

**PRODUCCIÓN DE FURFURAL Y ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DE PASTO CAMERÚN MORADO (*PENNISETUM PURPUREUM* CV. *MORADO*) UTILIZANDO UN CATALIZADOR DE ESTAÑO SOPORTADO EN UN CARBÓN ACTIVADO SULFONADO MEDIANTE UN PROCESO DE DOS PASOS**

**IVÁN ALEXANDER ORTIZ CABRERA**  
**TRABAJO DE GRADO**  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS Y SISTEMAS**  
**INDUSTRIALES**

**Ph.D. YINETH PIÑEROS CASTRO**  
**DIRECTORA**  
**Ph.D. LAURA CONDE RIVERA**  
**CODIRECTORA**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA**  
**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO**  
**BOGOTÁ D.C**  
**2021**

# **Production of furfural and levulinic acid from purple Cameroon grass (*pennisetum purpureum* cv. *Morado*) using a tin catalyst supported on a sulfonated activated carbon by a two-step process.**

Iván A. Ortiz<sup>a</sup>, Yineth Piñeros-Castro<sup>a</sup>, Laura R. Conde<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Process and Industrial Systems Engineering Research Group, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Universidad Jorge Tadeo Lozano, Carrera 4 22-61, Bogotá-Colombia.

## **ABSTRACT**

Furfural and levulinic acid (LA) are biomass-derived compounds of high interest for the industry since they allow obtaining multiple products. In this work, their production was evaluated in a two-step process using a tin catalyst supported on a sulfonated activated carbon (CA-S-Sn) based on cocoa husk in a two-phase system. The catalyst was characterized by proximate analysis, SEM-EDS, N<sub>2</sub> adsorption isotherm at 77K, FTIR and Py-FTIR; it presented a microporous structure and a Brønsted and Lewis acid site ratio of 0,057. In the first stage, the temperature and time conditions were evaluated obtaining a furfural yield of 23,28% at 170 °C for 3 h. In the second stage, the effect of process temperature and time on the yield and energy expenditure of AL production was evaluated using the response surface methodology; an AL yield of 28,25 % was obtained with an energy expenditure of 0,12 kWh/gAL at 180,39 °C for 1,83 h. These results demonstrate the possibility of obtaining furfural and AL in a two-step process from purple Cameroon grass.

Keywords: Biomass Conversion, Catalytic Processes, Furfural, Levulinic Acid.

## **1. Introducción**

En los últimos tiempos, debido a la reducción en el suministro de recursos fósiles no renovables del planeta, ha aumentado el interés en el uso de recursos renovables para la obtención de productos químicos y energía a fin de satisfacer las necesidades de consumo y así mantener la calidad de vida actual (Kui et al., 2019). Las problemáticas sobre los altos precios del combustible, la seguridad energética, el cambio climático y el desarrollo económico rural, están incitando tanto a gobiernos como industrias, al desarrollo de nuevas tecnologías en la generación de productos a partir de cultivos agrícolas, ya que es una materia prima renovable, sostenible, de amplia distribución y bajo precio (Fontoura et al., 2014; Gerardus et al., 2015; Gürbüz et al., 2012). El cultivo de pasto Camerún morado (*P. purpureum* cv. *Morado*), presenta un potencial significativo como fuente de materias primas y energía renovable; se desarrolla bien desde el nivel de mar hasta los 2.200 metros de altura y en zonas con lluvias entre los 1.000 y 4.500 milímetros al año (Cerdas & Vallejos, 2010; Ducca et al., 2009), ostentando un rápido crecimiento de hasta 4 cosechas al año, baja demanda de fertilizantes, con un rendimiento anual de 24,59 toneladas de materia seca por hectárea (Hinojosa et al., 2014). En este contexto, este es uno de los cultivos con mayor potencial para usos energéticos de bajo impacto ambiental, sin afectar la seguridad alimentaria (Bhowmick et al., 2017). Su biomasa tiene una estructura física compleja compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (Piñeros Castro, 2012).

Durante la conversión de la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa y la celulosa pueden hidrolizarse en primer lugar en azúcares de 5 y 6 carbonos, luego los azúcares se degradan aún

más en compuestos de plataformas importantes, como furfural y ácido levulínico respectivamente; estos compuestos son usados en la producción de biocombustibles, plásticos, productos farmacéuticos, entre otros (Rackemann et al., 2014; X. Wang et al., 2018). La conversión de furfural y ácido levulínico, a otros productos químicos de alto valor agregado como (alcohol furfúrico y los ésteres de levulinato) y biocombustibles como ( $\gamma$ -valerolactona y 1,5 pentanodiol) ha atraído una atención generalizada en todo el mundo (X. Li et al., 2019). El Departamento de Energía de EE. UU. también ha incluido el furfural y ácido levulínico entre los doce productos químicos de base biológica de alto valor agregado (Kui et al., 2019).

Actualmente se presentan distintas tecnologías para su producción, tales como proceso biofine, catalizadores ácidos homogéneos, catalizadores ácidos heterogéneos (metálico y no metálico), solvólisis, líquidos iónicos y fluidos supercríticos. El proceso biofine y el uso de catalizador homogéneo son aún los métodos más utilizados en industrias convencionales, con rendimientos aproximados de 40-50% furfural y 16-60% ácido levulínico (Hayes et al., 2006; Morone et al., 2015; X. Wang et al., 2018). Sin embargo, la utilización de ácidos minerales homogéneos como  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , entre otros, presentan un elevado costo, alto consumo energético, corrosión en los equipos, productos no deseados, difícil recuperación, y generación de grandes cantidades de aguas residuales (Qixuan Lin et al., 2017; Rackemann et al., 2014). Los métodos de solvólisis, líquidos iónicos y fluidos supercríticos, presentan un requerimiento energético elevado al igual que su costo (Aishah & Amin, 2013; M. Li et al., 2016; Morone et al., 2015).

Alternativamente, los catalizadores ácidos heterogéneos como las zeolitas, óxidos metálicos, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, y materiales carbonosos, poseen un bajo requerimiento energético y un costo moderado, son bastante selectivos y no presentan problemas de corrosión en equipos (S. S. Chen et al., 2017; Morone et al., 2015; Rinaldi & Schüth, 2009). Especialmente, los catalizadores de ácidos sólidos carbonosos han atraído una atención creciente para la conversión de biomasa debido a su bajo precio, facilidad para reciclarse, estabilidad a altas temperaturas, utilización en diferentes medios de reacción (agua, solventes orgánicos o líquidos iónicos), y además, su acidez superficial puede modificarse fácilmente para mejorar la selectividad de los productos (Alonso et al., 2013; S. S. Chen et al., 2017; X. Li et al., 2019; Mateo et al., 2020; Oysel et al., 2019; Ramli & Amin, 2015b; Sharghi et al., 2018). Además, los catalizadores de carbono sulfonados metálicos pueden simplificar efectivamente el proceso de pretratamiento de la materia prima y reducir el uso de catalizadores ácidos líquidos (Haiping et al., 2019). Con la finalidad de reducir la toxicidad en los catalizadores ácidos heterogéneos metálicos (W. Wang et al., 2015) y (Zhao et al., 2019) evaluaron diferentes sales metálicas e identificaron que los iones de  $Sn^{4+}$  y  $Sn^{2+}$  libres de toxicidad, reportaron un mayor rendimiento en la conversión de biomasa a furfural y ácido levulínico directamente de biomasa.

Para la reacción catalítica es necesario la presencia de agua y un solvente orgánico, debido a una mayor eficiencia en comparación con los sistemas monofásicos, en éstos el furfural producido en la fase acuosa se puede extraer de inmediato en la fase orgánica. Por lo tanto, las reacciones secundarias no deseadas entre productos e intermedios u otros compuestos podría reducirse considerablemente e incluso suprimirse (Dalessandro & Pliego, 2018; Ji et al., 2017). Se han evaluado diferentes solventes orgánicos (tolueno, MIBK, CPME, GVL), el agua/tolueno y el agua/CPME como sistemas bifásicos exhibieron mejores rendimientos de furfural (Qing et al., 2016).

Para la producción de furfural a partir de biomasa lignocelulósica se han estudiado diferentes tipos de biomasa como sustrato, al igual que distintos catalizadores de carbón sulfonado sintetizados a partir de diferentes materiales precursores. Se ha evaluado licor de maíz como sustrato y almidón de patata como material precursor con un rendimiento de 69,5% (Gómez Millán

et al., 2019), licor de mazorca de maíz como sustrato y residuo del hidrolizado como material precursor, con un rendimiento de 81,15% (Deng et al., 2016). De igual manera para del ácido levulínico, se ha utilizado paja de maíz como sustrato y paja de trigo como material precursor con un rendimiento de 18,32 % (Ozsel et al., 2019), adicionalmente celulosa como sustrato y lignina como material precursor con rendimiento del 48,4% (Han et al., 2019).

Con relación a los procesos para la obtención de estas moléculas en simultáneo, estos se han realizado en una y dos etapas, utilizando diferentes tipos de catalizadores. Algunos estudios reportan el desarrollo de un catalizador de carbón sulfonado sintetizado a partir de huminas de biomasa y utilizando bambú como sustrato, el proceso se desarrolla en una etapa con la utilización de sulfolano como solvente, a un tiempo de 2 horas y temperatura de 180°C, obteniendo rendimientos de 27% en furfural y 46% en ácido levulínico (K. Wang et al., 2018). Debido a la diferencia en la estructura de la hemicelulosa y la celulosa, es difícil obtener altos rendimientos de furfural y ácido levulínico mediante la conversión en un solo paso, por lo que la conversión de furfural y ácido levulínico aumentan en un proceso en dos pasos (Ji et al., 2017; X. Wang et al., 2018; Wenzhi et al., 2016).

