

# Trabajo Fin de Grado

## Facultad de Ciencias Experimentales



Grado en Química

Oxidación de alcohol furfurílico, furfural y  
5-hidroximetilfurfural con  $H_2O_2$  y catalizadores de  
Ru heterogéneos

Oxidation of furfuryl alcohol, furfural and  
5-hydroxymethylfurfural with  $H_2O_2$  and heterogeneous  
Ru catalysts

Lucia Rodriguez Pareja  
*Curso académico 2020-2021*  
*Julio de 2021*

*Tutoras*  
*Dra. Miriam Álvarez Corral*  
*Departamento de Química y Física*  
*Irene Torres García*  
*Departamento de Química y Física*

**Oxidación de alcohol furfurílico, furfural y 5-hidroximetilfurfural con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y catalizadores de Ru heterogéneos**

Memoria del Trabajo Fin de Grado en Química presentada por  
Lucia Rodríguez Pareja

Almería, Julio de 2021

Fdo.: Lucia Rodriguez Pareja

## **Agradecimientos**

Quiero dar las gracias al departamento de Física y Química y grupo de investigación en el que se ha realizado este trabajo por permitirme aprender con ellos y desarrollar un proyecto como este. Desde el primer momento me he sentido integrada y agradecida de poder trabajar con gente tan maravillosa en un ambiente tan acogedor.

Especial agradecimiento a mi tutora, *Miriam Álvarez Corral*, por confiar en mí y su disposición total en este trabajo. A mi cotutora, *Irene Torres García*, por todo el esfuerzo dedicado, orientación e implicación, y estar siempre dispuesta a resolverme cualquier duda.

Al Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (ITQ) de la Universidad de Valencia, y en especial a *Pascual Oña Burgos*, por proporcionar los catalizadores con los que se ha trabajado.

Por último, gracias a mis padres y hermana, ejemplos de esfuerzo, trabajo y constancia, por el apoyo brindado.

**MEMORIA**

## ÍNDICE

1. RESUMEN.....	3
2. ABSTRACT.....	3
3. INTRODUCCIÓN.....	5
3.1. HMF COMO DERIVADO DE LA BIOMASA.....	6
3.2. FURFURAL (FAL), OTRO DERIVADO IMPORTANTE DE BIOMASA ...	7
3.3. MÉTODOS DE OXIDACIÓN DE HMF (1).....	9
3.4. CATALIZADORES EMPLEADOS PARA LA OXIDACIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..	10
3.5. CATALIZADORES EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO.....	11
3.5.1. Caracterización de los catalizadores .....	12
4. OBJETIVOS .....	14
5. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	15
5.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES .....	15
5.1.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	15
5.1.2. Espectroscopía infrarroja (IR).....	15
5.1.3. Cromatografía .....	15
5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE DERIVADOS FURÁNICOS	16
5.3. IDENTIFICACIÓN VÍA HPLC DE DERIVADOS FURÁNICOS.....	18
5.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE RUTENIO .....	18
5.4.1. Preparación de los catalizadores a base de Rutenio.....	18
5.4.2. Técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores .....	19
5.5. CONDICIONES DE OXIDACIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> DEL ALCOHOL FURFURÍLICO (FOL) (7) CON CATALIZADORES DE RUTENIO EN DISTINTOS SOPORTES .....	19
5.5.1. Condiciones de reacción con el catalizador Ru/C comercial .....	20
5.5.2. Oxidación de FOL (7) usando Ru sobre distintos soportes .....	20
5.6. CONDICIONES DE OXIDACIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> DEL FURFURAL (FAL) (6) CON CATALIZADORES DE RUTENIO EN DISTINTOS SOPORTES .....	21
5.6.1 Condiciones de reacción con el catalizador Ru/C comercial.....	21
5.6.2. Oxidación de FAL (6) usando Ru sobre distintos soportes .....	21
5.7. CONDICIONES DE OXIDACIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> DEL 5-HIDROXIMETILFURFURAL CON CATALIZADORES DE RUTENIO EN DISTINTOS SOPORTES .....	22
5.8. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.....	23
5.8.1 Método de cuantificación mediante RMN .....	23
5.8.2. Método de cuantificación mediante HPLC.....	24

---

6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
6.1.	OXIDACIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> DEL ALCOHOL FURFURÍLICO (FOL) (7) CON CATALIZADORES DE RUTENIO .....	25
6.1.1.	Optimización de la reacción con el catalizador Ru/C comercial .....	25
6.1.2.	Oxidación de FOL (7) con catalizadores de rutenio en distintos soportes ...	28
6.1.3.	Cinética de reacción .....	29
6.2.	OXIDACIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> DEL FURFURAL (FAL) (6) CON CATALIZADORES DE RUTENIO .....	30
6.2.1.	Oxidación de FAL (6) con el catalizador Ru/C comercial .....	30
6.2.2.	Oxidación de FAL (6) con catalizadores de rutenio sobre distintos soportes .....	34
6.3.	OXIDACIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL, HMF (1) CON CATALIZADORES DE RUTENIO.....	35
7.	CONCLUSIONES.....	39
8.	BIBLIOGRAFÍA Y NOTAS.....	40
9.	ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	43
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>44</b>

## 1. RESUMEN

Existen múltiples iniciativas de utilización de residuos biomásicos, pues suponen una fuente de carbono renovable, barata y abundante. Una de ellas es la de transformación de estos productos, en moléculas útiles para la industria, aumentando así su rentabilidad económica.

Este trabajo se centra en el estudio de esas transformaciones, en concreto se aborda la oxidación de los derivados biomásicos: *5-hidroximetilfurfural* (HMF), *furfural* (FAL) y *alcohol furfurílico* (FOL) empleando condiciones propias de la química verde, ya que se utiliza como oxidante peróxido de hidrógeno, y agua como disolvente. Además, se estudia la actividad de distintos catalizadores heterogéneos de Ru proporcionados por el ITQ en comparación con un catalizador comercial de Ru/C (5%).

La metodología empleada para la obtención de los resultados fue HPLC y RMN-<sup>1</sup>H, donde se observan que los catalizadores responden adecuadamente en la oxidación de FOL, pero no consiguen oxidar el aldehído a ácido carboxílico en el caso de FAL. La máxima oxidación de HMF conseguida fue a ácido 5-formilfuran-2-carboxílico (FFCA) con el catalizador comercial de Ru/C (5%) y el de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%).

**Palabras clave:** *peróxido de hidrógeno, rutenio, alcohol furfurílico, furfural y 5-hidroximetilfurfural.*

## 2. ABSTRACT

There are multiple initiatives about the use of biomass waste, as they represent a renewable, cheap, and abundant source of carbon. One of them is the transformation of these products into useful molecules for the industry, thus increasing their economic profitability.

This work focuses on the study of these transformations, specifically the oxidation of the biomass derivatives: *5-Hydroxymethylfurfural* (HMF), *Furfural* (FAL) and *furfuryl alcohol* (FOL) using green chemistry conditions, with hydrogen peroxide as oxidant and water as solvent. In addition, the activity of different heterogeneous Ru catalysts provided by ITQ is studied in comparison with a commercial Ru/C catalyst (5%).

The methodology used to obtain the results was HPLC and <sup>1</sup>H-NMR, where it is observed that the catalysts respond appropriately in the oxidation of FOL, but fail to oxidize the aldehyde to carboxylic acid in the case of FAL. The maximum oxidation of HMF obtained was to 5-formylfuran-2-carboxylic acid (FFCA) with the commercial catalyst of Ru/C (5%) and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%).

**Keywords:** *hydrogen peroxide, ruthenium, furfuryl alcohol, furfural and 5-hydroxymethylfurfural.*

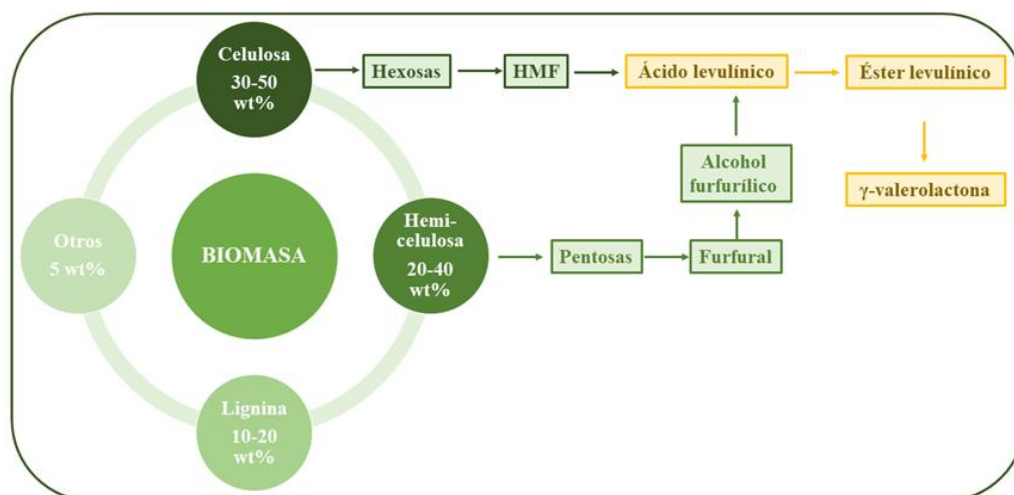
### 3. INTRODUCCIÓN

La búsqueda de fuentes de energía, materiales, combustibles y productos químicos alternativos a los actuales se ha convertido en una prioridad absoluta a escala mundial. Entre otras, las fuentes de biomasa son una de las opciones más prometedoras debido a su abundancia natural y bajo costo.<sup>1,2,3</sup>

La correcta conversión y uso de biomasa o productos intermedios derivados de la misma juegan un papel vital en la resolución de problemas medioambientales, ecológicos o de ahorro energético, pues permitiría disminuir la dependencia de los combustibles fósiles sustituyéndolos por una energía renovable altamente disponible y de bajo impacto ambiental.<sup>4,5</sup>

Por todo ello, las investigaciones se están dirigiendo al uso de derivados de biomasa procedentes de residuos agrícolas industriales, materias primas no cultivables o no comestibles.

La biomasa es la mayor fuente de carbono renovable presente en el planeta con una producción mundial estimada de  $1.7 \cdot 10^{11}$  toneladas/año. Los residuos de origen vegetal están constituidos principalmente por polisacáridos (celulosa (30-50%) y hemicelulosa (20-40%)), lignina polifenólica (10-20%) y otros componentes (5%) (**Figura 1**).<sup>6</sup>



**Figura 1.** Rutas de valorización de biomasa.<sup>6</sup>

En España, cada año se procesan más de 700.000 toneladas de residuos agrícolas, de los cuales, más del 90% son utilizados como biocombustibles en diferentes procesos, como combustión, pirólisis o gasificación (entre otros); o compostados y reciclados.<sup>6</sup>

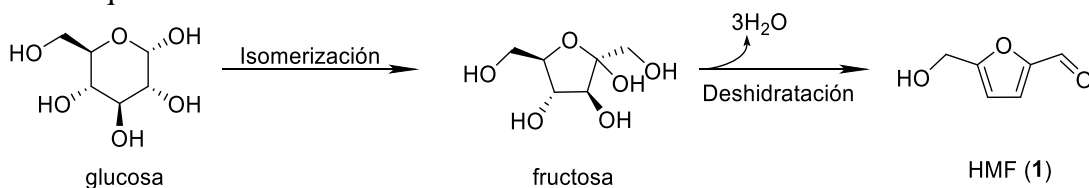
Almería, una provincia de la región de Andalucía (España), tiene la mayor superficie de invernaderos del mundo, con 30.456 ha. Esta extensa área permite producir grandes cantidades de cultivos hortícolas y, en consecuencia, genera grandes cantidades de biomasa residual. Estas cantidades de residuos han desencadenado la búsqueda de una solución de gestión conjunta, por ejemplo, algunas de sus aplicaciones consisten en procesar la biomasa para obtener compost, humus de lombriz y alimento para animales, lo que supone un buen ejemplo de economía circular, al igual que lo sería convertir estos residuos en combustible útil. Sin embargo, la naturaleza específica de la biomasa generada en Almería no parece muy eficiente para la producción de biocombustibles debido a su alto contenido de agua.<sup>7</sup>



Es por ello que, estas iniciativas, aunque interesantes, pueden mejorarse. El diseño de procesos basados en distintas técnicas de conversión que permitan la producción en cadena de diferentes productos de interés para la industria (agroalimentaria, farmacéutica o cosmética, desarrollo de componentes químicos o acuicultura entre otros sectores), asegura un mayor crecimiento y rentabilidad económica además de ayudar a mejorar la circularidad general del modelo de bioeconomía de Almería.<sup>7</sup>

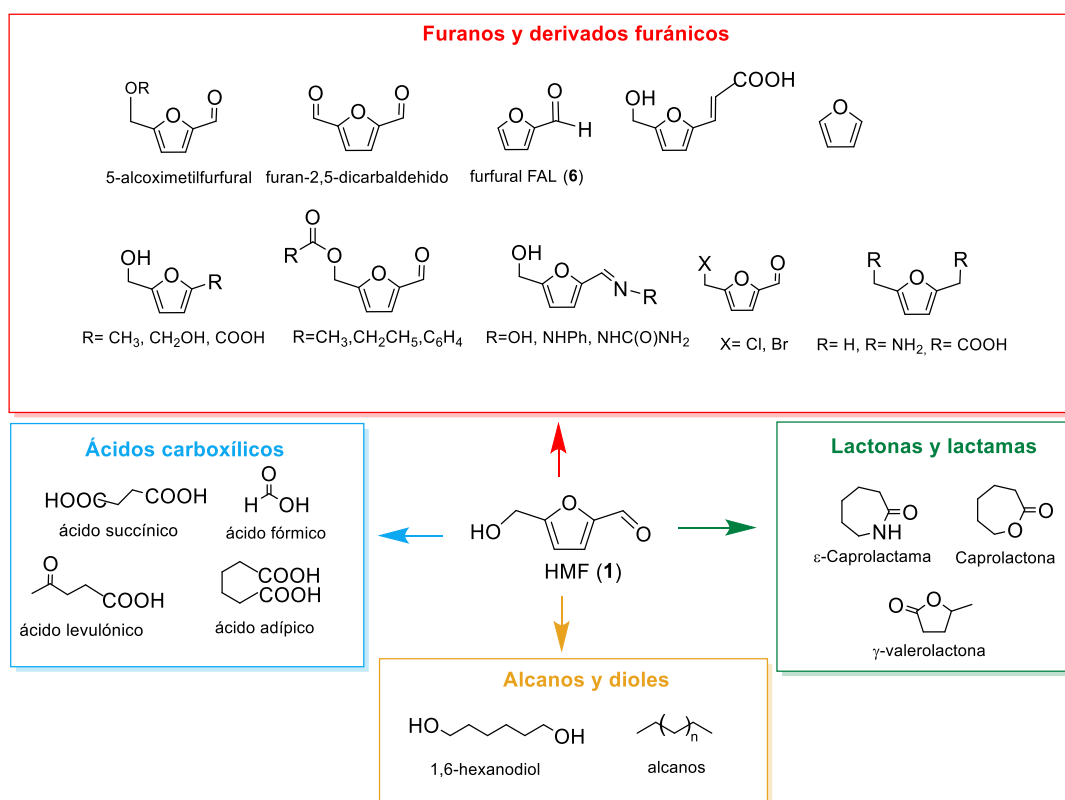
### 3.1. HMF COMO DERIVADO DE LA BIOMASA

El derivado de biomasa 5-hidroximetilfurfural (HMF) (**1**) es un recurso renovable producido mediante la conversión de biomasa (**Esquema 1**). Este compuesto tiene un gran potencial industrial, pues se considera como sustrato de partida para diversos productos químicos.<sup>8</sup>



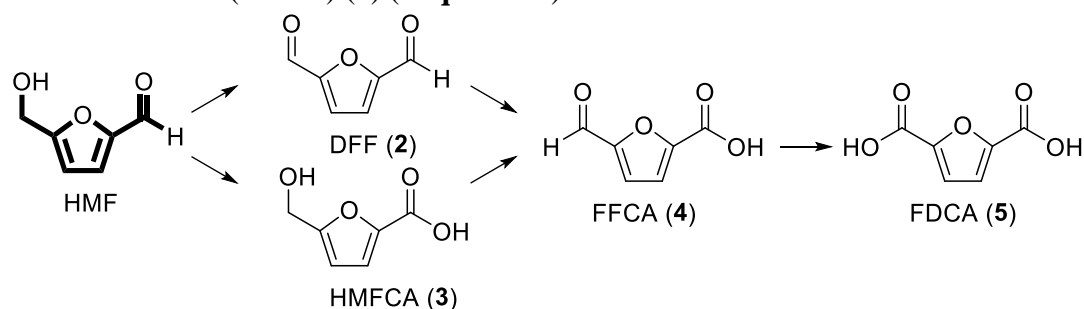
**Esquema 1.** Formación de HMF (**1**) a partir de glucosa.

El HMF (**1**) contiene un grupo hidroxilo, un aldehído y un anillo de furano, por lo que sus transformaciones posibles incluyen reacciones como oxidación, hidrogenación, hidratación, descarboxilación o esterificación.<sup>9, 10</sup> Sus productos más importantes se resumen en la **Figura 2**.



**Figura 2.** Productos de interés derivados de HMF(**1**).<sup>11</sup>

En este trabajo, nos centraremos en los productos de oxidación de HMF (**1**), los derivados furánicos: 2,5-diformilfurano (DFF) (**2**), ácido 5-hidroximetil-2 furano carboxílico (HMFCFA) (**3**), 5-formil-2-ácido furanocarboxílico (FFCA) (**4**) y ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) (**5**) (**Esquema 2**).



**Esquema 2.** Productos de oxidación derivados de HMF.

De todos ellos destaca el ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) (**5**), cuya aplicación más importante es que se puede utilizar como monómero polimérico para la producción de polímeros de base biológica como poliamidas, poliésteres y poliuretanos.<sup>12</sup>

Como monómero de construcción y sustituto del ácido tereftálico, el polietileno furanoato (PEF) preparado con FDCA (**5**), es una alternativa ideal al tereftalato de polietileno (PET) a base de petróleo<sup>12, 13</sup>, ya que el PEF es un material funcional con un mayor rendimiento de barrera a los gases y una resistencia mecánica comparable a la del PET.<sup>14</sup>

Destacan también como productores de derivados del poliéster el 2,5-diformilfurano (DFF) (**2**) y el ácido 5-hidroximetil-2-furano carboxílico (HMFCFA) (**3**). Estos compuestos presentan más aplicaciones, por ejemplo, en el caso del DFF (**2**) se presenta como precursor de fármacos o agentes antibacterianos<sup>8</sup> y en el caso del compuesto HMFCFA (**3**) resalta su actividad antitumoral y su utilidad para sintetizar inhibidores de interleucina.<sup>15</sup>

En cuanto al FFCA (**4**), actúa como compuesto intermedio en la preparación de surfactantes, biocombustibles y resinas, entre otros compuestos.<sup>16</sup>

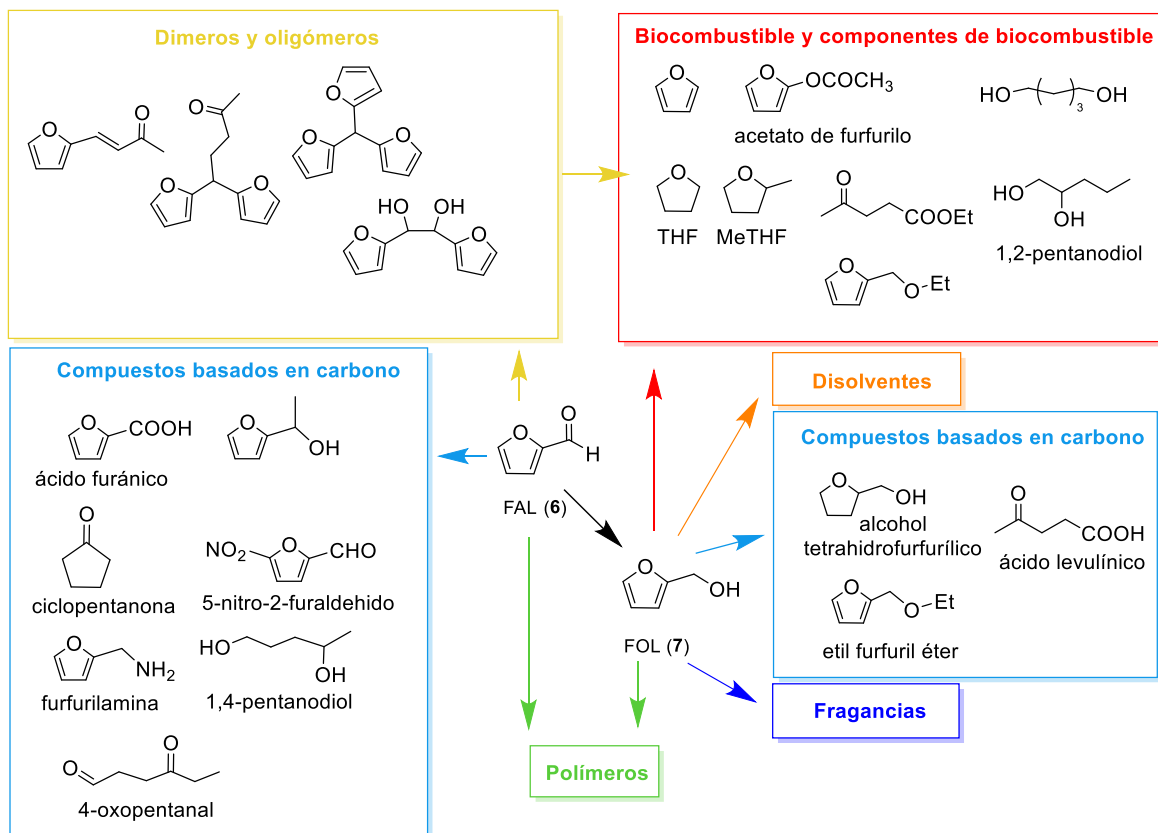
### 3.2. FURFURAL (FAL), OTRO DERIVADO IMPORTANTE DE BIOMASA

El FAL (**6**), al igual que el HMF (**1**), se obtiene a partir de residuos biomásicos, especialmente a partir de la conversión catalizada por ácido de azúcares pentosanos presentes en residuos agrícolas y forestales.<sup>10</sup> Entre sus aplicaciones, sobresale su versatilidad como precursor de una gran variedad de compuestos (más de 80 sustancias químicas se han derivado directa o indirectamente de FAL (**6**))<sup>10</sup>, como materia prima para producir resinas, fibra artificial o plásticos o como base química de herbicidas, fungicidas, insecticidas entre otras aplicaciones.<sup>17</sup>

Uno de los derivados más importantes del furfural (FAL) (**6**) es el alcohol furfurílico (FOL) (**7**), sintetizado a partir de la hidrogenación de FAL (**6**) empleando un gran consumo de H<sub>2</sub> y procesos de separación y purificación complejos.<sup>18</sup>

Se utiliza en la industria de polímeros, donde destaca en la producción de resinas con distintas propiedades y finalidades, así como alimentaria, química y farmacéutica.<sup>19</sup> Dentro de esta última, además de emplearse como precursor de otros

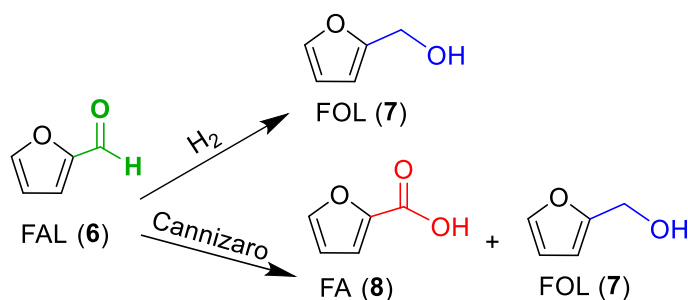
compuestos, cabe mencionar su papel en la producción del alcohol tetrahidrofurfúrico (THFA) utilizado como disolvente en la industria farmacéutica.<sup>20</sup>



**Figura 3.** Productos de interés derivados de FOL (7) y FAL (6).<sup>11</sup>

Otro producto derivado de FAL (6) es el ácido furan-2-carboxílico (FA) (8), industrialmente producido mediante la reacción de Cannizzaro con NaOH, acompañado junto al subproducto FOL (7).<sup>21</sup>

De FA (8), destacan sus propiedades bactericidas y su aplicación como conservante, además de utilizarse como agente de brillo en la producción de pinturas y, como los ésteres derivados de este poseen un olor afrutado, se utilizan como fragancia.



**Esquema 3.** Productos furánicos derivados de FAL (6).

### 3.3. MÉTODOS DE OXIDACIÓN DE HMF (1)

La síntesis clásica de FDCA (5) a partir de HMF (1) requiere duras condiciones de reacción, como alta presión y temperatura, uso de disolventes orgánicos y de sales metálicas como catalizadores, lo que hace que el proceso sea muy caro y contaminante.<sup>9</sup>

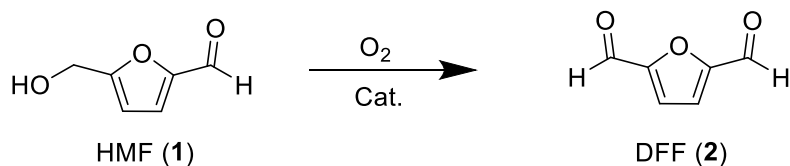
Cada vez más investigaciones se centran en el uso de oxidantes respetuosos con el medio ambiente útiles en reacciones orgánicas en lugar de oxidantes de metales pesados tóxicos como el dicromato y el permanganato. Este es el caso del oxígeno y recientemente, del peróxido de hidrógeno, cada vez más utilizado en las transformaciones químicas que implican reacciones orgánicas.

Ambos oxidantes requieren de catalizadores que promuevan la activación de la reacción y por ello, actualmente, disponemos de varios estudios de conversión de HMF (1) en sus productos de oxidación vía diversos tipos de catalizadores.

Un ejemplo de oxidación de esta molécula empleando altas presiones de oxígeno como oxidante, tolueno como disolvente y 110°C es el trabajo llevado a cabo por Nie *et al.*<sup>22</sup> donde se estudió la conversión de HMF (1) a DFF (2) utilizando catalizadores de rutenio sobre los soportes: carbón activado, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>AlO<sub>x</sub> y ZSM-5. De todos ellos, el catalizador de Ru/C fue el que presentó los mejores resultados en la conversión.

Otros estudios donde el aire fue el oxidante, han empleado catalizadores de VO<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> sobre carbón sulfonado<sup>23</sup> y, cabe destacar el fotocatalizador MAPbBr<sub>3</sub> de perovskita estudiado por Zhang *et al.*<sup>8</sup> donde la conversión de HMF (1) fue del 100% con una selectividad por el DFF (2) de más del 90%, después de 10 horas de irradiación con luz azul de 450 nm empleando acetonitrilo como disolvente.

También presentó buenas conversiones y elevada selectividad de oxidación de HMF (1) al DFF (2), empleando aire como oxidante, el catalizador magnético de vanadio preparado por J.Lai *et al.*<sup>24</sup>: NH<sub>4</sub>·V<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, interesante además por su reciclabilidad.



	Conversión (%)	Selectividad (%)
Catalizador de Ru/C:	30	96.2
Catalizador de VO <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup> sobre carbón sulfonado:	80	>98
Catalizador de MAPbBr <sub>3</sub> de perovskita:	100	90
Catalizador de NH <sub>4</sub> ·V <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :	95.5	82.9

**Esquema 4.** Conversión y selectividad del proceso de oxidación de HMF (1) a DFF (2) vía distintos catalizadores.

Para concluir comentaremos la **Tabla 1**. Con los datos aportados por J.Lai *et al.*<sup>24</sup>, quienes, para la reacción oxidativa de HMF (1), utilizando un catalizador de vanadio y dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, obtuvieron una elevada conversión de HMF (1) empleando oxígeno como oxidante (91.4%) y no tan elevada pero aceptable

con el resto de oxidantes empleados (aire (74.9%), hidroperóxido terbutílico (TBHP) (76.6%) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (75.4%)).

**Tabla 1.** Efectos de la oxidación de HMF (**1**) con distintos oxidantes.<sup>24</sup>

Oxidante	Conversión (%)	Selectividad del FDCA (%)	Selectividad del FFCA (%)	Selectividad del DFF (%)	Rendimiento de DFF (%)
Aire	74.9	14.7	6.0	64.8	48.5
TBHP*	76.6	13.2	6.3	68.5	52.5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	75.4	13.0	8.0	78.0	58.8
O <sub>2</sub>	91.4	11.6	7.7	57.6	52.6

Condiciones de reacción: 0.1 mmol HMF, 10 mg NH<sub>4</sub>·V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 5 mL DMSO, 120°C, 6h.  
\*0.5 mmol.

De entre todos, destaca la mayor selectividad (78%) en la conversión de HMF (**1**) a DFF (**2**) empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante en comparación con el resto expuestos en la tabla. Lo que nos lleva a deducir que la oxidación con este reactivo es altamente viable ajustando las condiciones necesarias. En el apartado siguiente se detallan más procesos de conversión de HMF (**1**) utilizando este oxidante.

### 3.4. CATALIZADORES EMPLEADOS PARA LA OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un oxidante excelente, de bajo costo y relativa estabilidad, que produce agua y oxígeno como único subproducto tras su descomposición y en algunas reacciones orgánicas, es mejor que el oxígeno ya que este puede encenderse espontáneamente con ciertos compuestos orgánicos.<sup>25</sup> Además, destaca su fácil manejo al tratarse de un reactivo líquido a diferencia del trato con oxígeno como oxidante, para el que se necesitan condiciones de reacción de mayor complejidad como ciertas condiciones de presión y temperatura desfavorables o el uso de disolventes orgánicos y especies tóxicas.<sup>26</sup>

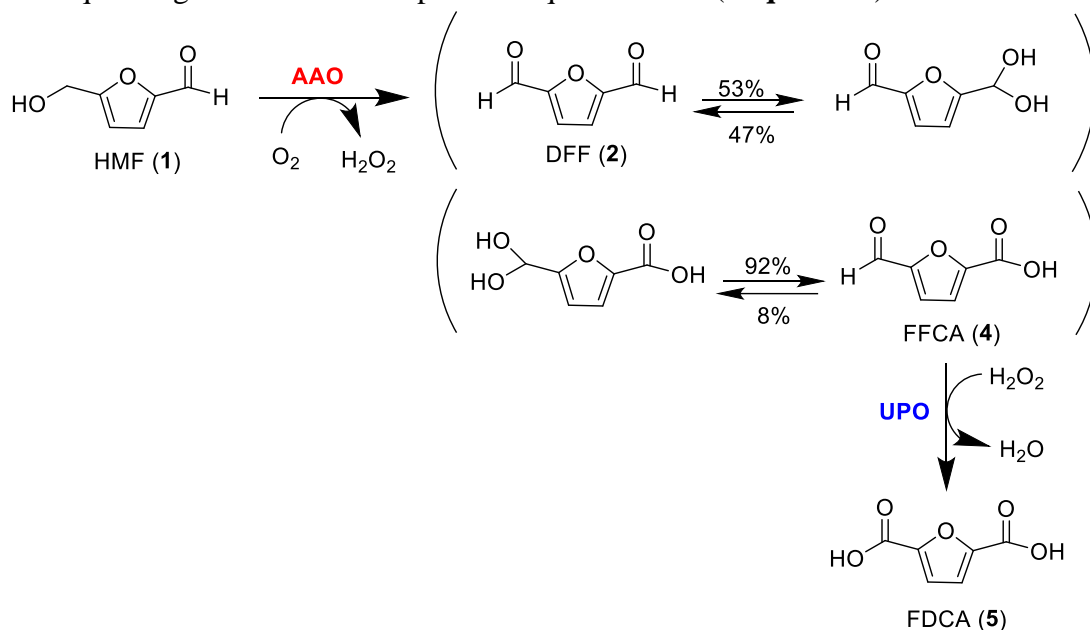
Por todo ello, en este trabajo se estudia una ruta de producción de FDCA (**5**) eficiente y de mayor sostenibilidad vía oxidación de HMF (**1**) con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Existen varios estudios donde se emplea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como fuente de oxígeno con distintos catalizadores y condiciones de reacción. En este sentido, el trabajo de Shuang *et al.*<sup>27</sup> tras optimizar las condiciones, logró una conversión de HMF (**1**) del 99.5% y una selectividad de FDCA (**5**) cerca del 100% empleando el catalizador de molibdeno: [EMIM]<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>.

De interés biotecnológico destaca la investigación realizada en 2014 por J. Carro *et al.*<sup>16</sup>, quienes estudiaron la actividad de la enzima aril-alcohol oxidasa (AAO) de *P. eryngii* combinada con una peroxigenasa inespecífica (UPO) de *Agrocybe aegerita* en la oxidación de HMF (**1**) a FDCA (**5**) consiguiendo por primera vez una absoluta conversión empleando una reacción en cascada.

Esta enzima (AAO), produce peróxido de hidrógeno reduciendo el oxígeno del aire y, por si sola, oxida el HMF (**1**) a FFCA (**4**) produciendo pequeñas cantidades de FDCA (**5**). Empleando a continuación una enzima peroxigenasa (UPO), se logra

transformar el FFCA (4) en FDCA (5) usando esta el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado por la enzima anterior. De esta forma se consigue una completa conversión de HMF (1) a FDCA (5) en la que el agua es el único subproducto que se forma (**Esquema 5**).

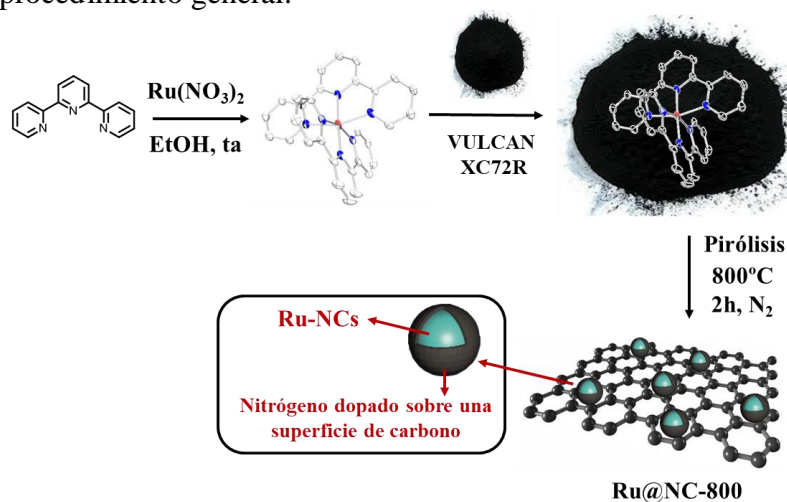


**Esquema 5.** Conversión enzimática de HMF (1) a FDCA (5) gracias a las enzimas AAO (*P. eryngii*) y UPO (*A. aegrita*).<sup>16</sup>

Como en este estudio se trabajará con catalizadores de rutenio, es importante destacar la oxidación de HMF (1) llevada a cabo por Chen *et al.*<sup>10</sup> en la que se obtuvo un rendimiento de FDCA (5) del 91% en presencia de un catalizador de Ru/C en condiciones de presión normales, a 75°C de temperatura, tras 6 horas y empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.<sup>10</sup>

### 3.5. CATALIZADORES EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO

En este estudio se utilizan catalizadores de Rutenio soportados por distintos óxidos metálicos o carbón activado sintetizados y caracterizados por el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (ITQ) de la Universidad de Valencia, siguiendo el siguiente procedimiento general:



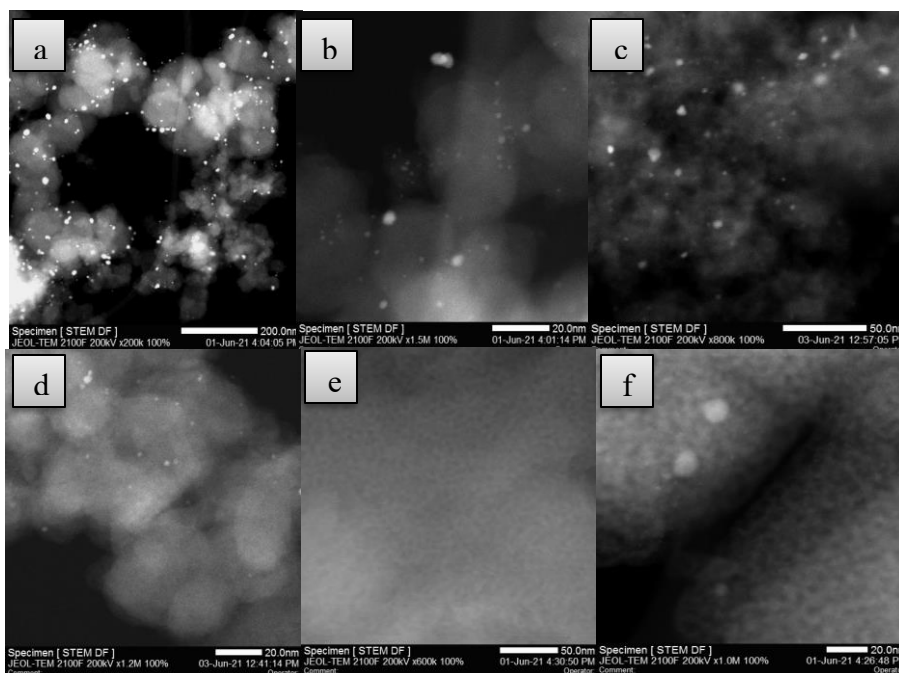
**Figura 4.** Procedimiento general de síntesis de los catalizadores empleados.

El ligando terpiridina se disuelve en etanol junto con el compuesto  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2$  para formar el complejo tris(2,2'-bipiridina)diclororutenio (II) hexahidrato. Este se impregna en carbón (VULCAN® XC72R, Cabot Corporation Prod. Code XVC72R; CAS No. 1333-86-4) y se piroliza para obtener una estructura en la que el carbono se dispone gráfitico entorno al centro metálico del complejo.

### 3.5.1. Caracterización de los catalizadores

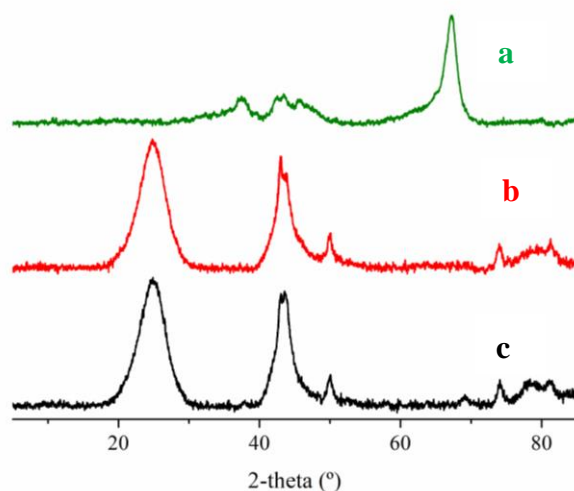
Con el objetivo de estudiar la dispersión del rutenio en el soporte y el tamaño de partícula se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión de barrido en campo oscuro. Para los materiales que tienen carbono como soporte, Ru-1@NC-800 y Ru-0.5@NC-800, el tamaño de partícula varía con el porcentaje de metal sobre el soporte, pero en ambos materiales se aprecia una buena distribución del metal en el carbono. En el caso del material con un 1% de rutenio (**Figura 5a, 5b**), el tamaño de partícula, en general, es menor a 10 nm, mientras que para el material con un 0.5% de rutenio (**Figura 5c, 5d**), el tamaño de partícula, en general, es menor a 5 nm, con una gran fracción de nanopartículas en torno a 2 nm.

Por otro lado, al estudiar material que tiene alúmina como soporte (**Figura 5e y 5f**), se aprecia la formación de nanopartículas alrededor de 20 nm y la porosidad del soporte.



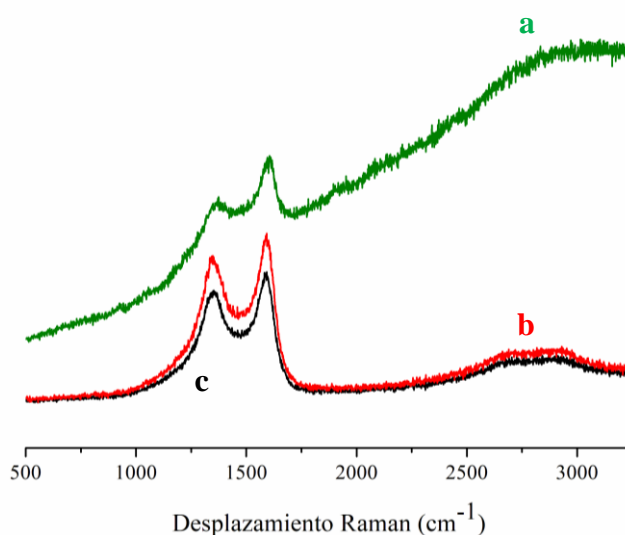
**Figura 5.** Imágenes tomadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los puntos brillantes de alta intensidad corresponden a nanopartículas de Ru. a, b) Ru-1@NC-800, c, d) Ru-0.5@NC-800, e, f) Ru-1@-NC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los patrones de difracción de rayos X (PXRD) para los diferentes materiales sintetizados, se muestran en la **Figura 6**. En el caso de los catalizadores Ru-1@NC-800, Ru-0.5@NC-800 y Ru-1@NC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las señales observadas corresponden a los materiales utilizados como soportes, ya que las especies metálicas están por debajo del límite de detección de la técnica.



**Figura 6.** Patrones de difracción de rayos X de Ru-1@NC- $Al_2O_3$  (verde) (a), Ru-0.5@NC-800 (rojo) (b) y Ru-1@NC-800 (negro) (c).

Para estudiar la estructura del soporte y la contribución de los ligandos del precursor de rutenio en el material final, los catalizadores se estudiaron por espectroscopía Raman (**Figura 7**). Para los catalizadores Ru-1@NC-800 y Ru-0.5@NC-800 (espectros negro y rojo, respectivamente), la estructura del carbono gráfico del soporte se mantiene en el material final. En el espectro se pueden observar tanto la banda G a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con las vibraciones en el plano de los átomos de carbono  $sp_2$ , como la banda D a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con los defectos inducidos en la estructura del material, que no es perfectamente cristalina.<sup>28</sup> Con respecto al catalizador Ru-1@-NC- $Al_2O_3$  (espectro verde) (a), en el espectro Raman se puede apreciar que el carbono de los ligandos bipyridina del precursor de rutenio se incorporan en el material final, observándose, igual que para los catalizadores con soporte carbonoso, la estructura del carbono gráfico.



