

# Oxidación de furfural: análisis de materiales catalíticos modificados con cobre

## Oxidation of furfural: analysis of copper-modified catalytic materials

Presentación: 8-9/10/24

### Doctoranda:

**Georgina ORTENZI**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina  
[gortenzi@frc.utn.edu.ar](mailto:gortenzi@frc.utn.edu.ar)

### Directora:

**Candelaria LEAL MARCHENA**

### Co-directora:

**Liliana PIERELLA**

### Resumen

Se incorporó 3% p/p de cobre sobre zeolitas microporosas Y y ZSM-5, zeolita jerarquizada ZSM-5 y alúmina nanoestructurada, para evaluar el comportamiento catalítico en la oxidación de furfural con peróxido de hidrógeno. Se observó que cambios sustanciales en la acidez y la porosidad de los catalizadores dan como resultado variaciones menores en el rendimiento de los productos deseados. Además, se estudiaron variables de operación como temperatura, concentración de oxidante y cantidad de catalizador, notando que el aumento de estas favorece la sobreoxidación.

Palabras clave: Furfural, Oxidación, Catálisis

### Abstract

3% w/w copper was incorporated into microporous zeolites Y and ZSM-5, hierarchical zeolite ZSM-5 and nanostructured alumina, to evaluate the catalytic behavior in the oxidation of furfural with hydrogen peroxide. It was observed that substantial changes in the acidity and porosity of the catalysts result in minor variations in the yield of the desired products. In addition, operating variables such as temperature, oxidant concentration and catalyst amount were studied, noting that increasing these favors over-oxidation.

Keywords: Furfural, Oxidation, Catalysis

### Introducción

La pirólisis catalítica de biomasa permite la recuperación de bio-oils con un alto contenido de furanos, entre los cuales el 2-furaldehído (furfural) se destaca notablemente (Fermanelli *et al.*, 2020). El furfural (FAL), se reconoce como un compuesto clave en la producción de productos químicos de gran relevancia industrial, y mediante la adición de un agente oxidante y un catalizador es posible obtener una amplia gama de productos útiles tales como

ácido maleico (MA), ácido succínico (SA), ácido 2-furoico (FuA), ácido fumárico (FumA), entre otros (Saleem *et al.*, 2017). El MA es un importante intermediario para la producción de resinas de poliéster insaturado, copolímeros de vinilo, recubrimientos, aditivos lubricantes, agroquímicos, productos farmacéuticos (Shi *et al.*, 2011). Por su parte, el SA presenta múltiples aplicaciones adicionales y puede ser sintetizado por hidrogenación de los isómeros *cis-trans* MA y FumA. Para la oxidación de FAL empleando peróxido de hidrogeno, se ha estudiado que la presencia de la zeolita TS-1 (silicalita de titanio), de poro medio, perteneciente a la familia MFI, cataliza selectivamente la formación de MA con rendimientos mayores al 70% (Alonso-Fagúndez *et al.*, 2014). Rodenas *et al.* (2018) lograron mejorar este rendimiento infiriéndole a TS-1 mesoporosidad luego del tratamiento con hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). En contraste, la zeolita ZSM-5 de estructura isotópica a TS-1, muestra un rendimiento significativamente menor, alcanzando solo el 15% después de 24 h de reacción (Alonso-Fagúndez *et al.*, 2014). Por otro lado, también se ha estudiado el empleo de distintos metales, soportados y en fase homogénea, logrando rendimientos interesantes hacia MA con el uso de cobre (Shi *et al.*, 2011; Soták *et al.*, 2017).

En este contexto, se plantea la aplicación de catalizadores con diferentes porosidades y distintas propiedades fisicoquímicas en la oxidación de FAL. Se emplearán zeolita Y (poro grande), zeolita ZSM-5, tanto en su forma tradicional como tratada post-síntesis para incorporar porosidad adicional, y alúmina nanoestructurada (mesoporosa), modificados en todos los casos mediante la incorporación de cobre.