Para la obtención de los compuestos de interés en dos etapas, se ha estudiado un proceso en un reactor tipo batch utilizando un catalizador de estaño soportado en una arcilla sulfonada (Sn-MMT/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), extrayendo el furfural en la primera etapa luego de 144 minutos a 170 °C, utilizando diclorometano como solvente y continuando con la degradación de hexosas en la segunda etapa por 180 minutos a 180°C para la obtención de ácido levulínico, con rendimientos de 88% en furfural y 62% en ácido levulínico (X. Wang et al., 2018).

Hasta el momento no se han reportado estudios en los que se evalúe el uso de un catalizador de estaño soportado en un carbón activado sulfonado derivado de biomasa. En el presente estudio, se estudió la conversión directa de biomasa lignocelulósica proveniente de pasto Camerún morado a furfural y ácido levulínico, en presencia de un nuevo catalizador de estaño soportado en un carbón activado sulfonado, sintetizado por la carbonización incompleta de la cascarilla de cacao y funcionalizado con grupos ácidos. Se evaluó el proceso en dos etapas: en la primera etapa la hemicelulosa de tipo xilano se fraccionó selectivamente del pasto y luego se convirtió en furfural, y en la segunda etapa la fracción sólida (pasto tratado y ácidos sólidos) se trató adicionalmente a una temperatura superior para la producción de ácido levulínico. Este enfoque es favorable al medio ambiente y podría hacer que los componentes principales (hemicelulosa y celulosa) del pasto se fraccionen selectivamente y se convirtieran de manera eficiente. Además, se investigaron las variables con mayor relación en el rendimiento del proceso, como la temperatura y tiempo de reacción y se utilizó un sistema bifásico (tolueno-agua) para una mayor eficiencia en la extracción de los productos y evitar la generación de subproductos.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Productos químicos, materias primas y caracterización

Se utilizaron reactivos estándar de furfural (HPLC,  $\geq 99,0\%$ ), ácido levulínico (HPLC,  $\geq 99,0\%$ ) (Sigma-Aldrich),  $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR,  $\geq 99,0\%$ ), tolueno (AR,  $\geq 99,0\%$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (AR,  $\geq 99,0\%$ ) y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (AR,  $\geq 99,0\%$ ). Se adquirió el pasto Camerún morado (*Pennisetum purpureum cv. Morado*) de un cultivo local en Nariño, Colombia. El material se lavó, secó a  $80^\circ\text{C}$  y se redujo de tamaño hasta partículas de 1 mm. Adicionalmente se utilizó cascarilla de cacao suministrada por la empresa local Zurych.

La caracterización del material incluyó la determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina siguiendo el protocolo propuesto por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable NREL, en donde se usó la guía NREL/TP-510-42622, para cuantificación de cenizas y la guía NREL/TP-510-42618 para cuantificación de lignina y carbohidratos estructurales (Sluiter et al., 2011).

### 2.2. Síntesis y caracterización del catalizador

La cascarilla de cacao se lavó, se secó y se molió hasta un tamaño de partícula inferior a 1 mm. Posteriormente 25 g de cascarilla se impregnaron con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (55% p/v) en una relación de 1:1 (p/p), a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas; en seguida, se carbonizó la mezcla en atmósfera de  $\text{N}_2$  (40 mL/min), a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas; luego de la activación el material se lavó hasta pH neutro. A continuación, se pusieron en contacto 25 g de carbón activado y 250 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96% v/v), esta mezcla se llevó a una temperatura de  $210^\circ\text{C}$  a 500 rpm durante 10 horas. Una vez terminada la sulfonación, la muestra se lavó con agua desionizada hasta pH neutro (Shu et al., 2010). Este carbón activado sulfonado (CA-S) se sumergió en una solución de  $\text{SnCl}_2$  (0,34 M) a  $80^\circ\text{C}$  durante 30 minutos y 500 rpm. Al finalizar este proceso se lavó el material para eliminar restos de sales y se secó a  $105^\circ\text{C}$  durante 6 horas (Haiping et al., 2019; Qixuan Lin et al., 2017; Madduluri et al., 2020), generando así el catalizador de carbón activado sulfonado estañado (CAS- Sn).

La caracterización del catalizador se llevó a cabo mediante análisis próximo, microscopía electrónica de barrido con espectroscopia por dispersión de energía (SEM-EDS), isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con piridina adsorbida (Py-FTIR). El análisis próximo permitió establecer el contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo, y contenido de cenizas, este se determinó mediante el procedimiento que se proporciona en la literatura (ASTM 2867–09, 2014; ASTM 5832–98, 2014; ASTM 2866–94, 1999; ASTM 3838–80, 1999; ASTM D-5029, 2011). La morfología y el análisis elemental cualitativo se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a un voltaje de aceleración de 10 kV, usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-6490-LV equipado con un detector de espectroscopia por dispersión de energía (EDS) para análisis químico. La determinación de las propiedades texturales (área superficial y volumen de poro) se realizaron utilizando el equipo de porosimetría Micromeritics ASAP 2020. Inicialmente, la muestra se desgasificó a  $200^\circ\text{C}$  por 4 horas, empleando una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Posteriormente, se realizó el análisis de fisorción de nitrógeno a 77K. La estimación del área superficial se realizó utilizando el método de Langmuir, para el volumen, tamaño y ancho del poro se utilizó el método DFT. Se utilizaron los espectros FTIR para detectar enlaces químicos y grupos funcionales en espectrómetro Agilent CARY 630 a temperatura ambiente en el intervalo

de números de onda de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , los espectros Py-FTIR se utilizaron para determinar las proporciones de sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

### 2.3. Producción de furfural y ácido levulínico a partir de pasto Camerún morado.

#### 2.3.1. Producción de furfural en la primera etapa

Las condiciones para evaluar el furfural en esta primera etapa se consideraron teniendo en cuenta lo reportado por (Deng et al., 2016; W. Li et al., 2017; Qi xuan Lin et al., 2018; K. Wang et al., 2018; L. Zhang et al., 2018) los cuales utilizaron biomasa como sustrato y diferentes catalizadores carbonosos sulfonados elaborados a partir de distintas especies de biomasa como material precursor. En todos los ensayos se utilizó una relación solvente-agua (4:6), relación catalizador-biomasa (0,75:1) (X. Wang et al., 2018), empleando tolueno como solvente (Qing et al., 2016).

Se validaron las mejores condiciones para esta etapa utilizando xilosa de grado analítico, evaluando temperaturas de reacción de 160 °C, 170 °C y 180 °C a un tiempo de residencia de 2 horas, posteriormente se evaluaron tiempos de 1, 2 y 3 horas a temperatura de 170 °C.

Los experimentos de la reacción hidrotérmica se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 50 mL a 500 rpm. El reactor fue cargado con 0,7 g de biomasa, 0,525 g de catalizador (CA-S-Sn), 14 mL de solvente y 21 mL de agua. Después de la reacción, el reactor se enfrió y las fases acuosa y orgánica fueron separadas de la fracción sólida por centrifugación y las fases por decantación. La fase orgánica fue filtrada y analizada para determinar el contenido de furfural (Sección 2.3.3).

Los rendimientos de furfural se calcularon de acuerdo a la Ec. (1)

$$\text{Furfural yield}(\%) = \frac{\text{Peso de furfural producido (mg)}}{\text{Peso de pasto} \times \% \text{ Hemicelulosa}} \times \frac{132 \text{ g/mol}}{96 \text{ g/mol}} \times 100\% \quad \text{Ec. (1)}$$

Los valores de 132 g/mol y 96 g/mol corresponden al peso molecular de las unidades de xilosa y furfural respectivamente. Las mejores condiciones de esta etapa se tuvieron en cuenta para la segunda etapa en la que se evaluó la producción de ácido levulínico a partir de la fracción acuosa y la biomasa restante.

#### 2.3.2. Producción de ácido levulínico en la segunda etapa

La fase acuosa con la biomasa residual y el catalizador sólido, resultantes de la etapa anterior, se colocaron en el reactor para evaluar la producción de ácido levulínico. Se realizó un diseño experimental factorial de  $2^2$  factores Temperatura (A) y tiempo (B) de reacción en dos niveles (Tabla 1). Los datos fueron procesados para su análisis estadístico utilizando el software Design Expert 12.0.3.

**Tabla 1**

Rango y niveles experimentales para las variables independientes.

