ATR para los líquidos iónicos a) AIL_0 y b) AIL_C4**Figura 41.** Espectros NMR a) ¹H-NMR, b) ¹³C-NMR para el líquido iónico AIL_0 en CDCl₃ y c) ¹H-NMR, d) ¹³C-NMR para el líquido iónico AIL_C4 en D₂O/CD₃CN



b)



c)



d)

Caracterización del Líquido Iónico AIL_0 (1-((metilsulfinil)metil)-1H-imidazol):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 2.44 (3H₁, s, CH₃), 4.86-5.07 (2H₂, dd, J 11 Hz, CH₂), 7.08-7.15 (2H_{3,4}, d, CH = imidazole) 7.6 (1H₅, s, CH = imidazole) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 35.7 (C₁), 65.1 (C₂), 119.9 (C₃), 130.6 (C₄), 137.8 (C₅) ppm. FT-IR (ATR): ν 3378 (O-H stretching), 3138 and 3115 (N=C-H stretching), 3103 and 3006 (C=C-H stretching), 2995 (CH₃ stretching), 2936 (CH₂ stretching), 1684 and 1575 (overtones), 1505 and 1427 (C=C bending), 1381, 1415, 1288 and 1232 (C-SO₂-O stretching), 1103 (S=O stretching), 1079 and 1023 (C-SO-C stretching), 975, 908, 839, 736, 696, 677, 660, 615 cm^{-1} . Elemental analysis for $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ calculated: C, 40.17; H, 5.64; N, 19.41; O, 14.36; S, 21.14. Found: C, 41.65; H, 5.59; N, 19.43; O, 11.10; S, 22.23. TGA: 90 °C (endothermic reaction-water loss), 250-280 °C (exothermic reaction-decomposition- mass loss). DSC: 109 °C (melting point).

Caracterización del Líquido Iónico AIL_C4 (3-(1-((metilsulfinil)metil)-1H-imidazol-3-ilo-3-il)propano-1-sulfonato):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O with CD_3CN): δ 2.37 (2H₇, t, CH₂), 2.72 (3H₁, s, CH₃), 2.95 (1H₈, t, CH₂), 4.46 (2H₆, t, CH₂), 5.4 – 5.7 (2H₂, dd, CH₂), 7.69 (1H₃, s, CH = imidazole), 7.74 (1H₄, s, CH = imidazole) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O with CD_3CN): δ 24.1 (C₇), 33.7 (C₁), 46.3 (C₆), 47.6 (C₈), 63.8 (C₂), 122.3 (C₃), 122.8 (C₄), 136.0 (C₅) ppm. COSY (400 MHz, D_2O with CD_3CN): H₆ – H₇, H₇ – H₈. DEPT (400 MHz, D_2O with CD_3CN): δ 0.1 (odd), 24.1 (even),

33.7 (odd), 46.3 (even), 47.6 (even), 63.8 (even), 122.3 (odd), 122.8 (odd) ppm. HSQC (400 MHz, D₂O with CD₃CN): H₆ – C₇, H₈ – C₇, H₇ – C₆, H₈ – C₆. FT-IR (ATR): ν 3432 (O-H stretching), 3143 (N=C-H stretching), 3019 and 3092 (C=C-H stretching), 2996 (CH₃ stretching), 2957 (CH₂ stretching), 1630-1690 (overtones), 1557 (C=C bending), 1237 (C-SO₂-O stretching), 1183 (C-SO₂-O bending), 1151 (S=O stretching), 1044 (C-SO-C stretching), 1028, 843, 797, 744, 690, 653, 612 cm⁻¹. TGA: 175 °C (endothermic reaction-water loss), 227-334 °C (exothermic reaction-decomposition- mass loss). DSC: 68.7 °C (melting point). Elemental analysis for C₈H₁₄N₂O₄S₂ calculated: C, 35.18; H, 5.387; N, 10.51; S, 20.65. Found: C, 36.08; H, 5.30; N, 10.52; S, 24.08.

B. Procedimiento general para la síntesis de furfural

Figura 42. Representación esquemática de la síntesis de furfural a partir de xilosa.