**Figura 7.** Espectros Raman para los catalizadores Ru-1@-NC- $Al_2O_3$  (línea verde) (a), Ru-0.5@NC-800 (línea roja) (b) y Ru-1@NC-800 (línea negra) (c).



#### 4. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es alcanzar las competencias asociadas a un laboratorio de investigación del área de química orgánica y poner en práctica los conocimientos obtenidos durante el Grado de Química del plan 2009.

De forma general:

- Capacidad de búsqueda y selección de información de bases de datos químicos como SciFinder.

- Conseguir autonomía en la medición y puesta a punto de un equipo de HPLC acoplado a un detector de UV-Vis, así como comprender sus fundamentos.

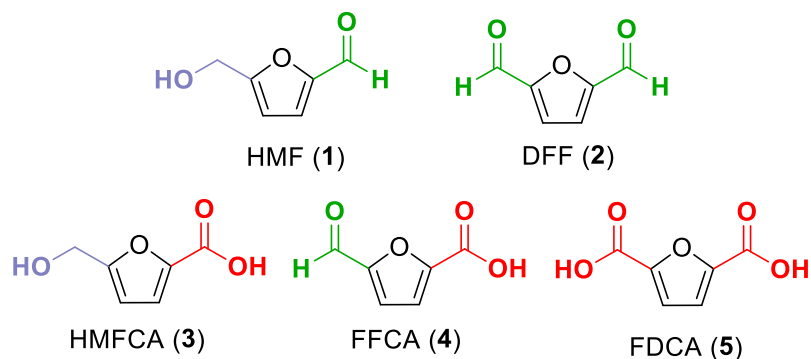
- Comprender el funcionamiento de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 300 MHz y lograr medir con autosuficiencia las muestras de reacción. Analizar y procesar los espectros obtenidos mediante el software MestReNova e interpretarlos acorde a los resultados experimentales.

- Valorar científicamente los resultados obtenidos y encontrar solución a los problemas que se presenten.

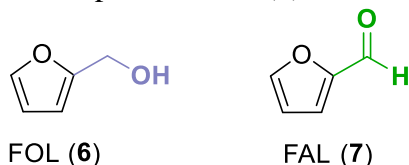
- Transmitir los resultados y conclusiones del trabajo de forma escrita y oral con el apoyo de figuras y elementos que faciliten su comprensión, empleando un lenguaje científico que ha de ser claro y conciso.

De forma específica:

- Se pretende estudiar la oxidación de 5-hidroximetilfurfural (HMF) (1) a sus derivados 2,5-diformilfurano (DFF) (2), ácido 5-hidroximetil-2 furano carboxílico (HMFCa) (3), 5-formil-2-ácido furanocarboxílico (FFCA) (4) y ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) (5), utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y distintos catalizadores de Ru.



- Previamente, se optimizarán las condiciones de reacción a partir de compuestos de menor grado de oxidación como el alcohol furfúrico (FOL) (6), y el furfural (FAL) (7) para después aplicarlas al compuesto HMF (1).



- Se compararán catalizadores comerciales con otros preparados por el ITQ soportados en distintos óxidos metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub>) y carbón activo.

- Los resultados obtenidos en estos estudios se cuantificarán mediante los métodos de RMN-<sup>1</sup>H y HPLC.

## **5. MÉTODOS EXPERIMENTALES**

### **5.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES**

#### **5.1.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Para esta técnica se emplea un espectrómetro Bruker Avance III HD 300MHz, así como un espectrómetro Bruker Avance III HD 500MHz. Para realizar la medida, se utilizan diferentes disolventes: cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>), dimetilsulfoxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>) y agua deuterada (D<sub>2</sub>O), estos dos últimos se añaden al tubo donde se encuentra la muestra, en forma de capilar.

Se hizo uso del experimento RMN-<sup>1</sup>H, para obtener los espectros de protón correspondientes y caracterizar las señales con su respectivo desplazamiento químico (escala  $\delta$ ) expresado en partes por millón (ppm), constantes de acoplamiento (J) expresada en hertzios (Hz) y la multiplicidad de las señales abreviadas de la forma: s (singlete), sa (singlete ancho), d (doblete), dd (doble doblete), t (triplete), etc.

Del espectro de RMN-<sup>13</sup>C, podemos identificar los distintos tipos de carbono presentes en los compuestos analizados suprimiendo los acoplamientos que se producen entre los átomos de carbono y los de hidrógeno.

Finalmente, la secuencia de pulsos DEPT-135, nos permite conocer el grado de sustitución de los carbonos.

#### **5.1.2. Espectroscopía infrarroja (IR)**

Se obtuvieron los espectros de IR utilizando un espectrómetro Bruker Alpha y mediante la formación de una película usando un módulo de ATR-diamante de reflexión simple. Del espectro de IR podemos identificar bandas características de nuestros compuestos, como la banda de OH, la banda de carbonilo (C=O), o las vibraciones de tensión (C=C).

#### **5.1.3. Cromatografía**

##### **5.1.3.1. Cromatografía en capa fina (CCF)**

Como adsorbente, se utilizaron placas de gel de sílice DC-Fertigfolien ALUGRAM®Xtra SIL G/UV254 soportadas en aluminio en capas de 0.2 mm de espesor. Como eluyente, se emplearon distintas proporciones de hexano/acetato de etilo previamente purificados, según la polaridad requerida por la muestra para ser separada en sus componentes.

La lámina de sílice se coloca en un tanque de elución que contiene la fase móvil y una vez ha alcanzado un  $\frac{3}{4}$  de la placa, se revela la misma por exposición a luz ultravioleta de 254 nm (lámpara BIOTRÓN A/70). Después, se sumerge en una disolución de ácido fosfomolibdico al 7% en etanol y se seca con calor hasta revelar las manchas.

##### **5.1.3.2. Cromatografía en columna**

La cromatografía en columna por presión/efecto de gravedad es una técnica de separación y purificación que permite aislar los compuestos deseados de una mezcla empleando una fase estacionaria de gel de sílice SDS 60 con un tamaño de partícula comprendido entre 0.035 y 0.07 mm, que actúa como adsorbente y una fase móvil (eluyente), en este caso hexano/acetato de etilo, previamente purificados por

destilación, cuya proporción varía en función de la polaridad del producto de interés. Finalmente, el transcurso de la elución se sigue por cromatografía en capa fina (CCF).

### 5.1.3.3. Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)

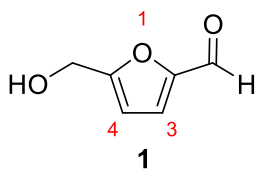
Las muestras se analizaron por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) haciendo uso de un equipo Agilent 1100 con bomba cuaternaria. La columna cromatográfica empleada fue Aminex® HPX-87H de exclusión iónica, donde las muestras ionizadas se excluyen de los poros del soporte y eluyen primero, mientras que los compuestos débilmente ionizados y no iónicos, eluyen más tarde. La columna es de 300 x 7,8 mm, y el tamaño de partícula de 9 µm. Una elución isocrática con agua ligeramente acidificada (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM) es todo lo que se necesita para analizar los compuestos, y la filtración es la única preparación de la muestra necesaria antes de la inyección. Las separaciones se realizan a la temperatura de 60 °C y a velocidades de flujo de 0,6 y 1,0 ml / min. Se utilizó también un detector UV con arreglo de diodos y se cuantificaron los compuestos de interés a las longitudes de onda 254.4, 270.8 y 280.16 nm.

## 5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE DERIVADOS FURÁNICOS

En la caracterización, las moléculas se enumeran considerando el anillo furánico como principal en lugar de seguir las normas generales de la IUPAC para facilitar así su comprensión.

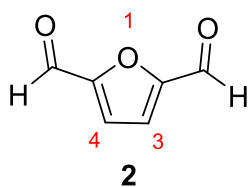
Los compuestos HMF (1), DFF (2), FFCA (4) y FDCA (5) fueron suministrados por el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (ITQ) de la universidad de Valencia. En cuanto a los compuestos FAL (6) y FOL (7) se emplearon los reactivos líquidos suministrado por Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EEUU), con una pureza del 99 % y 98% respectivamente.

### 5-(Hidroximetil)furan-2-carbaldehído (5-hidroximetilfurfural, HMF) (1)



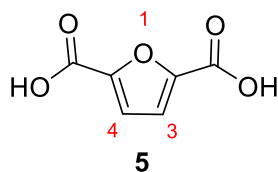
El compuesto puro aparece en forma de agregados de tonalidad naranja y toma un aspecto aceitoso del mismo color en contacto con la humedad del ambiente debido a su higroscopicidad. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3379, 2840, 1659, 1583, 1519, 1397, 1279, 1189, 1017, 808, 766. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 9.58 (1H, s, CHO), 7.23 (1H, d,  $J$  = 3.6 Hz, H3), 6.53 (1H, d,  $J$  = 3.6 Hz, H4), 4.73 (2H, s, CH<sub>2</sub>OH), 2.96 (1H, sa, OH). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 177.4 (CH, CHO), 160.8 (C, C5), 152.3 (C, C2), 123.0 (CH, C3), 110.0 (CH, C4), 57.6 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH). UV  $\lambda$  (nm) 285.

### Furan-2,5-dicarbaldehído (2,5-diformilfurano, DFF) (2)



El compuesto puro existe en forma de sólido de color blanco. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1667, 1557, 1510, 1406, 1264, 1234, 1169, 1016, 964, 834, 796, 526. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 9.79 (2H, s COH), 7.29 (2H, s, H3, H4). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) 179.2 (C, CHO), 154.2 (C, C2, C5), 119.4 (CH, C3, C4). UV  $\lambda$  (nm) 290.

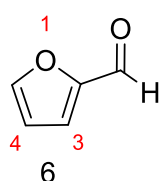
**Ácido furan-2,5-dicarboxílico (ácido 2,5-furanodicarboxílico, FDCA) (5)**



(nm) 265.

El compuesto puro es un sólido de color blanco. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3118, 2859, 2556, 1676, 1420, 1271, 1223, 1186, 1037, 959, 846, 762, 486. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O-Na)  $\delta$  (ppm) 6.89 (2H, sa, H3, H4). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, D<sub>2</sub>O-Na)  $\delta$  (ppm) 166.1 (C, COOH), 150.1 (C, C2, C5), 115.8 (CH, C3, C4).

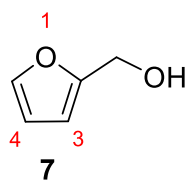
**Furan-2-carbaldehído (furfural, FAL) (6)**



112.6 (CH, C4). UV  $\lambda$  (nm) 280.

El compuesto puro presenta un aspecto aceitoso de una tonalidad marrón oscuro. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2850, 2812, 1667, 1567, 1466, 1391, 1275, 1154, 1017, 928, 843, 746, 592. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 9.63 (1H, d, *J* = 0.9 Hz, CHO), 7.67 (1H, sa, H5), 7.24 (1H, dd, *J* = 3.6, 0.9 Hz, H3), 6.58 (2H, m, H4). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 177.9 (CH, CHO), 152.9 (C, C2), 148.1 (CH, C5), 121.2 (CH, C3),

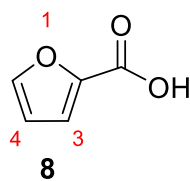
**Furan-2-ilmetanol (alcohol furfurílico, FOL) (7)**



CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 154.0 (C, C2), 142.6 (CH, C5), 110.4 (CH, C4), 107.8 (CH, C3), 57.4 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH).

El compuesto impuro se hizo pasar por columna cromatográfica utilizando como disolventes hexano y acetato de etilo en proporción (7:3, H:A). Se obtuvo el producto FOL (7) como un aceite amarillo. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3327, 2929, 2872, 1631, 1503, 1259, 1147, 1003, 913, 813, 734, 629. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.42 (1H, dd, *J* = 1.8, 0.9 Hz, H5), 6.36 (1H, dd, *J* = 3.2, 1.9 Hz, H4), 6.30 (1H, dt, *J* = 3.2, 0.9 Hz, H3), 4.61 (2H, s, CH<sub>2</sub>OH), 2.18 (1H, sa, OH).

**Ácido furan-2-carboxílico (ácido 2-furoico, FA) (8)**



$\lambda$  (nm) 255 nm.

El compuesto puro es un polvo de color blanco. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3134, 2541, 1673, 1574, 1468, 1419, 1378, 1294, 1230, 1185, 1118, 1070, 1012, 914, 881, 752, 594, 542. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) 7.60 (1H, sa, H5), 7.17 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H3), 6.49 (1H, dd, *J* = 3.6, 1.8 Hz, H4). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) 161.9 (C, COOH), 147.5 (CH, C5), 143.9 (C, C2), 119.3 (CH, C3), 112.3 (CH, C4).

### 5.3. IDENTIFICACIÓN VÍA HPLC DE DERIVADOS FURÁNICOS

Se identificaron los compuestos empleando patrones que desvelaron sus respectivos tiempos de retención (tR) en unas condiciones determinadas. Para ello se prepararon viales independientes de 1 mg de muestra patrón (FAL (6), FA (8), HMF (1), FFCA (4), FDCA (5)) y 1.6 mg en el caso de DFF (2) en 1 mL de disolución acuosa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5mM) excepto para los patrones FDCA (5) y DFF (2), que se tomó 1 mL de una disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.3 M). La medida en HPLC se realizó siguiendo las siguientes condiciones de análisis: volumen de inyección (5 µL), fase móvil (disolución acuosa acidificada-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5Mm), velocidad de flujo (1 mL/min para los patrones FAL (6) y FA (8) y 0.6 mL/min para el resto), temperatura de la columna (60°C) y longitudes de onda registradas (254.4, 270.8 y 280.16 nm). Los tiempos de retención fueron:

	FAL (6)	FA (8)	HMF (1)	DFF (2)	FFCA (4)	FDCA (5)
tR (min)	26.95	17.08	30.40	36.19	21.72	15.58

### 5.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE RUTENIO

En las reacciones de oxidación tratadas en este trabajo, se emplea el catalizador de Ru/C comercial al 5% en peso suministrado por Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EEUU), con una pureza del 99 %. Además, se compara la funcionalidad del mismo con otros catalizadores preparados por el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia. A continuación, para una mejor comprensión, se incluye la información de síntesis y caracterización de estos catalizadores.

#### 5.4.1. Preparación de los catalizadores a base de Rutenio

**Catalizador de Ru/C al 1%: Ru-1@NC-800.** Se disolvió 0.1 mmol de tris(2,2'-bipiridina)diclororutenio (II) hexahidrato (74.81 mg, abcr, 98%) en 50 mL de etanol y se agitaron durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadió a la disolución el carbón que va a hacer la función de soporte (1g) (VULCAN® XC72R, Cabot Corporation Prod. Code XVC72R; CAS No. 1333-86-4) y la mezcla resultante se dejó agitar a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se eliminó el etanol a vacío en el rotavapor. El sólido final obtenido se secó a 60°C durante 12 horas, tras lo cual se molió hasta obtener un polvo fino. Seguidamente, este material se transfirió a un reactor tubular de cuarzo y se colocó en un horno vertical. El horno se purgó haciendo 3 ciclos de vacío/N<sub>2</sub>. A continuación, la muestra se pirolizó a 800°C, con una rampa de calentamiento de 25 °C/min durante 2 horas bajo flujo de nitrógeno. Por último, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Durante todo el proceso se hizo pasar constantemente nitrógeno a través del reactor.

**Catalizador de Ru/C al 0.5%: Ru-0.5@NC-800.** Para la síntesis de este material se siguió el mismo procedimiento que el descrito para el Ru-1@NC-800, variando únicamente la cantidad del precursor de rutenio, que en este caso son 0.05 mmoles (37.40 mg).

**Catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 1%: Ru-1@NC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Para la síntesis de este material se siguió el mismo procedimiento que el descrito para el Ru-1@NC-800, variando el soporte, que en este caso es n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1g) y el método de pirólisis. Una vez llevada a cabo la impregnación húmeda del precursor de rutenio sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el material se transfiere a un reactor tubular de cuarzo y se coloca en un horno vertical. A

continuación, la muestra se pirolizó a 550°C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min durante 4 horas bajo flujo de nitrógeno. Por último, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno.

Para la síntesis de los catalizadores de Ru soportados sobre CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub> al 1% se siguió el procedimiento anterior.

#### 5.4.2. Técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores

##### Espectroscopía Raman

Los espectros de Raman se han medido con una excitación láser de 514 nm en un espectrómetro Raman Renishaw (“Reflex”) equipado con un detector CCD. La potencia del láser sobre la muestra se fijó entre 5-50% y se adquirieron un total de 30 adquisiciones para cada espectro.

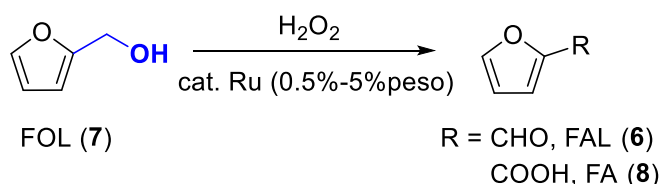
##### Difracción de Rayos X de polvo (PXRD)

Las medidas de difracción de rayos X fueron adquiridas en geometría Bragg-Bretano utilizando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se utilizó una radiación de rayos X de Cu K $\alpha$  y el rango de medida fue de 5 a 80° (2 $\theta$ ) con un paso de 0.020° (2 $\theta$ ).

##### Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Para la adquisición de imágenes de estructuras cristalógicas, se ha empleado un equipo JEOL de 200 KeV del servicio de microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia.

#### 5.5. CONDICIONES DE OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DEL ALCOHOL FURFURÍLICO (7) CON CATALIZADORES DE RUTENIO EN DISTINTOS SOPORTES



**Procedimiento general A:** En un matraz esférico de dos bocas se disuelve FOL (7) (29 mg, 0.3 mmol) en 13.5 mL de agua. Se adiciona una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3 M (0.15-0.60 mmol) y el catalizador de Ru al 0.5-5% (0.005-0.012 mmol). La reacción se lleva a una temperatura determinada (55-75°C) y, mecánicamente se adiciona H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % (22.4-89.6 mmol) a una cierta velocidad (1.6-6.4 mL/h). Al finalizar la adición del oxidante, se filtra el catalizador con una placa filtrante de jeringa obteniéndose los productos de oxidación: FAL (6) y FA (8). La cuantificación de los resultados se lleva a cabo por RMN-<sup>1</sup>H.

### 5.5.1. Condiciones de reacción con el catalizador Ru/C comercial

Siguiendo el procedimiento general **A**, se realiza la oxidación de FOL (**7**) vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el catalizador de Ru/C comercial (5% en peso), en distintas condiciones, obteniéndose los siguientes resultados.

<b>Tabla 3.</b> Condiciones de oxidación de FOL ( <b>7</b> ) y porcentajes de los compuestos FOL ( <b>7</b> ), FAL ( <b>6</b> ) y FA ( <b>8</b> ) para cada reacción.									
n°	V	t	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	T	cat.	FOL %	FAL %	FA %
1.	3.2	60	3	1	75	0.005	34.0	17.6	4.3
2.	3.2	60	3	1	75	0.012	2.9	38.5	31.5
3.	1.6	60	1.5	1	75	0.012	8.9	34.6	16.0
4.	6.4	60	6	1	75	0.012	13.5	38.7	15.6
5.	1.6	120	3	1	75	0.012	28.0	24.2	10.0
6.	6.4	30	3	1	75	0.012	54.0	12.9	3.3
7.	3.2	120	6	1	75	0.012	4.0	64.0	18.0
8. <sup>b</sup>	3.2	60	3	0.5	75	0.012	-	-	-
9.	3.2	60	3	2	75	0.012	8.9	39.2	22.1
10.	3.2	60	3	1	55	0.012	11.5	37.0	8.7
11.	3.2	60	3	1	75	0.012 <sup>a</sup>	27.0	58.0	14.2

V (mL/h), t (minutos), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mL), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.3 M) (mL), T (°C), cat. (mmol), FOL (**7**) (Porcentaje de recuperación), FAL (**6**) (Porcentaje en la reacción) FA (**8**) (Porcentaje en la reacción). <sup>a</sup>El catalizador se añade en dos porciones, al inicio y tras 1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos. <sup>b</sup>Hubo un error experimental por lo que no se pudo cuantificar debidamente. La proporción relativa es: 63.6% FOL (**7**), 28.5% FAL (**6**), 7.9% FA (**8**).

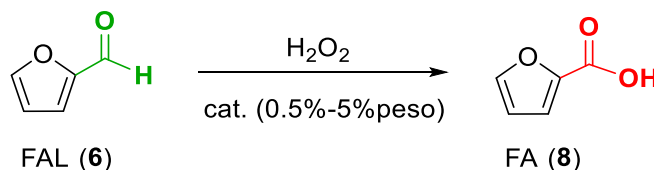
### 5.5.2. Oxidación de FOL (**7**) usando Ru sobre distintos soportes

Siguiendo el procedimiento general **A**, se realiza la oxidación de FOL (**7**) vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35% (3 mL) con los catalizadores de Ru en diferentes soportes. Se adiciona Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3 M (1 mL) y la reacción se lleva a cabo a 75°C. La velocidad de adición del oxidante es de 3.2 mL/h. Los resultados de cada reacción se expresan en la siguiente tabla.

<b>Tabla 4.</b> Porcentajes de los compuestos FOL ( <b>7</b> ), FAL ( <b>6</b> ) y FA ( <b>8</b> ) tras la oxidación de FOL ( <b>7</b> ) con distintos catalizadores.					
n°	cat. (% en peso)	mmol	% FOL	% FAL	% FA
1.	Ru/C (0.5%)	0.005	52.5	0.8	9.6
2.	Ru/CeO <sub>2</sub> (1%)	0.005	4.4	6.5	0.3
3.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%)	0.005	4.9	42.3	2.8
4.	Ru/TiO <sub>2</sub> (1%)	0.005	28.4	33.6	2.2
5.	Ru/MgO (1%)	0.005	84.0	-	-
6.	Ru/ZrO <sub>2</sub> (1%)	0.005	14.8	21.3	2.9
7.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial (5%)	0.005	83.5	1.3	-
8.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial (5%)	0.012	46.3	5.8	1.3

FOL (**7**) (Porcentaje de recuperación), FAL (**6**) (Porcentaje en la reacción) FA (**8**).

## 5.6. CONDICIONES DE OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DEL FURFURAL (FAL) (6) CON CATALIZADORES DE RUTENIO EN DISTINTOS SOPORTES



**Procedimiento general B:** En un matraz esférico de dos bocas se disuelve FAL (6) (29 mg, 0.3 mmol) en 13.5 mL de agua. Se adiciona una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3 M (1 mL, 0.3 mmol) y el catalizador de Ru al 0.5-5% (0.007-0.043 mmol). La reacción se calienta a 75°C y, mecánicamente se adiciona H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % (3 mL, 44.69 mmol) a una determinada velocidad (2-3.2 mL/h). Al finalizar la adición del oxidante, se filtra el catalizador con una placa filtrante de jeringa obteniéndose el producto de oxidación: FA (8). La cuantificación de los resultados se realizó vía HPLC, mediante rectas de calibración y paralelamente, por RMN-<sup>1</sup>H.

### 5.6.1 Condiciones de reacción con el catalizador Ru/C comercial

Siguiendo el procedimiento general B, se realiza la oxidación de FAL (6) vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el catalizador de Ru/C comercial (5% en peso), en distintas condiciones de velocidad y cantidad de catalizador.

Tabla 5. Condiciones de oxidación de FAL (6) y porcentajes de los compuestos FAL (6) y FA (8) para cada reacción.							
n°				HPLC		RMN- <sup>1</sup> H	
	V (mL/h)	t (min.)	cat. (mmol)	% FAL	% FA	%FAL	%FA
1.	3.2	60	0.0123	30.1	40.5	21.5	39.7
2.	3.2	60	0.043 <sup>a</sup>	6.5	75.3	4.2	63.9
3. <sup>c</sup>	3.2	60	0.019 <sup>a</sup>	17.9	64.9	-	-
4.	2	90	0.019 <sup>b</sup>	22.3	58.0	18.3	59.3

FAL (6) (Porcentaje de recuperación), FA (8) (Porcentaje en la reacción). <sup>a</sup> El catalizador se añade en dos porciones, al inicio y tras 1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos. <sup>b</sup> El catalizador se añade en tres porciones, al inicio, tras 1 mL y tras 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos. <sup>c</sup> La reacción no se midió por este método.

### 5.6.2. Oxidación de FAL (6) usando Ru sobre distintos soportes

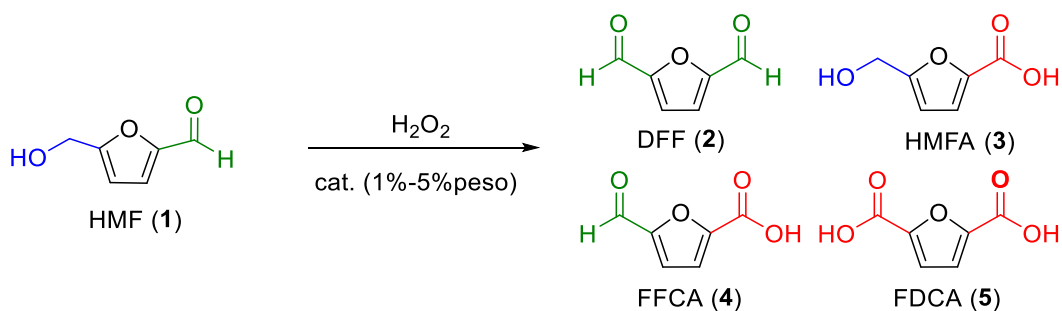
Siguiendo el procedimiento general B, se realiza la oxidación de FAL (6) vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con los catalizadores de Ru en diferentes soportes. El catalizador se añade en dos porciones, al inicio y tras 1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos. La velocidad de adición del oxidante es de 3.2 mL/h. Los resultados de cada reacción se expresan en la siguiente tabla.



Tabla 6. Porcentajes de los compuestos FAL (6) y FA (8) tras la oxidación de FAL (6) con distintos catalizadores.						
n°	cat. (% en peso)	mmol	HPLC		RMN- <sup>1</sup> H	
			% FAL	% FA	%FAL	%FA
1. <sup>a</sup>	Ru/C (0.5%)	0.007	34.6	11.6	-	-
2. <sup>a</sup>	Ru/C (1%)	0.007	54.1	3.4	-	-
3.	Ru/CeO <sub>2</sub> (1%)	0.007	66.3	-	70.0	-
4.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%)	0.007	76.8	0.4	69.4	1.2
5.	Ru/TiO <sub>2</sub> (1%)	0.007	74.3	3.5	76.7	5.0
6.	Ru/MgO (1%)	0.007	17.7	2.7	23.3	4.0
7.	Ru/ZrO <sub>2</sub> (1%)	0.007	70.5	2.2	74.0	4.1
8.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial (5%)	0.007	85.2	0.3	81.6	0.02

FAL (6) (Porcentaje de recuperación), FA (8) (Porcentaje en la reacción).<sup>a</sup> La reacción no se midió por este método.

### 5.7. CONDICIONES DE OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DEL 5-HIDROXIMETILFURFURAL CON CATALIZADORES DE RUTENIO EN DISTINTOS SOPORTES



En un matraz esférico de dos bocas se disuelve HMF (1) (37 mg, 0.3 mmol) en 13.5 mL de agua. Se adiciona una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3 M (1 mL, 0.3 mmol) y el catalizador de Ru al 1-5% (0.007-0.018 mmol). Este se adiciona en dos porciones, al inicio y tras 1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos. La reacción se calienta a 75°C, y mecánicamente se adiciona H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % (3 mL, 44.69 mmol) a una velocidad de 3.2 mL/h. Al finalizar la adición del oxidante, se filtra el catalizador con una placa filtrante de jeringa obteniéndose los productos de oxidación: DFF (2), FFCA (4) y FDCA (5). No se observa HMFA (3). El método de cuantificación fue vía HPLC y los resultados de cada reacción, se expresan en la siguiente tabla.

**Tabla 7.** Porcentajes de los compuestos HMF (1), DFF (2), FFCA (4), FDCA (5) tras la oxidación de HMF (1) con distintos catalizadores.

<i>n</i> <sup>o</sup>	cat. (% en peso)	mmol	HMF %	DFF %	FFCA %	FDCA %
1.	Ru/C (5%)	0.018	-	-	88.0	7.0
2.	Ru/CeO <sub>2</sub> (1%)	0.007	15.1	2.7	33.9	-
3.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%)	0.007	42.3	10.1	0.9	-
4.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%) <sup>a</sup>	0.007	0.6	2.5	52.4	0.8
5.	Ru/TiO <sub>2</sub> (1%)	0.007	78.8	8.2	0.2	-
6.	Ru/MgO (1%)	0.007	36.4	-	-	-
7.	Ru/ZrO <sub>2</sub> (1%)	0.007	49.9	6.8	3.2	-
8.	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial (5%)	0.007	63.3	-	-	-

HMF (1) (Porcentaje de recuperación) DFF (2), FFCA (4) y FDCA (5) (Porcentaje en la reacción). <sup>a</sup> Se añaden 6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 5.8. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

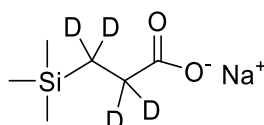
### 5.8.1 Método de cuantificación mediante RMN

**Preparación del blanco de los patrones.** Se prepararon disoluciones de blanco para los compuestos FOL (7), FAL (6) y FA (8) añadiendo 29 mg de compuesto, 13.5 mL de H<sub>2</sub>O y 1 mL de disolución acuosa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.3M). El espectro de cada patrón se obtuvo tomando 0.5 mL del blanco correspondiente y empleando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>) como disolvente añadiéndolo en forma de capilar al tubo de RMN.

**Tabla 8.** Desplazamientos químicos (en ppm) de las señales vía RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos FAL (6), FOL (7) y FA (8) en el medio de reacción.

	FAL (6)	FOL (7)	FA (8)
<b>CHO</b>	8.98 (s)	-	-
<b>H5</b>	7.40 (s)	7.00 (m)	7.07 (sa)
<b>H4</b>	6.25 6.03 (dd, <i>J</i> = 3.6, 1.8 MHz)	5.92 (m)	6.03 (dd, <i>J</i> = 3.6, 1.8 MHz)
<b>H3</b>	7.06 (d, <i>J</i> = 3.6 MHz)	5.89 (m)	6.4 (d, <i>J</i> = 3.6 MHz)
<b>CH<sub>2</sub>OH</b>	-	4.06 (s)	-

**Cuantificación de los productos de reacción.** Se toman 0.5 mL de la reacción y se añaden 50 μL de una disolución de la sal sódica de ácido d<sub>4</sub>-3-(trimetilsilil)propiónico (**Figura 8**) a modo de patrón de referencia. Se emplea, en forma de capilar, dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>) como disolvente. La disolución de patrón se preparó tomando 0.18 mmol de la sal en 10 mL de H<sub>2</sub>O.



**Figura 8.** Sal sódica de ácido-d<sub>4</sub> de 3-(trimetilsilil)propiónico.

## 5.8.2. Método de cuantificación mediante HPLC

### 5.8.2.1. Preparación de las muestras para la recta de calibrado

Se disuelve 12.5 mg del patrón FAL (6) en 5 mL de una disolución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM, obteniendo una disolución madre de 2500 ppm. De esta disolución se toman 0.20 mL, 0.40 mL, 0.625 mL, 0.80 mL y 1 mL, y se enrasa hasta 1 mL con la disolución acuosa acidificada. Las concentraciones, en ppm, fueron las siguientes: 500, 1000, 1500, 2000 y 2500. Se midieron mediante HPLC en las siguientes condiciones: volumen de inyección (5 µL), fase móvil (disolución acuosa acidificada-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5Mm), velocidad de flujo (1 mL/min), temperatura de la columna (60°C). Para cada concentración, se registraron los cromatogramas a 254.4, 270.8 y 280.16 nm. De igual manera se procedió para obtener la recta de calibrado de FA (8). Para obtener la recta correspondiente a los patrones HMF (1) se siguió el mismo procedimiento y condiciones de análisis salvo la velocidad de flujo (0.6 mL/min).

Para obtener la recta de calibrado del patrón FFCA (4), se disuelve 6 mg de este previamente con unas gotas de acetonitrilo y después, en 1 mL de una disolución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM, obteniendo una disolución madre de 6000 ppm. De esta disolución se toman 0.083 mL, 0.17 mL, 0.25 mL y 0.34 mL y se enrasa hasta 1 mL con la disolución acuosa acidificada. En cuanto al FDCA (5), se disuelve 12.5 mg en 5 mL de una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3M, obteniendo una disolución madre de 2500 ppm de la misma forma que para FAL (6). Las concentraciones, en ppm para el FFCA (4) y FDCA (5), fueron las siguientes: 500, 1000, 1500 y 2000. Y, tras obtener la medida del vial correspondiente a los 500 ppm, se tomaron 0.5 mL de este y se enrasó a 1 mL de igual forma que para el resto de los viales. De este nuevo vial de 250 ppm se obtuvo otro de 125 ppm procediendo de la misma manera. Las condiciones del análisis mediante HPLC fueron las mismas que las expuestas para el HMF (1).

Debido a la falta de compuesto, solo se obtienen dos puntos de concentraciones de 1600 y 800 ppm, del patrón DFF (2), para el que se disuelve 1.6 mg de este en 1 mL de una disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3M. Se mide vía HPLC siguiendo las condiciones de análisis citadas para el HMF (1). De este vial, una vez obtenida su medida, se toman 0.5 mL y se vuelve a enrasar hasta 1 mL con la disolución básica anterior, obteniéndose así un vial de 800 ppm de concentración.

### 5.8.2.2. Preparación de las muestras de reacción para su medición en HPLC

Tras el filtrado del catalizador, se toma 1 mL de la reacción y se añade a un vial para proceder a su análisis mediante HPLC pinchando directamente 5 µL en el equipo. Las condiciones son las mismas que se emplean en la preparación de las muestras para la recta de calibración, para cada compuesto mencionado.

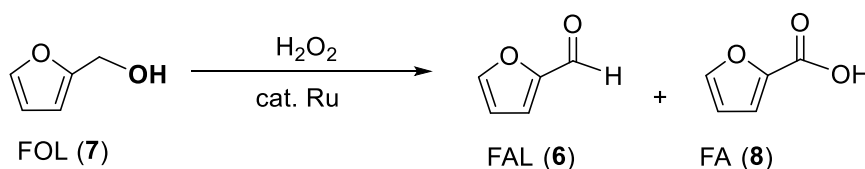
## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tal y como se ha puesto de manifiesto en la introducción, el uso de biomasa o productos intermedios derivados de la misma, juegan un papel vital en la resolución de problemas medioambientales, ecológicos o de ahorro energético, además de asegurar un mayor crecimiento y rentabilidad económica.

Es por ello que, en el presente trabajo, nos centraremos en uno de estos productos como es el HMF (**1**), un recurso renovable producido mediante la conversión de la biomasa, así como sus derivados furánicos: 2,5-diformilfurano (DFF) (**2**), ácido 5-hidroximetil-2 furano carboxílico (HMFCA) (**3**), 5-formil-2-ácido furanocarboxílico (FFCA) (**4**) y ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) (**5**). Para su obtención, se pretende estudiar la oxidación de **1** con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalizada por rutenio soportado en distintos óxidos metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub>) o en carbón activo.

Previamente, se optimizará la reacción con moléculas estructuralmente más sencillas como es el compuesto FOL (**7**), el cual se puede obtener también a partir de derivados biomásicos.

### 6.1. OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DEL ALCOHOL FURFURÍLICO (FOL) (**7**) CON CATALIZADORES DE RUTENIO



Esquema 6. Oxidación de FOL (**7**).

Se pretende oxidar FOL (**7**) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua, empleando catalizadores de rutenio comerciales sobre diferentes soportes, así como catalizadores sintetizados por el ITQ.

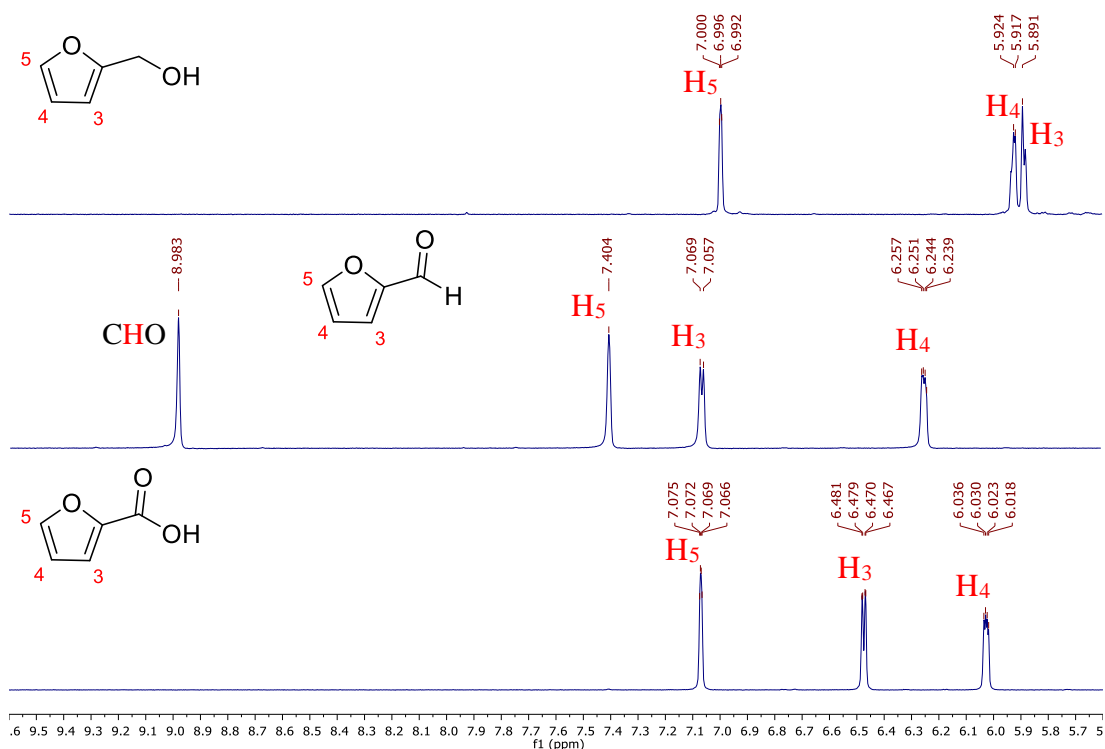
Con ello, se quiere comprobar la actividad y selectividad de dichos catalizadores en las reacciones. En primer lugar, para buscar las condiciones óptimas se comenzó a trabajar con un catalizador comercial de Ru/C al 5%.

#### 6.1.1. Optimización de la reacción con el catalizador Ru/C comercial

Se debía buscar un método rápido que nos permitiera conocer los resultados de las reacciones de oxidación. En primer lugar, se intentó identificar y cuantificar los productos de oxidación de FOL (**7**) vía HPLC con un detector de UV. Para ello se buscó un tipo de columna y unas condiciones de elución que permitieran estudiar las reacciones simplemente filtrando el catalizador y pinchando directamente el filtrado obtenido en el equipo. Se procedió trabajando de forma isocrática, con una columna Aminex<sup>®</sup> HPX-87H de exclusión iónica, pero la metodología empleada no dio buenos resultados. Esto se debió a que los picos correspondientes a FOL (**7**) y uno de sus productos de oxidación, FAL (**6**), tenían el mismo tiempo de retención por lo que sus señales se solapaban en las condiciones de análisis. Además, al no existir conjugación del anillo furánico, la absorbancia de FOL (**7**) es muy baja. Por ello, se decidió no optimizar las condiciones de análisis para este compuesto vía HPLC y, para solucionar este problema, se recurrió a la resonancia magnética nuclear de protón.

Este método nos permite obtener unos resultados cualitativos de proporción de los compuestos de la mezcla de reacción simplemente tras coger una alícuota de 0,5 mL y filtrarla.

Para identificar los derivados de oxidación, previamente se midieron los tres compuestos en las mismas condiciones de la reacción (agua y en medio básico), introduciendo un capilar de DMSO-d<sub>6</sub> para ajustar el lock del aparato. Afortunadamente, las señales no se solapan y, nos permiten conocer el porcentaje relativo de los compuestos en base a la integral de la señal. De esta forma, comparando las señales y sus correspondientes desplazamientos químicos (en ppm) de estos blancos con los obtenidos en cada reacción, se puede identificar qué compuestos de oxidación han resultado de la reacción. La **Figura 9** desvela las señales características de cada compuesto y su desplazamiento químico en el medio de reacción.



**Figura 9.** Ampliación de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos FOL (7), FAL (6) y FA (8) en el medio de reacción.

Encontrada la forma de obtener resultados cualitativos en base a la proporción de las integrales que se obtienen por RMN-<sup>1</sup>H, se optimizan las condiciones de reacción empleando un catalizador comercial de Ru/C al 5% en peso.

En la **Tabla 9**, se observa de forma relativa los porcentajes de cada compuesto en las reacciones según la modificación de cada parámetro.

**Tabla 9.** Condiciones de reacción y porcentajes relativos obtenidos para cada una de las reacciones.

<i>n</i> <sup>o</sup>	<i>V</i>	<i>t</i>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<i>T</i>	<i>cat.</i>	% FOL	% FAL	% FA
1.	3.2	60	3	1	75	0.005	63	32	5
2.	3.2	60	3	1	75	0.012	3	53	44
3.	1.6	60	1.5	1	75	0.012	16	58	26
4.	6.4	60	6	1	75	0.012	22	56	22
5.	1.6	120	3	1	75	0.012	46	38	16
6.	6.4	30	3	1	75	0.012	77	18	5
7.	3.2	120	6	1	75	0.012	14	61	25
8.	3.2	60	3	0.5	75	0.012	65	27	8
9.	3.2	60	3	2	75	0.012	13	56	31
10.	3.2	60	3	1	55	0.012	22	63	15
11.	3.2	60	3	1	75	0.012 <sup>a</sup>	28	58	14

V (mL/h), t (minutos) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mL), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.3 M) (mL), T (°C), cat. (mmol), FOL (**7**), FAL (**6**) y FA (**8**) (Porcentajes relativos en la reacción).<sup>a</sup> El catalizador se añade en dos porciones, al inicio y tras 1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos.