Variables independientes	Símbolo	Rango y nivel		
		-1	0	1
Temperatura de reacción (°C)	A	170	180	190
Tiempo de reacción (h)	B	1	2	3

Los experimentos se ejecutaron utilizando la metodología de superficie de respuesta RSM, para encontrar las condiciones óptimas experimentales. Las variables de respuesta fueron rendimiento de AL y gasto energético Ec. (2) y Ec. (3).

$$AL\ yield(\%) = \frac{\text{Peso de AL producido (mg)}}{\text{Peso de pasto} \times \% \text{ Celulosa}} \times \frac{162\ g/mol}{116,1\ g/mol} \times 100\% \quad (2)$$

Los valores de 162 g/mol y 116,1 g/mol corresponden al peso molecular de las unidades de glucosa y AL respectivamente.

$$Eficiencia\ energética = \frac{\text{Consumo de energía eléctrica (kWh)}}{\text{gramos de AL producidos (g)}} \quad (3)$$

Los modelos matemáticos para las variables de respuesta rendimiento de AL y gasto energético se ajustaron a modelos polinomiales de segundo orden Ec. (4) y Ec. (5).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_{11}A^2 + \beta_{22}B^2 + \beta_{12}AB \quad (4)$$

$$Y_j = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_{11}A^2 + \beta_{22}B^2 + \beta_{12}AB \quad (5)$$

donde  $Y_i$  y  $Y_j$  son el rendimiento de AL y gasto energético, respectivamente; A y B son las variables;  $\beta_0$  es el coeficiente de regresión;  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los coeficientes lineales;  $\beta_{11}$  y  $\beta_{22}$  son los coeficientes cuadráticos;  $\beta_{12}$  es el coeficiente de interacción de segundo orden. Para la optimización multicriterio se utilizó la función deseabilidad, maximizando el rendimiento de AL con un nivel de importancia de 5 y minimizando el gasto energético por g de AL con un nivel de importancia de 3.

### 2.3.3. Análisis químico

El furfural y ácido levulínico obtenidos se cuantificaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), detector de índice de refracción (RI) y una columna Aminex HPX-87H (Bio-Rad). La temperatura del detector RI y la columna se mantuvieron a 55 ° C, y la fase móvil fue ácido sulfúrico 5 Mm, con un flujo de 0,6 ml/min.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización de la biomasa

La composición química de la muestra de biomasa indica que el pasto Camerún morado presenta una composición en (% peso) de: 43,4 celulosa, 22,3 hemicelulosa, 23 lignina, 8,88 cenizas y 2,4 humedad. Se encuentra un alto contenido de hemicelulosa y celulosa, polímeros naturales que se hidrolizan dando origen a moléculas de xilosa y glucosa, que se transforman en furfural y ácido levulínico mediante la reacción de deshidratación de pentosas en el caso de furfural y la deshidratación de hexosas a hidroximentilfurfural y su posterior rehidratación para ácido levulínico (Rackemann et al., 2014). Vale la pena resaltar que hasta la fecha no se han reportado estudios de la composición química de la biomasa utilizada en este trabajo.

#### 3.2. Caracterización del catalizador

El análisis próximo del catalizador (CA-S-Sn) indicó un contenido de humedad de 9,97%, 39,06% de volátiles, 3,97% de cenizas y 47% de carbono fijo. Se observa un contenido elevado de volátiles, similar a lo obtenido por (Cerro et al., 2013), que se atribuye a la concentración de grupos sulfónicos generados al tratar el carbón activado con  $H_2SO_4$ , los cuales son sensibles a la temperatura. Adicionalmente, el contenido de cenizas en el catalizador inferior al 10% está también relacionado con el tratamiento con  $H_2SO_4$ , ya que al poner en contacto el carbón activado con un ácido fuerte se extrae materia mineral.

El análisis SEM del catalizador (CA-S-Sn) se muestra en la Fig. 1, evidenciando la presencia de pequeños cristales alargados distribuidos sobre la superficie rugosa del catalizador. La Tabla 2 recopila la composición másica de la superficie de la muestra a partir de los espectros EDS tomados en zonas puntuales y en la micrografía completa. Los espectros en su conjunto confirmaron la impregnación de S y Sn en el catalizador CA-S-Sn evidenciando la presencia de estos 2 elementos; sin embargo, se observa también que el estaño se encuentra distribuido de manera heterogénea presentando mayor concentración en los cristales observados (espectros 1 y 2) y menos concentración en las zonas oscuras de la micrografía (espectro 3); los cristales presentaron además carbono y oxígeno sugiriendo la posible formación de carbonato de estaño (II). Otros elementos que se han detectado a partir del catalizador CA-S-Sn por EDS son C, O, Cl, Al, P y Si.

Los resultados del análisis textural del catalizador (CA-S-Sn) se indican en la tabla 3. La superficie específica del catalizador fue de 338,1  $m^2/g$  y tamaño de poro 1,79 nm que indica una estructura microporosa con un área superficial considerable que proporciona más sitios activos para la reacción (Han et al., 2019), lo que puede favorecer la actividad catalítica.

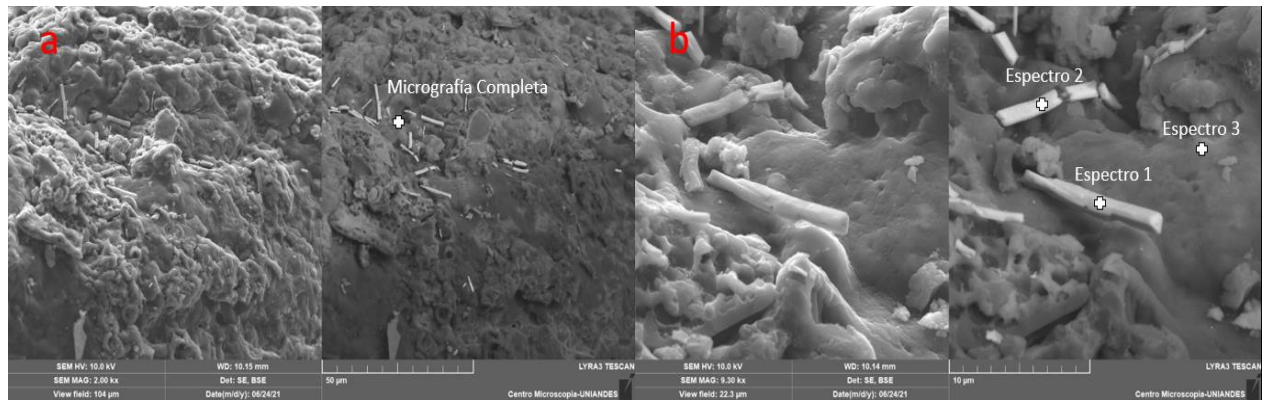
(Ozsel et al., 2019) prepararon catalizadores ácidos sólidos carbonosos sulfonados a partir de paja de trigo. Entre los catalizadores preparados BT500S carbonizado a 500 °C, presenta un área superficial de 306,3  $m^2/g$ , un tamaño de poro de 1,72 nm, un volumen de poro de 0,13  $cm^3/g$  y un ancho de poro de 0,68 nm, muy similar al análisis textural reportado en este estudio, sin embargo, el catalizador BT300S preparado a una temperatura de carbonización de 300 °C reportó el mayor rendimiento de AL 18,32% (65.6 g AL / g paja de maíz). En este estudio el catalizador CA-S-Sn preparado a una temperatura de carbonización de 500 °C obtuvo un rendimiento de 28,25% (88,74 g AL / g pasto Camerún). Este rendimiento mayor al reportado por (Ozsel et al., 2019), se puede deber a la utilización de un solvente, como también a las características del catalizador. No obstante, según lo sugerido por (Ozsel et al., 2019) el desempeño del catalizador podría favorecerse empleando una temperatura de carbonización menor, lo que favorece la presencia

de un mayor número de láminas de carbono más pequeñas, incrementando la densidad de sitios sulfonados que se unen al material carbonoso (Ozsel et al., 2019). Una mayor cantidad de grupos funcionales hidrófilos (-SO<sub>3</sub>H) en la hoja de carbono también mejorará la hidrofiliía del material de carbono para que las moléculas de agua puedan difundirse más fácilmente en el interior de la masa de carbono (Shu et al., 2010).

**Tabla 2**

Espectroscopia por dispersión de energía (EDS)

Elemento	% Peso			Micrografía completa
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	
C	13,72	15,21	61,29	67,99
O	26,74	26,03	16,69	16,88
Al	0,51	1,08	-	0,59
Si	0,18	0,35	-	0,13
P	0,26	0,35	0,44	0,56
S	0,41	0,29	0,8	0,67
Cl	2,01	1,52	1,37	0,98
Sn	56,17	55,16	19,42	12,21
Total	100	100	100	100



**Fig. 1.** Imágenes de microscopio electrónico de barrido del catalizador CA-S-Sn se amplía a 50 µm y 10µm, como se muestra en a, b.