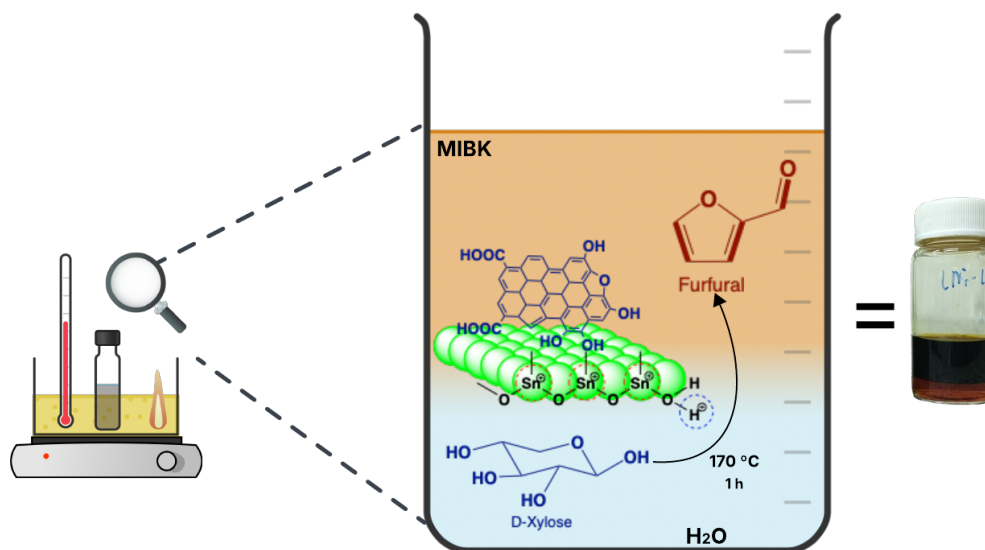
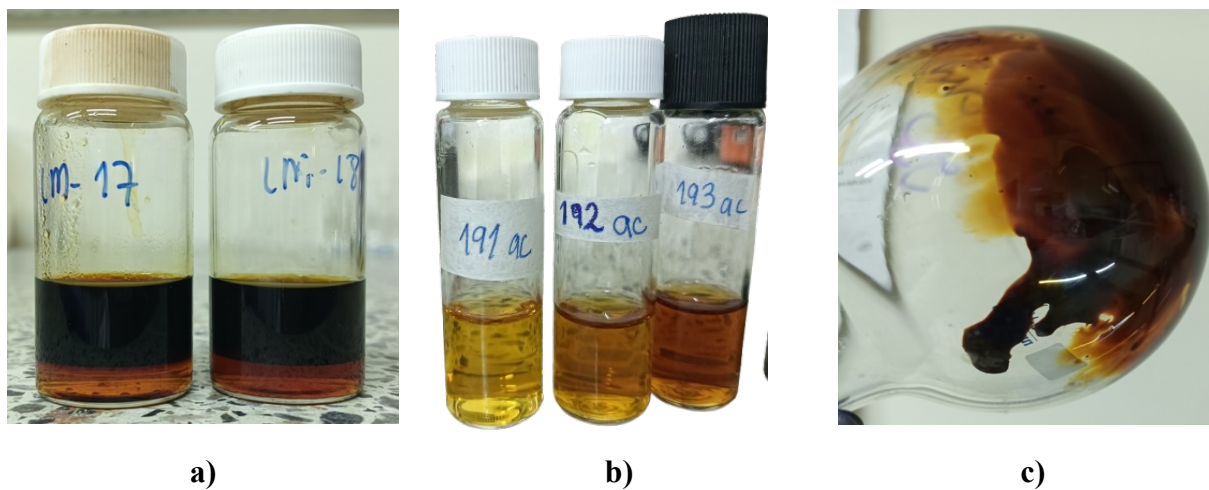


Figura 43. Crudos obtenidos después de la reacción de conversión de xilosa. a) Solución bifásica obtenida después de la reacción, b) Fases acuosas y c) Fase orgánica después de rotaevaporación