## Metodología

Para sintetizar nanohebras de alúmina (NW), se disolvió  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y ácido (1R)-(-)-canforsulfónico en agua destilada, ajustando el pH a 5.4 con amoniaco al 25%. La mezcla se agitó 10 min y luego se transfirió a autoclave a 200 °C durante 12 h. Después, se enfrió, centrifugó, se lavó con etanol y secó a 100 °C, para finalmente calcinar el material a 550 °C durante 8 h. Por otro lado, se sintetizó la zeolita Na-ZSM-5 de acuerdo al protocolo informado por nuestro grupo de trabajo previamente (Saux *et al.*, 2016). Posteriormente, mediante un intercambio iónico con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 M) a 80 °C durante 40 h se consiguió la zeolita en forma amonio. Considerando las limitaciones estéricas que los canales microporosos podrían representar para la reacción, se generó mesoporosidad en Na-ZSM-5 mediante tratamiento alcalino con NaOH (0,3 M) bajo el procedimiento informado por Bonetto *et al.* (2024), continuando con 3 intercambios sucesivos de 1 h cada uno con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,05 M) a 80 °C para conseguir la forma amonio de la zeolita. La zeolita Y fue provista por Sigma-Aldrich en su forma amónica. A todas las matrices se incorporó 3% p/p de cobre por impregnación vía húmeda, suspendiendo el material en una solución acuosa de acetato cúprico 15 min. Luego, se eliminó el excedente de agua en evaporador rotatorio a 80 °C y se secaron a 110 °C por 12 h. Finalmente, se desorbieron en corriente de  $\text{N}_2$  y calcinaron a 500 °C durante 8 h, excepto la zeolita Y que se trató a 350 °C por 5 h. Los catalizadores se denominaron: Cu-Y, Cu-NW, Cu-ZSM-5 y Cu-ZSM-5(T) para la zeolita con porosidad adicional.

El área superficial de los materiales se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. La estructura cristalina de los catalizadores fue determinada por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro X'pert PANanalytical, con radiación  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) en un rango de  $2\theta$  entre 7-60° para los materiales zeolíticos y se amplió hasta 90° para Cu-NW, con un paso de 0.026°, a una velocidad de 5°·min<sup>-1</sup>. Para la cuantificación de los sitios ácidos, se adsorbió piridina sobre las muestras a temperatura ambiente seguido de una desorción a 250 °C y las mediciones se realizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en un equipo JASCO 5300. Las concentraciones de sitios ácidos de Brønsted y Lewis se calcularon a partir de las áreas de los picos a 1545 y 1455 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor de vidrio Pyrex (25 mL) acoplado a un condensador a reflujo, sumergido en un baño calefaccionado y con agitación magnética. En todas las reacciones, se utilizó agua ultrapura como solvente y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Byopack, 30%p/p) como agente oxidante, manteniendo una concentración de FAL de 0,15 M. La identificación y el análisis cuantitativo del producto se realizó en un cromatógrafo HPLC Perkin Elmer Serie 200 con detector UV-Vis ( $\lambda=210 \text{ nm}$ ) y una columna Aminex HPX-87H. Se empleó como fase móvil  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,005 M) a 50 °C y una velocidad de flujo de 0,6 mL·min<sup>-1</sup>.

## Resultados

Con el empleo del software HighScore de PANalytical para análisis de patrones XRD, fue posible confirmar la estructura para todos los materiales luego de la incorporación del metal y no se detectaron picos de difracción característicos de óxidos de cobre, lo que indica que las especies metálicas se encuentran altamente dispersas o formando pequeños dominios no detectados por la técnica (Figura 1). La presencia del metal fue confirmada mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (cuyos resultados no se presentan en este trabajo) y por la reducción del área superficial BET (Tabla 1), atribuida a la obstrucción de los poros tras la incorporación del metal, en comparación a las áreas de la matriz libre de cobre. Por otro lado, se llevó a cabo la cuantificación de los sitios ácidos de los materiales (Tabla 1), observando una acidez total similar para los materiales microporosos Cu-Y y Cu-ZSM-5, siendo este último el que posee la mayor relación L/B de la serie. Esta diferencia se atribuye a la relación Si/Al de estos materiales (Y: 2.47; ZSM-5: 17); mayor relación implica una menor cantidad de cationes  $Al^{3+}$  y una mayor cantidad de Si intrared, lo que compensa la carga con oxígenos generando así mayor acidez de Lewis. Para Cu-ZSM-5(T), material micro-mesoporo, se observa un incremento en la acidez total debido a la generación de nuevos grupos aislados de silanoles (Si-OH) en la superficie del material por el tratamiento alcalino (Bonetto *et al.*, 2024). Como se esperaba, Cu-NW exhibe la acidez total más baja, siendo que la mayor proporción de sitios ácidos corresponde a sitios de Lewis, tal como informaron previamente (Cho *et al.*, 2024).