**Tabla 3**

Propiedades texturales del catalizador CA-S-Sn

Muestra	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño del poro (nm)	Ancho de poro medio (nm)
CA-S-Sn	338,1	0,16	1,79	0,61

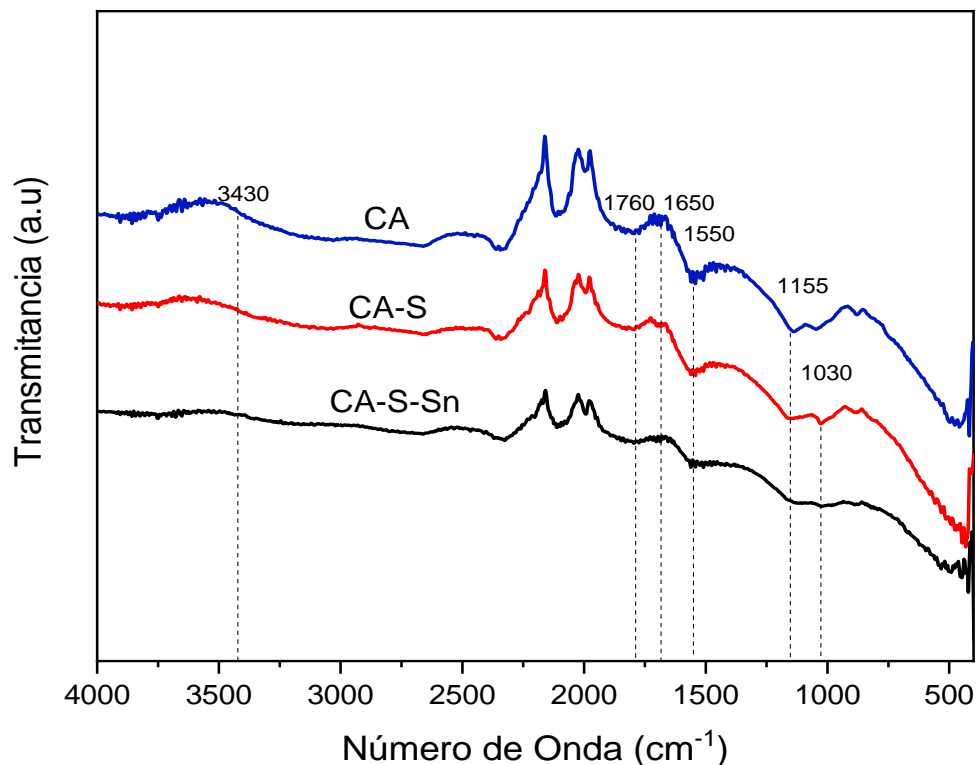
El espectro de FTIR de CA-S-Sn, CA-S y CA (Fig. 2), mostró un pico a 1550 cm<sup>-1</sup>, lo que indica la presencia de grupos aromáticos (C=C) (Bureros et al., 2019; Farabi et al., 2019; Yang et al., 2019). Lo que propicia la incorporación de los grupos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) a la biomasa carbonizada (Hara et al., 2004; Okamura et al., 2006).

Los distintos materiales CA, CA-S y CA-S-Sn tienen bandas típicas de grupos funcionales hidroxilo (-OH) a 3430 cm<sup>-1</sup> (X. Li et al., 2020), carboxílicos (-COOH) a 1760 cm<sup>-1</sup> (Arancon et al., 2011; Ozsel et al., 2019), sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) a 1155 cm<sup>-1</sup> y 1030 cm<sup>-1</sup> (Mateo et al., 2020; Nakajima & Hara, 2012; Yang et al., 2019). En particular la banda a 1030 cm<sup>-1</sup> se presenta únicamente en CA-S, lo que indica que los grupos de ácido sulfónico se introdujeron con éxito en la sulfonación (Farabi et al., 2019; Shen et al., 2018).

El número de los grupos -SO<sub>3</sub>H, -COOH y -OH en la estructura del carbono y la afinidad con las moléculas de carbohidratos han sido catalogadas como responsables de una mayor actividad de este tipo de catalizador en las reacciones de hidrólisis y conversión (Ozsel et al., 2019).

El espectro de FTIR de CA-S-Sn y CA-S indicaron que las bandas características en 3430, 1760, 1650, 1550, 1155 cm<sup>-1</sup> estaban menos pronunciadas con respecto a las observadas en CA. El agua se puede polarizar mediante cationes intercambiados en el espacio entre capas de CA, y las bandas de vibración centradas en 3430 y 1650 cm<sup>-1</sup> se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento y flexión del agua adsorbida, respectivamente. La disminución de las señales a números de onda de 3430 y 1650 cm<sup>-1</sup> en los espectros FTIR de CA-S-Sn sugiere la pérdida de agua entre capas, lo que indirectamente señala una posible destrucción de la estructura de CA (Qixuan Lin et al., 2017; Liu et al., 2013).

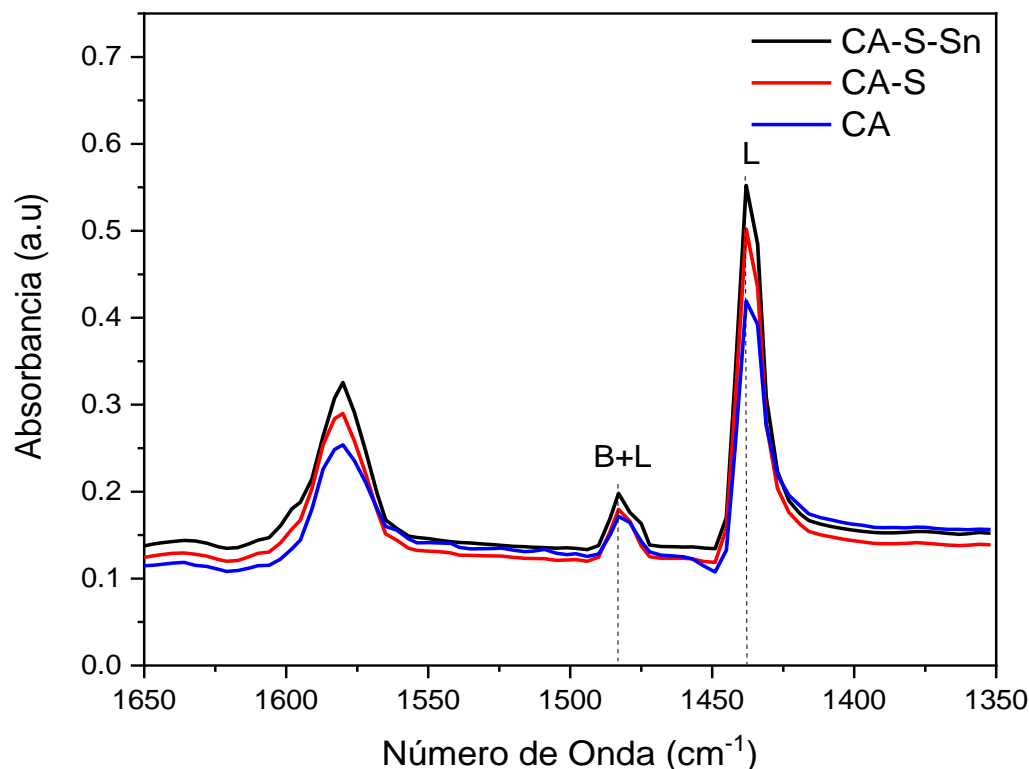
La disminución de los grupos -OH en el catalizador CA-S-Sn también puede deberse a su unión con Sn<sup>2+</sup>, formando grupos Sn-OH parcialmente hidrolizados que actúan como ácido de Brønsted (J. Wang et al., 2012). Por su parte, la disminución de la señal correspondiente a los grupos sulfónicos -SO<sub>3</sub>H (1155 y 1030 cm<sup>-1</sup>) en el catalizador puede indicar la unión de iones Sn<sup>2+</sup> para formar sitios ácidos de Brønsted más fuertes, lo que en consecuencia debería favorecer la eficiencia de la reacción (Y. Li et al., 2010; Qixuan Lin et al., 2017).



**Fig. 2.** Espectro infrarrojo del catalizador CA-S-Sn, CA-S, CA.

El FTIR con piridina adsorbida es una técnica analítica de superficie para distinguir sitios ácidos de Brønsted y Lewis (Fig. 3). Las moléculas de sonda de piridina adsorbidas tienden a acoplarse con centros catalíticos apróticos (Lewis) y/o protónicos (Brønsted) a través de los pares electrónicos de nitrógeno para formar complejos de piridina enlazados coordinativamente y/o iones de piridio que pueden ser detectados gracias a las vibraciones de sus anillos (W. H. Chen et al., 2006). Las bandas a  $1440\text{ cm}^{-1}$  se correlacionaron con la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis (Foo et al., 2014; Ramli & Amin, 2015a). Además, la banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$  se asocia con piridina adsorbida en los sitios ácidos de Brønsted y Lewis (X. Li et al., 2019).

El grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  como un ácido de Brønsted típico mejoró la adsorción de piridina. Además, la relación de sitios ácidos de Brønsted/sitios ácidos de Lewis (relación B/L) aumentó de 0.052 a 0.054, después de que el CA fuera sulfonado (CA-S), posteriormente dicha relación se incrementó de 0.054 a 0.057 con la adición de  $\text{Sn}^{2+}$  al CA-S.