C. Cromatogramas obtenidos del análisis por GC y HPLC

Figura 44. Curva de calibración de patrones de xilosa para HPLC

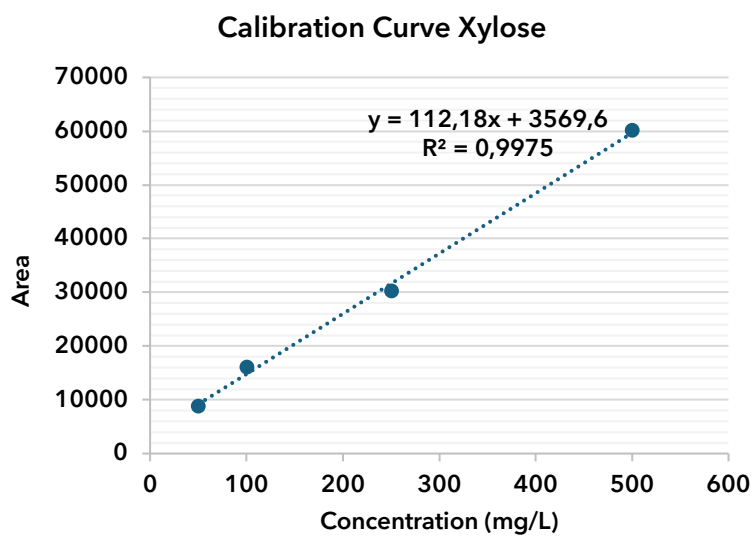


Figura 45. Curva de calibración de patrones de furfural para GC

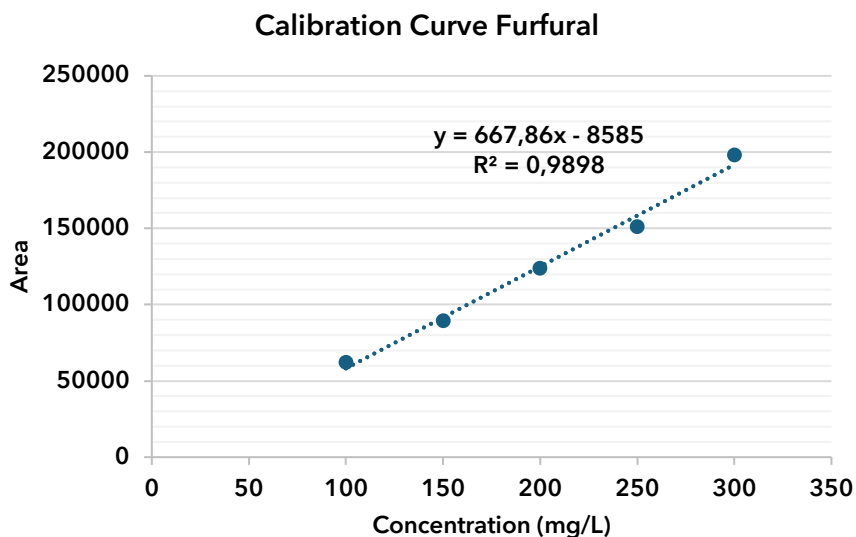


Figura 46. Cromatograma obtenido del análisis por GC de la fase orgánica con la presencia de furfural de una de las reacciones