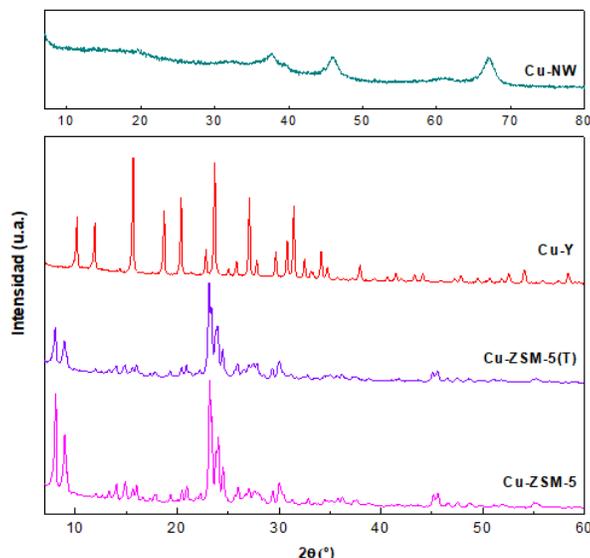


Figura 1: Patrones XRD de los catalizadores.

Catalizador	Área superficial BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Acidez de Lewis ( $\mu mol \cdot g^{-1}$ )	Acidez de Brønsted ( $\mu mol \cdot g^{-1}$ )	Acidez Total ( $\mu mol \cdot g^{-1}$ )	L/B*
Cu-Y	634,8	63,65	76,40	140,05	0,83
Cu-ZSM-5	348,3	123,81	22,18	145,99	5,58
Cu-ZSM-5 (T)	322,7	161,17	32,01	201,18	5,29
Cu-NW	235,8	52,08	19,28	71,35	2,70

Tabla 1: Área superficial BET y cuantificación de sitios ácidos.

\*L/B: Relación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted.

Evaluando los catalizadores sintetizados en la oxidación de FAL, la Figura 2 muestra que hay una distribución de productos similar y ningún catalizador fue especialmente selectivo hacia el producto deseado, el MA. Entre los

productos principales detectados se pueden mencionar: MA, FumA, ácido fórmico (FA), ácido málico (MAC) y 5-hidroxi-2(5H)-furanona (HFRO). No se detectó la presencia de SA bajo las condiciones definidas, y se halló FuA y 2(5H)-furanona (FRO) con rendimientos menores al 1%. Soták *et al.* (2017) reportaron que el FuA en presencia de catalizadores basados en cobre, forma intermediarios que luego se oxidan para generar MA, eso explicaría la baja concentración. El catalizador Cu-Y, con la menor relación L/B y mayor área superficial de la serie, presenta ligeras diferencias en el comportamiento, el rendimiento de FA se estabiliza y HFRO aumenta levemente. En contraste, para los otros catalizadores se puede observar que las curvas de rendimiento alcanzan un punto máximo y luego decaen consecuente con el incremento del rendimiento de FA. El FA surge tanto de la pérdida requerida para convertir a FAL (C5) en sustancias C4 como de la oxidación profunda de los compuestos, lo que podría sugerir en estos casos que la mayor presencia de sitios Lewis favorecerían la sobreoxidación de los intermediarios de reacción. Observando el comportamientos de todos los materiales es posible sugerir que diferencias significativas en las porosidades como en la acidez del material, solo afectan en escasa medida a los rendimientos de los productos de reacción (Shcherban *et al.*, 2022).