Partiendo de unas condiciones determinadas (entrada 1) con 0.005 mmoles de catalizador y observando la alta recuperación de reactivo inicial FOL (**7**) obtenida tras la oxidación (63%), se decidió aumentar la cantidad de catalizador (0.012 mmoles) (entrada 2). Esta vez, se obtuvo una baja recuperación de FOL (**7**) (3%), por lo que a partir de estas condiciones se probó modificar el resto de los parámetros con el fin de encontrar las condiciones de reacción óptimas.

En primer lugar, se redujo la cantidad de oxidante añadido (1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) durante el mismo tiempo de reacción anterior (entrada 3) y, aunque se obtuvo una buena conversión a FAL (**6**) (58%) y aceptable para FA (**8**) (26%), se recuperó el 15% de FOL (**7**). A continuación, se aumentó la cantidad de oxidante añadido (6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (entrada 4), y se obtuvieron resultados similares a la experiencia anterior para los derivados de oxidación, por lo que no interesa ese aumento de cantidad de oxidante.

Seguidamente, se probó modificar el tiempo de reacción: con 2 horas (entrada 5), los resultados empeoraron y, con 30 minutos (entrada 6) la recuperación de FOL (**7**) (77%) indica que aún permanece bastante reactivo inicial sin ser oxidado.

La siguiente reacción consistió duplicar de nuevo el tiempo (2horas) y también el volumen de oxidante (6mL) (entrada 7), y los resultados indican valores de recuperación de FOL (**7**) entorno a un 14% y buenos rendimientos de FAL (**6**) (61%) y FA (**8**) (25%). Estos resultados son similares a los obtenidos en la entrada 3, por lo que, de nuevo, la opción de aumentar el volumen de oxidante quedó descartada.

Por todo ello, finalmente escogemos un tiempo de reacción óptimo de 1 hora y decidimos variar la cantidad de base añadida: reduciendo la cantidad a 0.5 mL (entrada 8), los resultados muestran que permanece bastante cantidad de FOL (**7**) (65%) tras la oxidación, y, aumentando la cantidad a 2 mL (entrada 9) disminuye la proporción de FOL (**7**) tras la reacción y se obtiene un 56% de FAL (**6**).

A continuación, modificamos la temperatura (55°C) (entrada 10) y pese a aumentar el rendimiento de FAL (**6**), el resto de los resultados no mejoran respecto a la misma reacción realizada a 75°C (entrada 3). Finalmente, se decidió añadir el catalizador en dos tiempos, al inicio y tras la mitad de oxidante añadido (1.5mL) sin modificar el

resto de condiciones (entrada 11) y como resultado, se obtuvo FAL (6) en un 58% pero se recuperó un alto porcentaje de FOL (7) (28%) tras la oxidación.

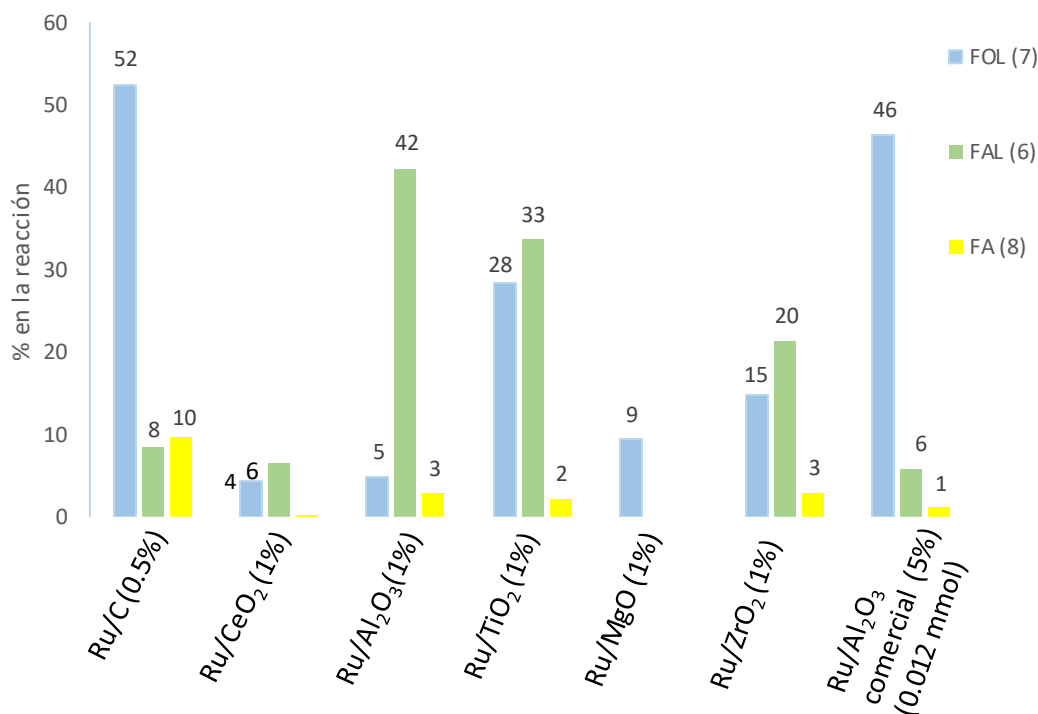
Tras estos ensayos, se escogieron las condiciones correspondientes a la entrada 2 (3 mL de oxidante a 3.2 mL/h (1h), 1 mL de disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 75°C de temperatura y 0.012 mmoles de catalizador) como óptimas para probar la oxidación con distintos catalizadores.

### 6.1.2. Oxidación de FOL (7) con catalizadores de rutenio en distintos soportes

Elegidas las condiciones generales de reacción, se procedió al estudio de esta misma oxidación, empleando catalizadores de rutenio sobre carbono (con distinto porcentaje en peso) y otros óxidos como soportes, preparados por el ITQ. De esta manera, se pretende buscar el mejor catalizador para obtener una conversión de FOL (7) adecuada y, de ser posible, selectividad hacia uno de los compuestos de oxidación.

Además de resultados cualitativos medidos por RMN, se decidió obtener los resultados de forma cuantitativa, y para ello se añadió a cada tubo de RMN 50  $\mu\text{L}$  de una disolución de concentración conocida de sal sódica de ácido-d4 de 3-(trimetilsilil)propiónico como patrón de referencia, ya que su señal aparece a un desplazamiento químico muy por debajo de las señales de nuestros productos de interés.

En el siguiente gráfico, se muestran los porcentajes de recuperación de FOL (7) obtenidos, y los rendimientos de sus productos de oxidación en las reacciones llevadas a cabo con distintos catalizadores.



**Gráfico 1.** Porcentajes de cada compuesto según el catalizador empleado.

Para todos los catalizadores, se observan porcentajes muy bajos del derivado de oxidación FA (8). Siendo el máximo entorno al 10%, que se obtuvo con el catalizador de Ru/C (0.5%).

A primera vista, destaca la ineffectividad del catalizador comercial de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y de Ru/C (0.5%) por el alto porcentaje de reactivo inicial FOL (7) que permanece tras el fin de la reacción. Y, resalta la gran diferencia entre el catalizador sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial con el suministrado por el ITQ (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%)), pues, para este último, sí que hay una gran selectividad hacia la oxidación a aldehído, obteniéndose un 42% de FAL (6). También ofrece buenos rendimientos de FAL (6) (33%), el catalizador de Ru/TiO<sub>2</sub> (1%) a pesar de recuperarse un 28% de FOL (7).

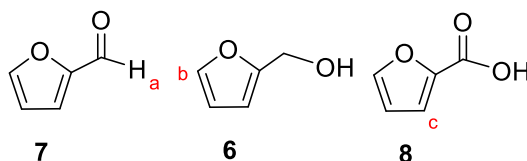
En el caso de los catalizadores de Ru soportados en CeO<sub>2</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub> al 1% se obtienen valores de rendimiento muy bajos, siendo algo superior el 20% obtenido de FAL (6) con el catalizador de Ru/ ZrO<sub>2</sub> (1%).

Tras todas estas reacciones, se observan unos porcentajes totales de productos de oxidación que ligeramente superan el 50%, excepto el de Ru/C que alcanza un 70%, por lo que el resto de conversión de FOL (7) posiblemente se ha empleado en la formación de otros subproductos, a través de la apertura del anillo de furano y cuyas señales por RMN-<sup>1</sup>H posean desplazamientos químicos inferiores a 5 ppm.

### 6.1.3. Cinética de reacción

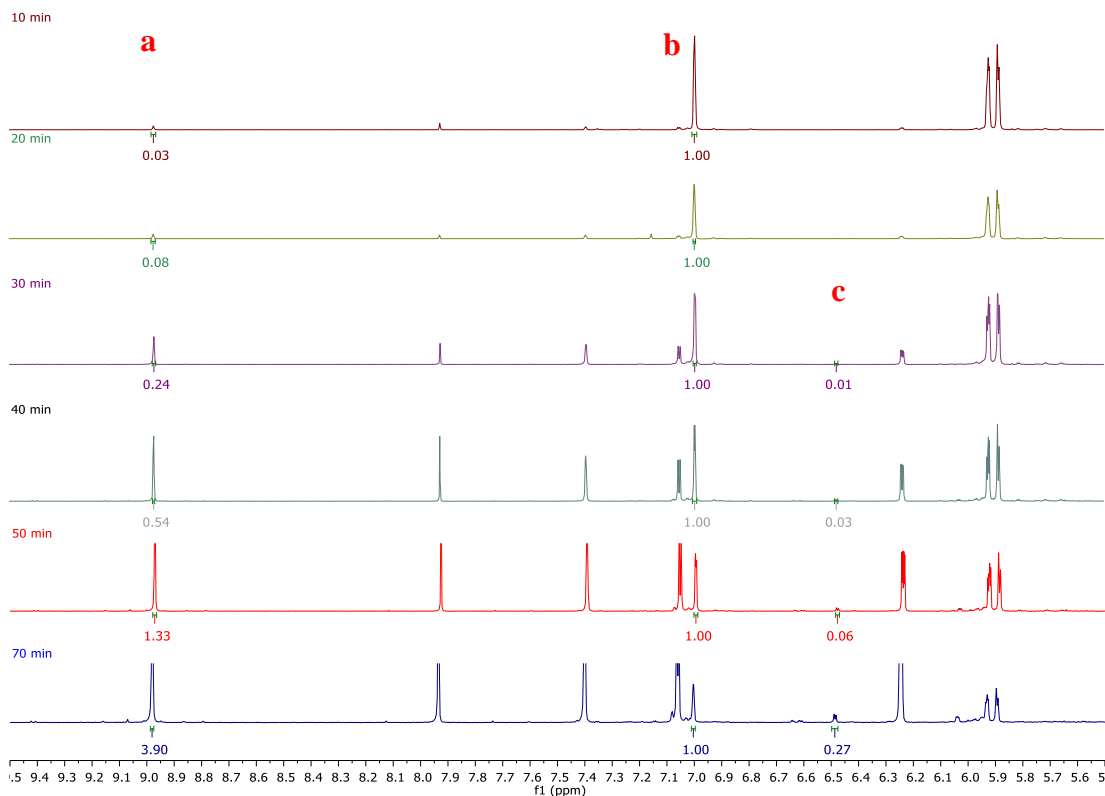
Otro de los estudios que se quería realizar, era una cinética de reacción. Se eligió el catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suministrado por el ITQ por su gran diferencia con el comercial. En la **Figura 10**, se exponen las señales (en ppm) que se han elegido para la identificación de cada compuesto: 8.98 (a), 7.00 (b) y 6.48 (c) correspondientes al FAL (6), FOL (7) y FA (8) respectivamente, y en la **Figura 11** se muestran los espectros de RMN obtenidos a distintos tiempos de reacción.

En esta cinética, se observa cómo la conversión de FOL (7) aumenta con el tiempo de reacción y adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, disminuyendo su proporción respecto a los productos de oxidación FAL (6) y FA (8). En la **Figura 11**, las integrales relativas referenciadas al alcohol muestran como a los 30 minutos de oxidación se dobla la cantidad de FAL (6) y aparece FA (8). Además, se observa como la formación de FAL (6) es continua y mayor, frente a la lenta oxidación a FA (8) deduciéndose que, con este catalizador y condiciones descritas, existe una mayor selectividad de formación de FAL (6) sobre FA (8).



**Figura 10.**

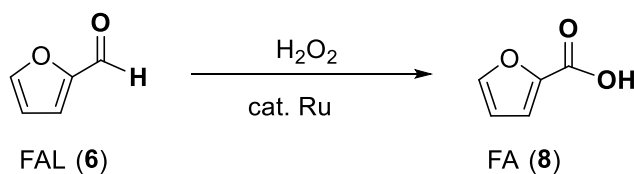




**Figura 11.** Ampliación de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H tomados a distintos tiempos de reacción de la oxidación de FOL (7) vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%).

## 6.2. OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DEL FURFURAL (FAL) (6) CON CATALIZADORES DE RUTENIO

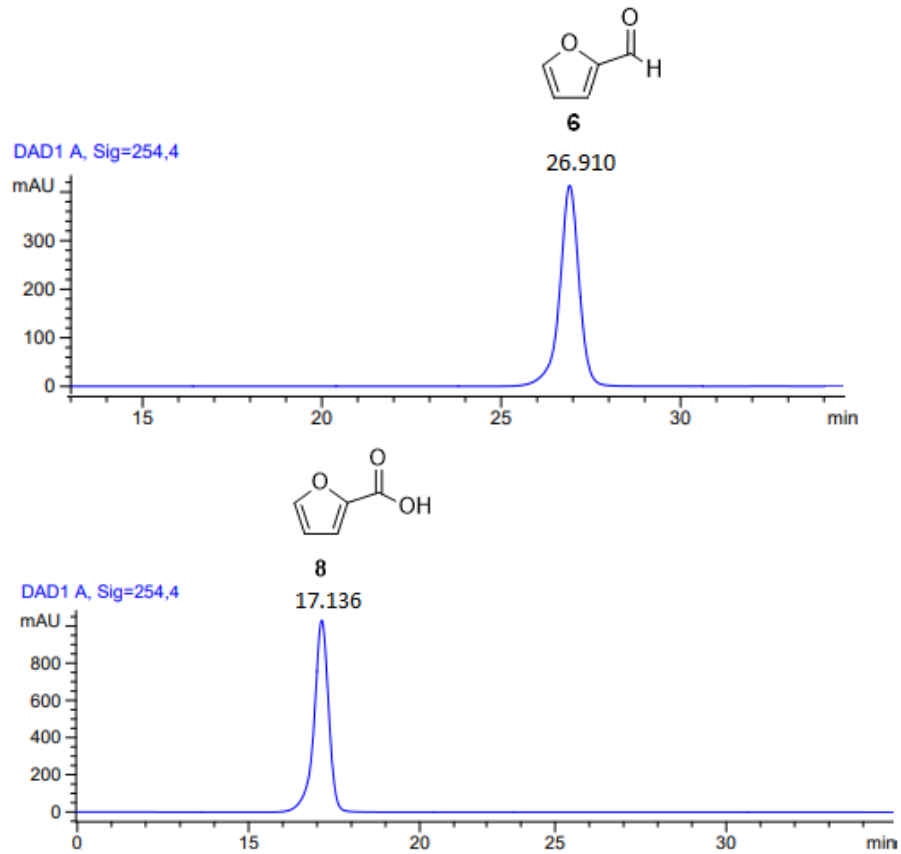
Una vez realizado el estudio con FOL (7), se decidió emplear esta misma metodología, pero utilizando como reactivo de partida FAL (6), cuyo grado de oxidación es mayor, y así comparar los resultados obtenidos para ambos. Por tanto, se quiso oxidar FAL (6) a su derivado de oxidación FA (8) empleando catalizadores de rutenio en distintos soportes para comprobar sus actividades.



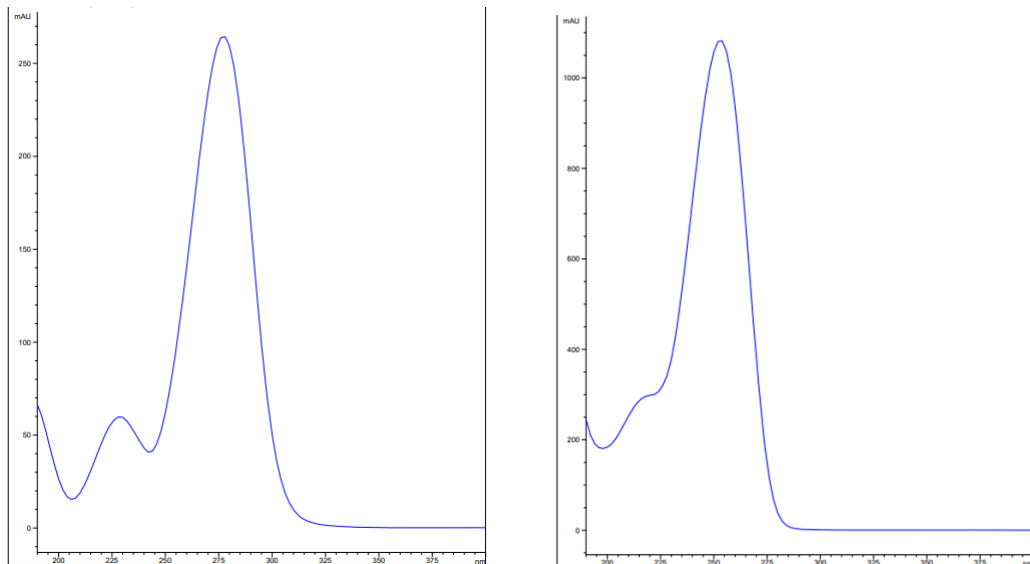
**Esquema 7.** Oxidación de FAL (6).

### 6.2.1. Oxidación de FAL (6) con el catalizador Ru/C comercial

Se consiguió identificar y cuantificar el producto de oxidación de FAL (7) vía HPLC con un detector de UV, esta vez de forma exitosa, ya que FAL (6) y FA (8) presentan distintos tiempos de retención. Este método nos permitió obtener los resultados de las reacciones de oxidación pinchando directamente en el equipo 5μL del producto de reacción utilizando una columna Aminex<sup>®</sup> HPX-87H de exclusión iónica y elución isocrática con agua ligeramente acidificada.



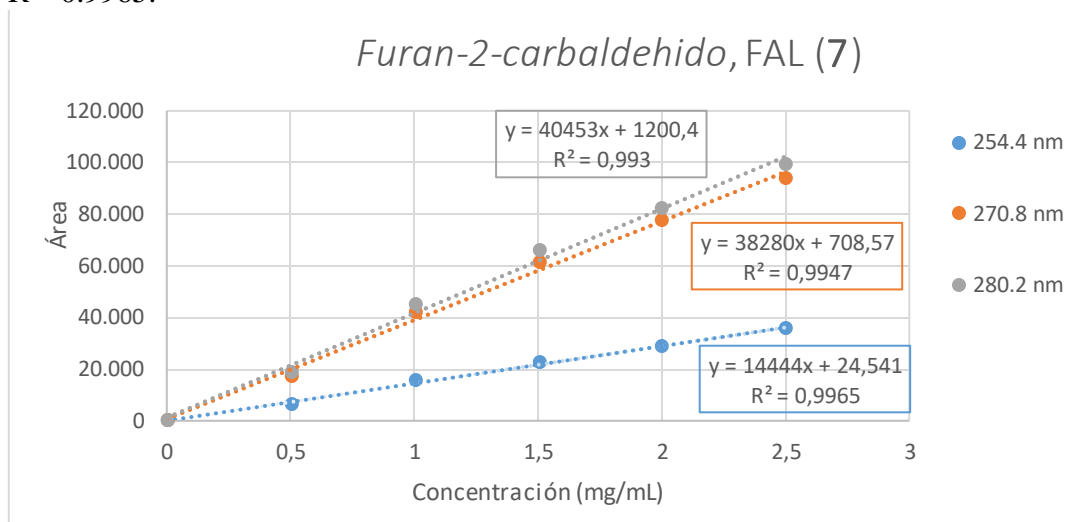
**Figura 12.** Cromatogramas del compuesto FAL (**6**) y FA (**8**), respectivamente. Condiciones de análisis: volumen de inyección (5  $\mu$ L), fase móvil (disolución acuosa-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5Mm), velocidad de flujo (1 mL/min), temperatura de la columna (60°C) y longitud de onda (254.4 nm).



**Figura 13.** Espectros de ultravioleta de FAL (**6**) a 280 nm (izquierda) y de FA (**8**) a 255 nm (derecha).

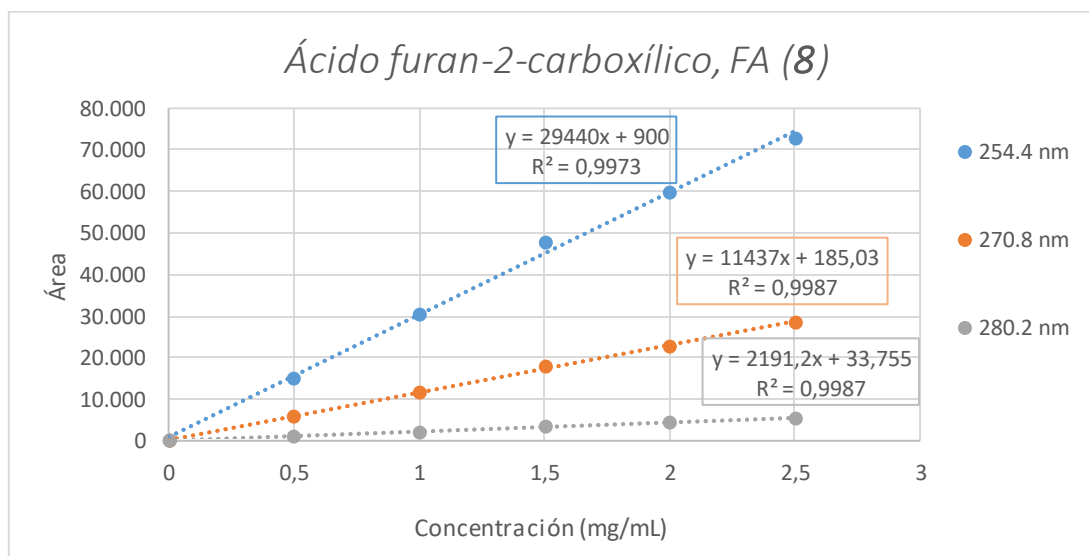
Los resultados cuantitativos se obtienen utilizando rectas de calibración con cinco puntos de concentraciones (500, 1000, 1500, 2000 y 2500 ppm) de forma que, conociendo a qué compuesto corresponde cada pico y su área (a una misma longitud de onda, en este caso 254.4 nm), se puede determinar la concentración de cada producto de oxidación en la reacción.

Para cada concentración, se registraron los cromatogramas a 254.4, 270.8 y 280.16 nm, y, de entre las tres rectas de calibración, se eligió la de mayor linealidad para trabajar con ella. Como se observa en la **Figura 14**, todas presentan linealidad, pero destaca ligeramente la recta obtenida a 254.4 nm con un coeficiente de correlación,  $R^2=0.9965$ .



**Figura 14.** Rectas de calibración del compuesto FAL (6) a 280.2 (gris), 270.8 (naranja) y 254.4 (azul) nm.

A continuación, de igual forma se exponen tres rectas de calibración a distintas longitudes de onda para el compuesto FA (8) en el rango de 500-2500 ppm. Tanto la recta obtenida a 270.8 como a 280.2 nm presentan buena linealidad ( $R^2=0.9987$ ), sin embargo, no presenta mucha diferencia con la recta obtenida a 254.4 nm ( $R^2=0.9973$ ).

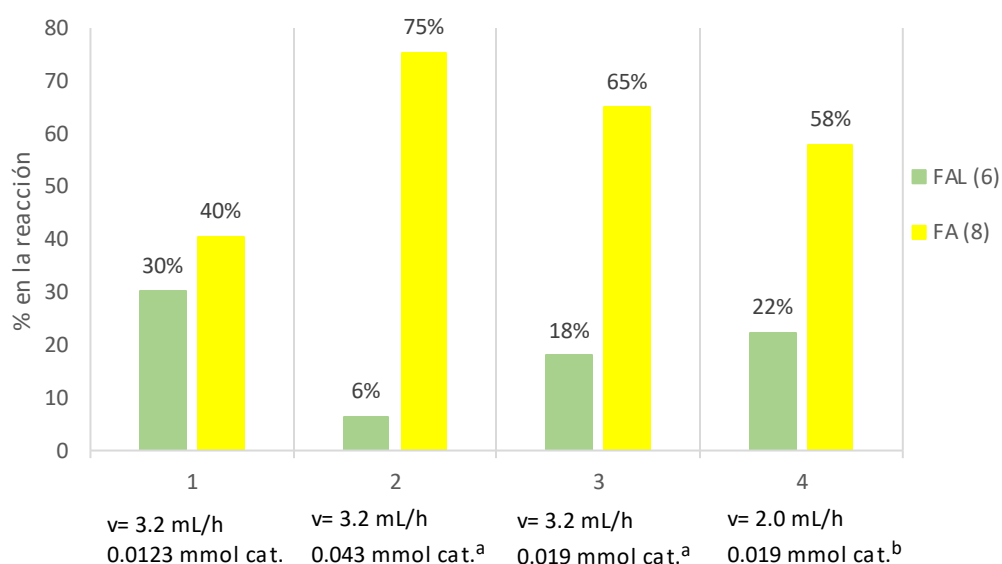


**Figura 15.** Rectas de calibración del compuesto FA (8) a 280.2 (gris), 270.8 (naranja) y 254.4 (azul) nm.

Por ello, para la cuantificación de los productos de oxidación de FAL (6) vía HPLC se escogen las áreas obtenidas de cada compuesto a 254.4 nm y se obtienen los resultados tomando las rectas de calibrado de cada compuesto obtenida a dicha longitud de onda.

Paralelamente, se probó cuantificar los resultados de esta oxidación mediante el método de RMN-<sup>1</sup>H establecido para FOL (7), estos datos aparecen en las **Tablas 4 y 5** de la parte experimental. Concluimos que este método también es apto para estudiar la oxidación de FAL (6), pues los resultados obtenidos son similares a los que se obtienen por HPLC.

Una vez establecido el método de obtención de resultados, al igual que se hizo con FOL (7), se optimizaron las condiciones de reacción empleando un catalizador comercial de Ru/C al 5% en peso para posteriormente aplicar estas condiciones con el resto de los catalizadores que se van a estudiar. En el siguiente gráfico, se muestran los porcentajes de recuperación de FAL (6) obtenidos y, los rendimientos de su producto de oxidación FA (8) en las reacciones llevadas a cabo.



**Gráfico 2.** Porcentajes de cada compuesto medidos por HPLC para cada reacción empleando el catalizador de Ru/C comercial al 5%. <sup>a</sup> El catalizador se añade en dos porciones, al inicio y tras 1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos. <sup>b</sup> El catalizador se añade en tres porciones, al inicio, tras 1 mL y tras 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadidos.

En primer lugar, partimos de las condiciones que fueron favorables en la oxidación de FOL (7), y para esta nueva oxidación, se obtuvo un 40% de FA (8) pero un alto porcentaje de FAL (6) (30%) permaneció sin oxidarse al fin de la reacción (entrada 1).

En la siguiente experiencia, se aumentó la cantidad de catalizador (0.043 mmoles) y se añadió en dos veces, al inicio y tras 1.5 mL de oxidante añadido, obteniéndose un rendimiento de FA (8) (75%) muy bueno. Seguidamente, añadiendo el catalizador de igual forma, se redujo la cantidad a 0.019 mmoles pues buscamos obtener unas condiciones más favorables industrialmente. Se obtuvo un rendimiento de FA (8) (65%) menor pero aceptable, aunque permaneció un 18% de FAL (6) al fin de la reacción.

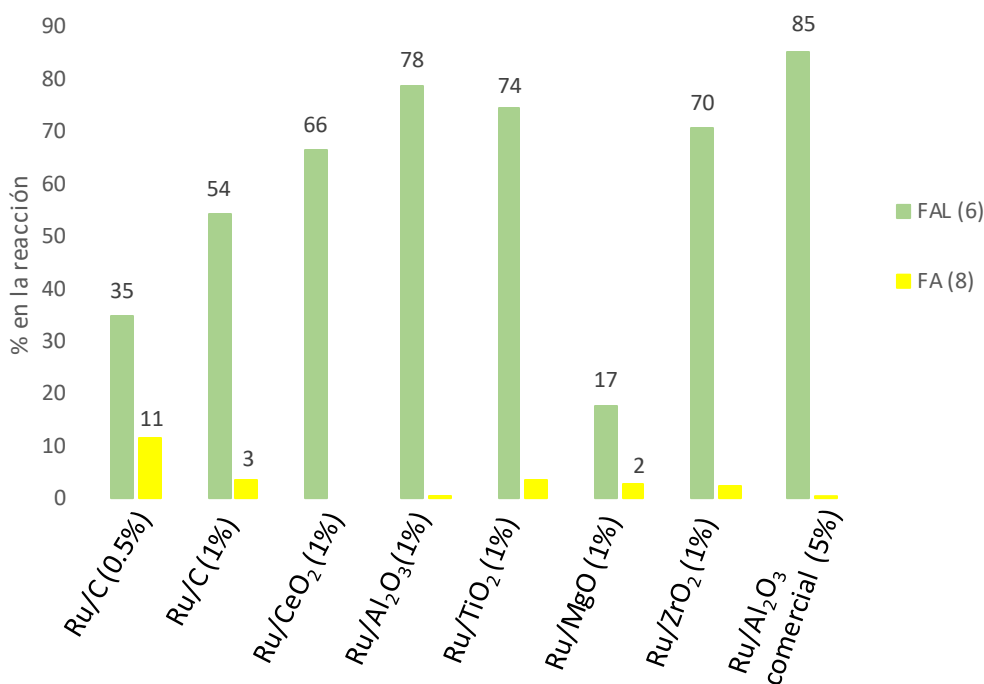
Finalmente, se probó añadir esta misma cantidad de catalizador (0.019 mmoles) en tres porciones durante 1 hora y media, sin obtener mejora en los resultados.

Por todo ello, se escogieron las condiciones correspondientes a la entrada 3 (3 mL de oxidante a 3.2 mL/h (1h), 1 mL de disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $75^\circ\text{C}$  de temperatura y 0.0019 mmoles de catalizador añadido en dos porciones) para probar la oxidación con distintos catalizadores.

### 6.2.2. Oxidación de FAL (6) con catalizadores de rutenio sobre distintos soportes

Elegidas las condiciones generales de reacción, se procedió al estudio de esta misma oxidación, pero empleando catalizadores de rutenio sobre carbono (con distinto porcentaje en peso) y otros soportes. De esta manera, se pretende buscar el catalizador óptimo y obtener una conversión de FAL (6) adecuada.

En el siguiente gráfico, se muestran los porcentajes de recuperación de FAL (6) y rendimiento de FA (8) en las reacciones llevadas a cabo con distintos catalizadores.



**Gráfico 3.** Porcentajes de cada compuesto según el catalizador empleado.

A primera vista, destaca la ineffectividad de la mayoría de los catalizadores empleados para oxidar el compuesto FAL (6) a FA (8), ya que se obtienen valores de recuperación de FAL (6) que van desde el 54 al 85%.

Los mejores resultados de oxidación de FA (8) (11%), los ofrece el catalizador de Ru/C (0.5%) aunque siga permaneciendo al fin de la reacción un 35% de FA (6).

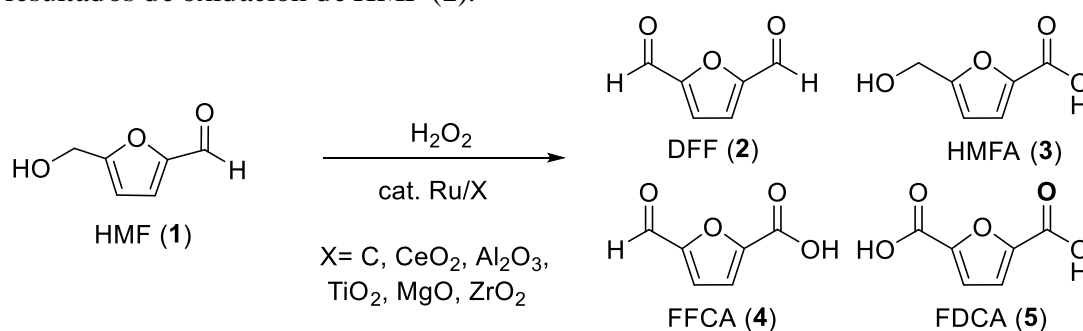
En cuanto al catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%), observamos que el compuesto FAL (6) permanece casi sin sufrir oxidación. Esta experiencia, junto a la realizada para oxidar FOL (7) con este mismo catalizador, nos permite deducir que es capaz de oxidar el grupo alcohol a aldehído, pero no el aldehído a ácido carboxílico, encontrándonos por tanto con un catalizador que se podría usar de forma selectiva.

Finalmente, igual que se observó en los resultados de las reacciones llevadas a cabo con FOL (7), para todas las reacciones oxidativas de FAL (6) se observan recuperaciones totales de productos de oxidación entorno al 80%, debido posiblemente a que el resto se ha destinado a formar subproductos y haciéndose visible la necesidad de seguir trabajando para encontrar condiciones donde se consiga aumentar aún más este porcentaje.

### 6.3. OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL, HMF (1) CON CATALIZADORES DE RUTENIO

Una vez estudiado el comportamiento de los distintos catalizadores de rutenio en moléculas estructuralmente más sencillas y con un grado de oxidación poco complejo, se procedió a realizar este mismo estudio con otra molécula con dos grupos funcionales susceptibles de oxidación.

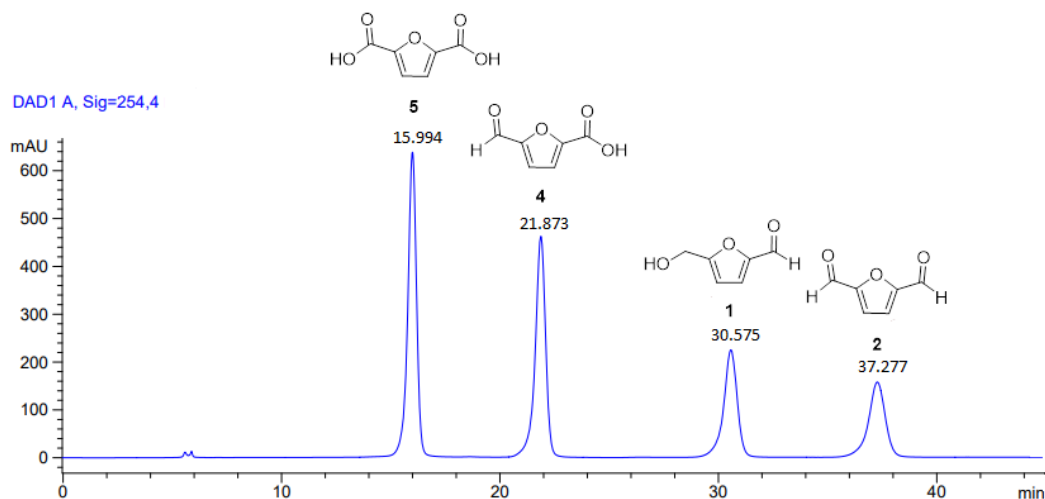
En base a las condiciones de oxidación establecidas para los compuestos FOL (7) y FAL (6) se decidió escoger las mismas condiciones de reacción óptimas de FAL (6). De esta manera, se pretendió buscar el catalizador de rutenio que ofreciera los mejores resultados de oxidación de HMF (1).



Esquema 8. Oxidación de HMF (1).

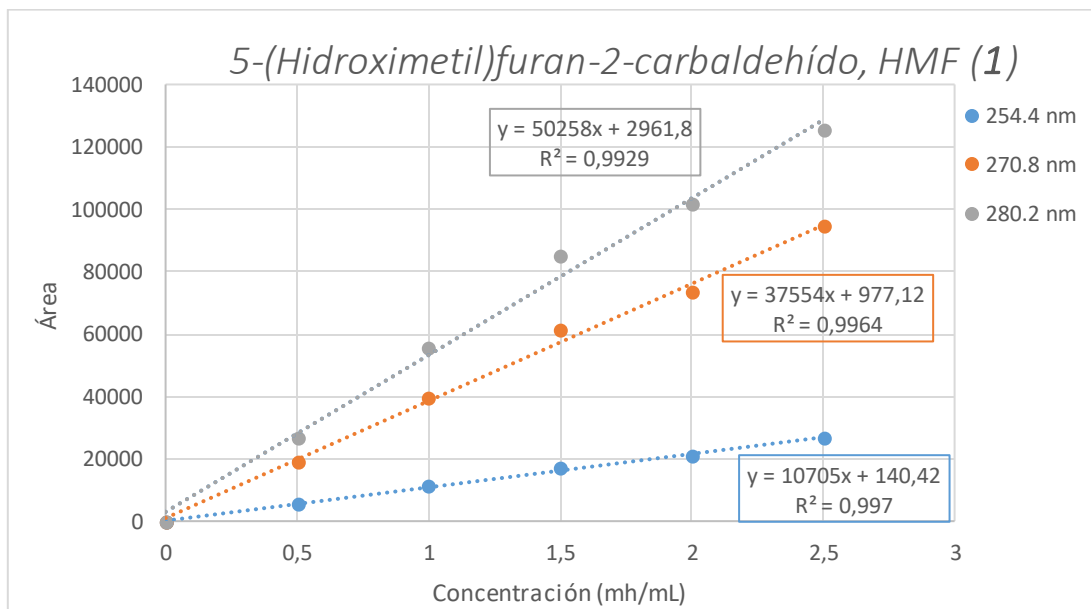
Los derivados de oxidación de HMF (1) presentan distintas polaridades y grados de absorción, lo que los hace perfectamente separables vía HPLC y detectables mediante UV. La columna empleada y el resto de las condiciones de análisis fueron idénticas a las empleadas anteriormente, a excepción de la velocidad de flujo, menor en este caso, para lograr separar los compuestos presentes en la reacción.

En el siguiente cromatograma (**Figura 16**), se observa como los compuestos eluyen de mayor a menor polaridad presentando los siguientes tiempos de retención (tR): 30.57 para el HMF (1), 37.28 para el DFF (2), 21.87 para el FFCA (4) y 15.99 para el FDCA (5). No se identifica HMFA (3).

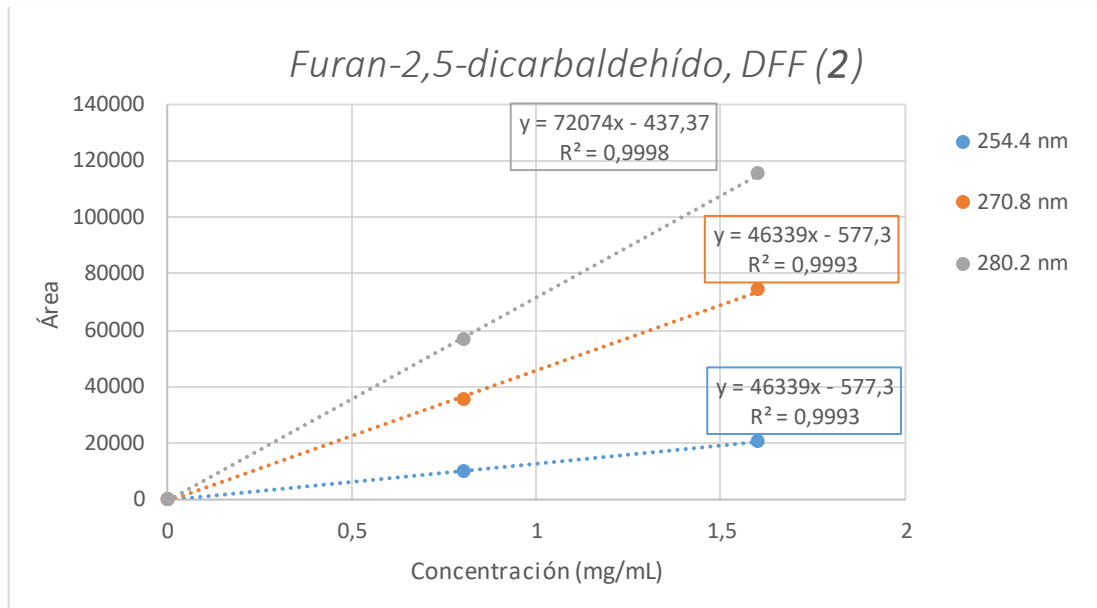


**Figura 16.** Cromatograma de la mezcla de patrones HMF (1), DFF (2), FFCA (4) y FDCA (5). Condiciones de análisis: volumen de inyección (5  $\mu$ L), fase móvil (disolución acuosa- $H_2SO_4$ , 5Mm), velocidad de flujo (0.6 mL/min), temperatura de la columna (60°C) y longitud de onda (254.4 nm).

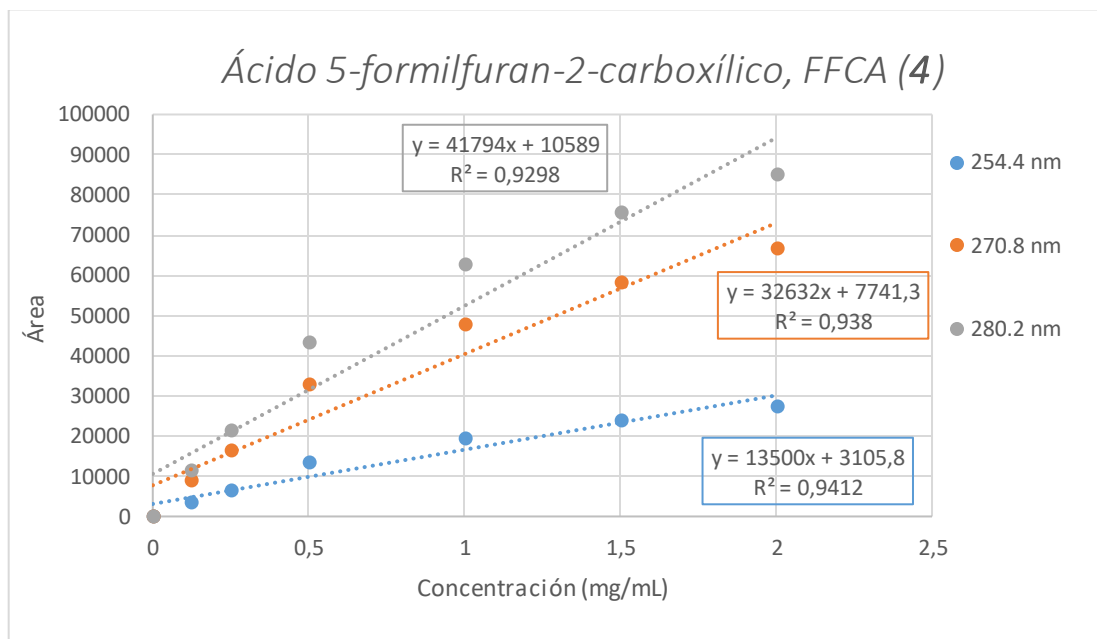
Para proceder a la cuantificación, se utilizan rectas de calibración de distintas concentraciones (en ppm) según el compuesto: 500, 1000, 1500, 2000 y 2500 para el HMF (1), 125, 250, 500, 1000, 1500 y 2000 para el FFCA (4) y el FDCA (4) y 800 y 1600 para el DFF (2). Y de igual forma, para cada concentración, se registra un cromatograma correspondiente a cada longitud de onda, obteniéndose tres rectas de calibración para cada compuesto, de entre las cuales se eligió la de mayor linealidad para cuantificar los resultados (254.4 nm).