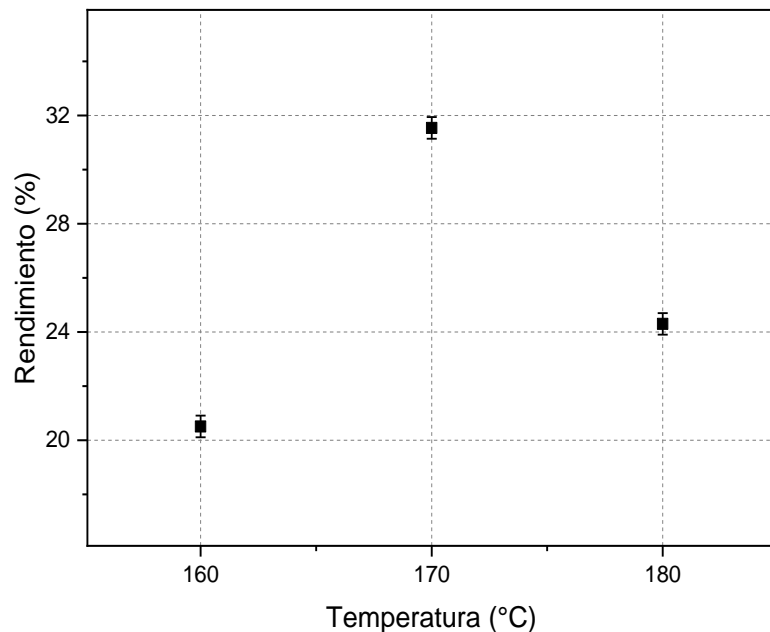


**Fig. 3.** Espectro FTIR adsorbido por piridina en CA-S-Sn, CA-S, CA.

### 3.2. Obtención de furfural a partir de xilosa con catalizador CA-S-Sn

Se utiliza xilosa como sustrato con la finalidad de evaluar la efectividad del catalizador y las condiciones para la producción de furfural en la primera etapa. En Fig. 4, se indica el rendimiento de furfural producido a 2 horas de reacción a temperaturas de 160, 170 y 180 °C. Observando un rendimiento de 31,54% a 170 °C como la mejor condición para esta variable. En la tabla 4, se indica el rendimiento de furfural a 170°C durante 1, 2 y 3 horas. Observando un rendimiento de 37,53% a 3 horas de reacción. Identificando así, las mejores condiciones de reacción para la primera etapa (170°C a 3h).

Se encontró que el catalizador es efectivo para la conversión de furfural a partir de xilosa, esto puede deberse a la presencia de sitios ácidos Brønsted y Lewis. Como se indicó en la Fig. 3. La presencia de sitios ácidos tanto de Brønsted como Lewis juegan un papel importante en este rendimiento, puesto que, la deshidratación de xilosa en presencia de un sitio ácido Brønsted sigue un camino directo a la generación de furfural, mientras que la combinación con ácidos de Lewis, sigue principalmente un conjunto de reacciones secuenciales para su producción, por lo que la xilosa primero se isomeriza a xilulosa usando el ácido de Lewis, la xilulosa se deshidrata posteriormente a furfural usando el ácido de Brønsted, incrementando así su rendimiento (Choudhary et al., 2012; H. Li et al., 2015).



**Fig. 4.** Efecto de la temperatura en el rendimiento de furfural a partir de xilosa a 2 horas de reacción

**Tabla 4**

Efecto del tiempo en el rendimiento de furfural a partir de xilosa a 170°C

Experimento No.	Tiempo (h)	Rendimiento furfural (%)		
		Fase Inorgánica	Fase Orgánica	Total
1	1	1,68 ± 0,40	19,96 ± 0,22	21,64 ± 0,21
2	2	1,07 ± 0,40	30,39 ± 0,22	31,46 ± 0,21
3	3	2,92 ± 0,40	34,55 ± 0,22	37,53 ± 0,21

### 3.3. Conversión de pasto Camerún morado a furfural y ácido levulínico en dos etapas

Para la producción de furfural a partir de pasto Camerún morado en la primera etapa se tomaron las mejores condiciones evaluadas en su producción a partir de xilosa (170°C y 3 h), con las cuales se obtuvo un rendimiento de 23,28% de furfural para esta etapa. En la tabla 5, se presentan diferentes investigaciones de la producción de furfural utilizando carbón sulfonado como catalizador y biomasa como sustrato. Los rendimientos mostrados por diferentes autores son superiores a los obtenidos en este estudio, esto puede deberse a que no se realizó una etapa de pretratamiento previa a la reacción hidrotérmica. Por otro lado, considerando el interés en la producción de dos moléculas, la reacción se realizó a condiciones moderadas. Se ha reportado que a altas temperaturas o elevados tiempos de reacción el furfural producido puede desintegrarse o generar reacciones secundarias en la fase orgánica debido a los iones de hidrógeno, que promueven la reacción de condensación del furfural consigo mismo o con la xilosa (Gürbüz et al., 2012).

**Tabla 5**

Catalizadores de carbón sulfonado utilizados en la producción de furfural.

Sustrato	Catalizador	Condiciones		Solvente		Sustrato/ Catalizador	Rend. (%)	Ref.
		T (°C)	t (min)	Orgánica	Acuosa			
Tallo de maíz	Carbón sulfonado (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	200	100	GVL (16,5 mL)	-	2/1 (g/g)	60,62	(T. Zhang et al., 2016)
Tallo de maíz	Carbón sulfonado (Sucralosa)	175	30	GVL (2mL)	H <sub>2</sub> O (0,2 mL)	5/1 (g/g)	90,83	(L. Zhang et al., 2018)
Licor mazorca de maíz	Carbón sulfonado (residuo hidrolizado)	170	60	DMSO (4mL)	Sustrato (2 mL)	1/0,01 (mL/g)	81,15	(Deng et al., 2016)
Rastrojo de maíz	Carbón sulfonado (citrato de calcio)	200	100	GVL (7 mL)	-	1/0,3 (g/g)	93	(W. Li et al., 2017)
Licor mazorca de maíz	Carbón sulfonado (almidón de patata)	200	60	CPME (2,25 mL)	Sustrato (0,75 mL)	1/28 (mL/mg)	69,5	(Gómez Millán et al., 2019)
Elote	Microesferas de carbono sulfonado (CACoAS)	170	60	GVL (3,4 mL)	H <sub>2</sub> O (0,6 mL)	1/1 (g/g)	70,32	(X. Li et al., 2020)
Hemicelulosa	Carbón sulfonado (furfural)	200	150	-	H <sub>2</sub> O (15 mL)	1/0,15 (g/g)	50	(Qi xuan Lin et al., 2018)
Pasto Camerún Morado	Carbón activado sulfonado estañado (cascarilla cacao)	170	180	Tolueno (14 mL)	H <sub>2</sub> O (21 mL)	1/0,75 (g/g)	23,28	Este estudio

### 3.4. Efectos de las condiciones de reacción sobre el rendimiento de AL y el gasto energético.

En la tabla 6, se presentan los resultados obtenidos en la ejecución experimental de las variables de respuesta estudiadas. Sobre el rendimiento AL, se encontró un efecto significativo de la temperatura y el tiempo de reacción ( $p < 0,05$ ). Esta variable correlacionó con un modelo cuadrático ( $R^2$  0,9985,  $p < 0,00001$ ). En el caso del gasto energético se encontró un efecto significativo únicamente del tiempo de reacción ( $p < 0,05$ ), debido a que la variación de temperatura no afectó de una manera directa dicho gasto. Esta variable correlacionó con un modelo cuadrático ( $R^2$  0,9880,  $p < 0,00001$ ). De igual manera se evidenció que la interacción de

los factores lineales entre la temperatura de reacción y el tiempo de reacción (AB) sobre el rendimiento de AL y el gasto energético es significativa ( $p < 0,00001$ ). La falta de ajuste tanto para el rendimiento de AL como para el gasto energético no son significativos ( $p > 0,05$ ). La representación matemática de los modelos se representa en la Ec. (6) y Ec. (7).

**Tabla 6**

VARIABLES INDEPENDIENTES DEL DISEÑO COMPUESTO CENTRAL Y LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.

No.	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento AL (%)	kWh/g de AL
1	-1	-1	4,37	0,69
2	1	-1	12,64	0,27
3	-1	1	11,82	0,39
4	1	1	7,11	0,74
5	-1	0	8,95	0,43
6	1	0	9,50	0,46
7	0	-1	26,74	0,12
8	0	1	29,23	0,17
9	0	0	28,84	0,14
10	0	0	28,04	0,15
11	0	0	28,31	0,14

$$Y_i = 28,36 + 0,6851A + 0,7366B - 3,25AB - 19,08A^2 - 32,26B^2 \quad (6)$$

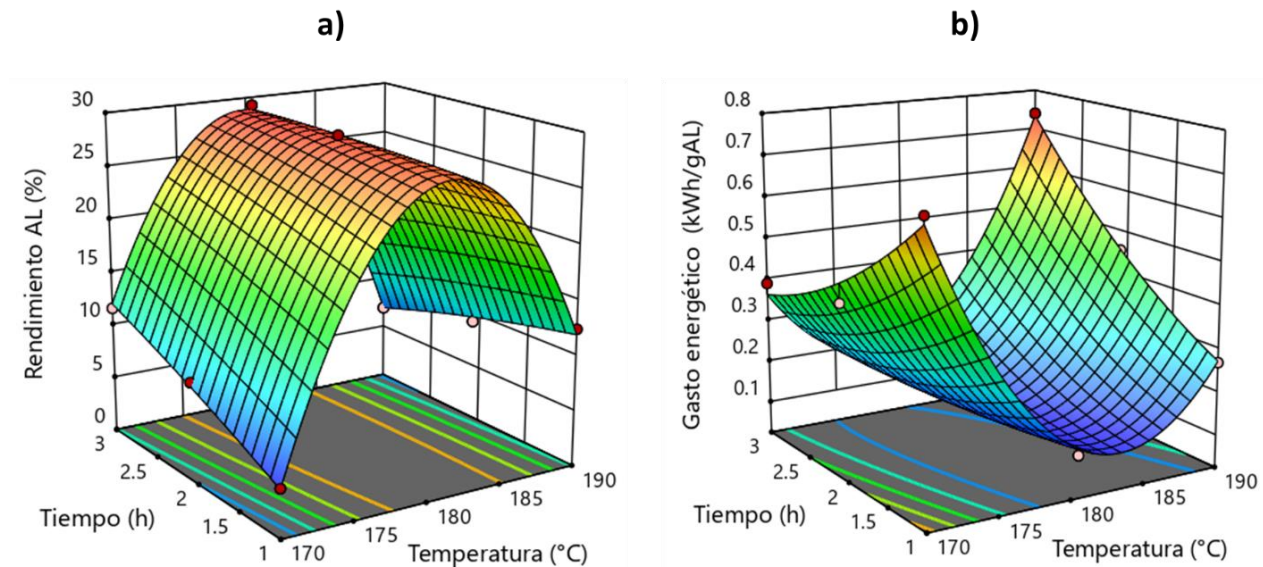
$$Y_j = 0,1282 - 0,0075A + 0,0383B - 0,1922AB - 0,3384A^2 + 0,0457B^2 \quad (7)$$