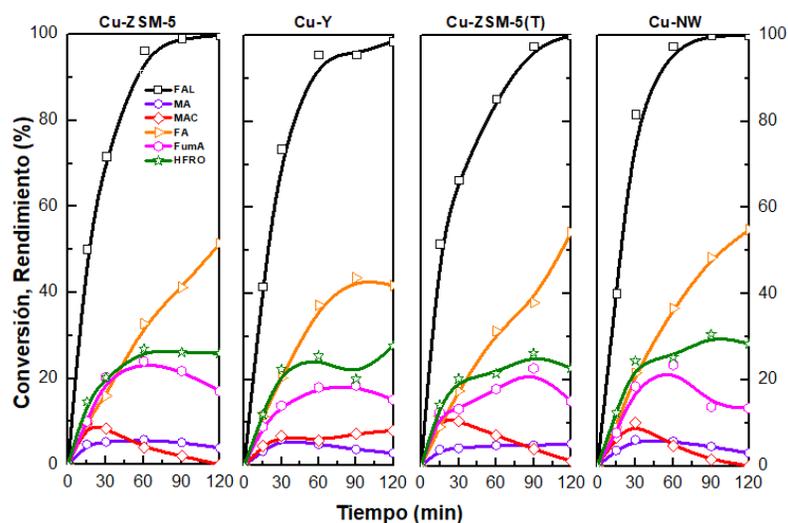


Figura 2: Conversión de FAL y rendimiento de productos principales vs. tiempo de reacción para cada catalizador.

Condiciones de reacción: Catalizador=50 mg;  $H_2O_2/FAL=3$ ;  $H_2O=15$  mL, 70 °C.

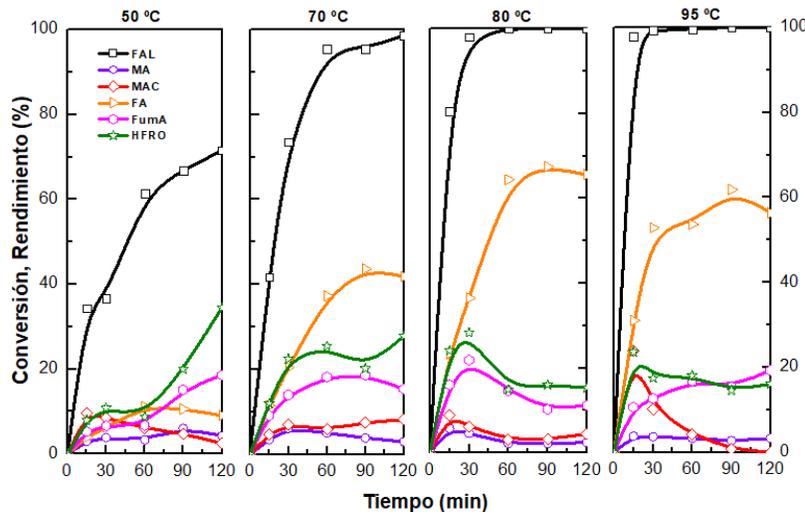


Figura 3: Conversión de FAL y rendimiento de productos principales vs. tiempo a diferente temperatura. Condiciones de reacción: Cu-Y=50 mg;  $H_2O_2/FAL=3$ ;  $H_2O=15$  mL.

Empleando Cu-Y, se analizaron los perfiles de rendimiento a distintas temperaturas de reacción (Figura 3), observando nuevamente que las curvas alcanzan un punto máximo y luego decaen seguido del incremento del rendimiento de FA. Esto sugiere la posible degradación por descarboxilación oxidativa de los compuestos a FA y

finalmente a  $\text{CO}_2$  (Saleem *et al.*, 2017). A 80 y 95 °C, son más evidentes estas transformaciones consecutivas de los compuestos de reacción, hay mayores rendimientos a FA, se favorecen las reacciones secundarias mencionadas. Por otro lado, se puede advertir a 50 °C el mayor rendimiento de MA, 6% a los 90 min. Este disminuye levemente con el aumento de la temperatura mientras se incrementan los de FumA y MAC, lo que podría suponer el beneficio de la isomerización y la hidrólisis de MA a FumA y MAC respectivamente. Si bien la velocidad de conversión de FAL se intensifica a mayores temperaturas, es preferible el empleo de temperaturas bajas para evitar la sobreoxidación y la aceleración en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