**Figura 17.** Rectas de calibración del compuesto HMF (1) a 280.2 (gris), 270.8 (naranja) y 254.4 (azul) nm.

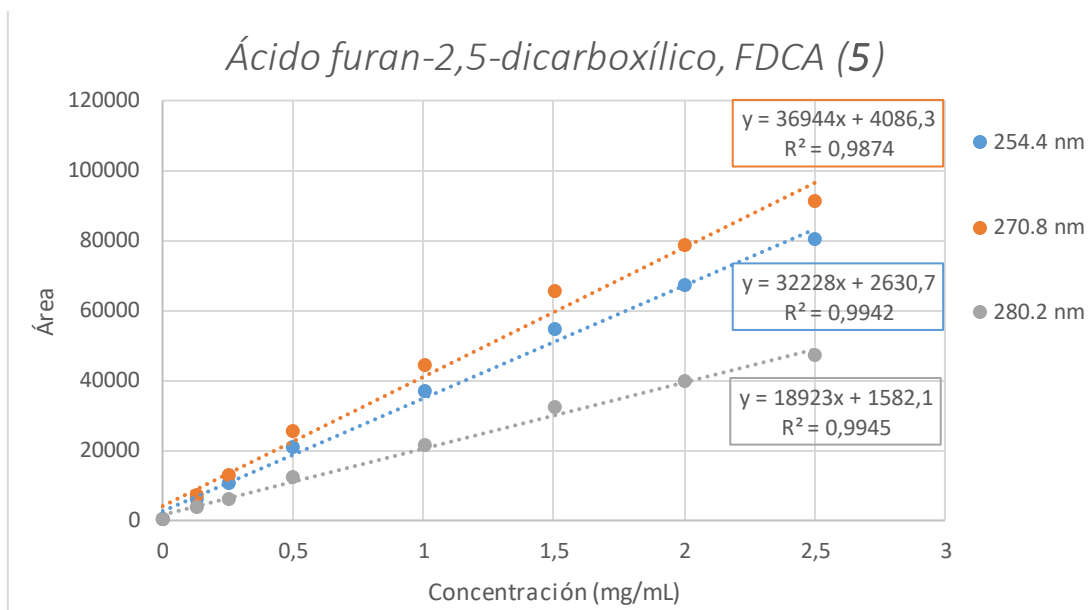


**Figura 18.** Rectas de calibración del compuesto DFF (2) a 280.2 (gris), 270.8 (naranja) y 254.4 (azul) nm.



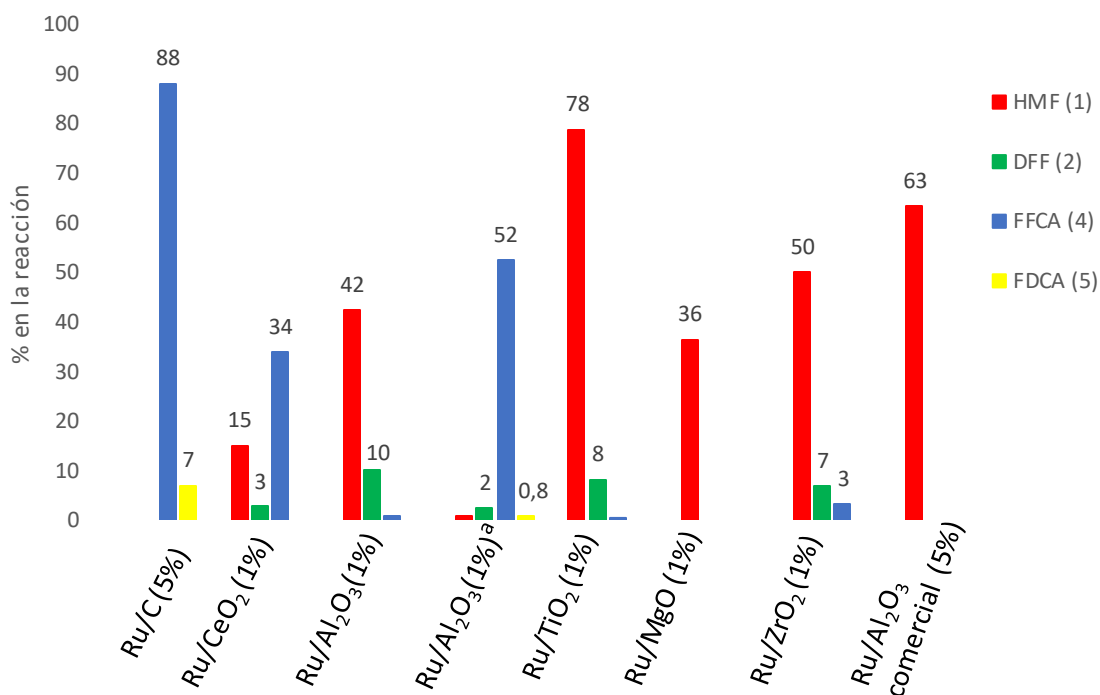
**Figura 19.** Rectas de calibración del compuesto FFCA (4) a 280.2 (gris), 270.8 (naranja) y 254.4 (azul) nm.





**Figura 20.** Rectas de calibración del compuesto FDCA (5) a 280.2 (gris), 270.8 (naranja) y 254.4 (azul) nm.

En el siguiente gráfico, se muestran los resultados de recuperación de HMF (1) al término de la reacción y rendimientos de cada producto de oxidación en las reacciones llevadas a cabo con distintos catalizadores.



**Gráfico 4.** Porcentajes de cada compuesto, medidos por HPLC, según el catalizador empleado.<sup>a</sup> 6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los resultados muestran la incapacidad de los cuatro últimos catalizadores (Ru soportados sobre TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> (1%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (5%)) de oxidar el reactivo

inicial HMF (**1**) al resto de sus derivados de oxidación, puesto que es prácticamente el único compuesto que se obtiene.

Destaca el catalizador comercial de Ru/C (5%) por su gran selectividad y rendimiento de oxidación a FFCA (**4**) (88%). Y, le sigue el catalizador de Ru/CeO<sub>2</sub> (1%) pues, también ofrece buenos rendimientos de FFCA (**4**) (34%), recuperando el 15% de HMF (**1**) al término de la oxidación.

En cuanto al catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%), empleando 3 mL de oxidante, se observa selectividad de formación de DFF (**2**) (10%), a pesar de obtenerse unas recuperaciones de HMF (**1**) (42%) elevadas. Sin embargo, cuando con este mismo catalizador se emplea el doble de oxidante (6 mL), se obtiene el compuesto FFCA (**4**) (52%) de una forma muy selectiva. Esto nos lleva a pensar que primero tiene lugar la oxidación de HMF (**1**) a DFF (**2**) y a continuación, uno de los grupos aldehído se oxida a ácido carboxílico formando FFCA (**4**).

En cuanto a las condiciones de oxidación escogidas, las recuperaciones totales de productos de oxidación no alcanzan el 100%, al igual que ocurrió en el resto de las reacciones oxidativas estudiadas en este trabajo. Es necesario, por tanto, seguir trabajando en mejorar las condiciones para lograr una oxidación completa hacia los productos deseados sin la formación de otros subproductos. Los subproductos derivados de HMF (**1**) por oxidación tras la apertura del anillo furánico, tal y como detallan D.X. Martínez-Vargas *et al.*<sup>24</sup> podrían ser los ácidos: fórmico, succínico, glutárico, maleico, fumárico o levulínico.

## 7. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden sacar de este trabajo son:

- De forma general, los catalizadores proporcionados por el ITQ (Ru/C (0.5%), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%), Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru/MgO (1%), Ru/TiO<sub>2</sub> (1%), y Ru/ZrO<sub>2</sub> (1%)), consiguen oxidar FOL (**7**) a FAL (**6**). Y de entre ellos, destaca el catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) por su gran selectividad hacia la formación de FAL (**6**) obteniéndose un elevado rendimiento.
- Los catalizadores: Ru/C (0.5%), Ru/C (1%), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%), Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru/MgO (1%), Ru/TiO<sub>2</sub> (1%), y Ru/ZrO<sub>2</sub> (1%), no consiguen oxidar FAL (**6**) a FA (**8**). Solo el Ru/C (0,5%) ofrece una ligera formación de FA (**8**). El catalizador comercial de Ru/C (5%) es el que logra los mejores resultados, sin embargo, sigue siendo necesario optimizar las condiciones para obtener cantidades de FA (**8**) importantes con este catalizador. Estas experiencias, junto a las realizadas con FOL (**7**), confirman la selectividad que presentan los catalizadores hacia la formación de aldehído, sin lograr oxidar a ácido carboxílico.
- Finalmente, se consiguió oxidar HMF (**1**) a FFCA (**3**) de forma selectiva con el catalizador comercial de Ru/C (5%). Y, de entre los proporcionados por el ITQ, también lograron alcanzar este grado de oxidación, los catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) al emplearse el doble de oxidante y Ru/CeO<sub>2</sub> (1%).

## 8. BIBLIOGRAFÍA Y NOTAS

1. Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A., "Catalytic conversion of biomass to biofuels." *Green Chemistry* **2010**, *12* (9): 1493. <https://doi.org/10.1039/C004654J>
2. Hu, L.; Zhao, G.; Hao, W.; Tang, X.; Sun, Y.; Lin, L.; Liu, S., "Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes." *RSC Advances* **2012**, *2* (30): 1184. <https://doi.org/10.1039/C2RA21811A>
3. Song, J.; Fan, H.; Ma, J.; Han, B., "Conversion of glucose and cellulose into value-added products in water and ionic liquids." *Green Chemistry* **2013**, *15* (10): 2619. <https://doi.org/10.1039/C3GC41141A>
4. Zhang, Z.; Huber, G. W., "Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals." *Chem Soc Rev* **2018**, *47* (4): 1351. <https://doi.org/10.1039/C7CS00213K>
5. Delidovich, I.; Hausoul, P. J.; Deng, L.; Pfitzenreuter, R.; Rose, M.; Palkovits, R., "Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production." *Chem Rev* **2016**, *116* (3): 1540. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00354>
6. Egea, F. J.; Lopez-Rodriguez, M. D.; Oña-Burgos, P.; Castro, A. J.; Glass, C. R., "Bioeconomy as a transforming driver of intensive greenhouse horticulture in SE Spain." *N Biotechnol* **2021**, *61*, 50. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.11.010>
7. Egea, F. J.; Torrente, R. G.; Aguilar, A., "An efficient agro-industrial complex in Almeria (Spain): Towards an integrated and sustainable bioeconomy model." *N Biotechnol* **2018**, *40* (Pt A): 103. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.06.009>
8. Zhang, M.; Li, Z.; Xin, X.; Zhang, J.; Feng, Y.; Lv, H., "Selective Valorization of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran Using Atmospheric O<sub>2</sub> and MAPbBr<sub>3</sub> Perovskite under Visible Light." *ACS Catalysis* **2020**, *10* (24): 14793. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04330>
9. Tirsoaga, A.; El Fergani, M.; Nuns, N.; Simon, P.; Granger, P.; Parvulescu, V. I.; Coman, S. M., "Multifunctional nanocomposites with non-precious metals and magnetic core for 5-HMF oxidation to FDCA." *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *278*, 119309. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119309>
10. Chen, C.-T.; Nguyen, C. V.; Wang, Z.-Y.; Bando, Y.; Yamauchi, Y.; Bazziz, M. T. S.; Fatehmulla, A.; Farooq, W. A.; Yoshikawa, T.; Masuda, T.; Wu, K. C. W., "Hydrogen Peroxide Assisted Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural in Water under Mild Conditions." *ChemCatChem* **2018**, *10* (2): 361. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701302>
11. Mika, L. T.; Csefalvay, E.; Nemeth, A., "Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability." *Chem Rev* **2018**, *118* (2): 505. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
12. Liao, Y.-T.; Nguyen, V. C.; Ishiguro, N.; Young, A. P.; Tsung, C.-K.; Wu, K. C. W., "Engineering a homogeneous alloy-oxide interface derived from metal-organic frameworks for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid." *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *270*, 118805. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118805>
13. Eerhart, A. J. J. E.; Faaij, A. P. C.; Patel, M. K., "Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance." *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (4): 6407. <https://doi.org/10.1039/C2EE02480B>
14. Lucas, F. W. S.; Grim, R. G.; Tacey, S. A.; Downes, C. A.; Hasse, J.; Roman, A. M.; Farberow, C. A.; Schaidle, J. A.; Holewinski, A., "Electrochemical Routes for the Valorization of Biomass-Derived Feedstocks: From Chemistry to Application." *ACS Energy Letters* **2021**, *6* (4): 1205. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c02692>

15. Zhao, D.; Rodriguez-Padron, D.; Luque, R.; Len, C., "Insights into the Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic Acid Using Silver Oxide." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (23): 8486. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07170>
16. Carro, J.; Ferreira, P.; Rodriguez, L.; Prieto, A.; Serrano, A.; Balcells, B.; Arda, A.; Jimenez-Barbero, J.; Gutierrez, A.; Ullrich, R.; Hofrichter, M.; Martinez, A. T., "5-hydroxymethylfurfural conversion by fungal aryl-alcohol oxidase and unspecific peroxygenase." *FEBS J* **2015**, *282* (16): 3218. <https://doi.org/10.1111/febs.13177>
17. Ecured.cu. Furfural. Último acceso el 8/06/2021 desde <https://www.ecured.cu/Furfural>.
18. Peng, L.; Gao, X.; Liu, Y.; Zhang, J.; He, L., "Coupled Transfer Hydrogenation and Alcoholysis of Furfural To Yield Alkyl Levulinate over Multifunctional Zirconia-Zeolite-Supported Heteropoly Acid." *Energy & Fuels* **2021**, *35* (5): 4182. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04222>
19. Zhang, X.-Y.; Xu, Z.-H.; Zong, M.-H.; Wang, C.-F.; Li, N., "Selective Synthesis of Furfuryl Alcohol from Biomass-Derived Furfural Using Immobilized Yeast Cells". *Catalysts* **2019**, *9* (1): 70. <https://doi.org/10.3390/catal9010070>
20. Silvateam. Alcohol Furfúrico. Último acceso el 8/06/2021 desde <https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/aplicaciones-industriales/alcohol-furfur-lico.html>.
21. Zheng, Z.; Xu, Q.; Tan, H.; Zhou, F.; Ouyang, J., "Selective Biosynthesis of Furoic Acid From Furfural by Pseudomonas Putida and Identification of Molybdate Transporter Involvement in Furfural Oxidation." *Front Chem* **2020**, *8*, 587456. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.587456>
22. Nie, J.; Xie, J.; Liu, H., "Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on supported Ru catalysts." *Journal of Catalysis* **2013**, *301*, 83. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.007>
23. Le, N.-T.; Lakshmanan, P.; Cho, K.; Han, Y.; Kim, H., "Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-diformylfuran over VO<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions immobilized on sulfonated carbon catalysts." *Applied Catalysis A: General* **2013**, *464-465*, 305. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.002>
24. Lai, J.; Zhou, S.; Cheng, F.; Guo, D.; Liu, X.; Xu, Q.; Yin, D., "Efficient and Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2, 5-Diformylfuran Catalyzed by Magnetic Vanadium-Based Catalysts with Air as Oxidant." *Catalysis Letters* **2019**, *150* (5): 1301. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-03041-w>
25. B. C. Nyamunda, F. C., M. Moyo, U. Guyo, M. Shumba, T. Nharingo, "Hydrogen peroxide as an oxidant for organic reactions". *Atoms and Molecules* **2013**, *3*, 23.
26. Martínez-Vargas, D. X.; Rivera De La Rosa, J.; Sandoval-Rangel, L.; Guzmán-Mar, J. L.; Garza-Navarro, M. A.; Lucio-Ortiz, C. J.; De Haro-Del Río, D. A., "5-Hydroxymethylfurfural catalytic oxidation under mild conditions by Co (II), Fe (III) and Cu (II) Salen complexes supported on SBA-15: Synthesis, characterization and activity." *Applied Catalysis A: General* **2017**, *547*, 132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.035>
27. Li, S.; Su, K.; Li, Z.; Cheng, B., "Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by a molybdenum complex." *Green Chemistry* **2016**, *18* (7): 2122. <https://doi.org/10.1039/C5GC01991E>
28. Mhamane, D.; Ramadan, W.; Fawzy, M.; Rana, A.; Dubey, M.; Rode, C.; Lefez, B.; Hannoyer B.; Ogale, S., "From graphite oxide to highly water dispersible functionalized graphene by single step plant extract-induced deoxygenation", *Green Chem.* **2011**, *13*, 1990.



## 9. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

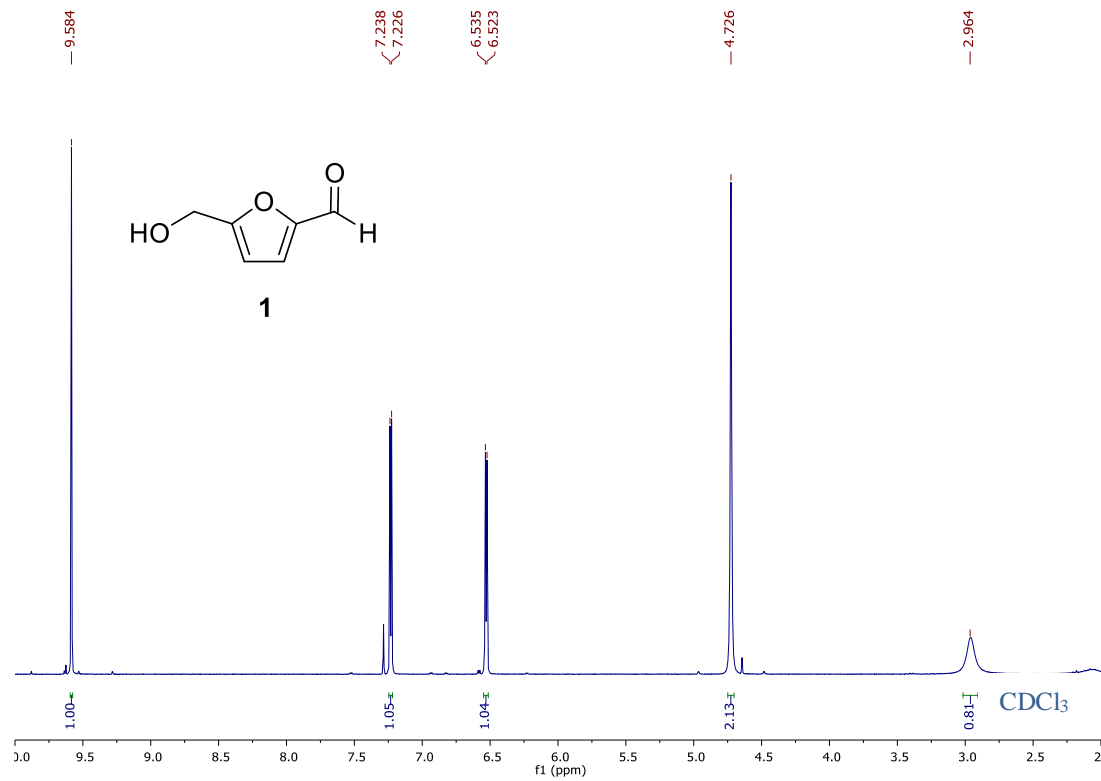
<i>ABREVIATURA</i>	<i>SIGNIFICADO</i>
HMF	5(hidroximetil)furan-2-carbaldehído, 5-hidroximetilfurfural.
FAL	Furan-2-carbaldehído, furfural.
FOL	Furan-2-ilmetanol, alcohol furfurílico,
FA	Ácido furan-2-carboxílico, ácido 2-furoico
DFF	Furan-2,5-dicarbaldehído, 2,5-diformilfurano
HMFA	Ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico, ácido 5-hidroximetil-2-furano carboxílico
FFCA	Ácido 5-formilfuran-2-carboxílico, 5-formil-2-ácido furanocarboxílico
FDCA	Ácido furan-2,5-dicarboxílico, ácido 2,5-furanodicarboxílico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Espectrometría de Infrarrojos
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
tR	Tiempo de retención
ITQ	Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (ITQ) de la universidad de Valencia

**ANEXO**

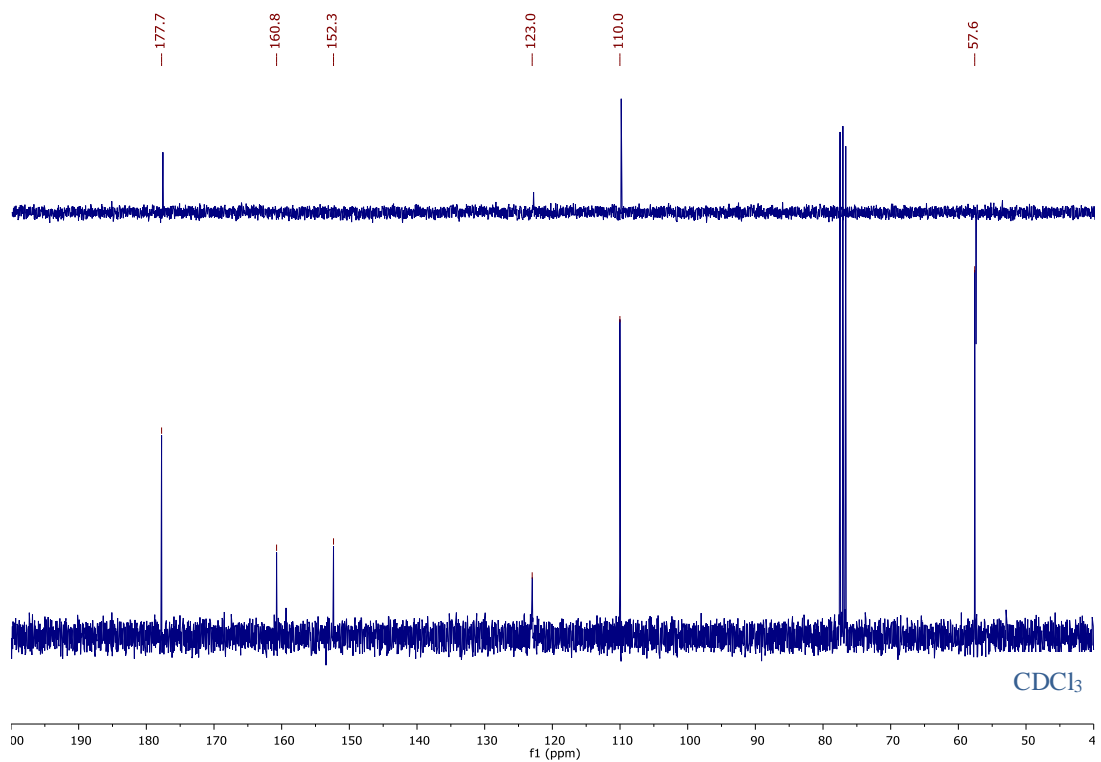
# 1. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN RMN

## 1.1. Caracterización estructural de derivados furánicos

### Espectro RMN-<sup>1</sup>H de HMF (1)

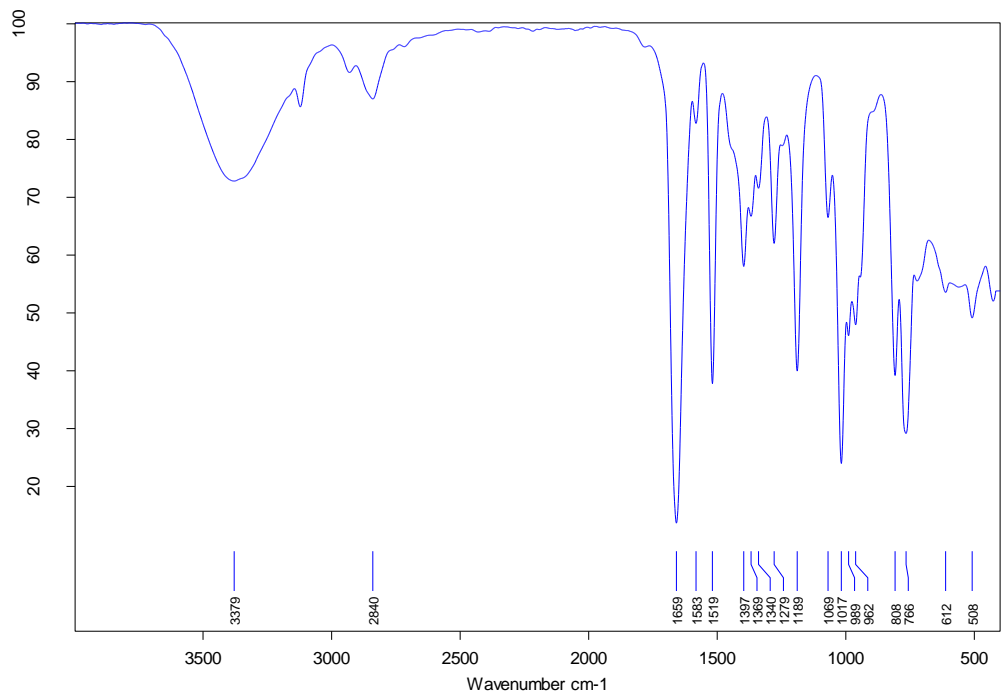


### Espectro RMN-<sup>13</sup>C de HMF (1)

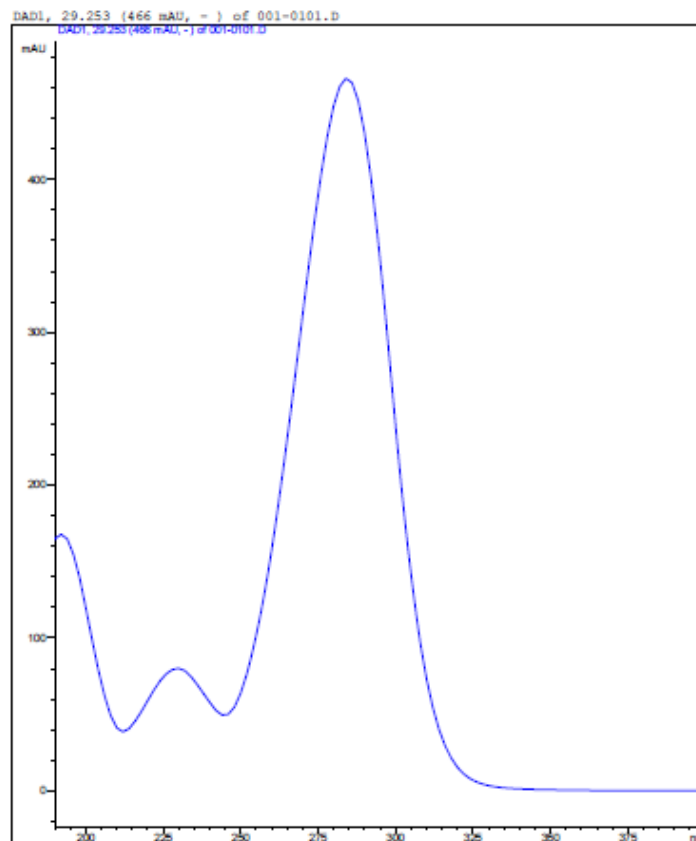




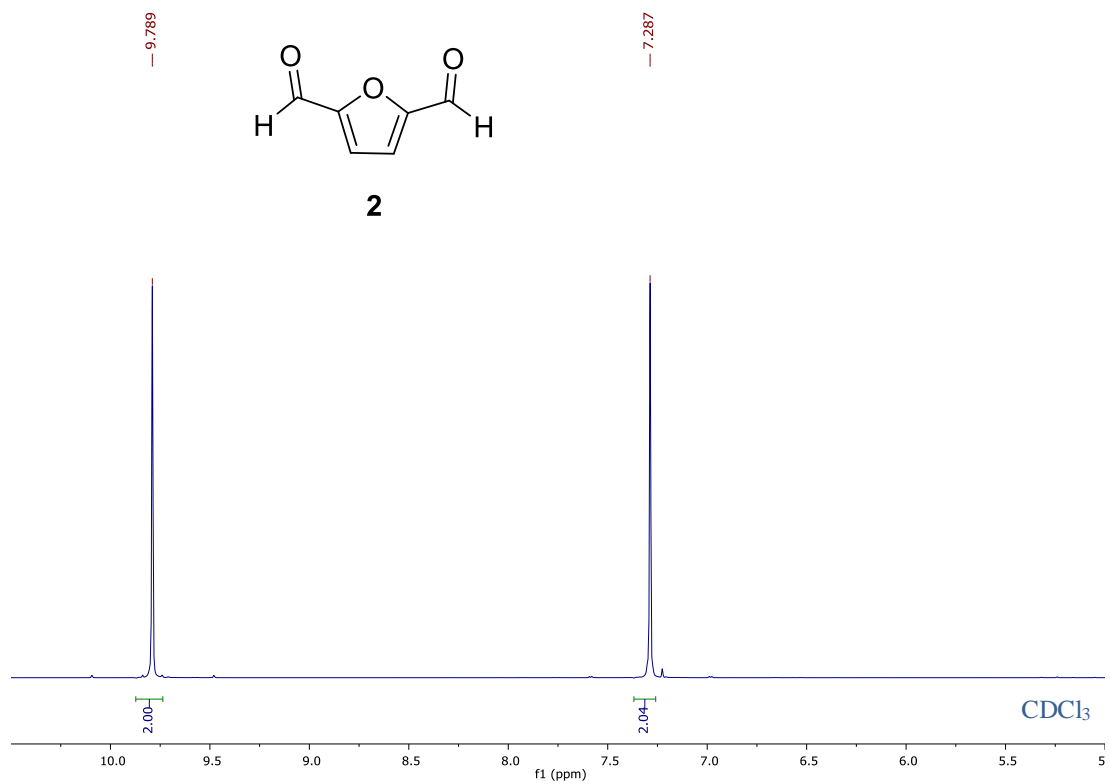
### Espectro IR de HMF (1)



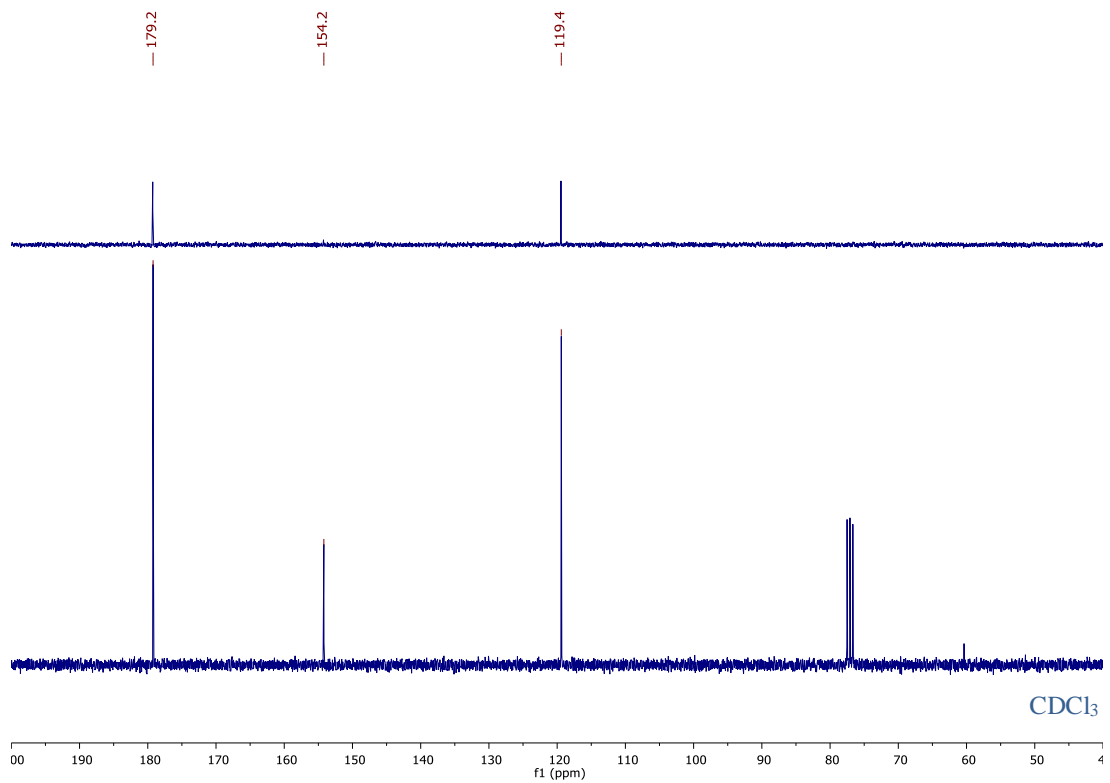
### Espectro UV de HMF (1)



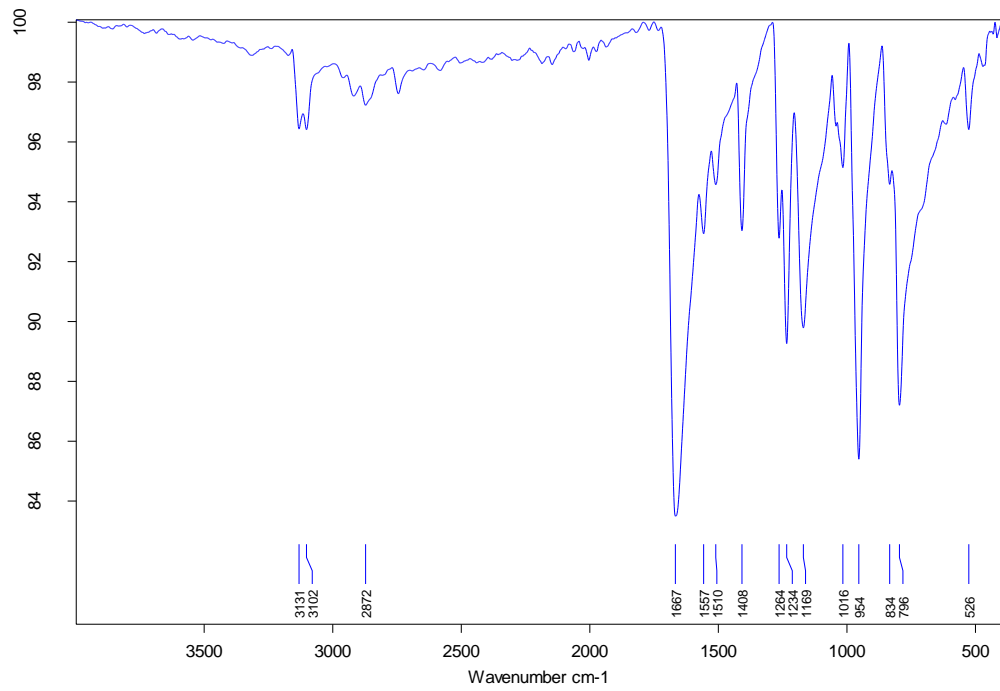
### Espectro RMN-<sup>1</sup>H de DFF (2)



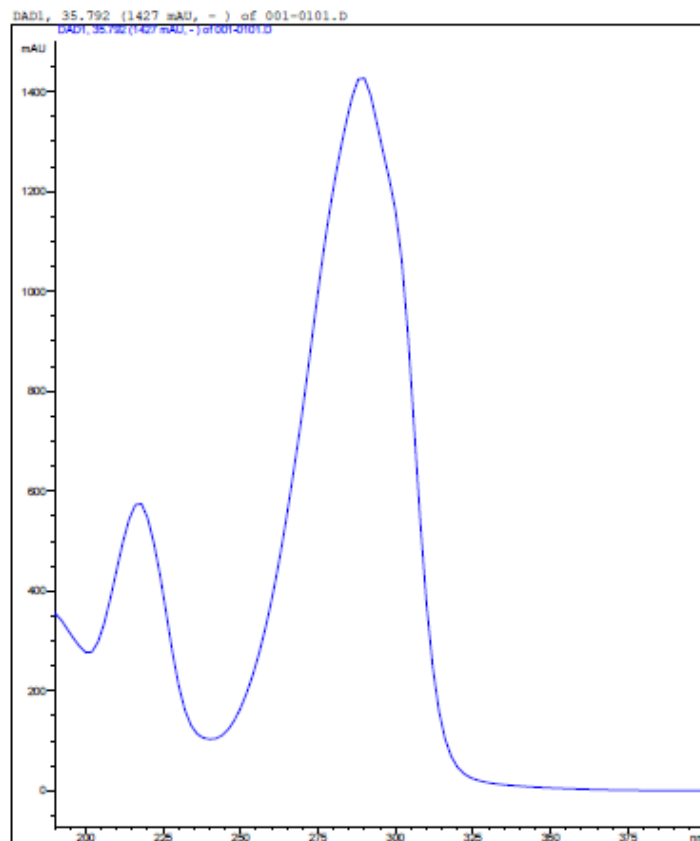
### Espectro RMN-<sup>13</sup>C de DFF (2)



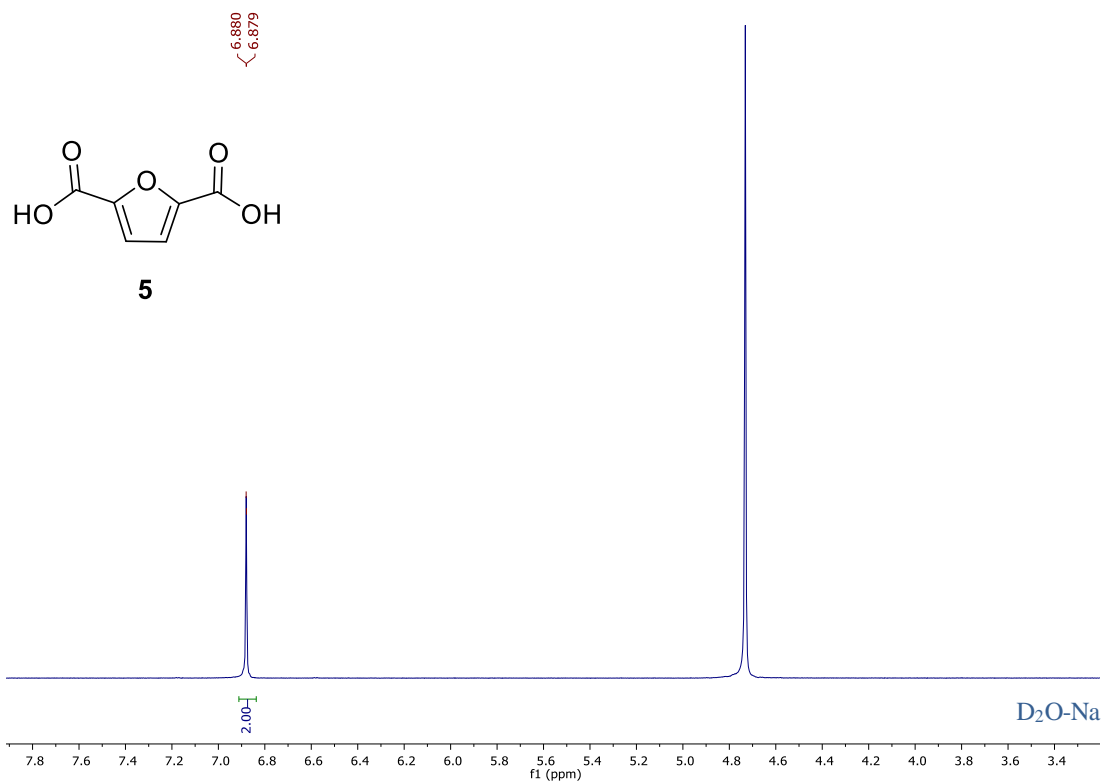
## Espectro IR de DFF (2)



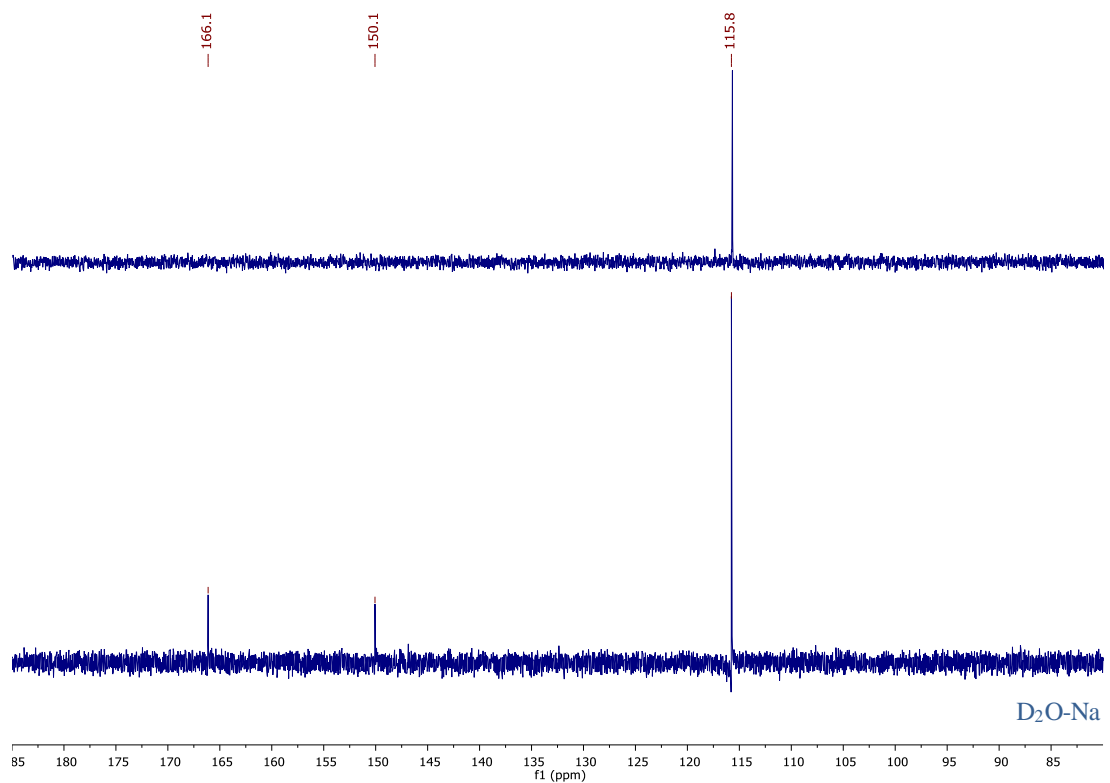
## Espectro UV de DFF (2)