### 3.5. Efecto de las variables sobre las respuestas

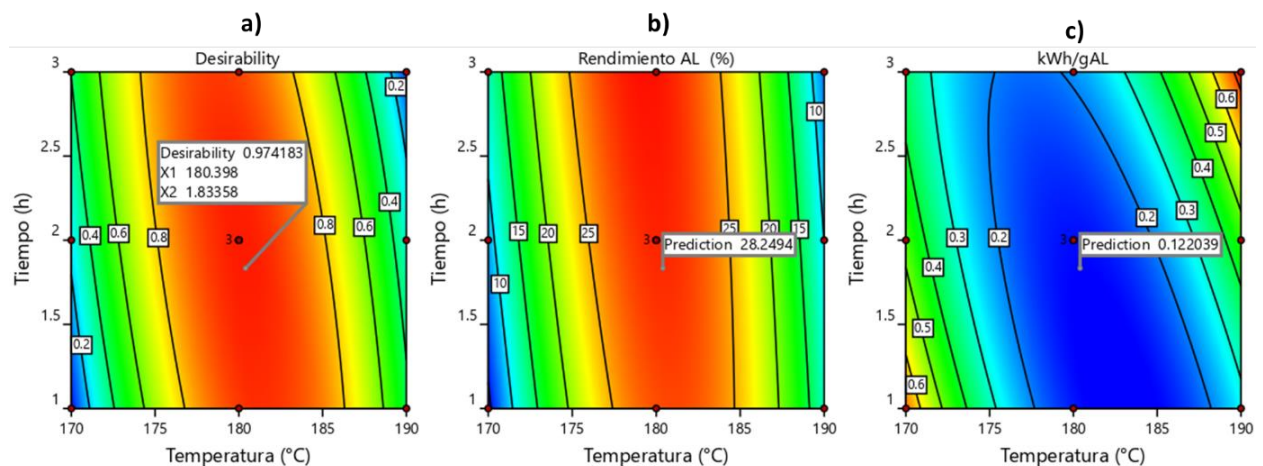
Los gráficos de las superficies en la Fig. 5 y los gráficos de contorno Fig. 6, revelaron que había un efecto significativo de la temperatura y el tiempo de reacción sobre el rendimiento de AL y el gasto energético, como lo confirma el valor  $p < 0,0011$ . Se observa una mejora en el rendimiento con un aumento de la temperatura hasta 180°C, temperaturas más altas afectaron el rendimiento posiblemente debido a que AL producido fue consumido predominantemente por la polimerización y reacciones secundarias no deseadas para formar subproductos principalmente huminas que se forman a  $T > 180^\circ \text{C}$  (K. Wang et al., 2017). Con respecto al tiempo, se observó que en las condiciones evaluadas el rendimiento de AL se incrementó levemente al aumentar el tiempo de reacción como se observa en la Fig. 4a. Debido a este leve aumento de AL con respecto al tiempo, un aspecto importante en el análisis fue la obtención del indicador clave de rendimiento o KPI por sus siglas en inglés, de gasto energético correspondiente a la relación entre el consumo de energía eléctrica y los gramos de AL producidos (kWh/gAL). Se encontró un efecto no significativo de la temperatura mientras que el tiempo si fue es significativo en el rendimiento del proceso ( $p < 0,05$ ) (Ver Fig. 4b). A mayores temperaturas a mayores tiempos mayores gastos

energéticos, mientras a bajas temperaturas, con un aumento en el tiempo disminuye el gasto energético.

Adicionalmente se realizó optimización de la función deseabilidad en la cual se encontró un máximo de deseabilidad del 97,41% a condiciones de temperatura de 180,39 °C y tiempo de 1,83 h (Ver Fig. 6), condición a la cual el modelo predice un rendimiento óptimo de AL del 28,25% con un gasto energético de 0,12 kWh/gAL. No se realizó validación del punto óptimo.



**Fig. 5.** Área de superficie ajustada a la respuesta del rendimiento de AL (a), área de superficie ajustada a la respuesta del gasto energético (b).



**Fig. 6.** Gráfico de contornos a) Función de optimización deseabilidad b) Rendimiento de AL y c) gasto energético.

Esta es la primera vez que se describe un catalizador de estaño soportado en un carbón activado sulfonado derivado de un residuo agrícola para la producción de furfural y AL, en un proceso de 2 etapas, utilizando como sustrato biomasa no tratada. En general se obtienen mejores rendimientos en los procesos en dos etapas que en una etapa según los rendimientos reportados en una etapa por (Feng et al., 2020; K. Wang et al., 2018) y la patente de (Kui et al., 2019), ya

que la estructura de la hemicelulosa y celulosa son diferentes, razón por la cual se diferencian las condiciones en cada una de las etapas.

En comparación con un ácido de Brønsted o un ácido de Lewis solo, un ácido de Brønsted y Lewis combinado eficazmente puede contribuir a la conversión de hemicelulosa y celulosa en monosacáridos como xilosa y glucosa, promoviendo así, un mayor rendimiento de los productos deseados (Feng et al., 2020). Con la finalidad de propiciar las reacciones que favorecen la formación de furfural y AL, en los últimos tiempos se han utilizado catalizadores con centros ácidos mixtos tanto de Brønsted como de Lewis, modulando la proporción de estos sitios ácidos y la acidez general del sistema (Kumar et al., 2018; X. Wang et al., 2018).

Como se mencionó anteriormente la relación de sitios ácido de B/L favorecen la producción de furfural, en el caso del AL los sitios ácidos de Brønsted, poseen actividad catalítica para la conversión de glucosa en AL, sin embargo, las tasas de reacción en la conversión a menudo son lentas, por lo que se requiere incrementar el tiempo de reacción para obtener un mayor rendimiento de AL; por su parte, los sitios ácidos de Lewis tienen una alta tasa de descomposición de la glucosa, pero la selectividad a LA es muy baja, lo que indica que la mayoría de la glucosa se convierte en subproductos en presencia de catalizadores constituidos exclusivamente por sitios ácidos de Lewis (Ozsel et al., 2019; Weiqi & Shubin, 2017). La acción catalítica sinérgica del ácido de Lewis y el ácido de Brønsted aumenta significativamente el rendimiento del ácido levulínico (Daengprasert et al., 2011; X. Wang et al., 2018; Xiuyang et al., 2013).

Una menor relación B/L mostró mayor actividad para la producción de furfural a partir de biomasa, mientras que una mayor relación B/L presentó alto efecto catalítico para la formación de AL. Por consiguiente, una relación equilibrada en los sitios ácidos de Lewis y Brønsted proporcionaran mejores rendimientos para las moléculas deseadas (X. Li et al., 2019).

En este trabajo, los rendimientos de furfural y AL fueron de 23,28 % y 28,25% respectivamente. Estos rendimientos menores a los reportados por (Ji et al., 2017; X. Wang et al., 2018) y la patente de (Wenzhi et al., 2016) (Ver tabla 7), pueden deberse a la relación de sitios B/L de (0,057) mostrando una baja presencia de sitios ácidos de Brønsted.

**Tabla 7**

Catalizadores heterogéneos para la producción de furfural y AL en dos etapas.

Sustrato	Catalizador	Condiciones				Ref.
		T (°C)	t (min)	Rend. (%)		
				F	AL	
Bagazo de caña	Arcilla sulfonada SnMMT/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	170-180	144-180	88	62	(X. Wang et al., 2018)
Mazorca de maíz	Ácido p-toluensulfónico (p-TsOH)	150-170	40-40	62	72	(Ji et al., 2017)
Tallo de maíz	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M + AlCl <sub>3</sub>	180-30	90-90	70	60	(Wenzhi et al., 2016)

Pasto Camerún Morado	Carbón activado sulfonado estañado (cascarilla cacao)	170-180	180-110	23	28	Este estudio
----------------------------	---	---------	---------	----	----	-----------------

---

#### 4. Conclusiones

Se obtuvo un catalizador de estaño soportado en un carbón activado sulfonado (CA-S-Sn) derivado de cascarilla de cacao, el cual presenta una estructura microporosa con un área superficial de 338,1 m<sup>2</sup>/g y posee sitios ácidos de Lewis y Bronsted con una relación B/L de 0,057. El catalizador permitió un proceso viable de dos etapas para producir furfural y AL, con el cual se obtuvieron rendimientos de 23,28 % de furfural en la primera etapa a una temperatura de 170 °C durante 3 h y de 28,25 % de AL en la segunda etapa a una temperatura de 180,39 °C durante 1,83 h. En el modelo de optimización en la segunda etapa se encontró la máxima deseabilidad a condiciones de 180,39 °C durante 1,83 h.