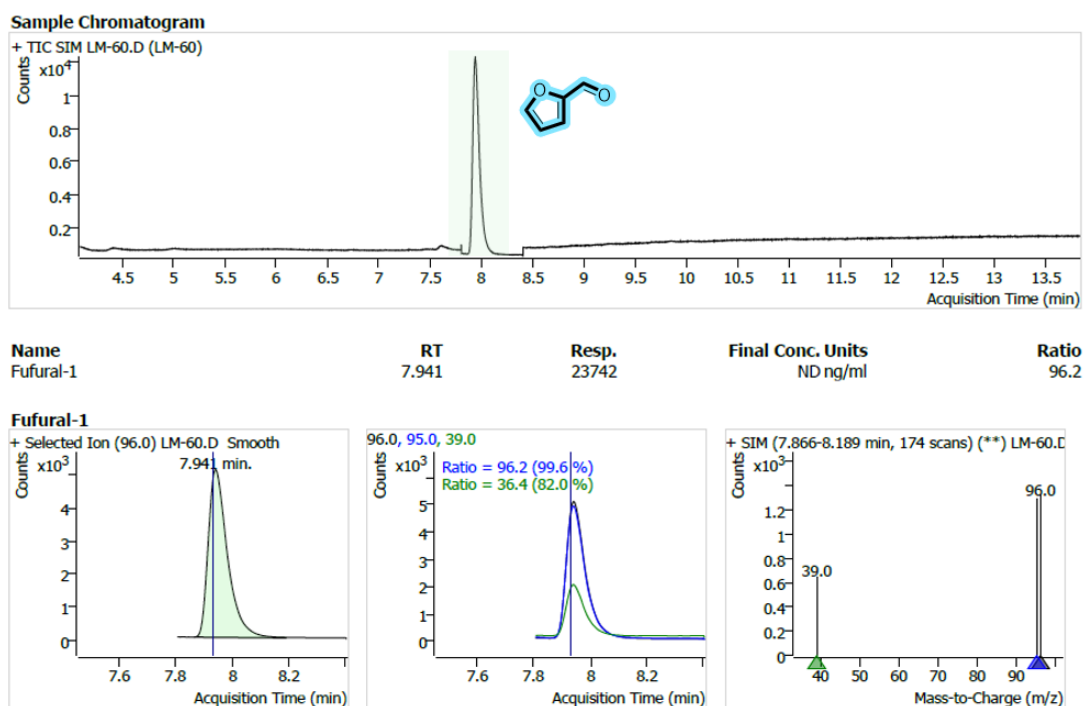
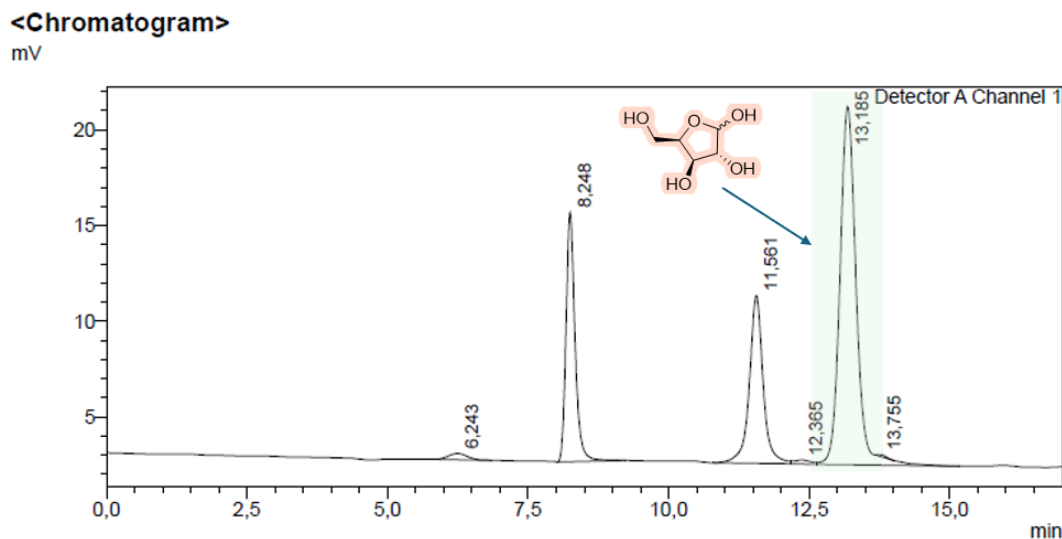


Figura 47. Cromatograma obtenido del análisis por HPLC de la fase acuosa con la presencia de xilosa de una de las reacciones.