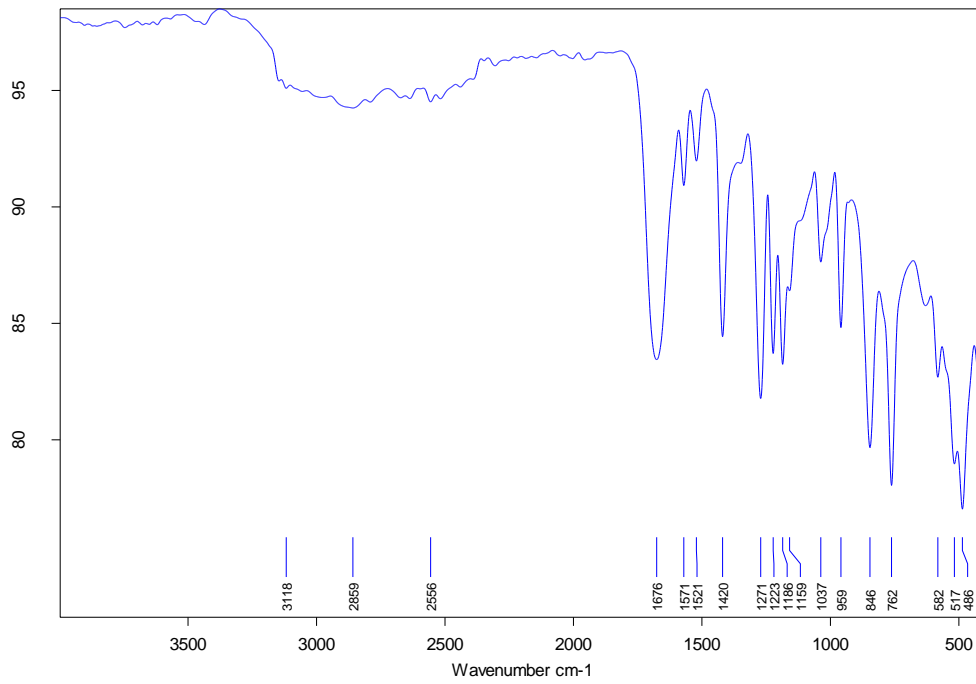
### Espectro RMN-<sup>1</sup>H de FDCA (5)



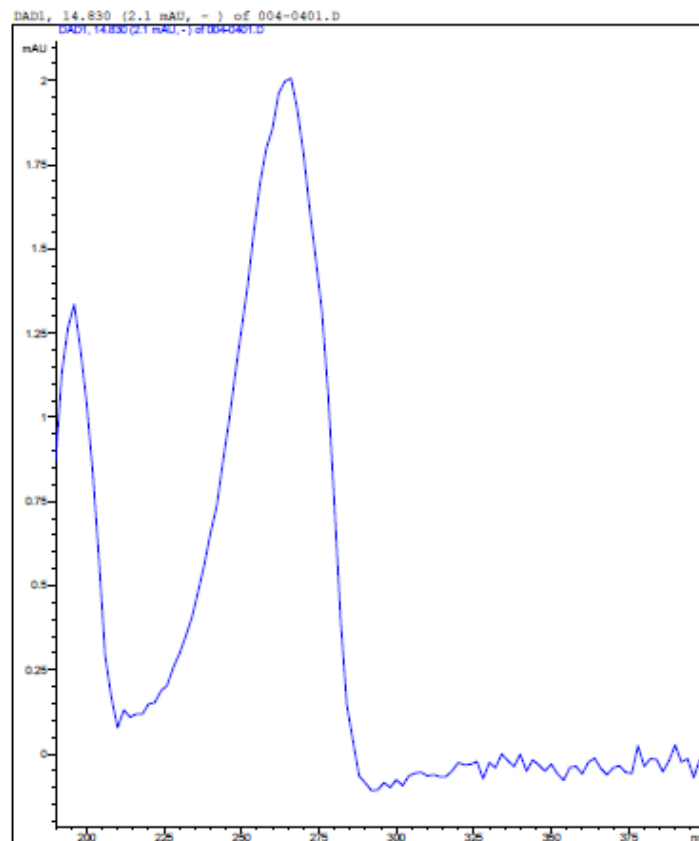
### Espectro RMN-<sup>13</sup>C de FDCA (5)



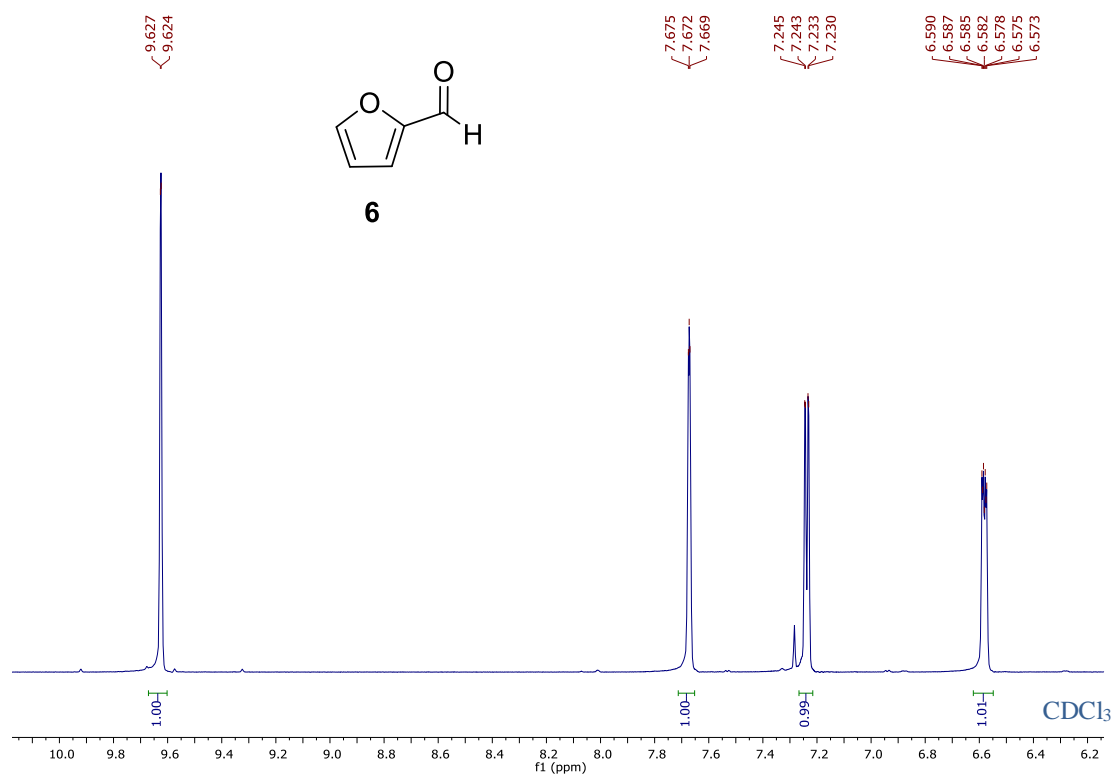
### Espectro IR de FDCA (5)



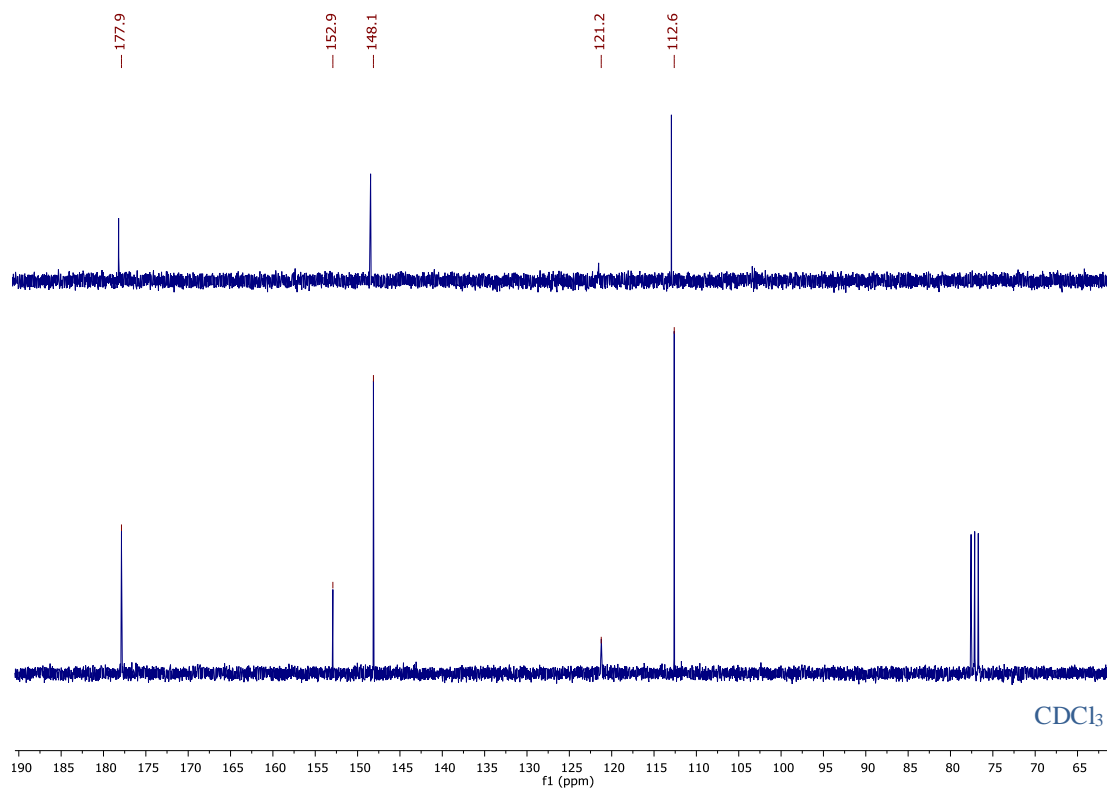
### Espectro UV de FDCA (5)



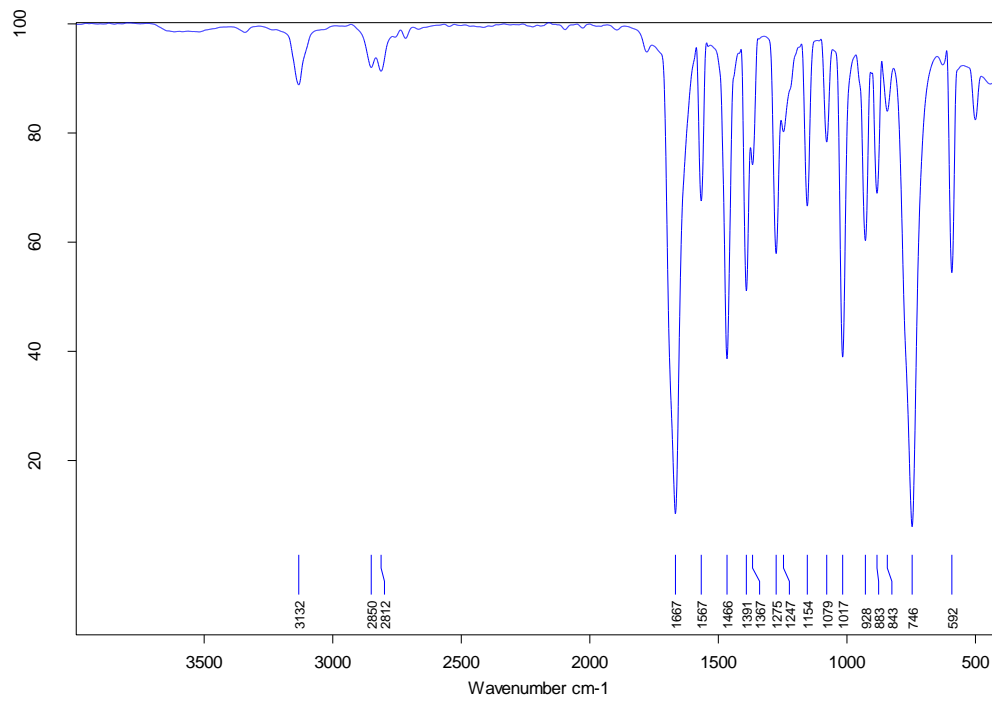
### Espectro RMN-<sup>1</sup>H de FAL (6)



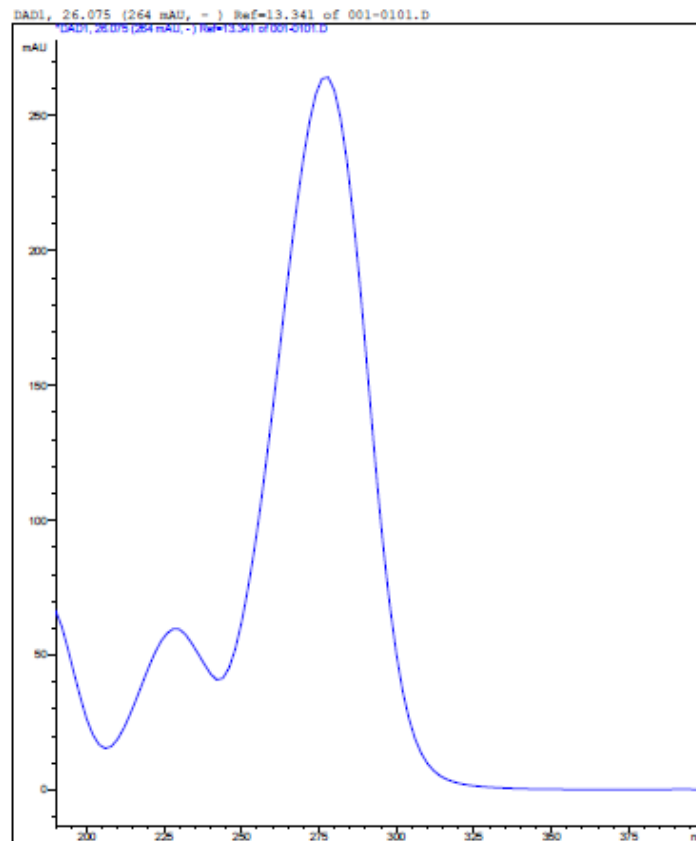
### Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de FAL (6)



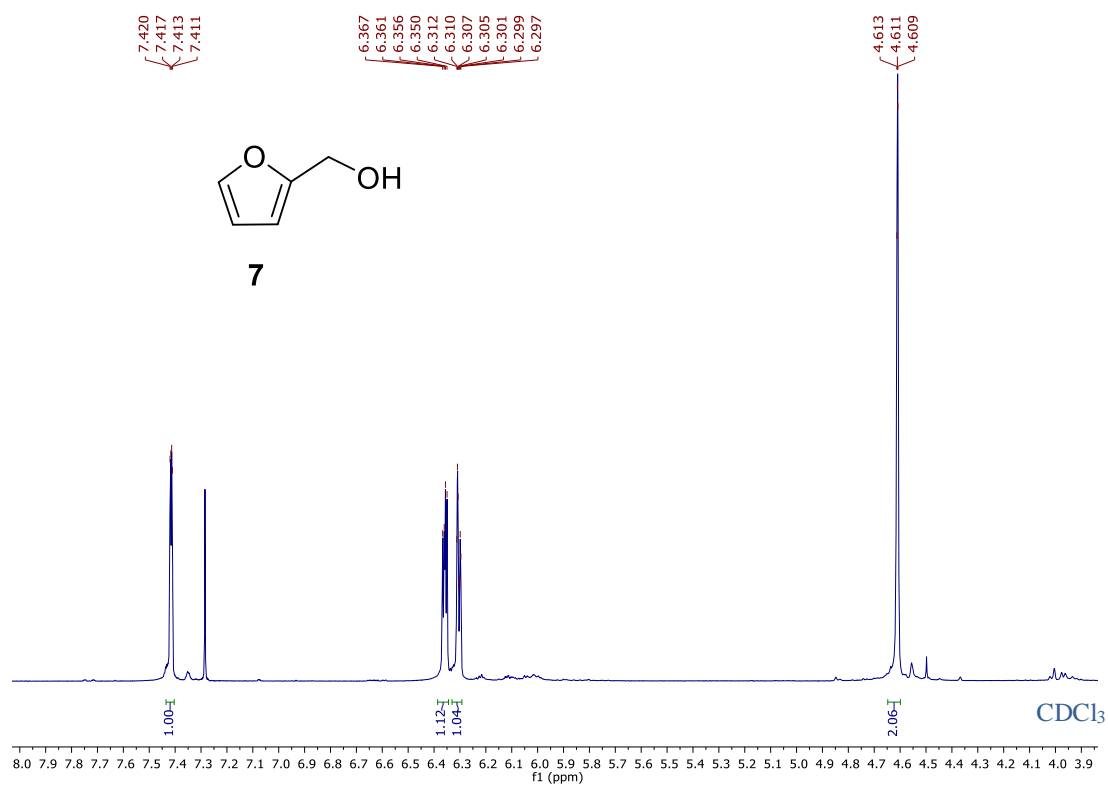
Espectro IR de FAL (6)



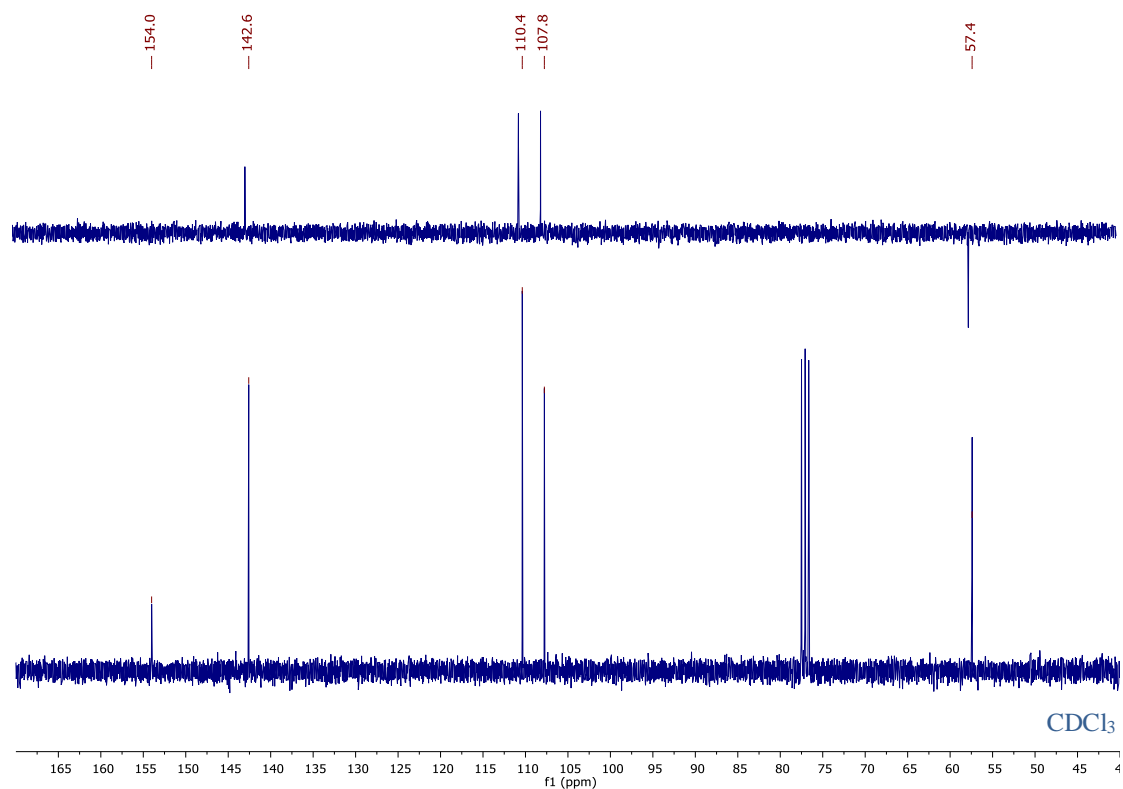
Espectro IR de FAL (6)



### Espectro RMN-<sup>1</sup>H de FOL (7)

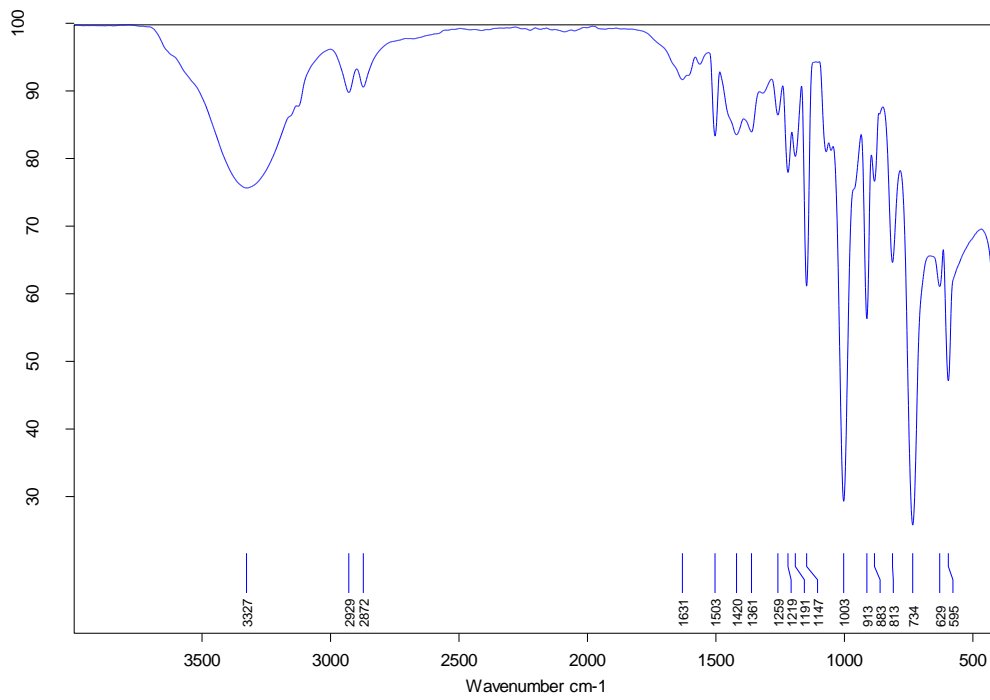


### Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de FOL (7)

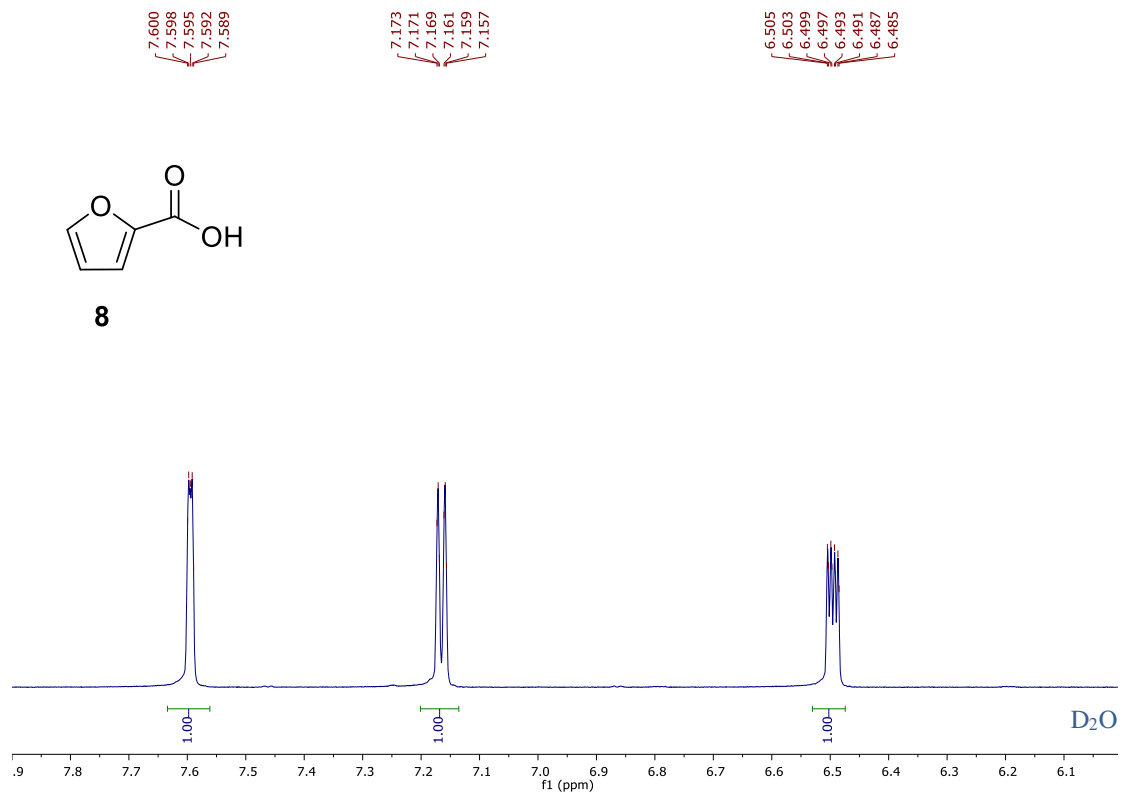




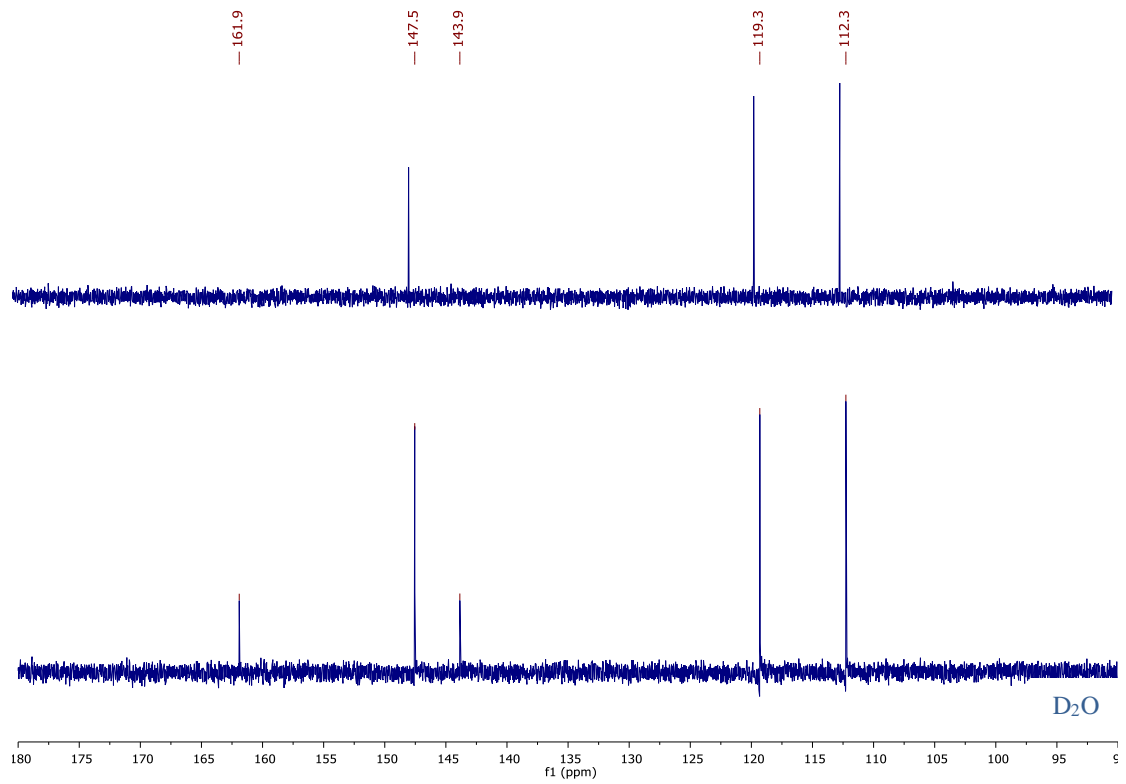
### Espectro IR de FOL (7)



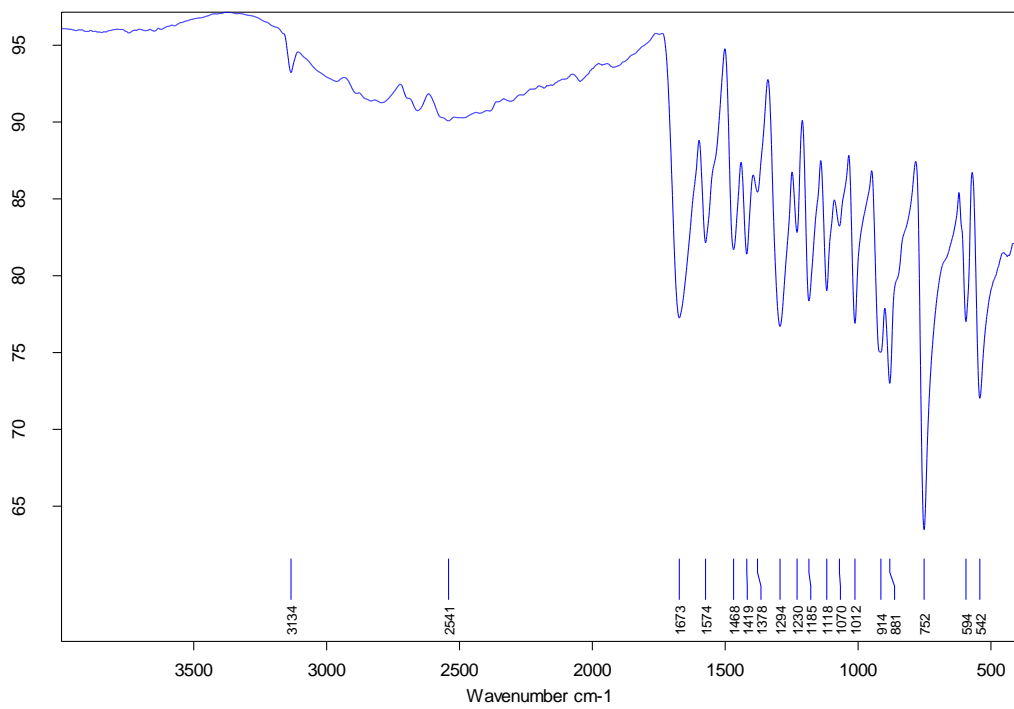
### Espectro RMN-<sup>1</sup>H de FA (8)



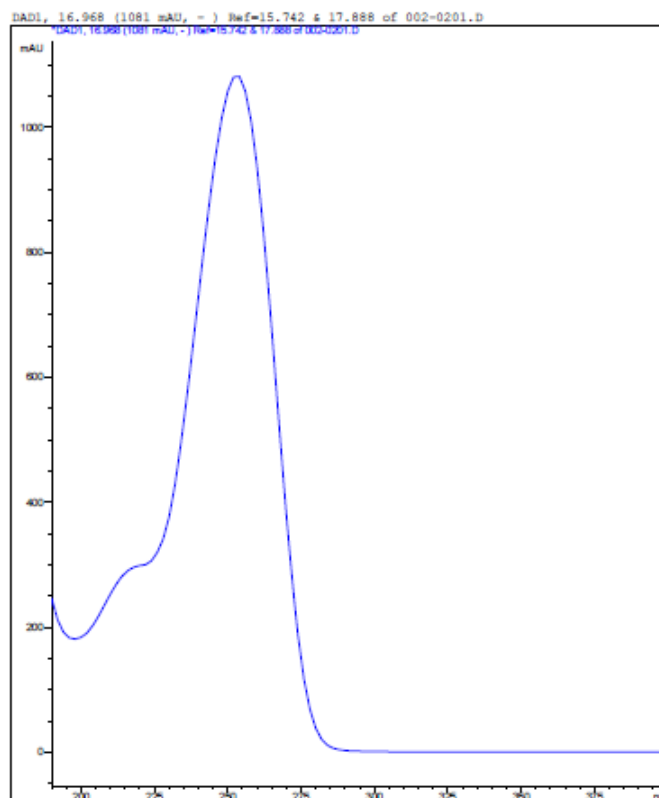
### Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de FA (8)



### Espectro IR de FA (8)

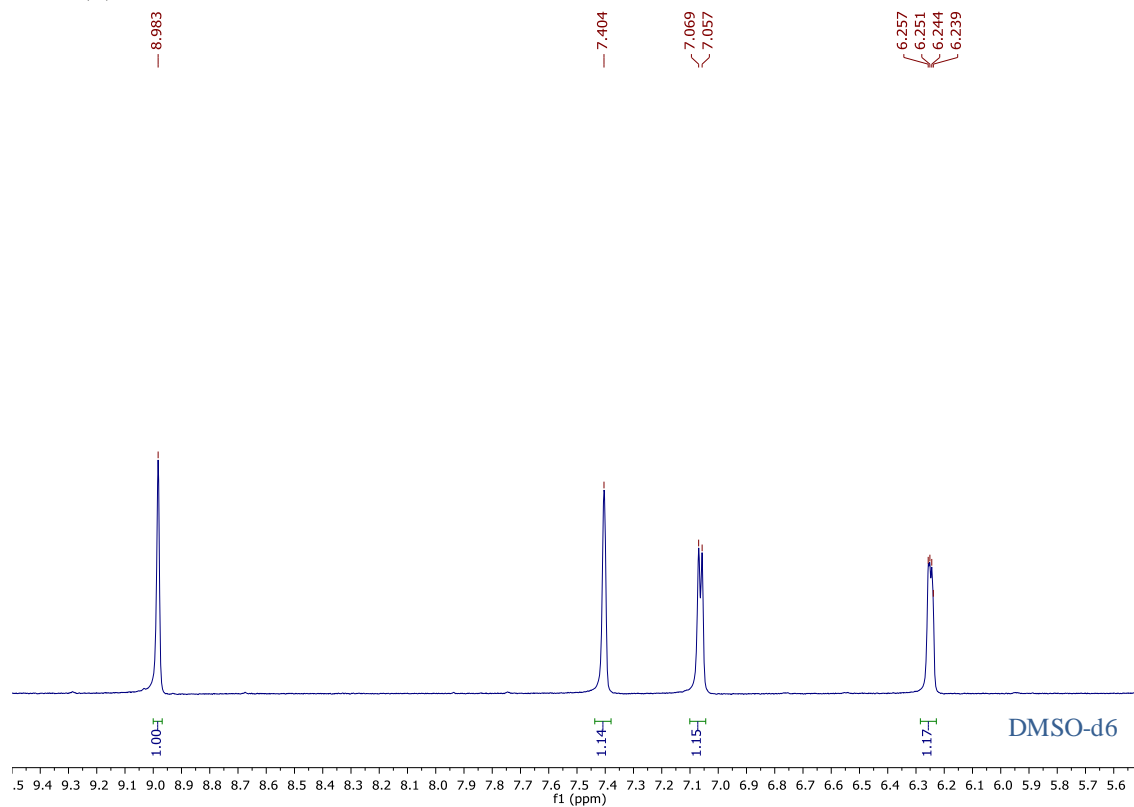


## Espectro UV de FA (8)

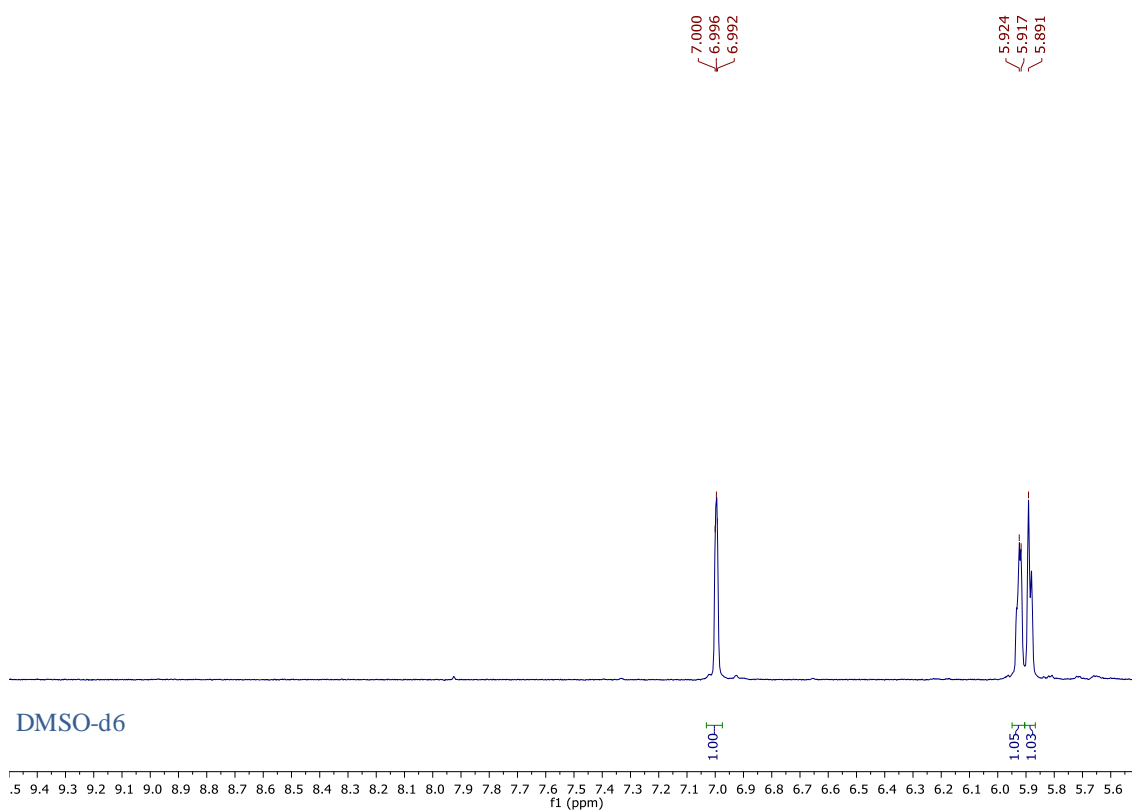


## 1.2. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de derivados furánicos realizados en las mismas condiciones de reacción

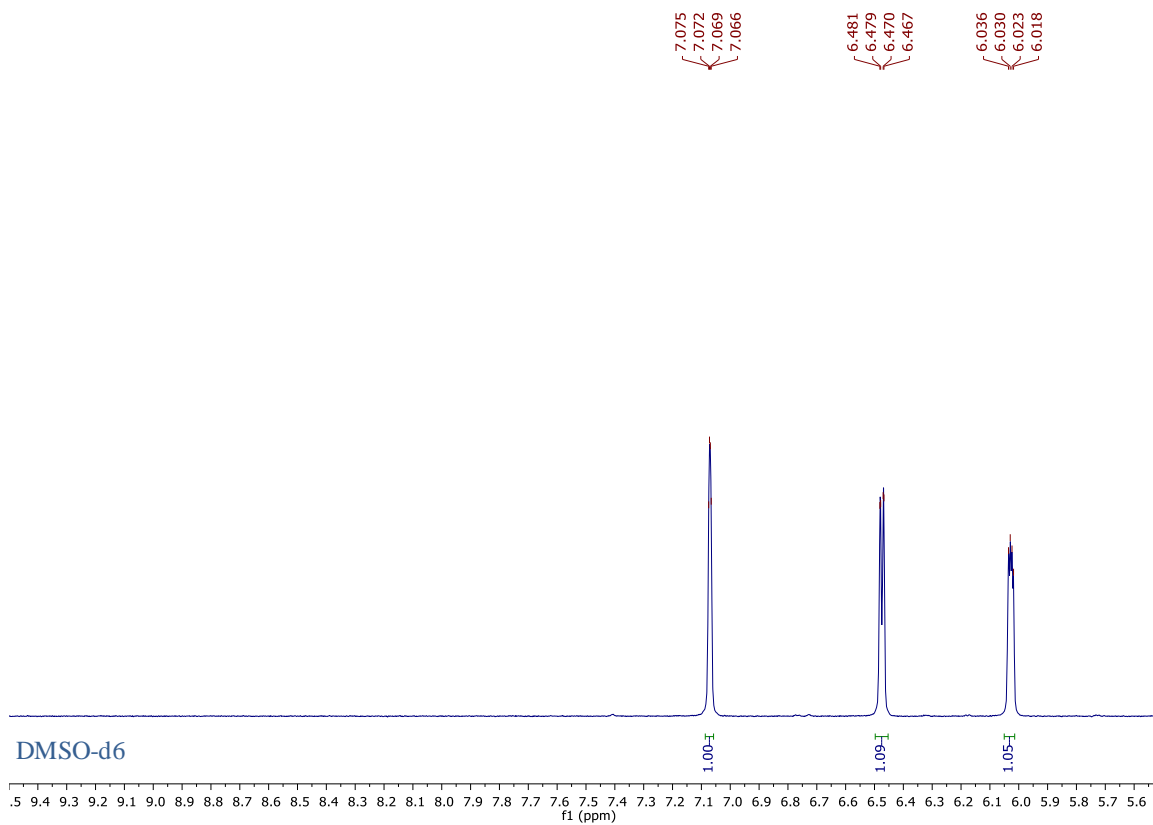
### FAL (6)



FOL (7)