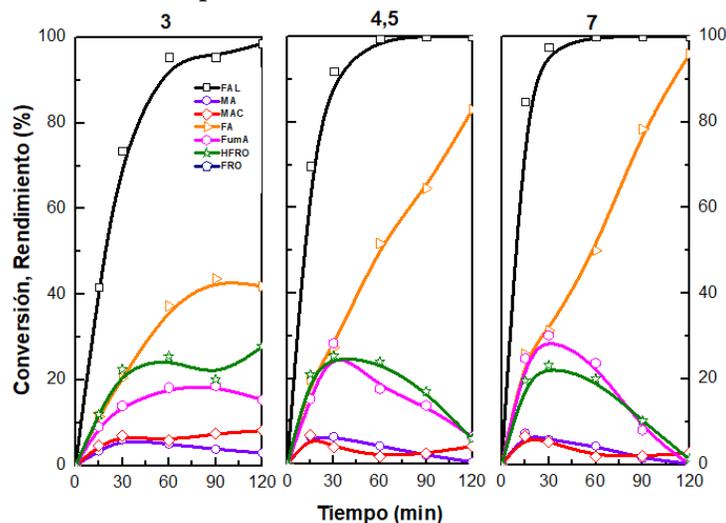


Figura 4: Conversión de FAL y rendimiento de productos principales vs. tiempo a diferente relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FAL}$ .  
Condiciones de reacción: Cu-Y=50 mg;  $\text{H}_2\text{O}$ =15 mL; 70 °C.

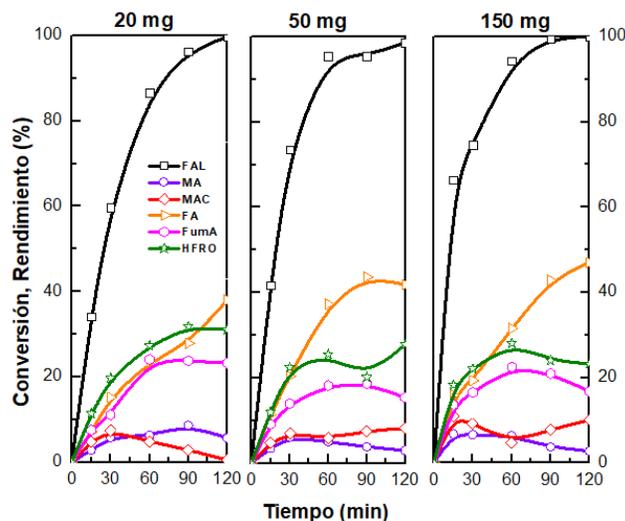


Figura 5: Conversión de FAL y rendimiento de productos principales vs. tiempo de acuerdo a la cantidad de catalizador.  
Condiciones de reacción: Catalizador Cu-Y;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FAL}$ =3;  $\text{H}_2\text{O}$ =15 mL; 70 °C.

Por otro lado, se ensayaron diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, equivalentes a relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FAL}$  (R) de 3, 4,5 y 7 (Figura 4). De acuerdo con la estequiometría, la formación de MA/FumA requiere dos moles de peróxido de hidrógeno; por ello, se utilizó un exceso de este reactivo, observando que la tasa de conversión de FAL es más rápida cuanto mayor sea la concentración del oxidante. En lo que respecta al rendimiento de MA, se notó un leve aumento al incrementar R, de 6,1% para R=3, 6,5% para R=4,5 y de 7,4% para R=7, mientras que su isómero, FumA, mostró un crecimiento significativo. También se puede notar que la disminución del rendimiento de los productos es más pronunciada a mayores concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mientras se produce un aumento progresivo en la formación de FA. Esto sugiere, nuevamente, la posibilidad de una sobreoxidación.

Además, se estudió el comportamiento de la reacción de acuerdo con la cantidad de de Cu-Y cargada en el reactor (Figura 5). Con 20 mg se registró el rendimiento más alto de MA, FumA y HFRO, 8,6%, 24% y 27,3% respectivamente. A mayor carga estos disminuyen con el siguiente aumento de FA, por lo que para futuras reacciones se utilizará el catalizador en baja cantidad.