D. Espectros de RMN para la fase orgánica y acuosa de la reacción con Sn_pTSA/Cell550.

Una vez completada la reacción, se separaron las fases orgánica y acuosa, se evaporaron y se secaron al vacío hasta la eliminación total del disolvente. Así, se disolvieron 10 mg de crudo en 0,6 ml de CDCl_3 (fase orgánica) y 0,6 ml de D_2O (Fase acuosa). Los espectros de RMN se obtuvieron en un equipo Bruker que funcionaba a 400 MHz. Los espectros de RMN típicos se muestran en las figuras S18-S20. La comparación entre el blanco (sin catalizador) y la reacción con Sn_pTSA/Cell500 también se evaluó mediante RMN. La comparación entre las fases orgánica y acuosa se muestra en las figuras S21-S22.

Figura 48. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de la fase orgánica utilizando Sn_pTSA/Cell550 como catalizador.

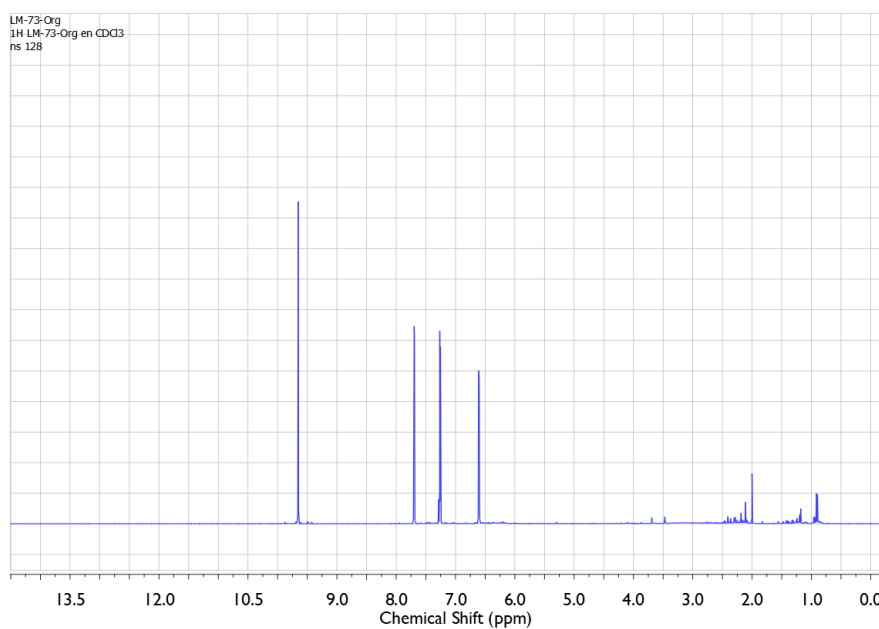


Figura 49. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) de la fase orgánica utilizando Sn_pTSA/Cell550 como catalizador.

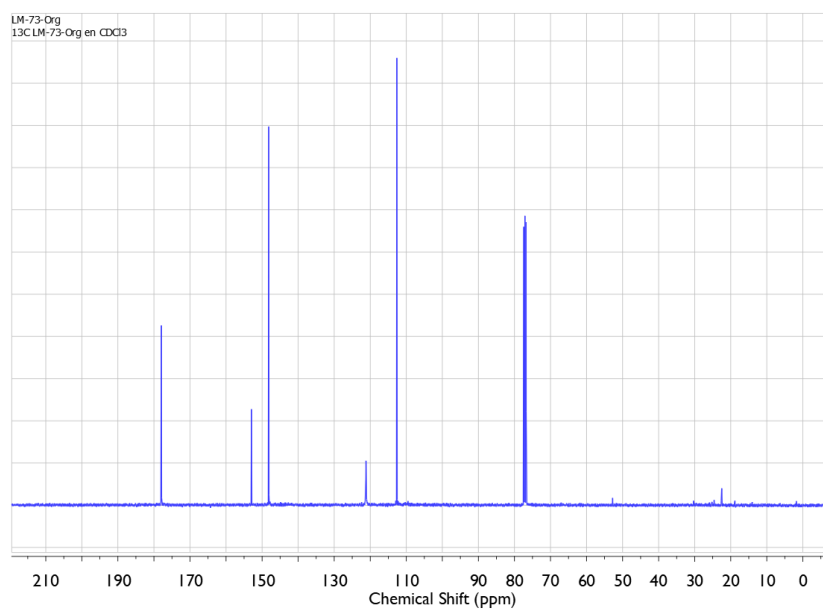


Figura 50. Espectro de RMN ^1H (D_2O) de la fase acuosa utilizando Sn_pTSA/Cell550 como catalizador