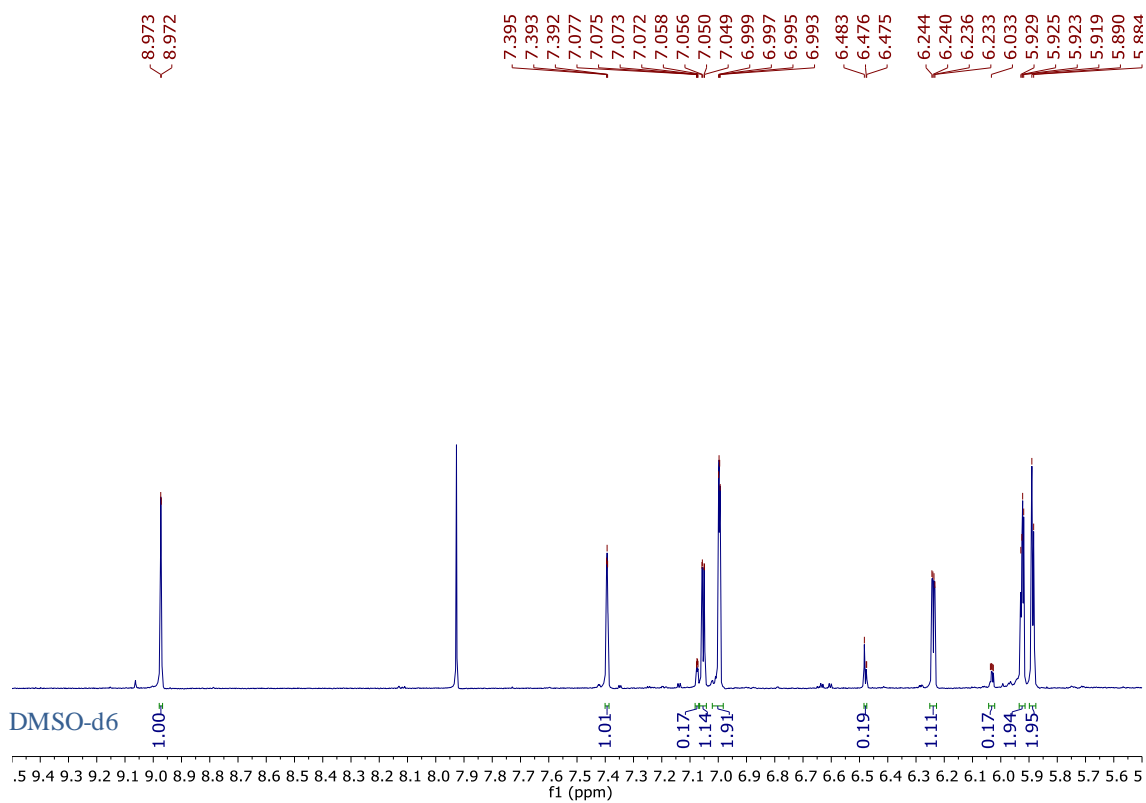


FA (8)

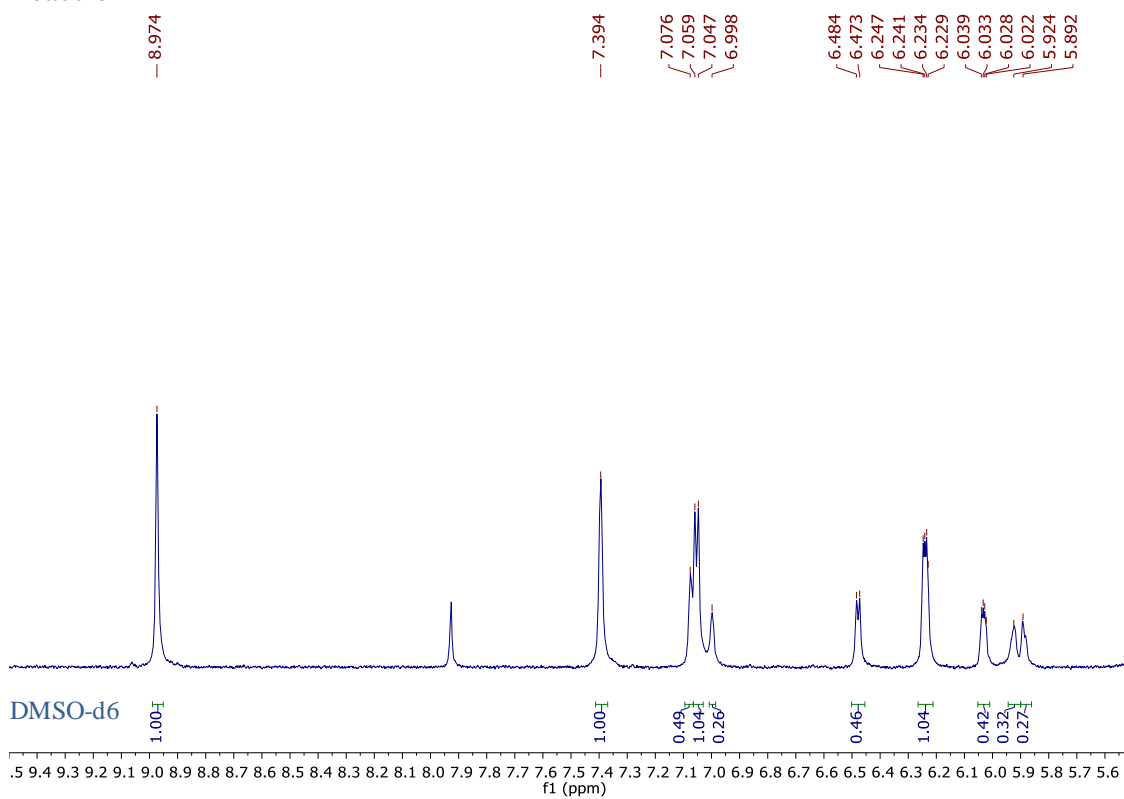


### 1.3. Oxidación vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de FOL (6) con cat. Ru/C

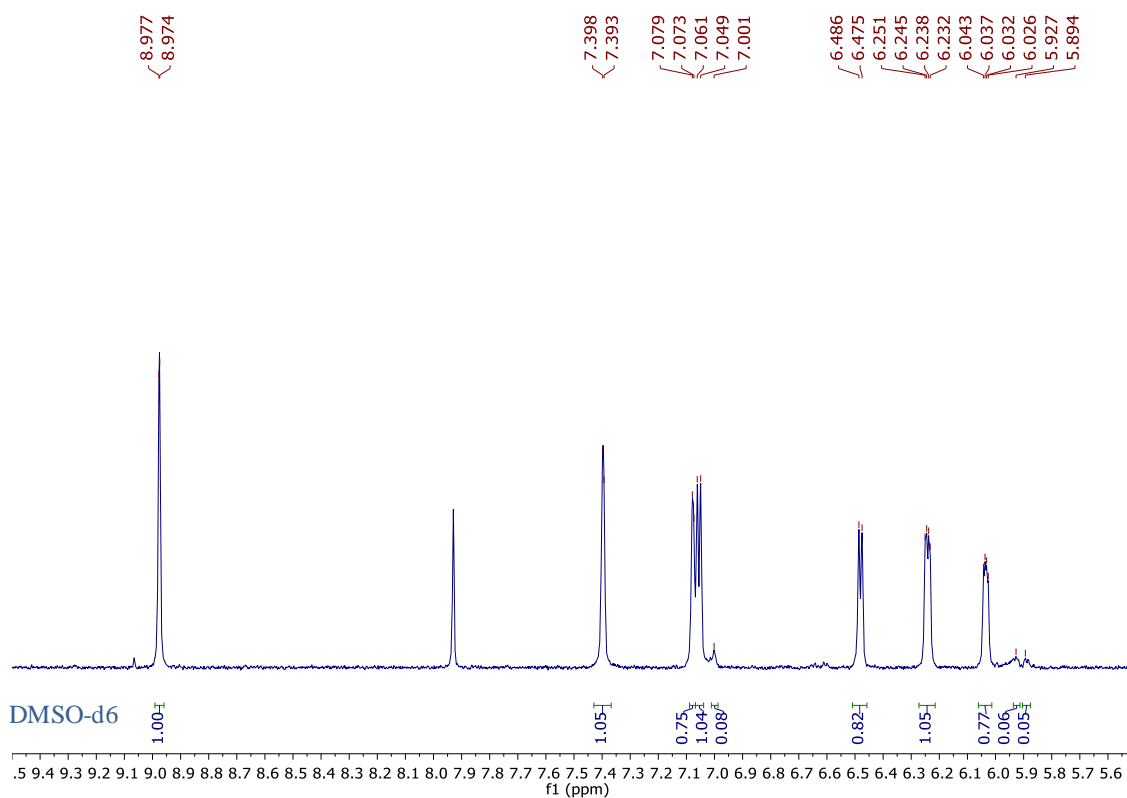
#### Reacción 1



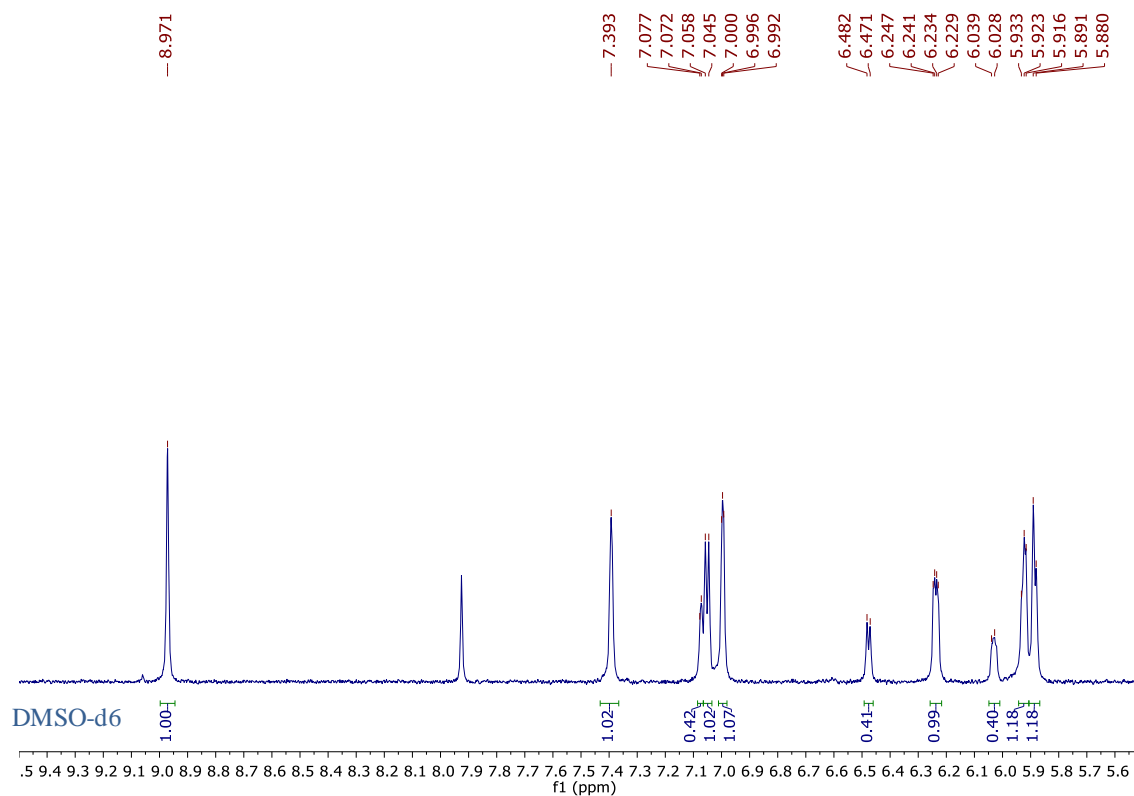
#### Reacción 2



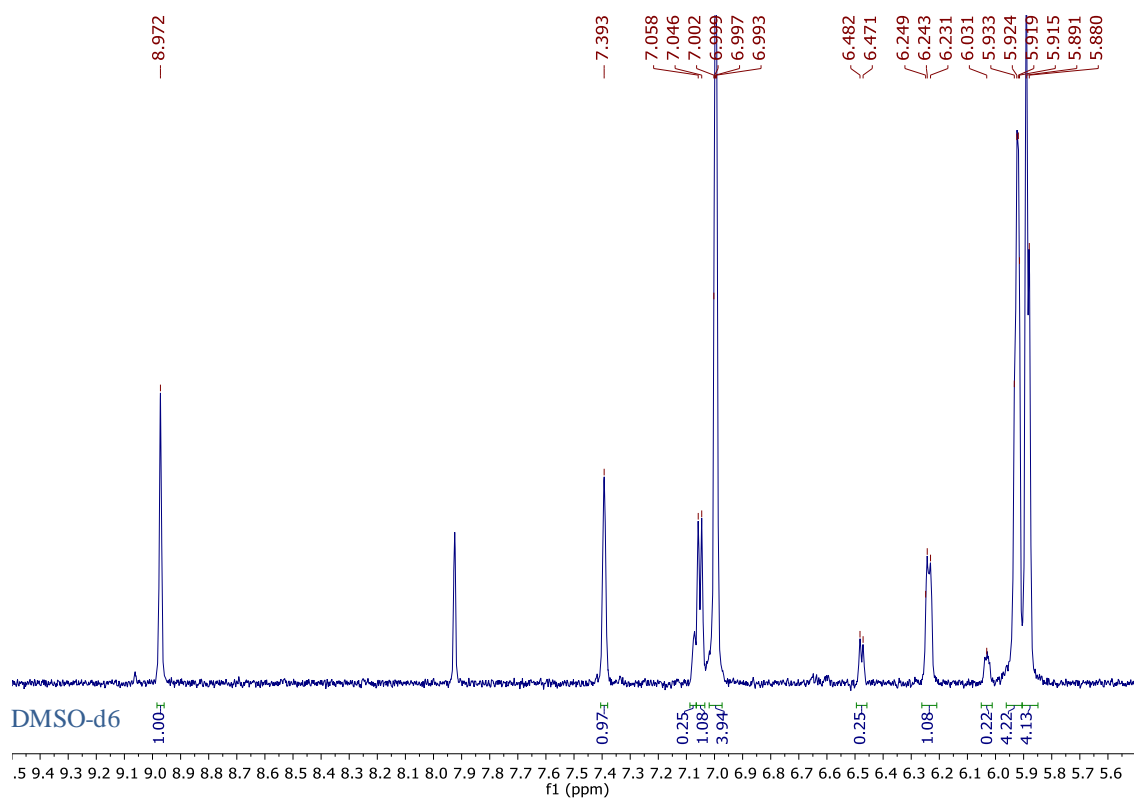
### Reacción 3



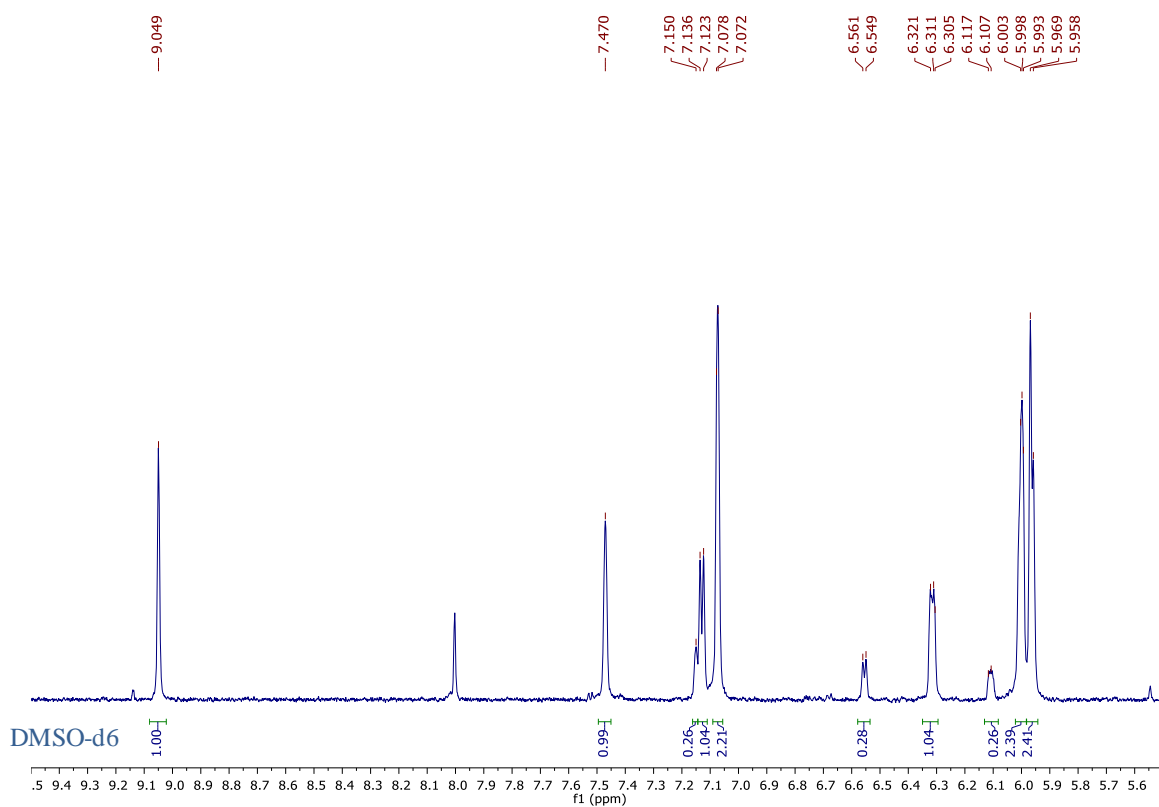
### Reacción 4



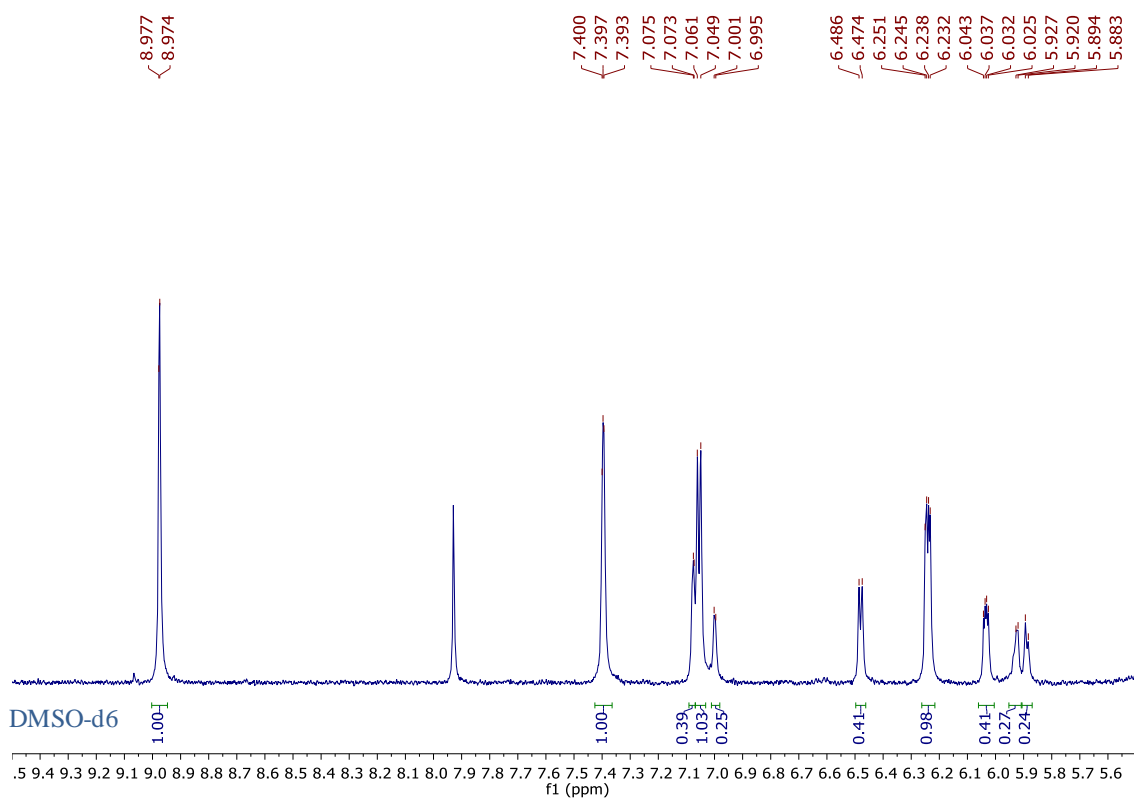
## Reacción 5



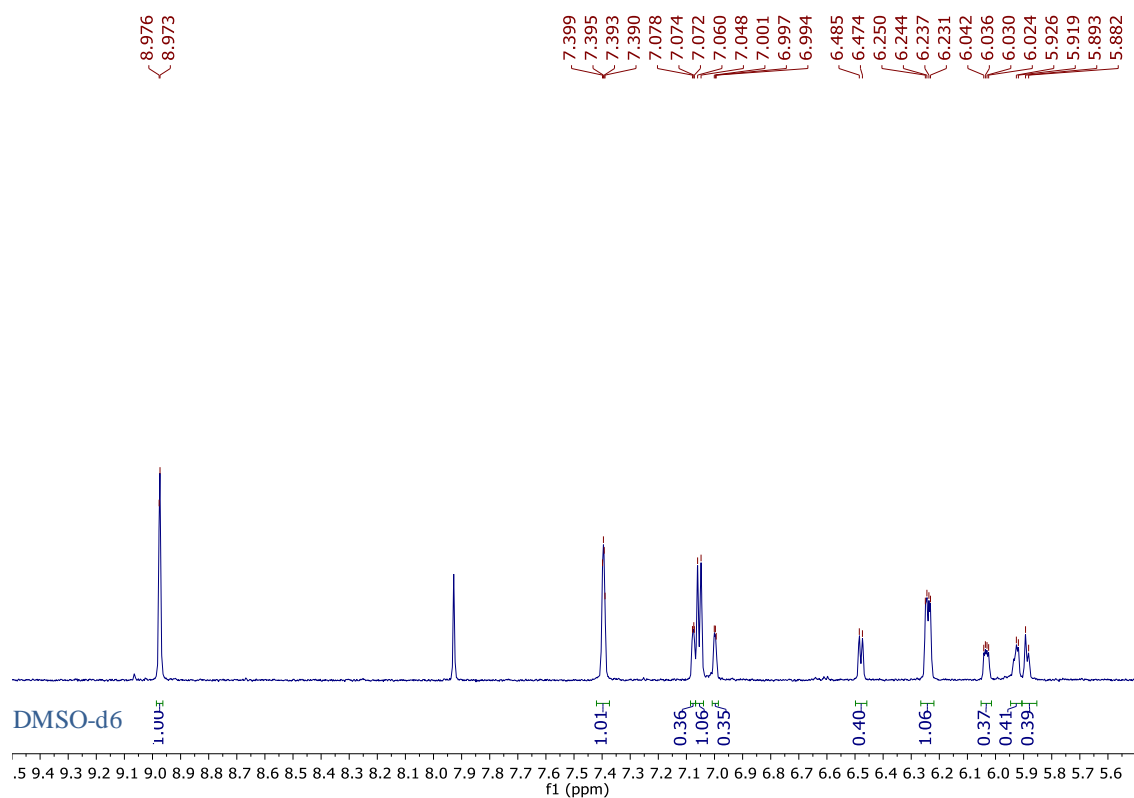
## Reacción 6



## Reacción 7

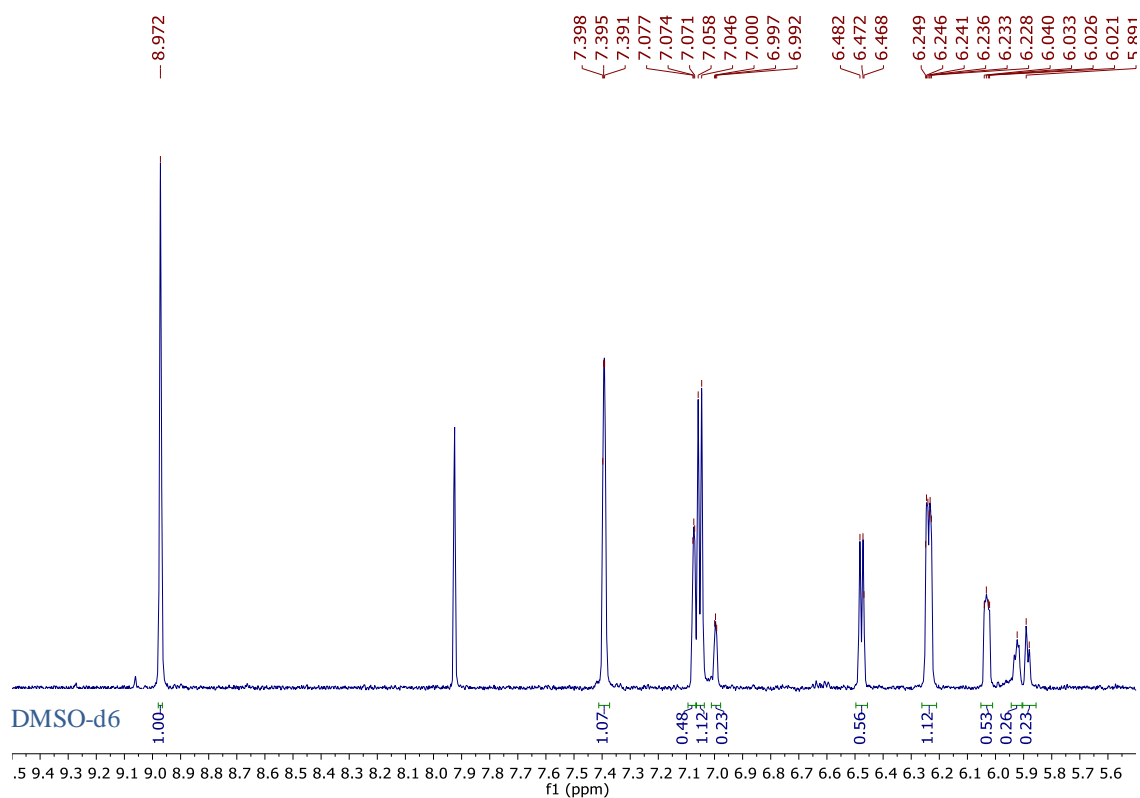


## Reacción 8

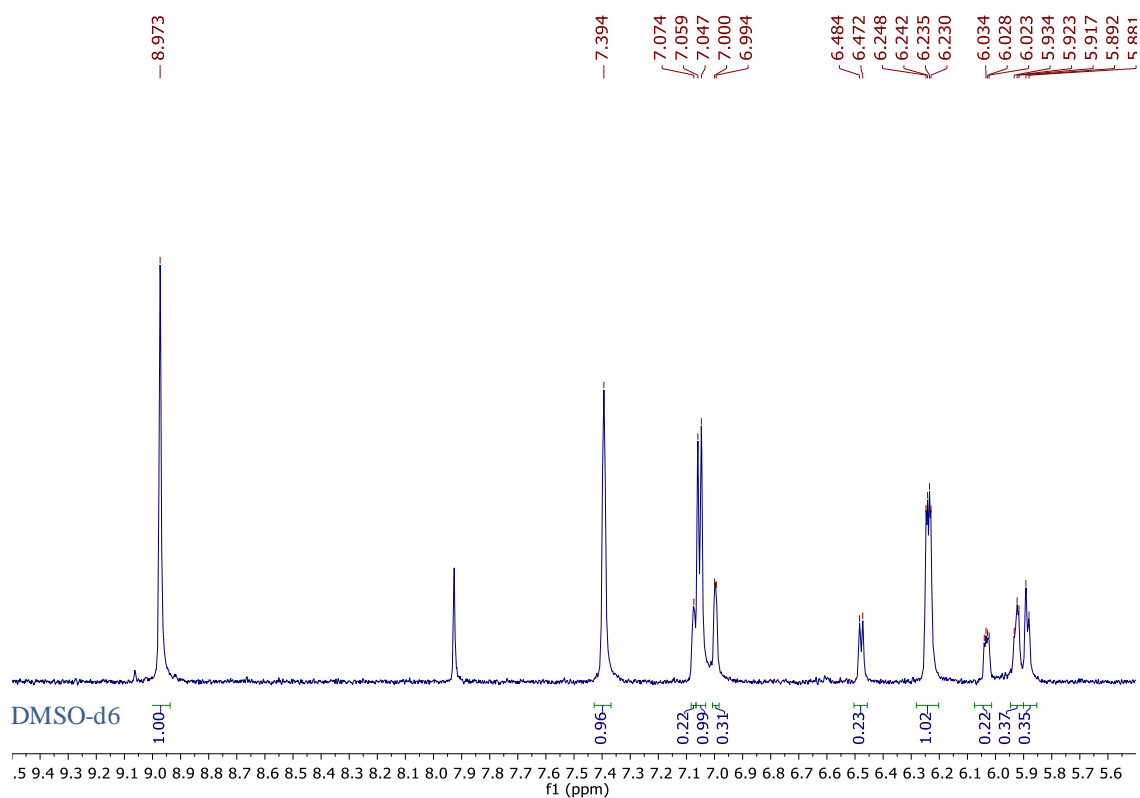




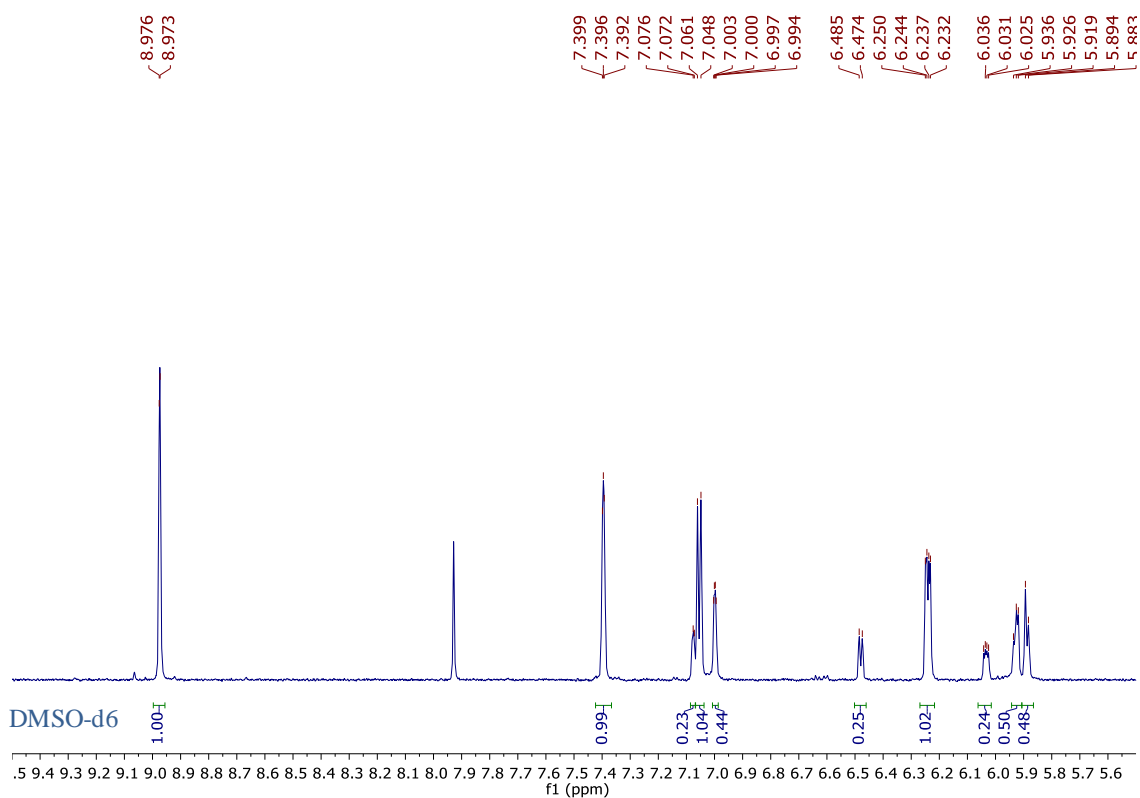
## Reacción 9



## Reacción 10

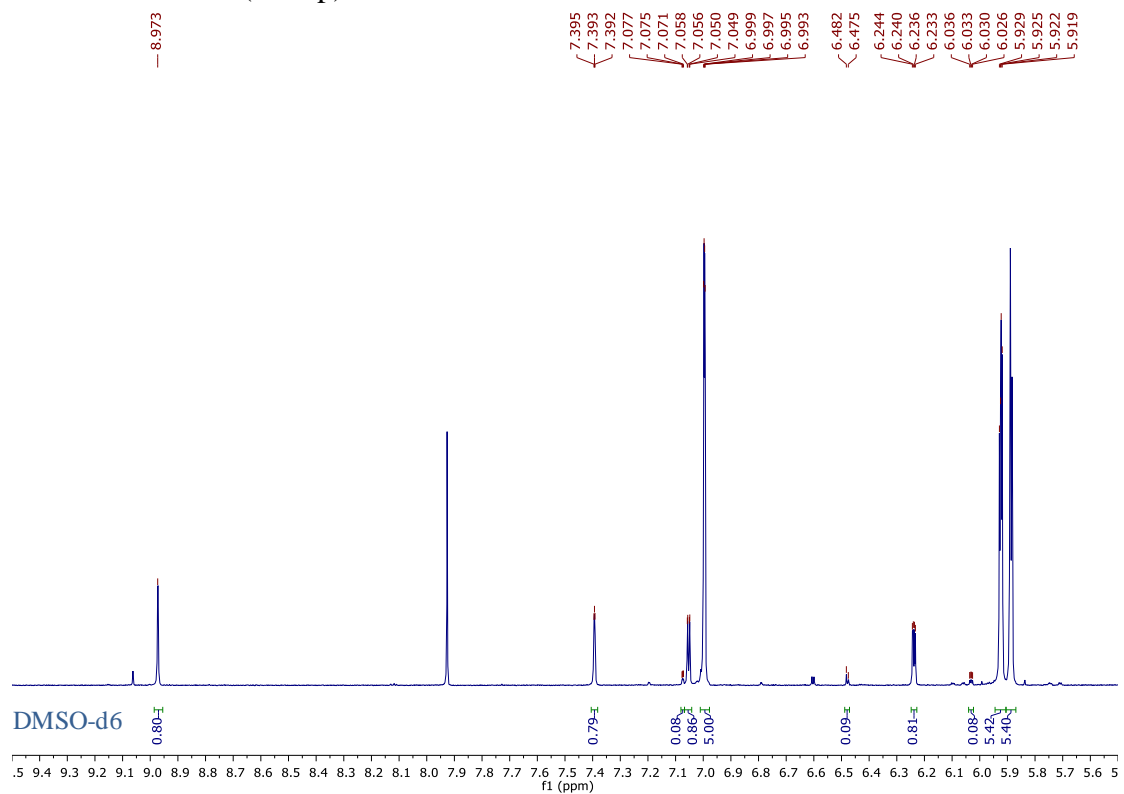


## Reacción 11

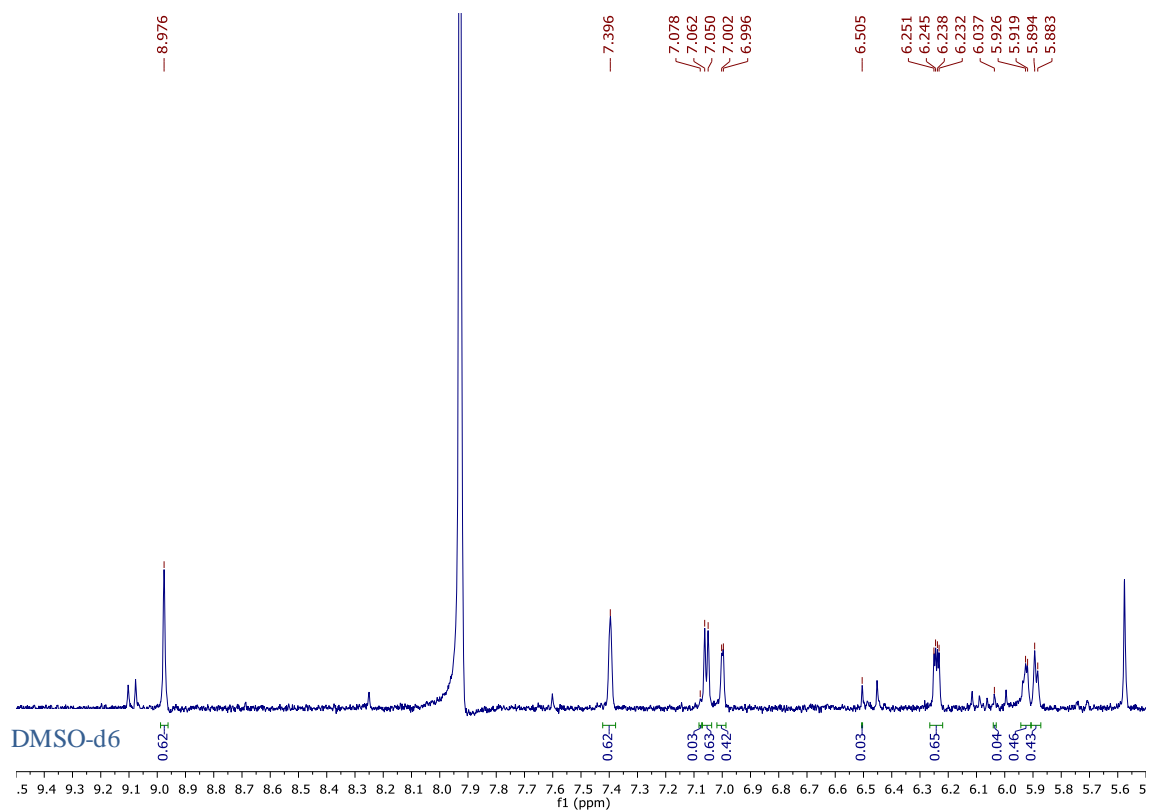


## 1.4. Oxidación vía $H_2O_2$ de FOL (7) con cat. Ru sobre distintos soportes

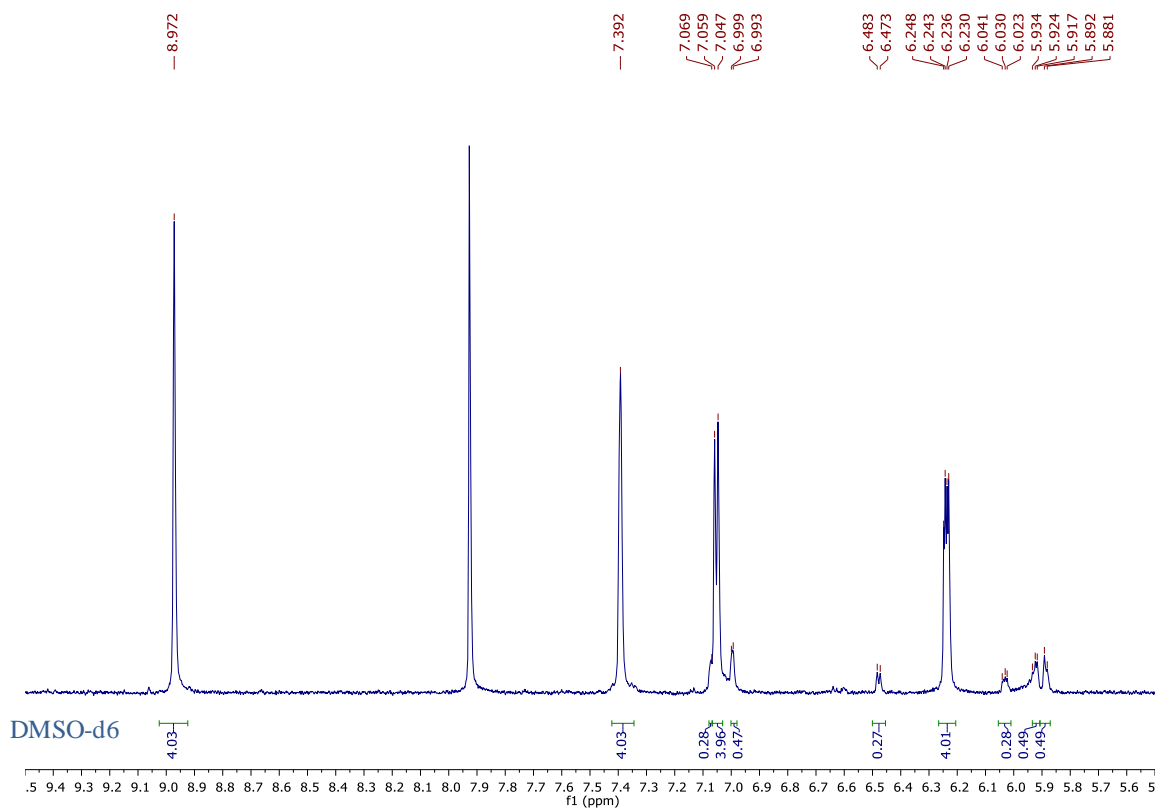
### Reacción 1-Ru/C (0.5%p)



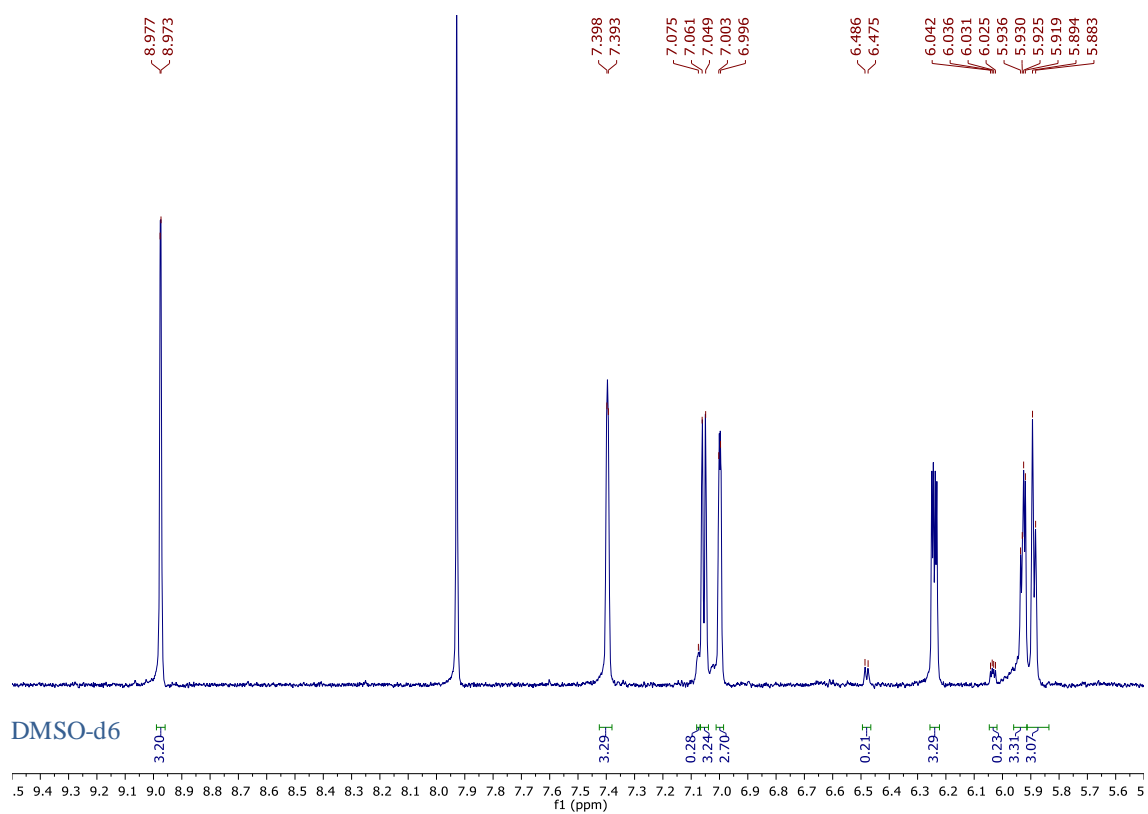
### Reacción 2-Ru/CeO<sub>2</sub> (1%p)