A la luz de los resultados generales, se puede considerar que la biomasa de pasto Camerún morado ofrece un potencial como materia prima para la producción de furfural y AL de forma selectiva en un proceso de dos etapas.

#### Agradecimientos.

A la Universidad Jorge Tadeo Lozano por la financiación del proyecto y a los laboratorios de bioprocesos y al centro de investigación en procesos de ingeniería (CIPI).

## Referencias

- Aishah, N., & Amin, S. (2013). Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Levulinic Acid in Ionic Liquid. *Bioresources*, 8, 5761–5772.
- Alonso, D. M., Gallo, M. R., Mellmer, M. A., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A. (2013). *Catalysis Science & Technology gamma-valerolactone using solid acid catalysts* †. 927–931. <https://doi.org/10.1039/c2cy20689g>
- ASTM 2867–09. Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- ASTM 5832 –98. Standard Test Methods for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- ASTM 2866– 94 . Standard Test Methods for total Ash Content of Activated Carbon. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.
- ASTM 3838 – 80. Método de Prueba Estándar para pH del Carbón Activado. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.
- ASTM D-5029. Standard Test Methods for Determining Water Soluble Compunds. Carbon. ASTM International, 2011.
- Arancon, R. A., Barros, H. R., Balu, A. M., Vargas, C., & Luque, R. (2011). Valorisation of corncob residues to functionalised porous carbonaceous materials for the simultaneous esterification/transesterification of waste oils. *Green Chemistry*, 13(11), 3162–3167. <https://doi.org/10.1039/c1gc15908a>
- Bhowmick, G. De, Sarmah, A. K., & Sen, R. (2017). Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.163>
- Bureros, G. M. A., Tanjay, A. A., Cuizon, D. E. S., Go, A. W., Cabatingan, L. K., Agapay, R. C., & Ju, Y. H. (2019). Cacao shell-derived solid acid catalyst for esterification of oleic acid with methanol. *Renewable Energy*, 138, 489–501. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.082>
- Cerdas, R., & Vallejos, E. (2010). Productivity of Camerun grass (*Pennisetum purpureum*) under different nitrogen fertilizer doses and harvest frequencies in the dry tropical forest of Costa Rica. *InterSedes*, 5, 167–175. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=66630511>
- Cerro, G. C., La Cotera, C. C., & Aguirre, D. (2013). Producción y caracterización de carbones activados a partir de residuos agroindustriales. *Manglar*, 10(2), 17–25.
- Chen, S. S., Maneerung, T., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Wang, C. H. (2017). Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 328, 246–273. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.020>
- Chen, W. H., Ko, H. H., Sakthivel, A., Huang, S. J., Liu, S. H., Lo, A. Y., Tsai, T. C., & Liu, S. Bin. (2006). A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. *Catalysis Today*, 116(2 SPEC. ISS.), 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.025>
- Choudhary, V., Sandler, S. I., & Vlachos, D. G. (2012). *Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media*.

- Daengprasert, W., Boonnoun, P., Laosiripojana, N., Goto, M., & Shotipruk, A. (2011). *Application of Sulfonated Carbon-Based Catalyst for Solvothermal Conversion of Cassava Waste to Hydroxymethylfurfural and Furfural*. 7903–7910.
- Dalessandro, E. V., & Pliego, J. R. (2018). Fast screening of solvents for simultaneous extraction of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from aqueous solution using SMD solvation free energies. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(2), 430–434. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170140>
- Deng, A., Lin, Q., Yan, Y., Li, H., Ren, J., Liu, C., & Sun, R. (2016). A feasible process for furfural production from the pre-hydrolysis liquor of corncob via biochar catalysts in a new biphasic system. *Bioresource Technology*, 216, 754–760. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.002>
- Ducca, E., García, O., & Solano, Ó. (2009). *Pasto cv Camerún Pennisetum purpureum*. [https://doi.org/10.1787/eco\\_outlook-v2016-2-graph80-fr](https://doi.org/10.1787/eco_outlook-v2016-2-graph80-fr)
- Farabi, M. S. A., Ibrahim, M. L., Rashid, U., & Hin, Y. (2019). *Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo*. 181(September 2018), 562–570. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.033>
- Feng, J., Tong, L., Xu, Y., Jiang, J., Hse, C., Yang, Z., & Pan, H. (2020). Synchronous conversion of lignocellulosic polysaccharides to levulinic acid with synergic bifunctional catalysts in a biphasic cosolvent system. *Industrial Crops and Products*, 145(December 2019), 112084. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112084>
- Fontoura, C. F., Brandão, L. E., & Gomes, L. L. (2014). Elephant grass biorefineries: towards a cleaner Brazilian energy matrix? *Journal of Cleaner Production*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.02.062>
- Foo, G. S., Wei, D., Sholl, D. S., & Sievers, C. (2014). Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia. *ACS Catalysis*, 4(9), 3180–3192. <https://doi.org/10.1021/cs5006376>
- García López, R. A., & Granillo Oporta, Y. A. (2017). Evaluación De Las Condiciones Operacionales En El Proceso De Preparación De Carbón Activado de Cáscara de Naranja Valencia (Citrus Sinensis Linn Osbeck). *Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua*, 92. <http://repositorio.unan.edu.ni/4275/1/96798.pdf>
- Gerardus, V. D. J., Augustinus, K. J., Jozef, P. R. F. M., Arie, R. De, & Louis, W. P. (2015). *Process for the production of furfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass* (Patent China No. 104379570). Chinese Patent Office. [https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN133405390&tab=NATIONALBIBLIO&\\_cid=P20-KQ9WOP-88996-1](https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN133405390&tab=NATIONALBIBLIO&_cid=P20-KQ9WOP-88996-1)
- Gómez Millán, G., Phiri, J., Mäkelä, M., Maloney, T., Balu, A. M., Pineda, A., Llorca, J., & Sixta, H. (2019). Furfural production in a biphasic system using a carbonaceous solid acid catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 585. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117180>
- Gürbüz, E. I., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A. (2012). Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents. *ChemSusChem*, 5(2), 383–387. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100608>
- Haiping, Y., Kun, X., Yang, F., Yingquan, C., Wei, C., Jingai, S., Qing, Y., Kuo, Z., Xianhua, W., Shihong, Z., & Hanping, C. (2019). *Catalyst for producing levoglucosenone, and*

- preparation method thereof* (Patent China No. 109692690A). Chinese Patent Office. [https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN242422223&\\_cid=P20-KQ9ZNJ-09908-1](https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN242422223&_cid=P20-KQ9ZNJ-09908-1)
- Han, Y., Ye, L., Gu, X., Zhu, P., & Lu, X. (2019). Lignin-based solid acid catalyst for the conversion of cellulose to levulinic acid using  $\gamma$ -valerolactone as solvent. *Industrial Crops and Products*, 127(October 2018), 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.058>
- Hara, M., Yoshida, T., Takagaki, A., Takata, T., Kondo, J. N., Hayashi, S., & Domen, K. (2004). *A Carbon Material as a Strong Protonic Acid*\*\* 2955–2958. <https://doi.org/10.1002/anie.200453947>
- Hayes, D. J., Fitzpatrick, S., Hayes, M. H. B., & Ross, J. R. H. (2006). The Biofine Process – Production of Levulinic Acid , Furfural , and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks. *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, 1.
- Hinojosa, Y. L. A., Yépez, N. D., Rodal, C. F., Ríos, O. A., Claros, B. R., Suárez, N. T., & Jiménez, L. E. (2014). Producción y características agronómicas de cuatro variedades de pasto de corte del género Pennisetum, en Trinidad, Bolivia. *Agrociencias Amazonia*, 28–35.
- Ji, H., Zhu, J. Y., & Gleisner, R. (2017). Integrated production of furfural and levulinic acid from corncob in a one-pot batch reaction incorporating distillation using step temperature profiling. *RSC Advances*, 7(73), 46208–46214. <https://doi.org/10.1039/c7ra08818c>
- Kui, W., Jianchun, J., Chao, L., Min, W., Junming, X., Jing, L., Haihong, X., Liu, P., Jun, Y., Minguao, Z., Jiaping, Z., & Ruizhen, W. (2019). *Method for preparing levulinic acid and furfural through direct liquefaction of fibrous biomass* (Patent China No. 109467542A). Chinese Patent Office. [https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN240131627&tab=NATIONALBIBLIO&\\_cid=P20-KQ9UBW-69131-1](https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN240131627&tab=NATIONALBIBLIO&_cid=P20-KQ9UBW-69131-1)
- Kumar, S., Ahluwalia, V., Kundu, P., Sangwan, R. S., Kansal, S. K., Runge, T. M., & Elumalai, S. (2018). Improved levulinic acid production from agri-residue biomass in biphasic solvent system through synergistic catalytic effect of acid and products. *Bioresource Technology*, 251(October 2017), 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.033>
- Li, H., Ren, J., Zhong, L., Sun, R., & Liang, L. (2015). Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, 176, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.044>
- Li, M., Li, W., Liu, Q., Jameel, H., Chang, H., An, S., & Ma, L. (2016). A Two-Step Conversion of Corn Stover into Furfural and Levulinic Acid in a Water/Gamma-Valerolactone System. *BioResources*, 11(4), 8239–8256. <https://doi.org/10.15376/biores.11.4.8239-8256>
- Li, W., Zhu, Y., Lu, Y., Liu, Q., Guan, S., Chang, H. min, Jameel, H., & Ma, L. (2017). Enhanced furfural production from raw corn stover employing a novel heterogeneous acid catalyst. *Bioresource Technology*, 245, 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.077>
- Li, X., Lu, X., Liang, M., Xu, R., Yu, Z., Duan, B., Lu, L., & Si, C. (2020). Conversion of waste lignocellulose to furfural using sulfonated carbon microspheres as catalyst. *Waste Management*, 108, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.039>
- Li, X., Rui, X., Qingling Liub, Min Lianga, Jiaxin Yanga, Shuangchun Lub, Guangbi Lic, Lefu Lua,