Cabe mencionar que, en todas las reacciones se observó un cambio de color en el medio de reacción y en el catalizador recuperado, un color marrón oscuro, que podría indicar la formación de resinas insolubles que podrían estar envenenando el catalizador, lo que compromete la actividad catalítica impidiendo la entrada y salida de moléculas a los sitios activos (Shi *et al.*, 2011).

## Conclusiones

Se incorporó cobre como fase activa a zeolitas ZSM-5 y zeolita Y, zeolita micro-mesoporosa ZSM-5 y nanohebras de alúmina. Estos materiales de notables diferencias en acidez y porosidades, presentaron cambios menores en el rendimiento de la reacción. Analizando también diferentes variables operativas como concentración de peróxido de hidrógeno y temperatura, se halló que al aumentarlas se favorecen reacciones secundarias y hay sobreoxidación de los compuestos. Se continuará el análisis estudiando otras fases activas y tiempos más prolongados de reacción.

## Referencias

- Alonso-Fagúndez, N., Agirrezabal-Telleria, I., Arias, P. L., Fierro, J. L. G., Mariscal, R., & López Granados, M. (2014). Aqueous-phase catalytic oxidation of furfural with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: high yield of maleic acid by using titanium silicalite-1. *RSC Advances*, 4(98), 54960–54972. <https://doi.org/10.1039/C4RA11563E>
- Bonetto, L., Fermanelli, C., & Saux, C. (2024). From Peanut Shell to 2,5-Dimethylfuran: The Role of Zr-Micro/Mesoporous Zeolites. *Waste and Biomass Valorization*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s12649-024-02625-x>
- Cho, Y., Tran, L. M., Park, S. J., Min, H.-K., & Park, M. B. (2024). Comparative study of catalytic conversion of glucose over  $\gamma$ -alumina supported tungsten oxide catalysts with controlling acidity. *Molecular Catalysis*, 564, 114300. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114300>
- Fermanelli, C. S., Córdoba, A., Pierella, L. B., & Saux, C. (2020). Pyrolysis and copyrolysis of three lignocellulosic biomass residues from the agro-food industry: A comparative study. *Waste Management*, 102, 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.057>
- Rodenas, Y., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., Martín Alonso, D., Dumesic, J. A., & López Granados, M. (2018). Improving the production of maleic acid from biomass: TS-1 catalysed aqueous phase oxidation of furfural in the presence of  $\gamma$ -valerolactone. *Green Chemistry*, 20(12), 2845–2856. <https://doi.org/10.1039/c8gc00857d>
- Saleem, F., Müller, P., Eränen, K., Warnå, J., Murzin, D. Y., & Salmi, T. (2017). Kinetics and modelling of furfural oxidation with hydrogen peroxide over a fibrous heterogeneous catalyst: effect of reaction parameters on yields of succinic acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(9), 2206–2220. <https://doi.org/10.1002/jctb.5248>
- Saux, C., Leal Marchena, C., Pizzio, L. R., & Pierella, L. B. (2016). Dodecatungstocobaltate supported over ZSM-5 zeolite as novel solid catalyst in selective sulfide oxidation. *Journal of Porous Materials*, 23, 947–956. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0152-9>
- Shcherban, N. D., Barakov, R. Y., Sergiienko, S. A., Eränen, K., Wärnå, J., & Murzin, D. Y. (2022). Furfural Oxidation with Hydrogen Peroxide Over ZSM-5 Based Micro-Mesoporous Aluminosilicates. *Catalysis Letters*, 152(10), 2920–2932. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03899-9>
- Shi, S., Guo, H., & Yin, G. (2011). Synthesis of maleic acid from renewable resources: Catalytic oxidation of furfural in liquid media with dioxygen. *Catalysis Communications*, 12(8), 731–733. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.033>
- Soták, T., Hronec, M., Gál, M., Dobročka, E., & Škriniarová, J. (2017). Aqueous-phase oxidation of furfural to maleic acid catalyzed by copper phosphate catalysts. *Catalysis Letters*, 147, 2714–2723. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2191-5>