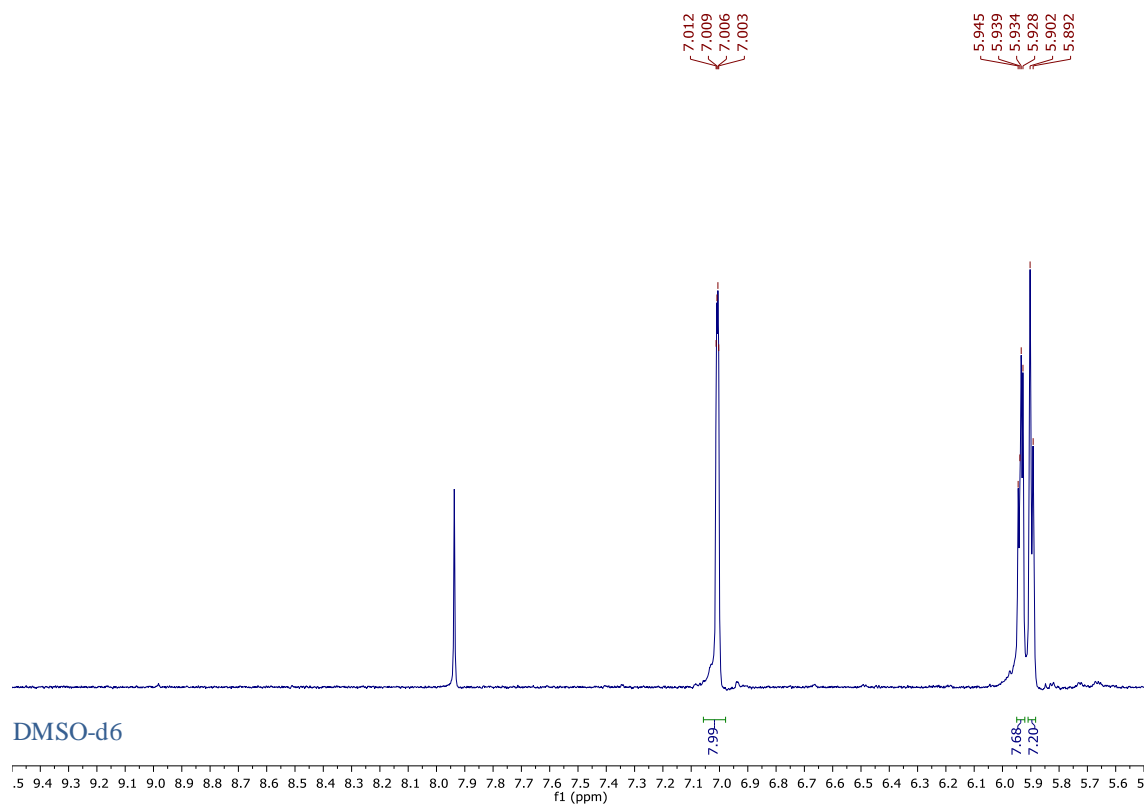
### Reacción 3-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%p)



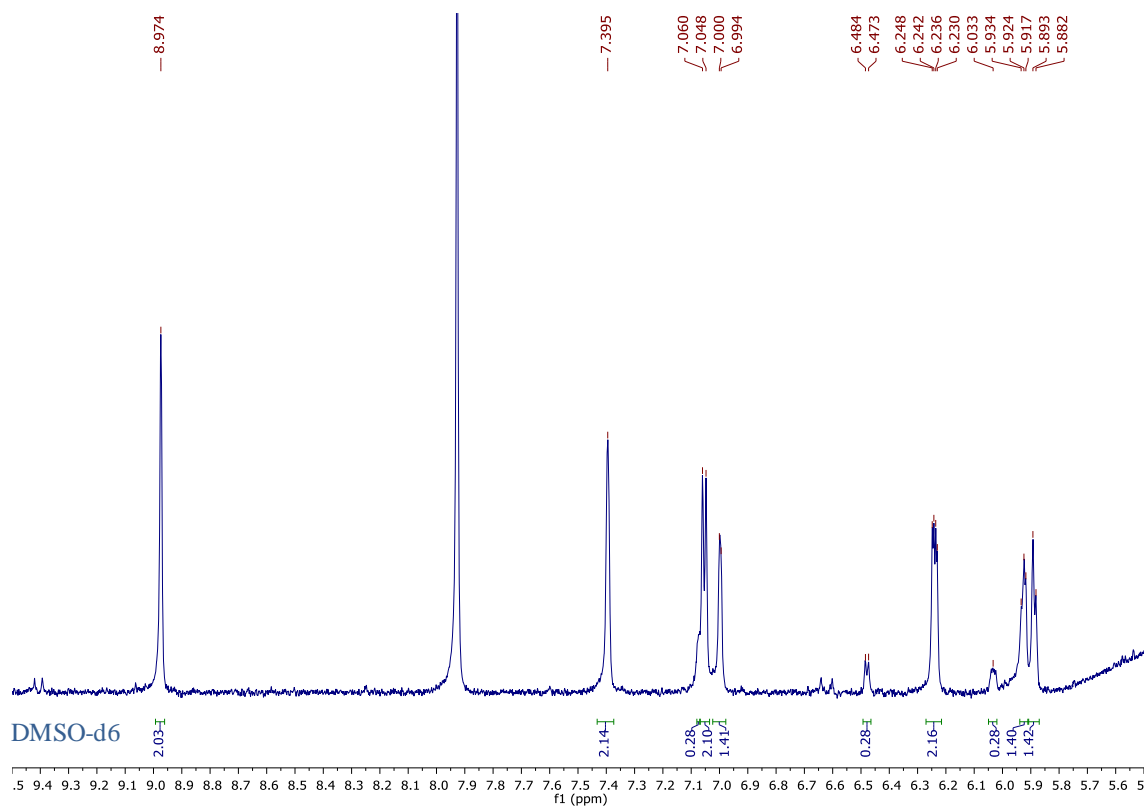
### Reacción 4-Ru/TiO<sub>2</sub> (1%p)



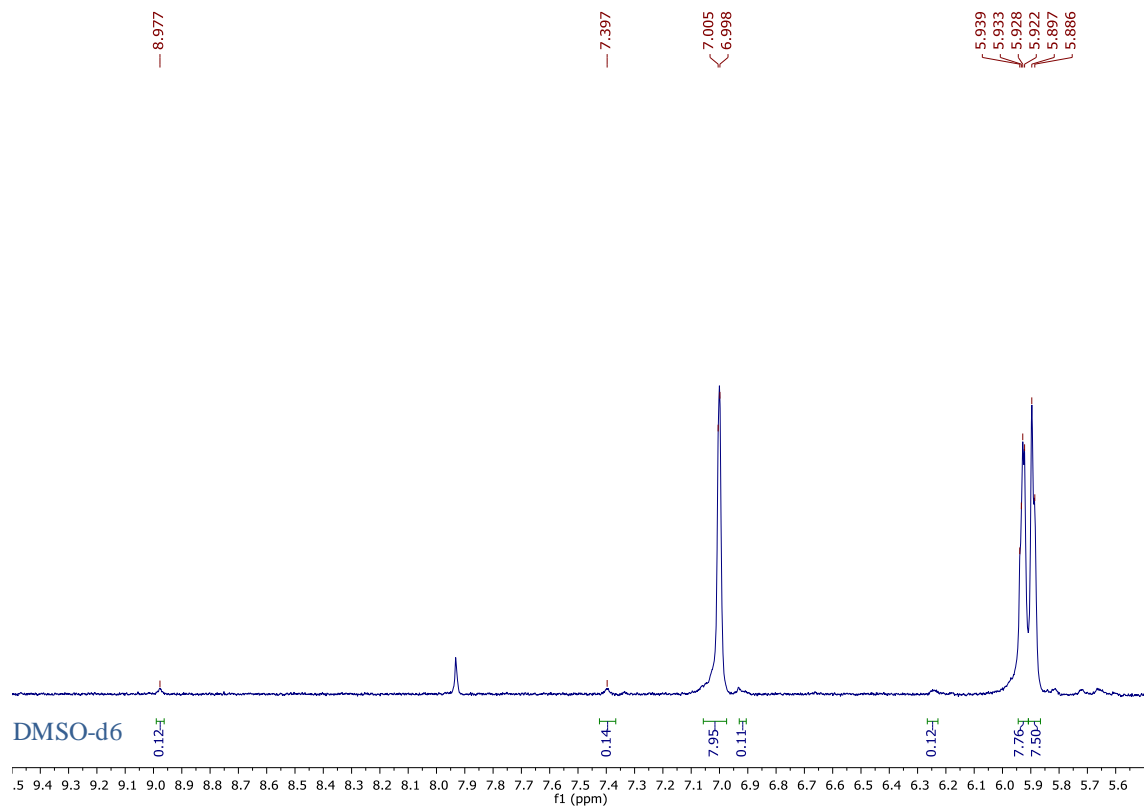
### Reacción 5-Ru/MgO (1%p)



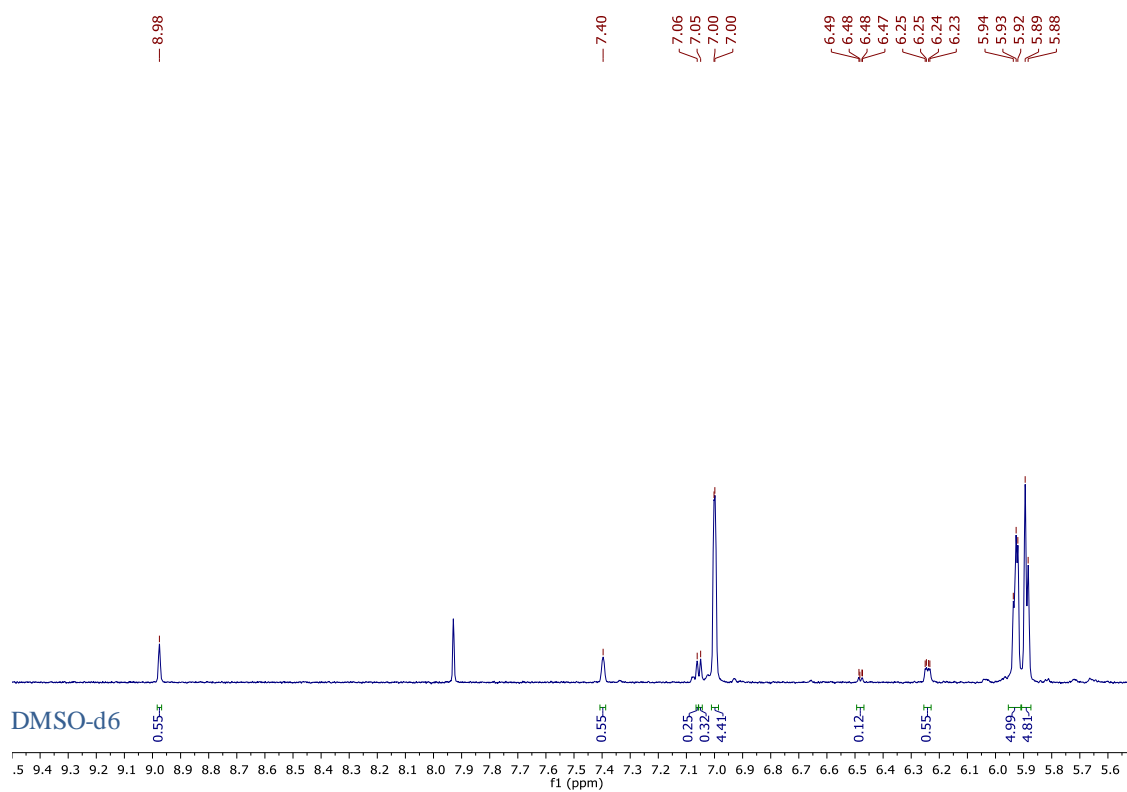
### Reacción 6-Ru/ZrO<sub>2</sub> (1%p)



### Reacción 7-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%p)

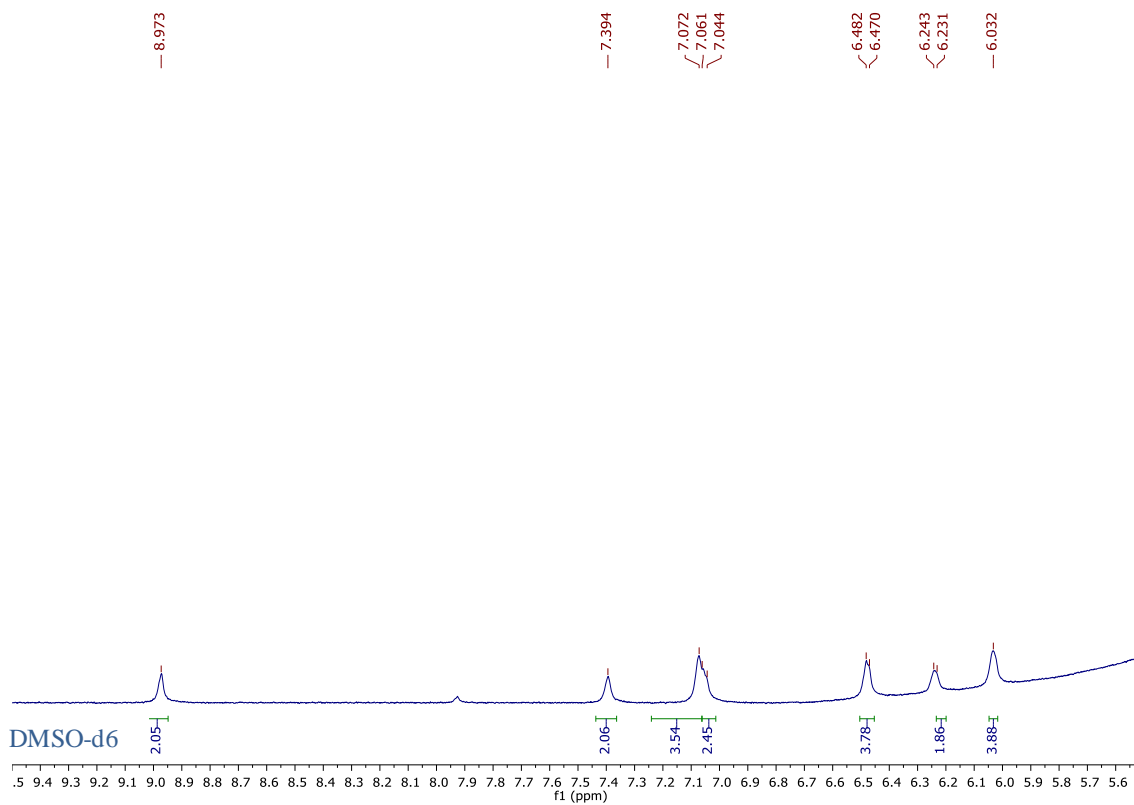


## Reacción 8-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%p)

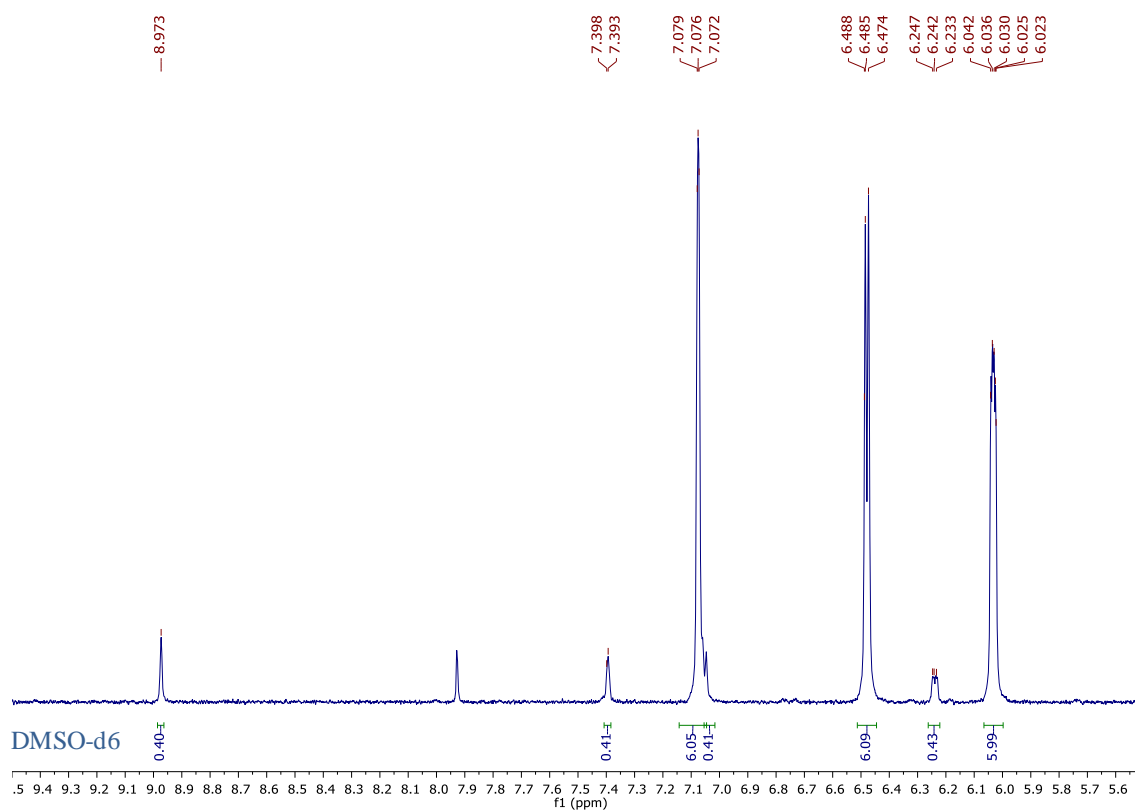


## 1.6. Oxidación vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de FAL (7) con cat. Ru/C

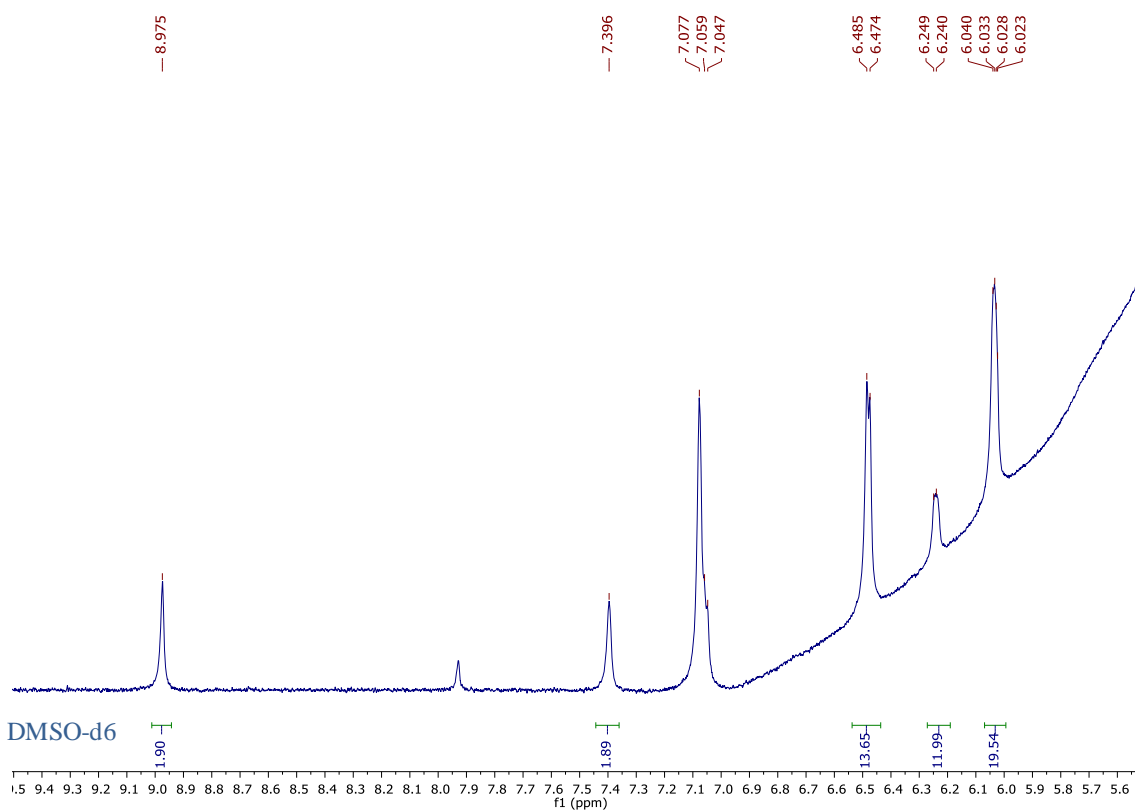
### Reacción 1



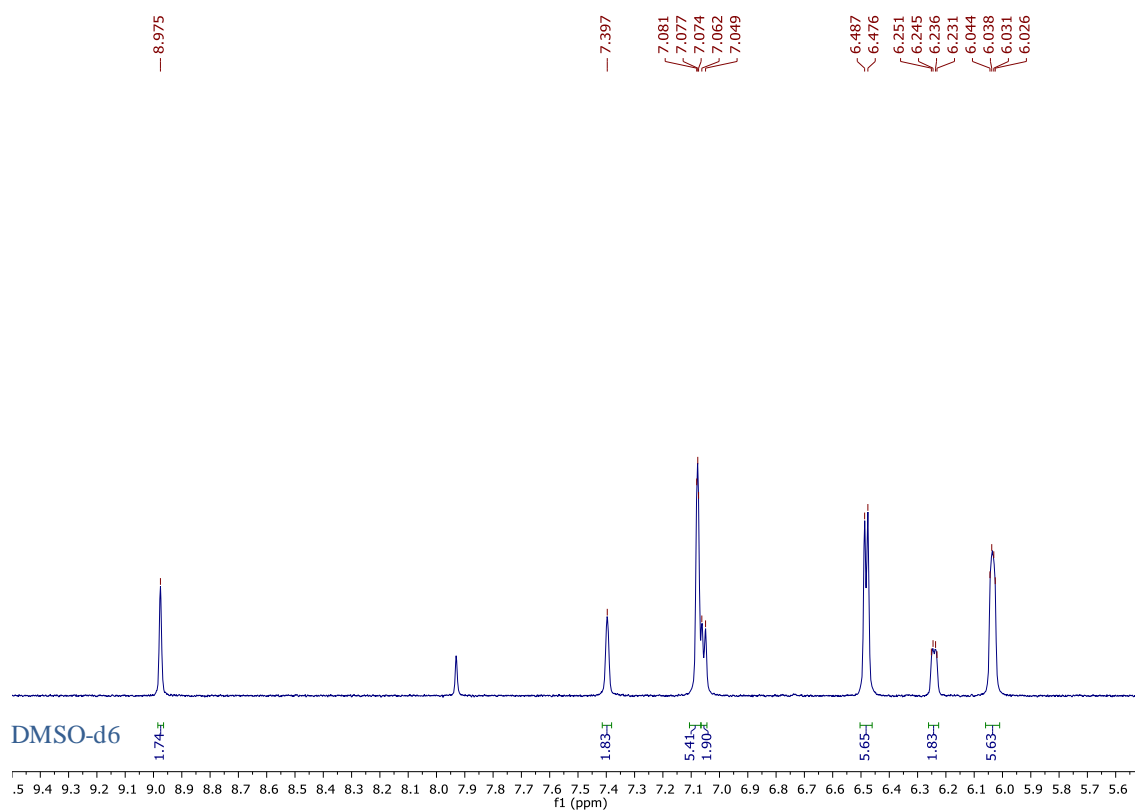
## Reacción 2



## Reacción 3

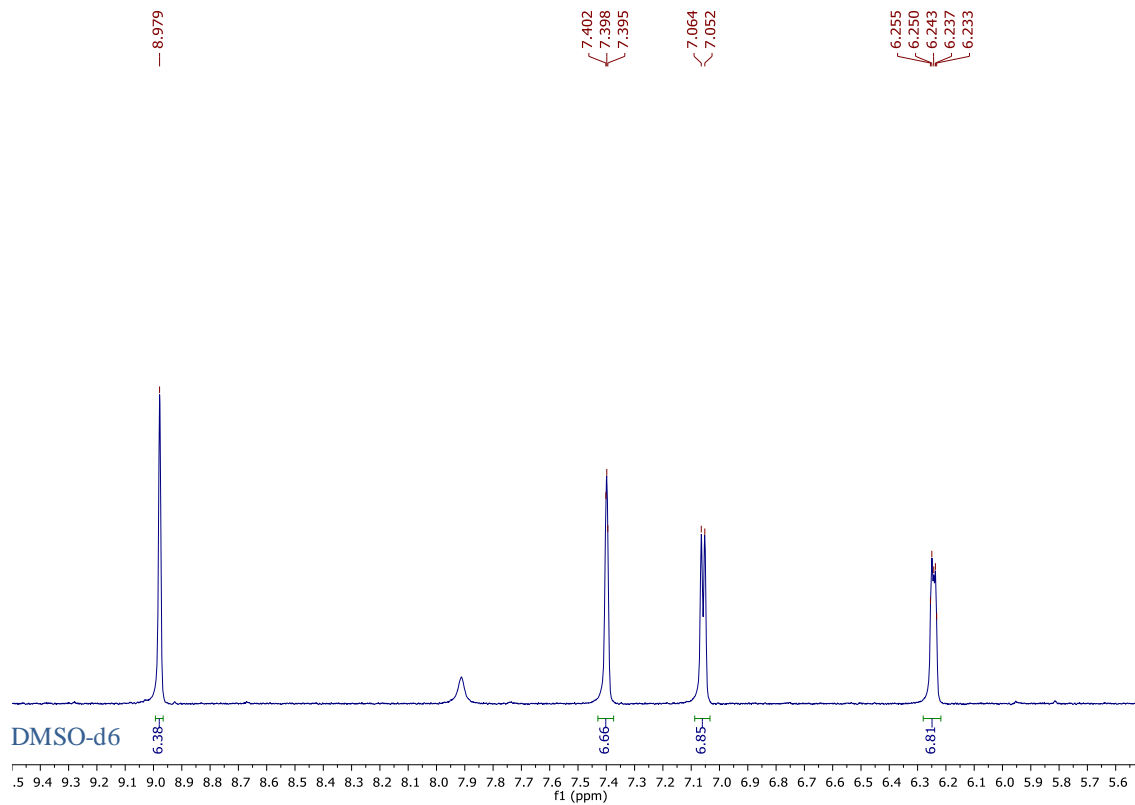


## Reacción 4



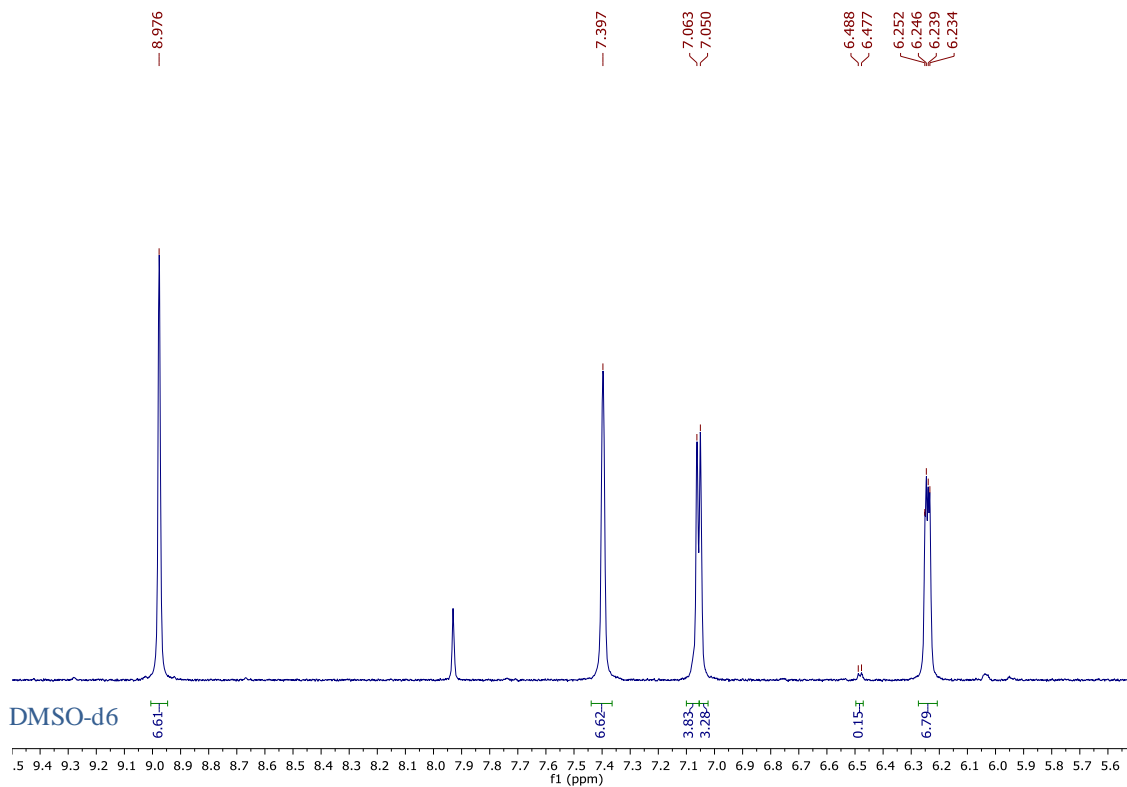
## 1.7. Oxidación vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de FAL (6) con cat. Ru con distintos soportes

### Reacción 3-Ru/CeO<sub>2</sub> (1%p)

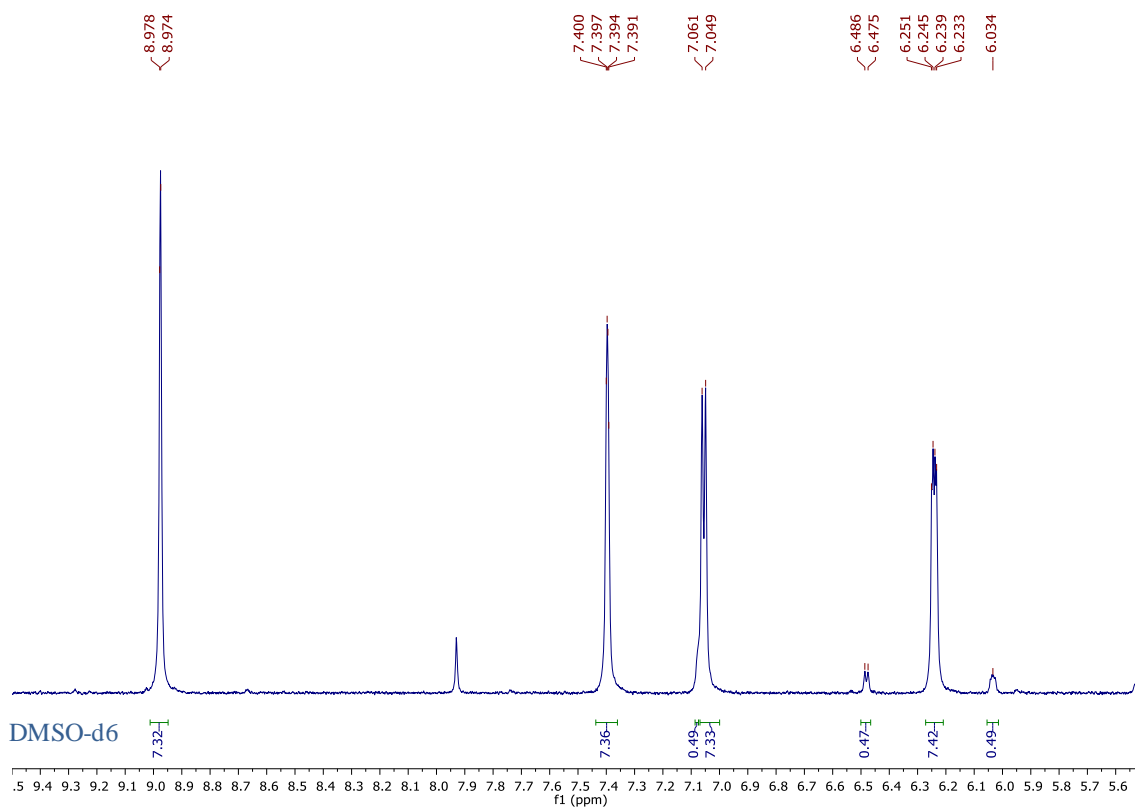




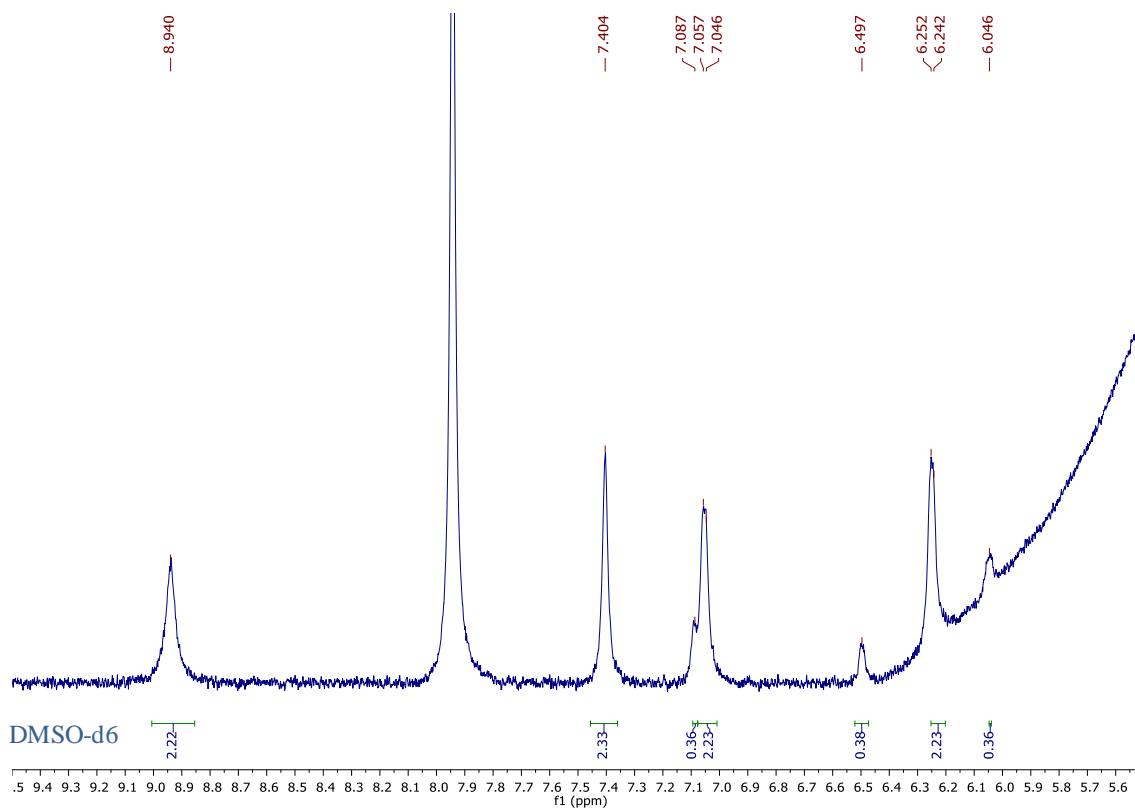
### Reacción 4-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%p)



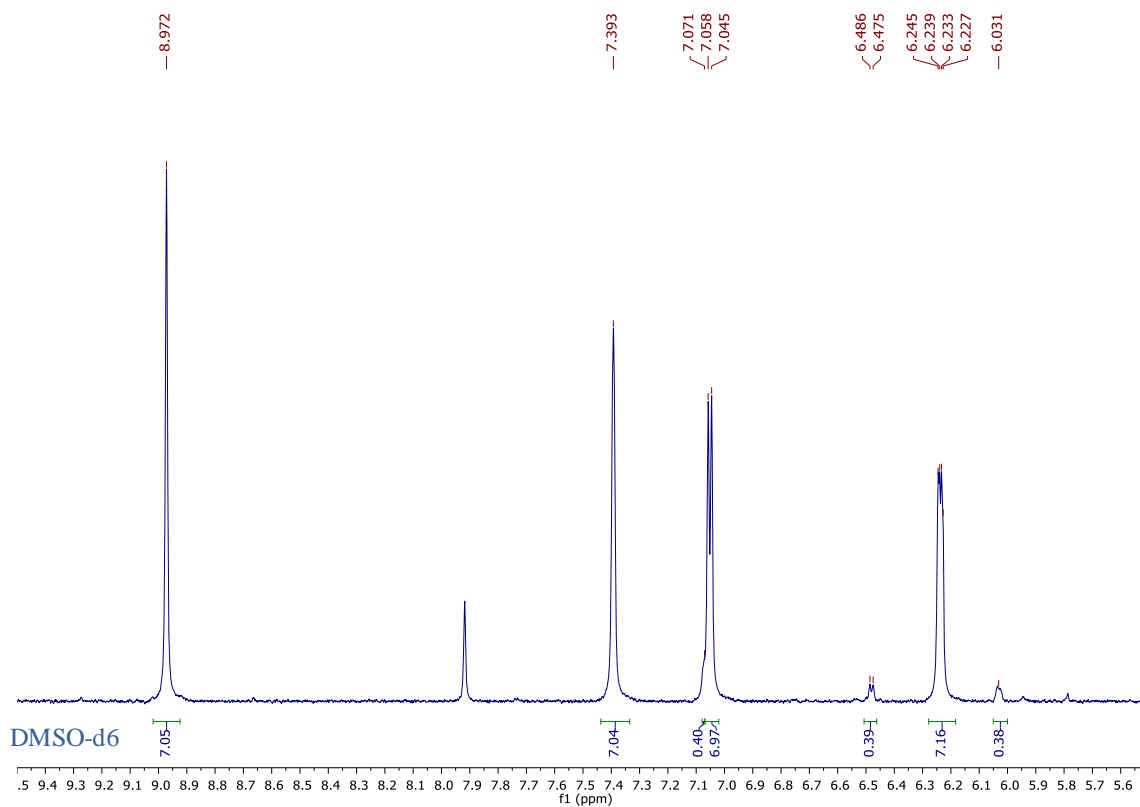
### Reacción 5-Ru/TiO<sub>2</sub> (1%p)



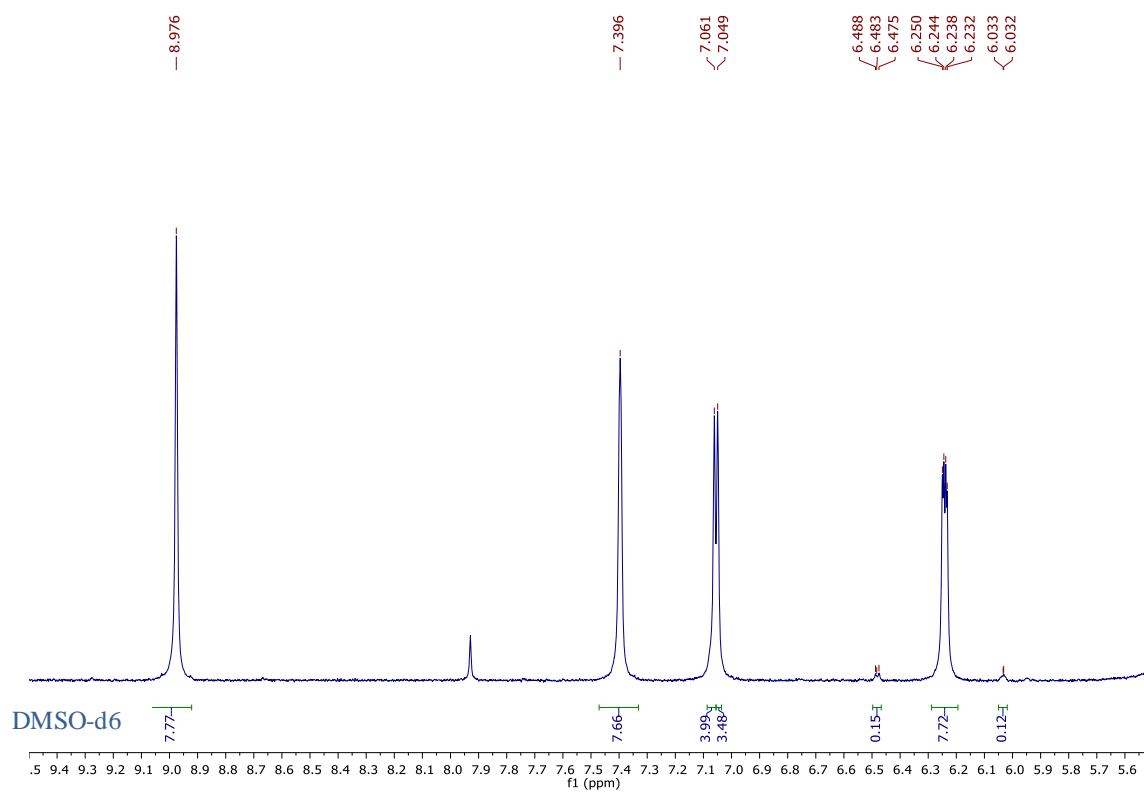
### Reacción 6-Ru/MgO (1%p)



### Reacción 7-Ru/ZrO<sub>2</sub> (1%p)



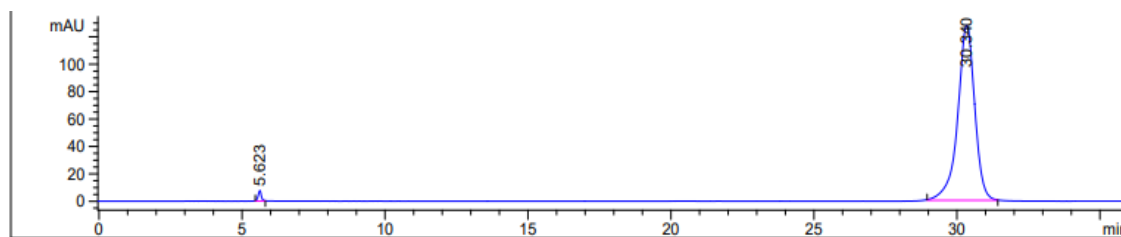
## Reacción 8-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%p)