- b, Chuanling Sia, D., & A. (2019). Valorization of corn stover into furfural and levulinic acid over SAPO-18 zeolites: Effect of Brønsted to Lewis acid sites ratios. *Industrial Crops and Products*, 141(29), 111759. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111759>
- Li, Y., Zhang, X.-D., Sun, L., Zhang, J., & Xu, H.-P. (2010). Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst. *Applied Energy*, 87(1), 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.06.030>
- Lin, Qi xuan, Zhang, C. hui, Wang, X. hui, Cheng, B. gui, Mai, N., & Ren, J. li. (2018). Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses. *Catalysis Today*, 319, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.070>
- Lin, Qixuan, Li, H., Wang, X., Jian, L., Ren, J., & Liu, C. (2017). SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Sn-MMT Solid Acid Catalyst for Xylose and Xylan Conversion into Furfural in the Biphasic System. *Catalysts*, 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal7040118>
- Liu, D., Yuan, P., Liu, H., Cai, J., Tan, D., He, H., Zhu, J., & Chen, T. (2013). Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH<sub>3</sub> adsorption system. *Applied Clay Science*, 80–81, 407–412. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.006>
- Madduluri, V. R., Mandari, K. K., Velpula, V., Varkolu, M., Kamaraju, S. R. R., & Kang, M. (2020). Rice husk-derived carbon-silica supported Ni catalysts for selective hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. *Fuel*, 261(September 2019), 116339. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116339>
- Mateo, W., Lei, H., Villota, E., Qian, M., Zhao, Y., Huo, E., Zhang, Q., Lin, X., Wang, C., & Huang, Z. (2020). Synthesis and characterization of sulfonated activated carbon as a catalyst for bio-jet fuel production from biomass and waste plastics. *Bioresource Technology*, 297, 122411. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122411>
- Morone, A., Apte, M., & Pandey, R. A. (2015). Levulinic acid production from renewable waste resources : Bottlenecks , potential remedies , advancements and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 548–565. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.032>
- Nakajima, K., & Hara, M. (2012). Catalytic mechanism of sulfuric acid in cellulose pyrolysis: A combined experimental and computational investigation. *ACS Catalysis*, 2(April), 1296–1304. <https://doi.org/10.1021/cs300103k>
- Okamura, M., Takagaki, A., Toda, M., Kondo, J. N., Domen, K., Tatsumi, T., Hara, M., & Hayashi, S. (2006). Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chemistry of Materials*, 18(13), 3039–3045. <https://doi.org/10.1021/cm0605623>
- Ozsel, B. K., Ozturk, D., & Nis, B. (2019). One-pot hydrothermal conversion of different residues to value-added chemicals using new acidic carbonaceous catalyst. *Bioresource Technology*, 289(April), 121627. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121627>
- Piñeros Castro, N. Y. (2012). *Hidrólisis de residuos lignocelulósicos derivados de la explotación de palma de aceite hasta azúcares fermentables*. 158. <http://www.bdigital.unal.edu.co/39583/>
- Qing, Q., Guo, Q., Zhou, L., Wan, Y., Xu, Y., Ji, H., Gao, X., & Zhang, Y. (2016). Catalytic conversion of corncob and corncob pretreatment hydrolysate to furfural in a biphasic

- system with addition of sodium chloride. *Bioresource Technology*, 226, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.118>
- Rackemann, D. W., Bartley, J. P., & Doherty, W. O. S. (2014). Methanesulfonic acid-catalyzed conversion of glucose and xylose mixtures to levulinic acid and furfural. *Industrial Crops and Products*, 52, 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.026>
- Ramli, N. A. S., & Amin, N. A. S. (2015a). Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.031>
- Ramli, N. A. S., & Amin, N. A. S. (2015b). Optimization of renewable levulinic acid production from glucose conversion catalyzed by Fe/HY zeolite catalyst in aqueous medium. *Energy Conversion and Management*, 95, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.013>
- Rinaldi, R., & Schüth, F. (2009). Design of solid catalysts for the conversion of biomass. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 2, Issue 6, pp. 610–626). <https://doi.org/10.1039/b902668a>
- Rodríguez, M. H., Calvis, A. O., Hernández, J. F., & Yperman, Y. (2017). Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO<sub>3</sub>. *Revista Cubana de Química*, 29(1), 26–38.
- Sharghi, H., Shiri, P., & Aberi, M. (2018). An overview on recent advances in the synthesis of sulfonated organic materials, sulfonated silica materials, and sulfonated carbon materials and their catalytic applications in chemical processes. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 14, 2745–2770. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.253>
- Shen, F., Guo, T., Bai, C., Qiu, M., & Qi, X. (2018). Hydrolysis of cellulose with one-pot synthesized sulfonated carbonaceous solid acid. *Fuel Processing Technology*, 169(October 2017), 244–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.015>
- Shu, Q., Gao, J., Nawaz, Z., Liao, Y., Wang, D., & Wang, J. (2010). Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *Applied Energy*, 87(8), 2589–2596. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.03.024>
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & NREL, D. C. (2011). Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. *National Renewable Energy Laboratory*, 2011(July).
- Wang, J., Ren, J., Liu, X., Xi, J., Xia, Q., Zu, Y., Lu, G., & Wang, Y. (2012). Direct conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-Mont catalyst. *Green Chemistry*, 14(9), 2506–2512. <https://doi.org/10.1039/c2gc35699f>
- Wang, K., Jiang, J., Liang, X., Wu, H., & Xu, J. (2018). Direct conversion of cellulose to levulinic acid over multifunctional sulfonated humins in sulfolane-water solution. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(11), 15092–15099. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03558>
- Wang, K., Ye, J., Zhou, M., Liu, P., Liang, X., & Xu, J. (2017). Selective conversion of cellulose to levulinic acid and furfural in sulfolane / water solvent. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1184-7>
- Wang, W., Ren, J., Li, H., Deng, A., & Sun, R. (2015). Direct transformation of xylan-type hemicelluloses to furfural via SnCl<sub>4</sub> catalysts in aqueous and biphasic systems.

*Bioresource Technology*, 183, 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.068>

- Wang, X., Zhang, C., Lin, Q., Cheng, B., Kong, F., Li, H., & Ren, J. (2018). Solid acid-induced hydrothermal treatment of bagasse for production of furfural and levulinic acid by a two-step process. *Industrial Crops and Products*, 123(June), 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.064>
- Weiqi, W., & Shubin, W. (2017). Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids. *Chemical Engineering Journal*, 307, 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.099>
- Wenzhi, L., Minghao, L., Qiaozhi, M., Qiyu, L., Tingwei, Z., & Dong, P. (2016). *Preparation method of furfural and levulinic acid* (Patent China No. 105859545A). Chinese Patent Office. [https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN177242478&\\_cid=P20-KQ9ZZ1-11989-1](https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN177242478&_cid=P20-KQ9ZZ1-11989-1)
- Xiuyang, L., Yang, V., & Jie, F. (2013). *Method for preparing levulinic acid by synergistically catalyzing the degradation of plant polysaccharides by Lewis acid and Bronsted acid in high-temperature liquid water* (Patent China No. 103214363A). Chinese Patent Office. [https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN91985614&tab=NATIONALBIBLIO&\\_cid=P20-KQ9Z2Q-06005-1](https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=CN91985614&tab=NATIONALBIBLIO&_cid=P20-KQ9Z2Q-06005-1)
- Yang, L., Yuan, H., & Wang, S. (2019). Preparation and application of ordered mesoporous carbon-based solid acid catalysts for transesterification and epoxidation. *Journal of Porous Materials*, 0(0), 0. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00742-w>
- Zhang, L., Tian, L., Sun, R., Liu, C., Kou, Q., & Zuo, H. (2018). Transformation of corncob into furfural by a bifunctional solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, 276, 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.094>
- Zhang, T., Li, W., Xu, Z., Liu, Q., Ma, Q., Jameel, H., Chang, H. min, & Ma, L. (2016). Catalytic conversion of xylose and corn stalk into furfural over carbon solid acid catalyst in  $\gamma$ -valerolactone. *Bioresource Technology*, 209, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.108>
- Zhao, P., Zhou, C., Li, J., Xu, S., & Hu, C. (2019). Synergistic Effect of Different Species in Stannic Chloride Solution on the Production of Levulinic Acid from Biomass [Research-article]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(5), 5176–5183. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06062>