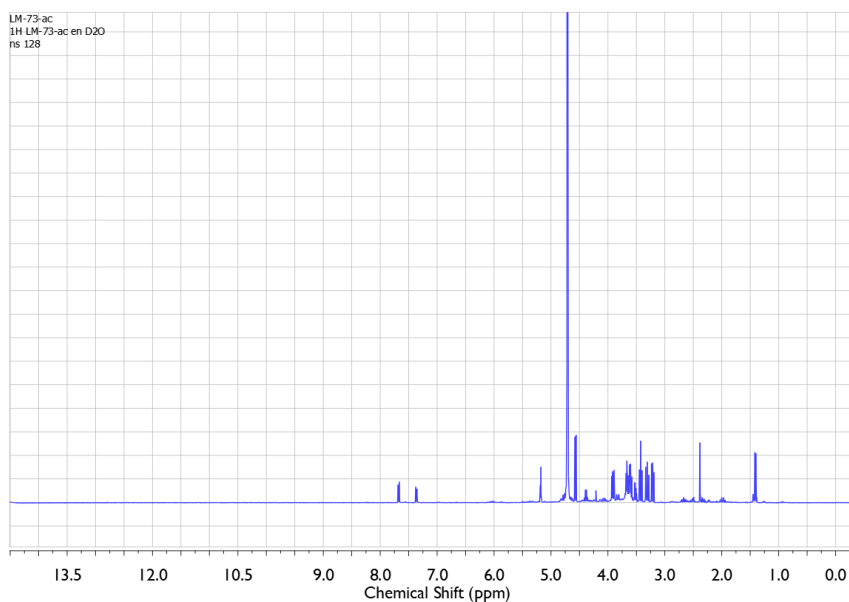
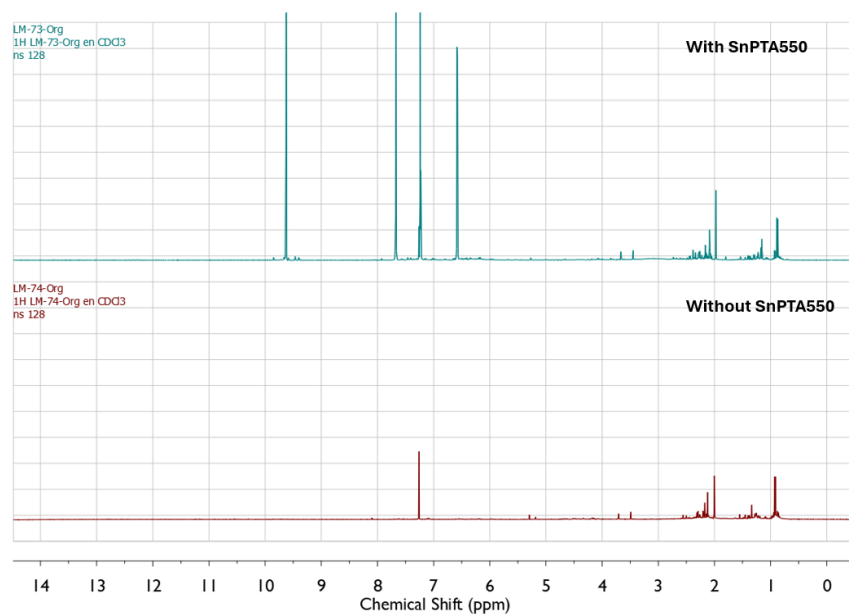
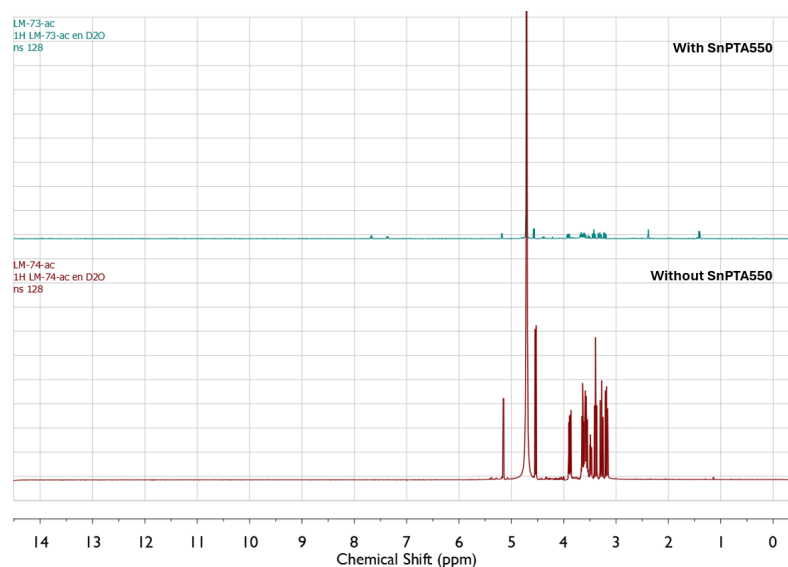