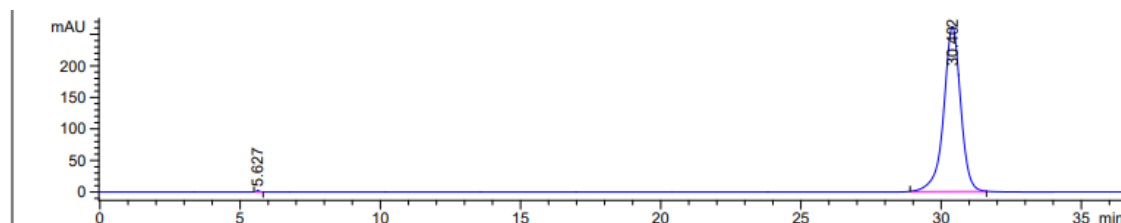
## 2. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN HPLC

### 2.1. Cromatogramas de derivados furánicos a distintas concentraciones

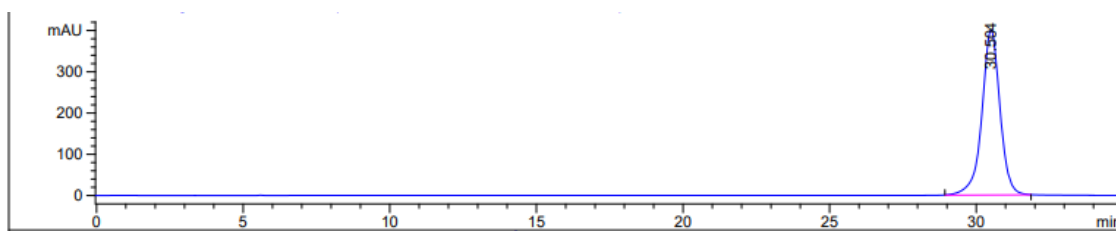
HMF (1)-0.5 mg/mL



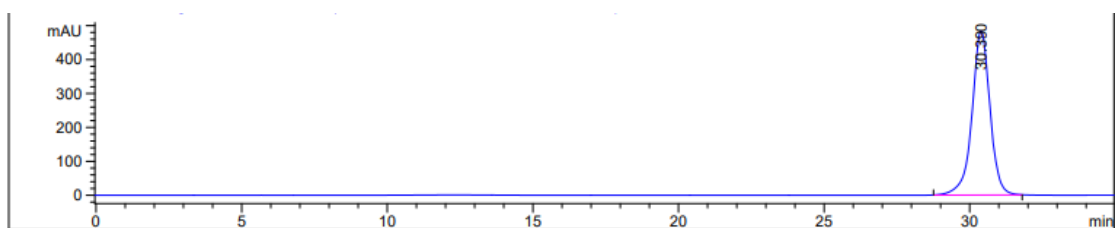
HMF (1)-1.0 mg/mL



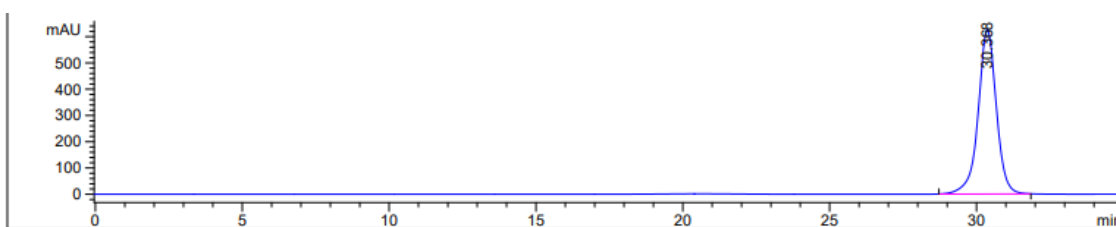
HMF (1)-1.5 mg/mL



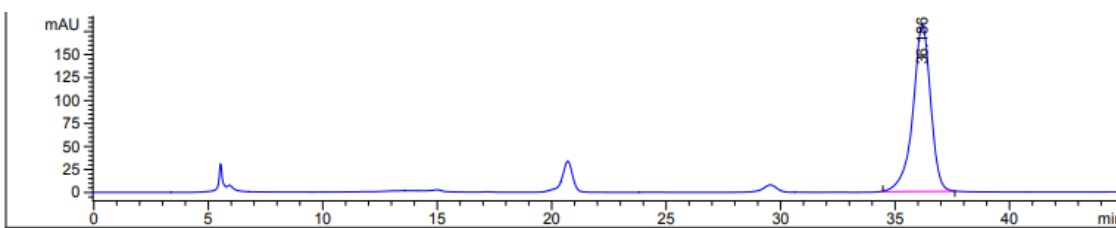
HMF (1)-2.0 mg/mL



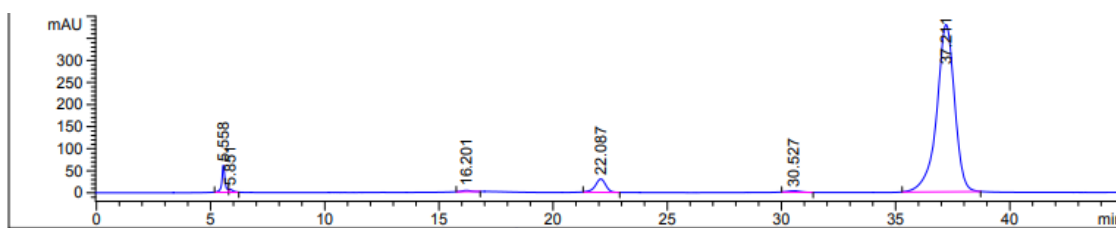
HMF (1)-2.5 mg/mL



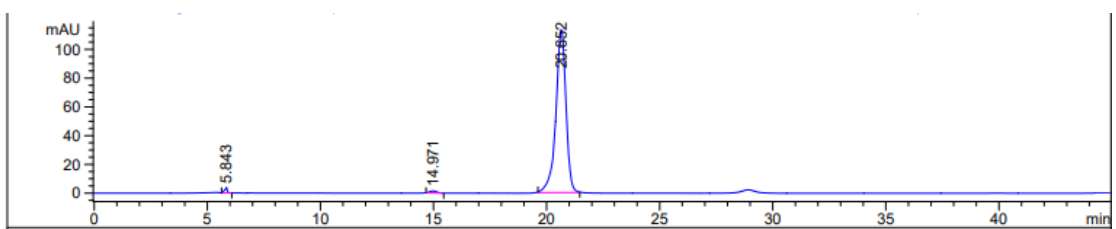
DFF (2)-0.8 mg/mL



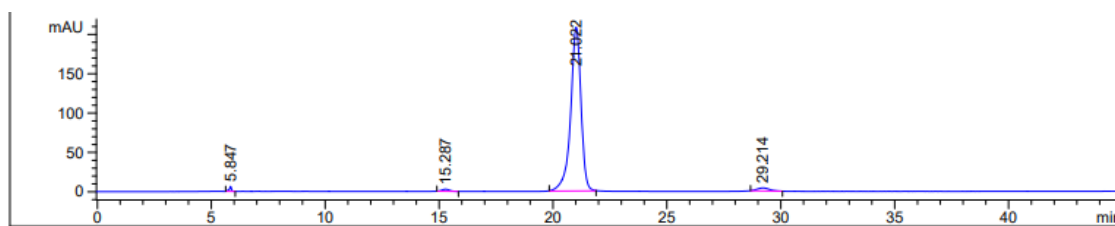
DFF (2)-1.6 mg/mL



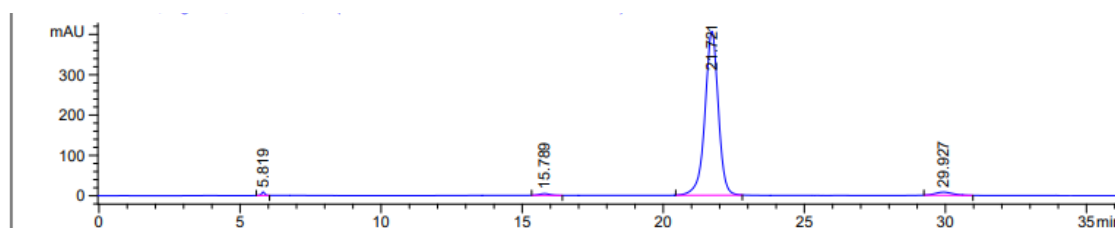
FFCA (4)-0.125 mg/mL



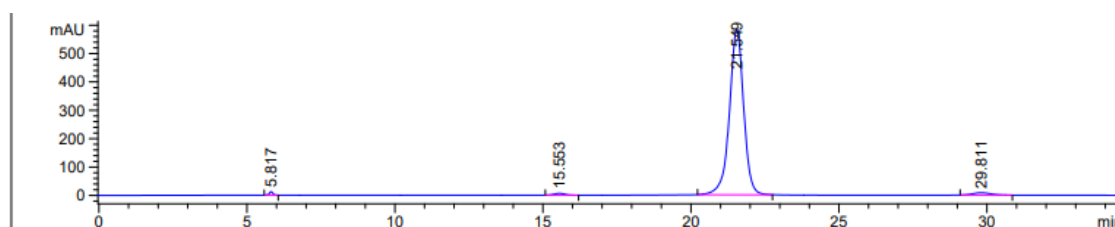
FFCA (4)-0.25 mg/mL



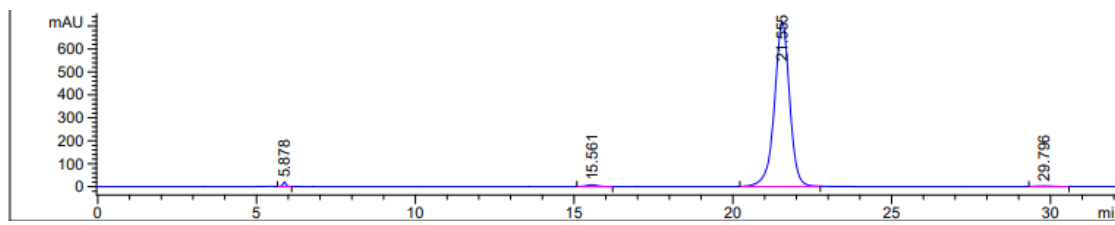
FFCA (4)-0.5 mg/mL



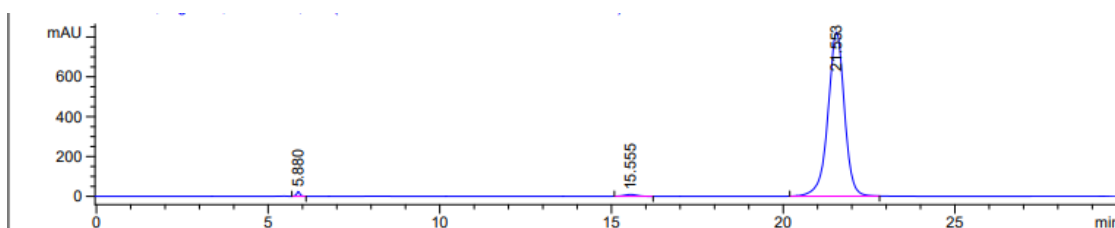
FFCA (4)-1.0 mg/mL



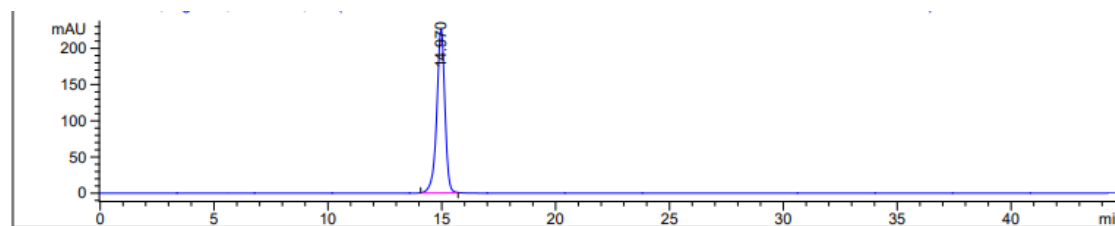
FFCA (4)-1.5 mg/mL



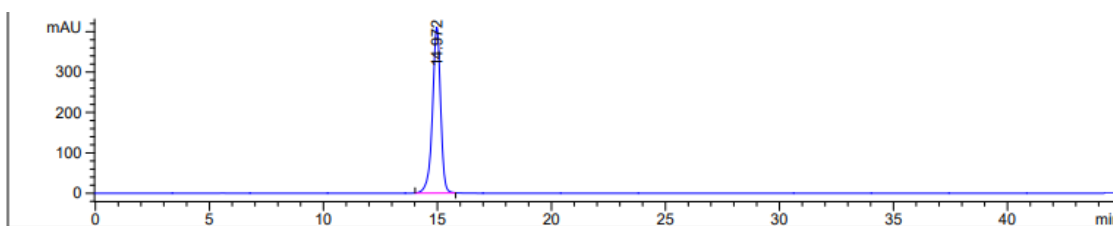
FFCA (4)-2.0 mg/mL



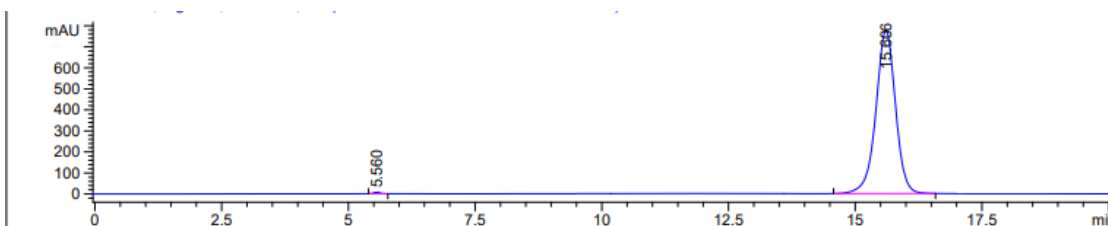
FDCA (5)-0.125 mg/mL



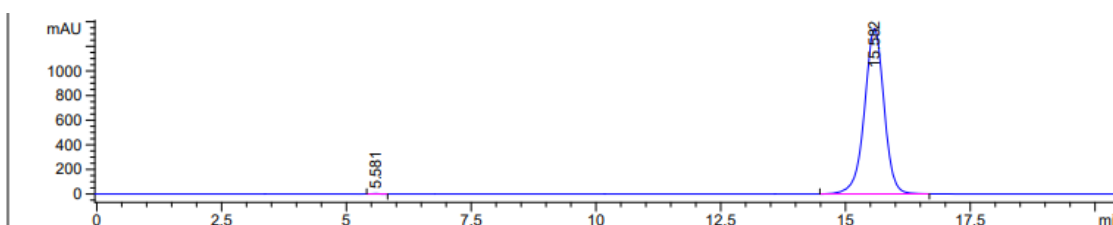
FDCA (5)-0.25 mg/mL



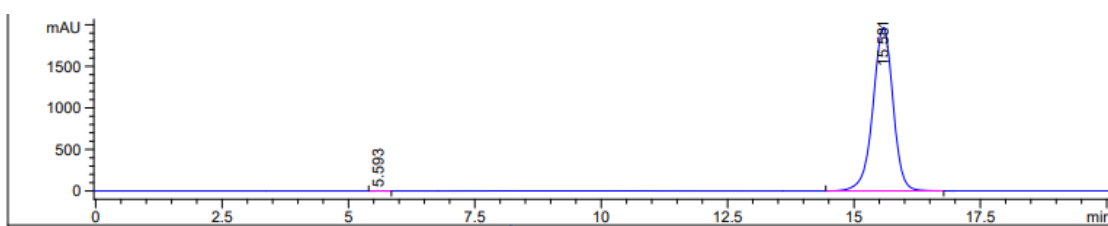
FDCA (5)-0.5 mg/mL



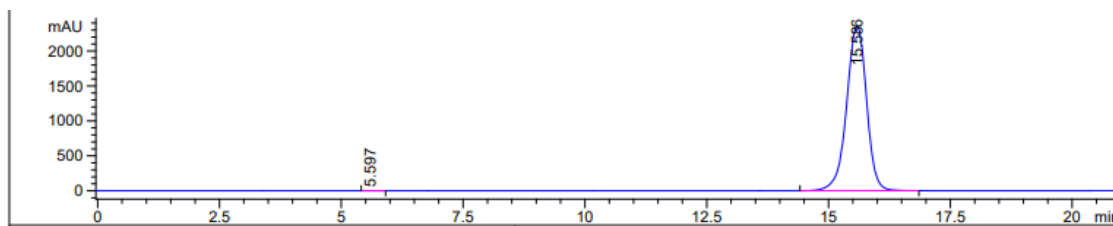
FDCA (5)-1.0mg/mL



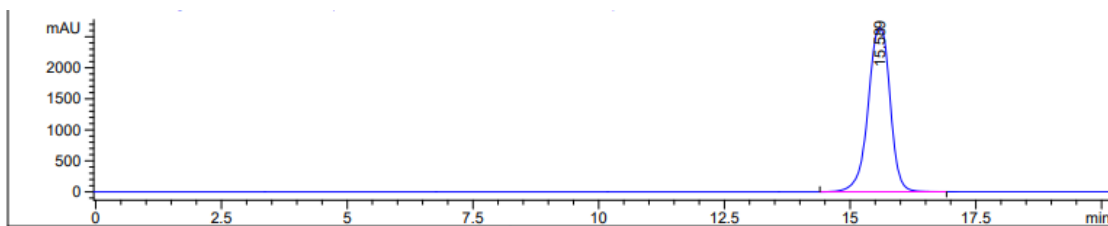
FDCA (5)-1.5 mg/mL



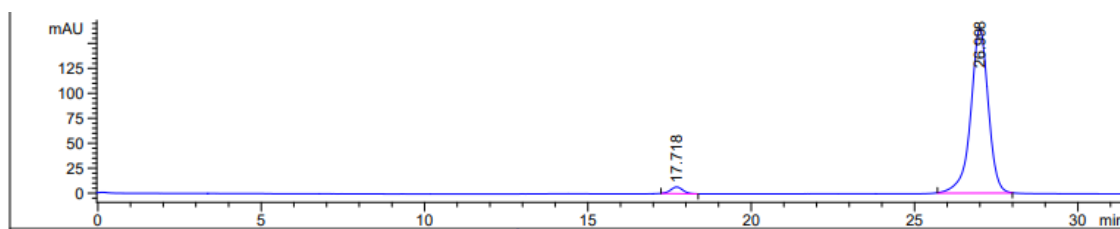
FDCA (5)-2.0 mg/mL



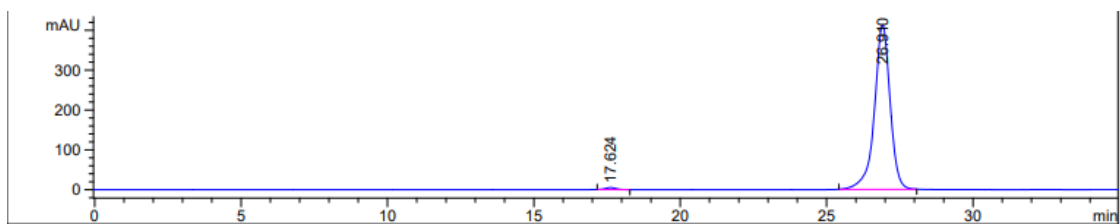
FDCA (5)-2.5 mg/mL



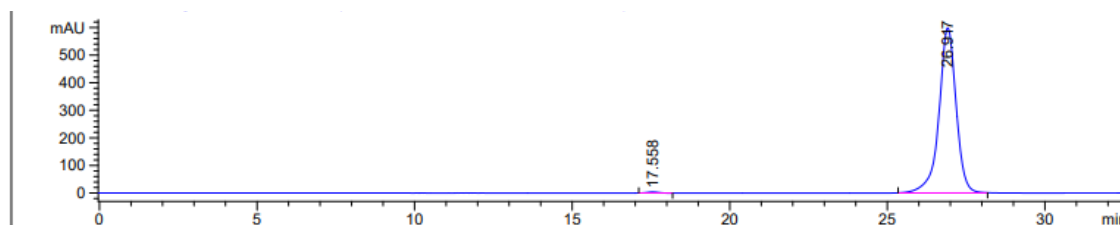
FAL (6)-0.5 mg/mL



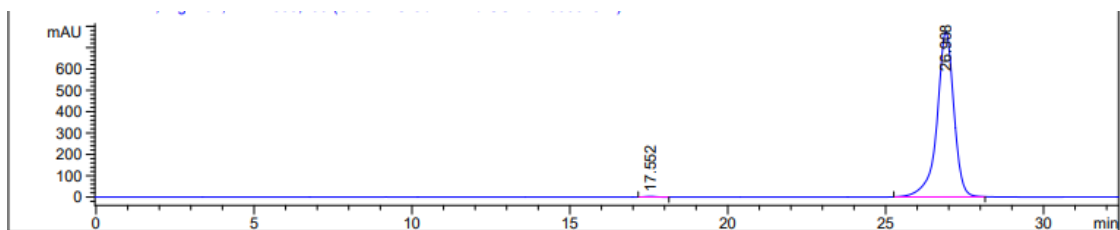
FAL (6)-1.0 mg/mL



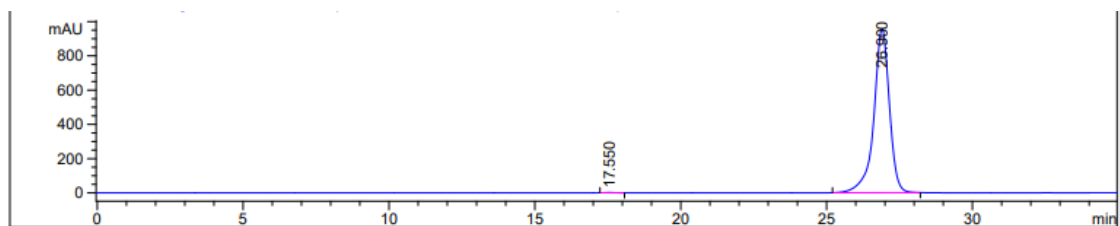
FAL (6)-1.5 mg/mL



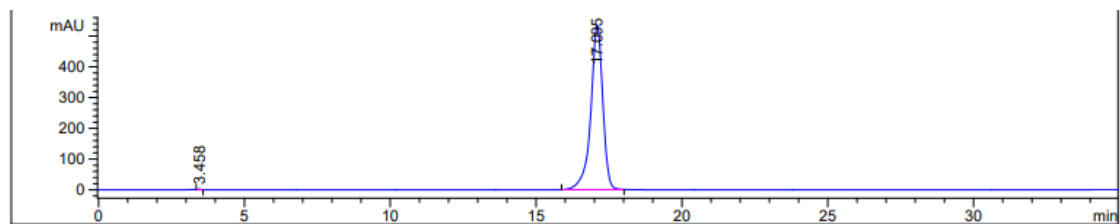
FAL (6)-2.0 mg/mL



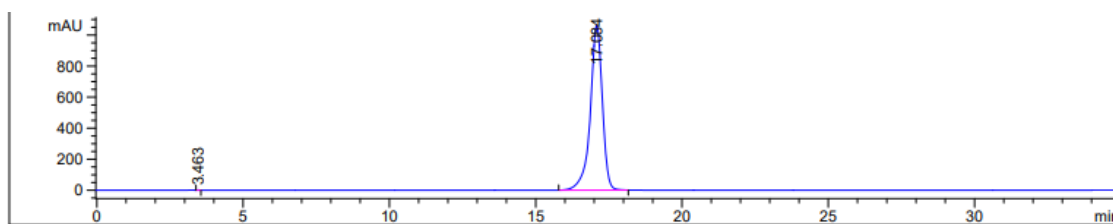
FAL (6)-2.5 mg/mL



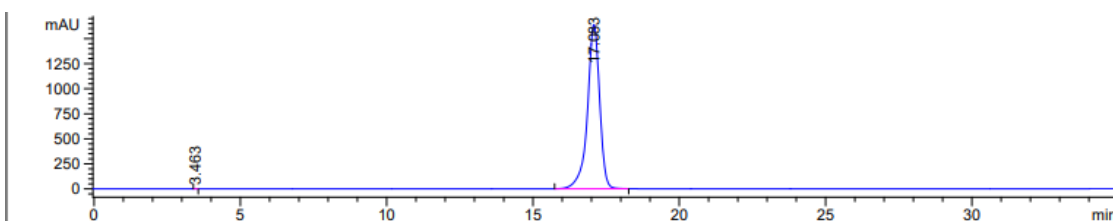
FA (8)-0.5 mg/mL



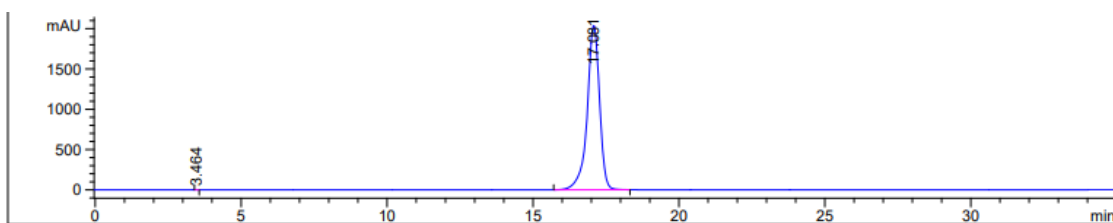
FA (8)-1.0 mg/mL



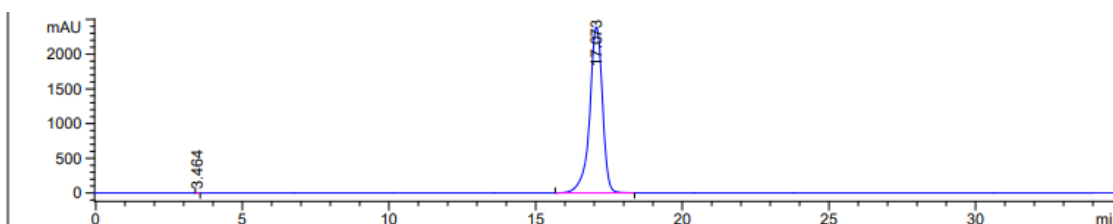
FA (8)-1.5 mg/mL



FA (8)-2.0 mg/mL

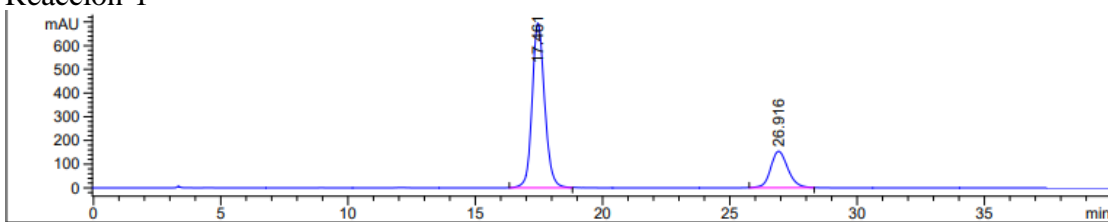


FA (8)-2.5 mg/mL

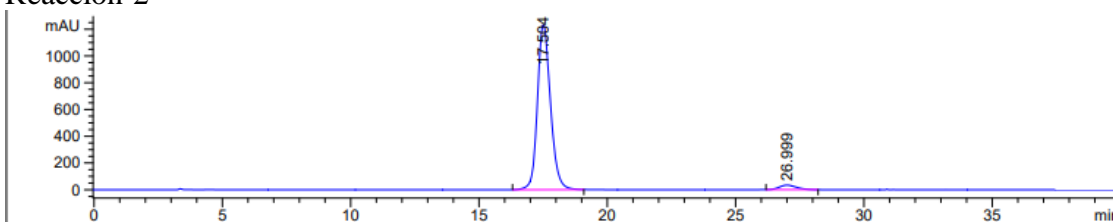


## 2.2. Cromatogramas de la oxidación vía $H_2O_2$ de FAL (6) con cat. Ru/C

Reacción 1

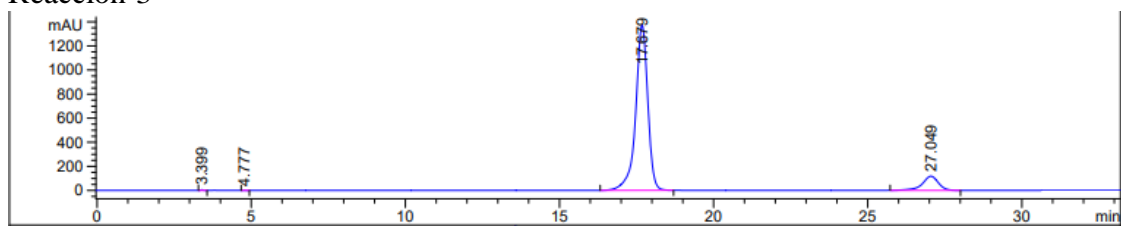


Reacción 2

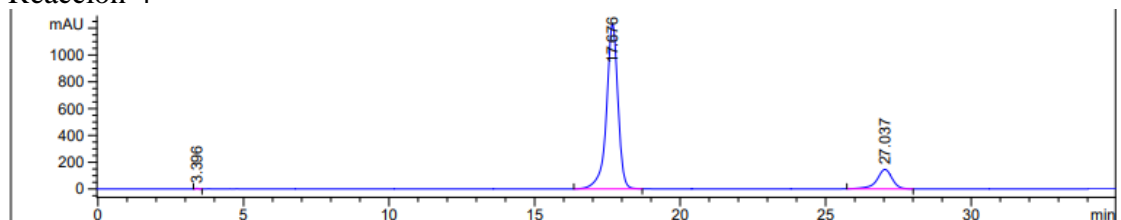




### Reacción 3

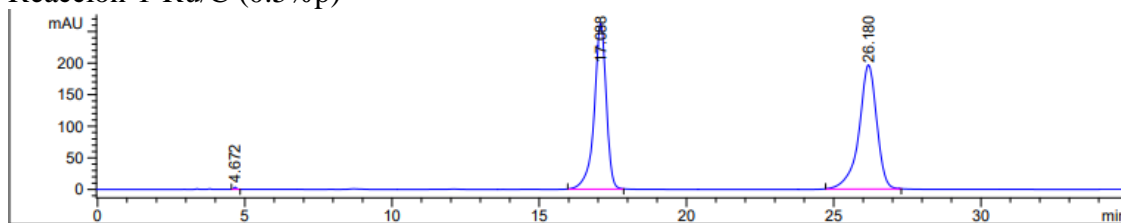


### Reacción 4

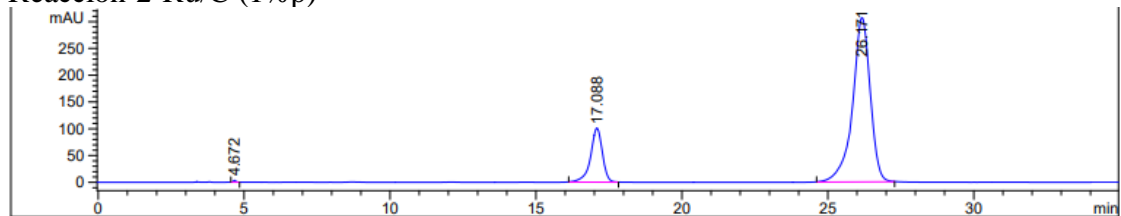


## 2.3. Cromatogramas de la oxidación vía $H_2O_2$ de FAL (7) con cat. Ru sobre distintos soportes

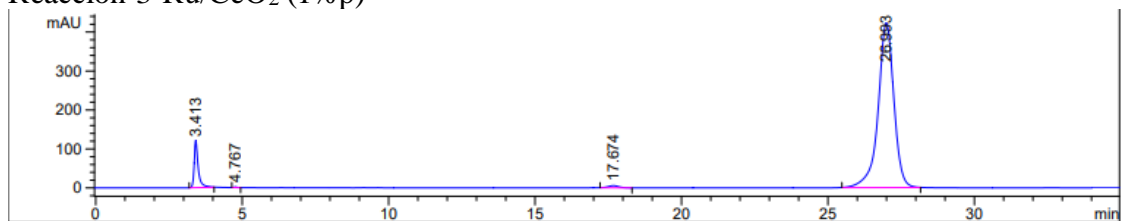
### Reacción 1-Ru/C (0.5%p)



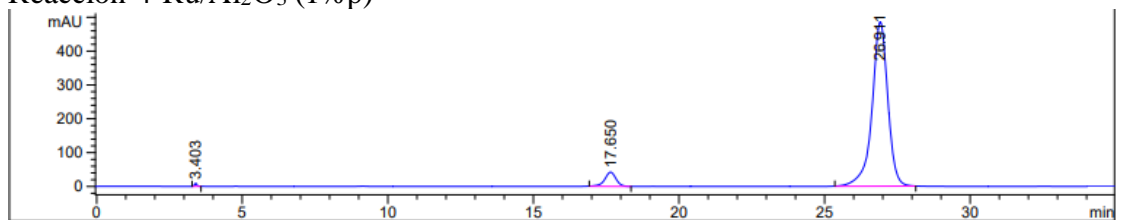
### Reacción 2-Ru/C (1%p)



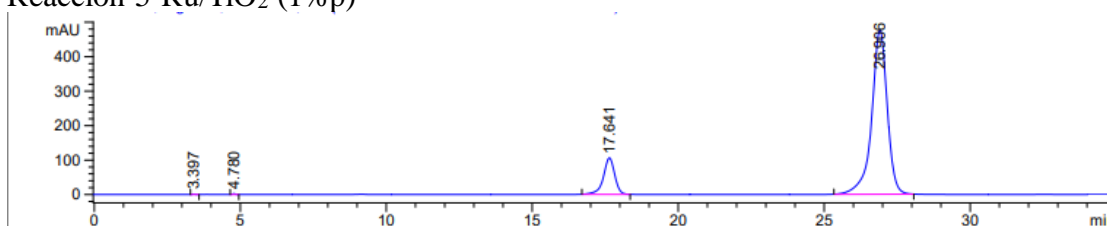
### Reacción 3-Ru/CeO<sub>2</sub> (1%p)



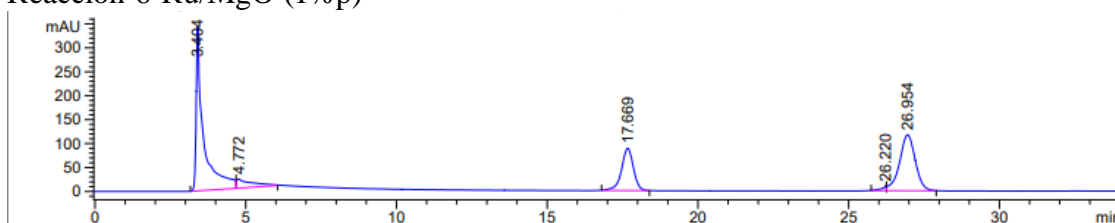
### Reacción 4-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%p)



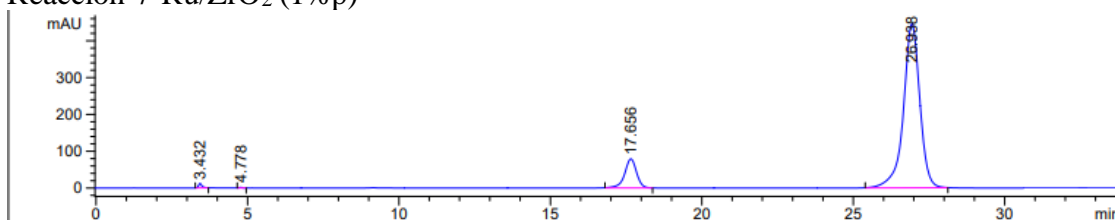
Reacción 5-Ru/TiO<sub>2</sub> (1%p)



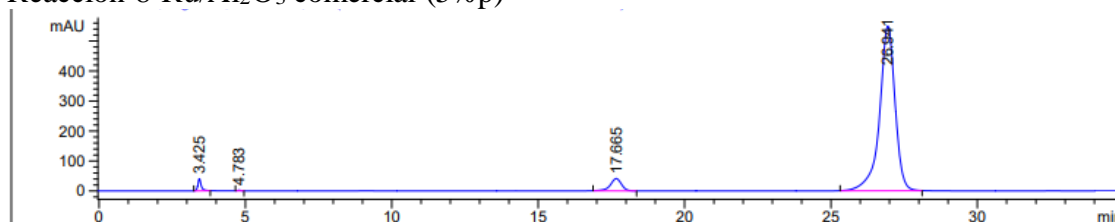
Reacción 6-Ru/MgO (1%p)



Reacción 7-Ru/ZrO<sub>2</sub> (1%p)

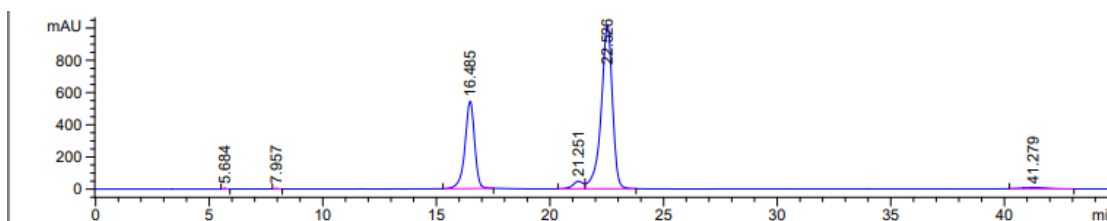


Reacción 8-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (5%p)

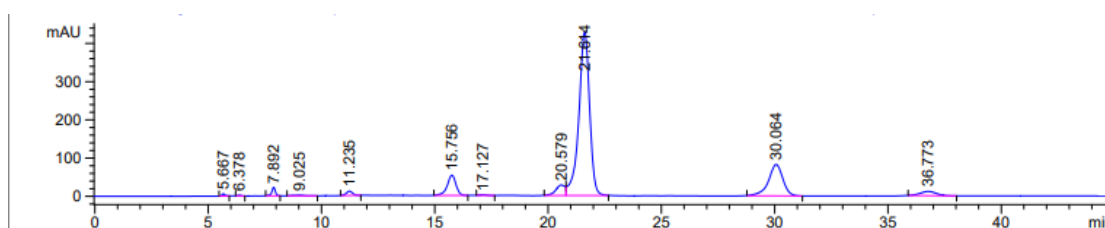


## 2.4. Cromatogramas de la oxidación vía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de HMF (1) con cat. Ru sobre distintos soportes

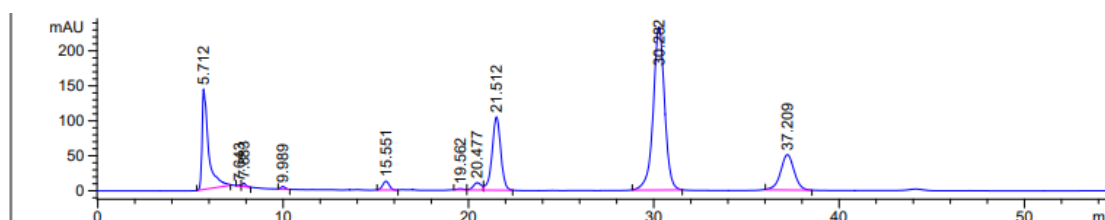
Reacción 1-Ru/C (5%p)



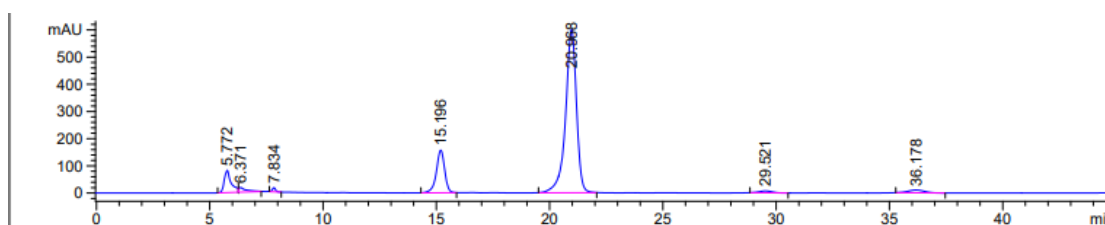
Reacción 2-Ru/CeO<sub>2</sub> (1%p)



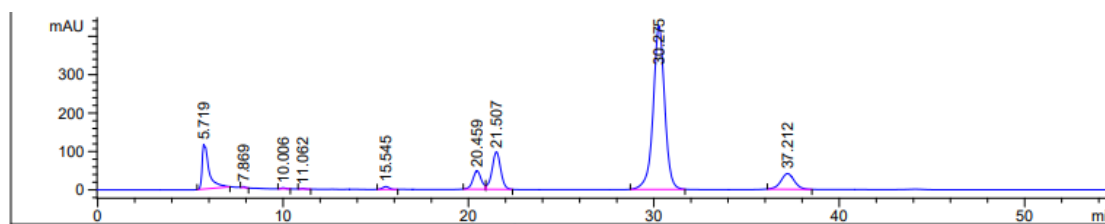
Reacción 3 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%p)



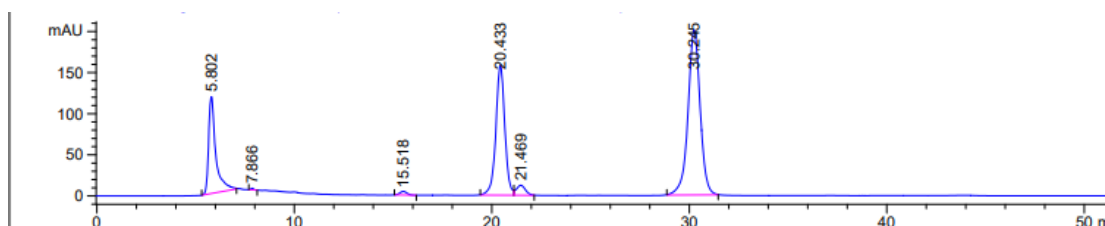
Reacción 4-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%p)<sup>a</sup>



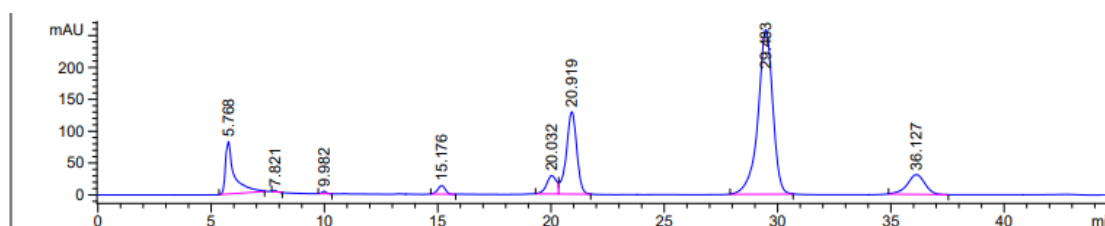
Reacción 5-Ru/TiO<sub>2</sub> (1%p)



Reacción 6-Ru/MgO (1%p)



Reacción 7-Ru/ZrO<sub>2</sub> (1%p)



Reacción 8-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (5%p)