Figura 51. Comparación de los espectros de RMN ^1H (CDCl_3) de la fase orgánica con Sn_pTSA/Cell550 como catalizador con el blanco.





E. Caracterización de catalizadores ácidos sólidos POST uso

Figura 52. Espectros XPS de alta resolución de Sn3d a); y Mo3d b) de los catalizadores sintetizados después de reacción.

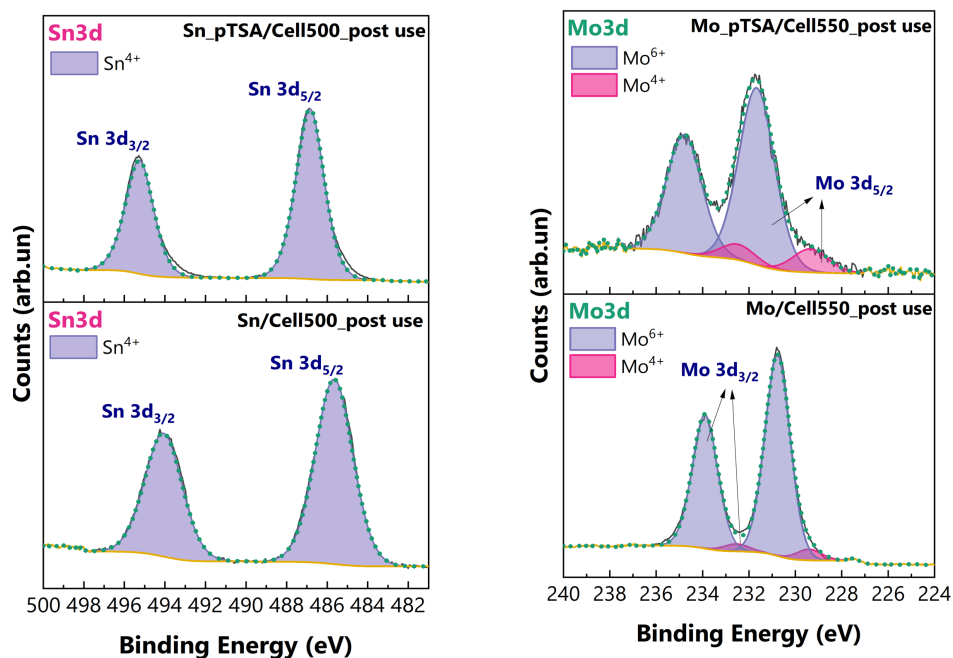


Figura 53. Difractogramas de rayos X para los catalizadores sintetizados con presencia de a) Estaño y de b) Molibdeno post reacción.

